AYRES

ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO

Sistema Integrado de Bibliotecas
Biblioteca digital UCE
Calle Jerónimo Leyton y Gato Sobral – Cdla. Universitaria
+593 2230757 ext: 808 biblioteca.general@uce.edu.ec

BASE LEGAL PARA DIGITALIZACIÓN DE LIBROS CON DERECHOS DE AUTOR

El Sistema Integrado de Bibliotecas de la Universidad Central del Ecuador, digitalizará su acervo bibliográfico siempre y cuando sea para fines educativos y de investigación. No se permite la reproducción y distribución para la comercialización directa e indirecta del mismo.

La digitalización del material bibliográfico se lo realiza de acuerdo al Código Orgánico De La Economía Social de los Conocimientos, Creatividad e Innovación Art. 212 numeral 9, Literal ii "(…) Una biblioteca o archivo podrá, además, realizar los siguientes actos (…) La reproducción electrónica y comunicación pública de obras de su colección para ser consultadas gratuita y simultáneamente hasta por un número razonable de usuarios, sólo en terminales de redes de la respectiva institución o para usuarios de esa institución bajo su control, en condiciones que garanticen que no se puedan hacer copias electrónicas de esas reproducciones" y literal vii "La reproducción, adaptación, traducción, transformación, arreglo, distribución y comunicación de una obra protegida por derechos de autor o una prestación protegida por derechos conexos, en uno o más formatos accesibles para el uso exclusivo de personas con discapacidad".

Este material se considera un producto intelectual a favor de su autor; por tanto, la titularidad de sus derechos se encuentra protegida por el Código Orgánico De La Economía Social de los Conocimientos, Creatividad e Innovación. La violación a dichos derechos constituye un delito que será responsabilidad del usuario.

Este libro está disponible físicamente en:

BIBLIOTECA	Sistema integrado de bibliotecas			**PISO**	
				ESTANTE	
				BANDEJA	
CONVENIO INTERINSTITUCIONAL		**UNIVERSIDAD**			

GILBERT H. AYRES
University of Texas, Austin

ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

HARLA • México
¡Un Nuevo Concepto en Libros Didácticos!
México • Estados Unidos • Centroamérica
• El Caribe • Sudamérica • España

Dirección: Jaime Arvizu Lara
Producción: Oswaldo Ortiz Rocha
Antonio Figueredo Hurtado

ANÁLISIS QUÍMICO CUANTITATIVO - Segunda Edición
Copyright © 1970 por Ediciones del Castillo, S.A.
Maldonado 55. Madrid.
Copyright © 1970 por HARLA S.A. de C.V.
Antonio Caso 142. Tel. 5924277. 06470 México, D.F.
Miembro de la Cámara Nacional de la
Industria Editorial. Reg. No. 723

Versión Autorizada en español de
la obra en inglés titulada:

QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS - Second Edition
Copyright © 1968, 1958 por Harper & Row Publishers, Inc.
10 East 53 Street, Nueva York, N. Y. 10022

DERECHOS RESERVADOS
Prohibida la reproducción de este libro por cualquier medio,
total o parcialmente, sin permiso expreso de los editores.
I.S.B.N. 006-3100 50-9
Impreso en México — Printed in Mexico

I II III IV V VI VII VIII IX X XI XII 94 95 96 97 98

La impresión de esta obra se realizó en los talleres de: **Avelar Editores Impresores,**
Birmark No. 18, Col. Moderna, 03510 México, D.F.
Tel. 590-8602 y 590-8913, Fax 590-3549.

1 1.5 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 15 20 25 30

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

TABLA DE MATERIAS

PROLOGO 9

PARTE I. PRINCIPIOS FUNDAMENTALES

1. Objeto, finalidad y métodos del análisis cuantitativo 13
2. La balanza analítica y su uso 19
3. Reacciones iónicas 37
4. Ley de acción de masas: equilibrio químico 55
5. Equilibrios ácido-base 63
6. Iónógenos poco solubles: producto de solubilidad 95
7. Iones complejos 115
8. Veracidad de las medidas 129
9. Preparación de la muestra para el análisis 146
10. Separaciones analíticas: métodos de precipitación 154
11. Separaciones por volatilización 165
12. Separaciones por extracción 174
13. Separaciones por cromatografía y cambio iónico 180
14. Fenómenos de precipitación 193

PARTE II. METODOS GRAVIMETRICOS

15. Cálculos en análisis gravimétrico 209
16. Determinación de agua, hidrógeno y carbono 220
17. Determinación gravimétrica del cloruro y de la plata 229
18. Determinación del sulfato y del bario 236
19. Otras determinaciones gravimétricas corrientes 244
    I. *Determinación de silicio* 244
    II. *Determinación de hierro* 246
    III. *Determinación de aluminio* 249
    IV. *Determinación de calcio* 251
    V. *Determinación del magnesio* 253
    VI. *Determinación del fosfato* 257
    VII. *Determinación de sodio y potasio* 257

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

PARTE III. METODOS VOLUMETRICOS

20. La medida del volumen 267
21. Fundamentos del análisis volumétrico (titrimétrico) 279
22. Cálculos en análisis volumétrico 287
23. Teoría de la neutralización 299
24. Métodos de neutralización 332
25. Volumetrías de precipitación y de formación de complejos o ionógenos débiles 350
26. Teoría redox 376
27. Oxidaciones y reducciones previas 410
28. Métodos con permanganato 417
29. Métodos con yodo 430
30. Métodos con dicromato, cerio(IV) y bromato 448

PARTE IV. ALGUNOS METODOS FISICOQUIMICOS

31. Absorción y emisión de energía radiante 459
32. Electroanálisis 515
    I. *Principios fundamentales* 513
    II. *Electrólisis a corriente cero: potenciometría* 522
    III. *Electrólisis con electrodos pequeños: polarografía; valoraciones amperométricas* 539
    IV. *Electrólisis con macroelectrodos: electrodeposición; separaciones electrolíticas* 550

PARTE V. EXPERIMENTALES

33. Técnica de las operaciones comunes de laboratorio 573
34. Utilización de la balanza analítica 598
35. Determinaciones gravimétricas 605
36. Determinaciones volumétricas: métodos de neutralización 628
37. Precipitación y complejación volumétrica 641
38. Métodos redox 649
39. Métodos colorimétricos 663
40. Métodos electrométricos 677
41. Separaciones analíticas 686

APENDICES

I. Productos de solubilidad 697
II. Constantes de ionización de ácidos débiles 702

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
QUITO FUNDADA EN 1620

III.	Constantes de ionización de bases débiles	704
IV.	Constantes de formación (estabilidad) de complejos	705
V.	Potenciales normales de electrodo (semicélula)	707
VI.	Densidad aproximada de algunas sustancias sólidas usuales	711
VII.	Utilización de los logaritmos	712
VIII.	Pesos atómicos internacionales	722
	Tabla de pesos fórmula	725
INDICE		727

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

PROLOGO

En este texto se exponen los principios fundamentales del análisis cuantitativo elemental, tanto desde un punto de vista teórico como práctico. Aunque las materias tratadas abarcan ampliamente un curso completo, su ordenación permite seleccionar fácilmente los temas fundamentales que pueden ser objeto de enseñanza durante un semestre, tanto para las clases teóricas como para las prácticas de laboratorio.

En opinión del autor, el análisis cuantitativo es, ante todo, un curso de *química*, que comprende principios, reacciones, cálculos, aplicaciones y técnicas. Si se tienen en cuenta las tendencias modernas en la enseñanza de la química, el aspecto más importante en análisis cuantitativo es insistir en la química de las disoluciones, es decir, en las propiedades, reacciones, principios del equilibrio y aplicaciones de los ionógenos. Además, a juicio del autor, un texto de análisis cuantitativo elemental debe exponer con todo detalle los principios fundamentales y los métodos, incluyendo explicaciones y ejemplos que puedan ser asimilados por el alumno, sin necesidad de que éste se vea obligado a recurrir a lecturas suplementarias de libros de referencia o revistas.

Se han utilizado los convenios de electroquímica de la IUPAC (Estocolmo). Al mismo tiempo que se siguen conservando las aproximaciones simplificadas clásicas, se expone un tratamiento generalizado del equilibrio ácido-base y de la fuerza y actividades iónicas.

La sección experimental comprende distintas técnicas de laboratorio y proporciona ejemplos de los principios importantes y de las reacciones implicadas en una extensa gama de métodos. Se incluyen algunos experimentos sencillos sobre separaciones por extracción líquido-líquido, cambio iónico y cromatografía en capa fina. Con objeto de satisfacer la tendencia creciente a emplear métodos «instrumentales», se incluyen en la sección de espectrofotometría análisis de sistemas de dos componentes, así como la determinación de la composición de un complejo por los métodos de las variaciones continuas y de la fracción molar; además se incluyen experimentos que abarcan valoraciones poten

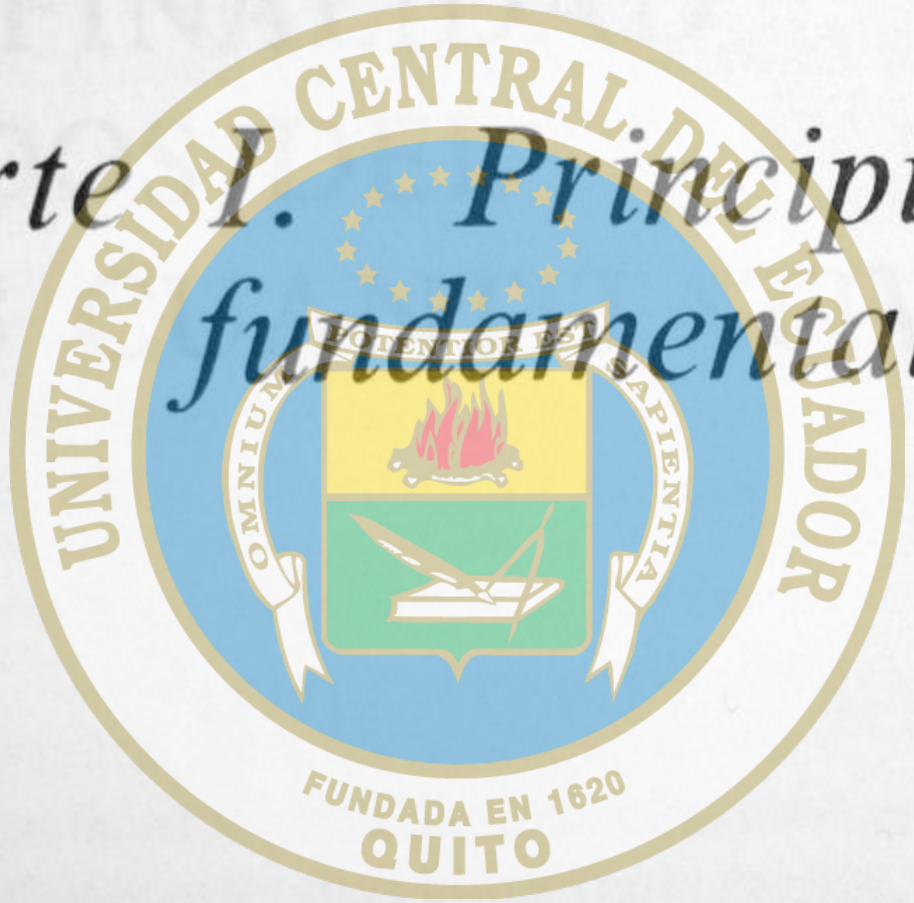
ciométricas y análisis polarográfico. Se presentan muchos problemas y ejemplos explicados con detalle, paso a paso.

El autor da las gracias a sus colegas, doctor S. H. Simonsen y doctor A. J. Bard, por su sincera cooperación y valiosas sugerencias sobre un primer curso de química analítica basado en este texto. También manifiesta su gratitud al doctor Bard por sus consejos sobre la organización del capítulo de electroanálisis y su generosa ayuda sobre la presentación de las materias que incluye. Además doy las gracias a mi esposa, por su paciencia durante la preparación del libro y por su participación en la tarea de corrección de pruebas.

Gilbert H. Ayres

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

Parte I. Principios fundamentales



1

OBJETO, FINALIDAD Y METODOS DEL ANALISIS CUANTITATIVO

La química analítica trata de la detección de la naturaleza (análisis cualitativo) y de la medida de las cantidades (análisis cuantitativo) de las diversas sustancias presentes en un material. Comprende no sólo técnicas manipulativas, sino también las consideraciones teóricas en que se fundamentan las separaciones, detecciones y medidas.

En muchos aspectos la química analítica es la base en que se apoyan otras ramas de la química. Las reacciones químicas se estudian a través de los cambios cualitativos y cuantitativos a que dan lugar; por análisis se identifican compuestos nuevos; las leyes de las proporciones definidas y de las proporciones múltiples se descubrieron mediante el estudio de las relaciones cuantitativas en la combinación de los elementos para formar compuestos; la ley de Faraday es la expresión de la relación cuantitativa entre la cantidad de electricidad y el cambio químico con ella asociado; y lo mismo podría decirse de todas las leyes de la química.

Aunque la química analítica constituye una rama ya antigua de la química, ha tenido lugar un desarrollo rapidísimo de nuevos métodos de análisis a partir de la tercera o cuarta década del siglo actual. Este desarrollo ha sido motivado en gran parte por las necesidades inherentes a la rápida expansión de la economía industrial y también al desarrollo intenso de programas de investigación en diversos campos. El análisis cuantitativo es indispensable en una amplia variedad de operaciones técnicas y comerciales: agricultura, alimentos, medicamentos, minería, metalurgia, suministro de aguas, aprovechamiento de desperdicios, productos manufacturados de variedad casi infinita, etc. No hay ningún material relacionado con la vida moderna en que la química analítica no tome parte.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

El químico analítico debe estar bien formado en las demás ramas de la química y tener suficientes conocimientos de matemáticas y física. Debe comprenderse la diferencia entre un «analista químico» y un «químico analítico». El primero es un «operador» con poco o sin ningún conocimiento científico, que sigue directrices ya establecidas, ejecutando ciertas operaciones según un plan que lo lleva a obtener un «resultado». El químico analítico interpreta resultados, modifica métodos existentes, cuando las circunstancias lo aconsejan, y desarrolla métodos originales. Debe ser curioso, con frecuencia escéptico y escrupulosamente honesto, pues de los resultados de su trabajo puede depender el éxito de una especulación industrial e incluso las vidas de muchas personas. Debe ser paciente, ingenioso y perseverante. La química analítica es un campo incitante, que exige los mejores esfuerzos de una persona bien formada; como profesión es atractiva en el aspecto industrial y académico.

FINALIDAD DEL ANALISIS CUANTITATIVO

El objetivo primario de un curso de análisis cuantitativo es enseñar la *química* correspondiente a dicho campo, que comprende principios fundamentales, reacciones químicas, aplicaciones, técnicas y cálculos. Es indispensable un conocimiento completo de los principios, reacciones, limitaciones y fuentes de error, para desarrollar inteligente y eficazmente el trabajo de laboratorio. El curso de análisis cuantitativo extiende el conocimiento y formación del estudiante a nuevos campos. Los principios y métodos presentan una utilidad directa como parte de la preparación profesional de los alumnos que vayan a dedicarse a química, ingeniería, medicina, farmacia, metalurgia, geología, etc. Pero aun para estudiantes que no deseen especializarse en dichos campos, presenta un valor educativo, haciéndoles adquirir conocimientos y proporcionándoles experiencia en los métodos científicos. Un alumno interesado y con aptitudes mejorará la pulcritud y el orden de sus pensamientos y de sus acciones; cultivará la paciencia, la confianza en sí mismo y la integridad. La plenitud con que se alcancen estos objetivos depende en gran parte de la postura del alumno ante la asignatura y ante el trabajo a realizar; la recompensa bien vale el esfuerzo.

METODOS DEL ANALISIS CUANTITATIVO

El análisis cuantitativo en sus diversos aspectos puede considerarse desde varios puntos de vista; como materiales analizados, métodos empleados, proporción del componente buscado en la muestra, etc.

1. Análisis inorgánico y orgánico. Normalmente, el primer curso de análisis cuantitativo trata principalmente del análisis de materiales inorgánicos; el análisis de las sustancias orgánicas (compuestos del carbono) se deja para estudios posteriores. Los principios fundamentales son los mismos, independientemente de la naturaleza inorgánica u orgánica de la muestra.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POR LA PATRIA POR LA CIENCIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

2. Análisis parcial o completo. Para muchos propósitos puede ser suficiente medir solamente uno o unos cuantos componentes de la muestra; por ejemplo, el análisis del contenido en cobre de un mineral de cobre es un análisis **parcial.** Un análisis **completo** involucra la determinación de todos los componentes de la muestra que puedan ser determinados mediante ensayos sensibles.

3. Análisis inmediato y último. El análisis **inmediato** de una muestra consiste en la determinación de las sustancias que reaccionan de forma análoga ante un cierto tratamiento o determinado reactivo. Por ejemplo, la pérdida de peso por calcinación de una caliza comprende todos los cambios de peso que tienen lugar cuando se calienta fuertemente la muestra, como volatilización de agua, dióxido de carbono, dióxido de azufre y materia orgánica, así como la oxidación de sulfuros a sulfatos y de óxidos inferiores a superiores. El análisis de «R_2O_3» o «mezcla de óxidos» en la caliza comprende todas las sustancias precipitadas por amoníaco; el precipitado calcinado puede contener Fe_2O_3, Al_2O_3, TiO_2, $FePO_4$, MnO_2 y otras sustancias. En un análisis último, también llamado análisis elemental, se determina el contenido de cada elemento presente; por ejemplo, en el análisis último del nitrobenceno, $C_6H_5NO_2$, se determina el porcentaje de carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno.

4. Escala de análisis. A veces se clasifican los métodos analíticos atendiendo al tamaño de la muestra tomada o a la cantidad de material que se determina. Los límites que se dan a continuación no deben considerarse fijos, sino solo aproximados.

(*a*) *Macro*: 0,1 a 1 o 2 g de muestra.

(*b*) *Semimicro*: aproximadamente de 0,01 a 0,05 g (10 a 50 mg) de muestra.

(*c*) *Micro*: de 1 a unos pocos miligramos de muestra. En esta escala debe utilizarse la microbalanza, sensible hasta 0,001 mg. Esta escala de análisis se llama más propiamente *análisis miligramo*.

(*d*) El análisis *ultramicro* o *microgramo* determina una cantidad de material del orden de unos cuantos microgramos (0,001 mg = 1 μg, llamado también «gamma», γ). El análisis microgramo se aplica a la determinación de trazas de sustancias en muestras grandes o al análisis de muestras muy pequeñas.

El tamaño de la muestra tomada para el análisis dependerá no solo de la escala de análisis que se vaya a utilizar, sino también del contenido del constituyente a determinar. Por ejemplo, si se utilizan métodos macroanalíticos, la determinación de un constituyente principal (en proporción superior al 1 %) exigirá muestras que oscilan entre 0,1 y 1 g, mientras que el análisis de un constituyente secundario (entre 1 % y 0,01 %) exige muestras de 1 a 10 g. Para estos constituyentes y para el análisis de trazas es con frecuencia práctico tomar una macromuestra, pero realizar la medida final por un método semimicro o micro. En cualquier escala de trabajo los constituyentes principales se determinan con más exactitud que los secundarios. La exactitud exigida depende de la importancia y utilidad que tengan los resultados.

5. Métodos de análisis. Los métodos cuantitativos pueden clasificarse por

el método de medida que utilicen. En la sección siguiente se expone un esquema de varios métodos importantes. Cuando, para la determinación de una sustancia dada, se dispone de diversos métodos, la elección del que va a seguirse debe hacerse de forma adecuada. Supongamos, por ejemplo, que una sustancia puede determinarse por métodos gravimétricos, volumétricos y calorimétricos de suficiente veracidad para nuestro propósito. ¿Qué método debe utilizarse? la elección implica una consideración del número de muestras a tratar, el intervalo de variación del contenido del constituyente a determinar en la muestra, el tiempo necesario y quizá otros factores. En general, los procedimientos volumétricos (titrimétricos) y colorimétricos son más rápidos que los gravimétricos, una vez que se haya llevado a cabo la normalización del reactivo valorante o la calibración del método colorimétrico, y suponiendo que no hay diferencias en cuanto a la eliminación de interferencias (u otros tratamientos preparatorios) antes de realizar la medida. Si se trata de analizar solamente unas cuantas muestras, quizá sea más breve el método gravimétrico, normalmente más tedioso.

Clasificación de los métodos

La clasificación, antes tan utilizada, en métodos **no instrumentales** (por ejemplo, volumétricos y gravimétricos) e **instrumentales** (como colorimétricos o potenciométricos) no es suficientemente adecuada. Las buretas, las pipetas y los matraces volumétricos son instrumentos, a pesar de su simplicidad; la balanza analítica, utilizada de una u otra forma en todos los análisis, es un instrumento de precisión capaz de medir masas relativas (pesos) desde una parte en diez mil a una parte en cien mil o más. La clasificación en métodos **químicos** y **físicos** no es del todo adecuada; muchos de los métodos llamados físicos implican etapas químicas previas antes de la medida; este tipo de métodos puede denominarse con más propiedad «fisicoquímico». Lo dicho indica la ineficacia del esfuerzo para clasificar métodos muy diferentes en unas cuantas categorías con denominaciones que pueden dar lugar a ambigüedades.

Algunos de los métodos más usuales, enumerados más abajo, son representativos de la variedad de principios que pueden utilizarse para la determinación de la cantidad del constituyente buscado, presente en una muestra. En un curso de iniciación al análisis cuantitativo, solo se tratan unos cuantos de todos estos métodos, con énfasis en la precipitación gravimétrica y en los métodos volumétricos (titrimétricos); la mayor parte de los métodos restantes se reservan para un estudio posterior, después que el alumno tenga conocimientos de química física.

1. Métodos gravimétricos. La cantidad de sustancia buscada se determina mediante el peso de la propia sustancia pura, o de algún compuesto químico que la contiene o equivale químicamente a ella.

(a) ***Precipitación.*** El constituyente buscado se determina como producto

insoluble de una reacción, el método es químico por estar *implicadas en él relaciones estequiométricas (en peso) definidas*. Un ejemplo es la determinación de cloruro por precipitación como cloruro de plata, cuyo peso se determina.

(b) *Electrodeposición.* La electrólisis da lugar a la separación de un producto sólido en un electrodo, como, por ejemplo, en la determinación electrolítica de cobre.

(c) *Volatilización.* El método puede ser físico, como en la pérdida de peso por desecación en una estufa, o químico, como es la expulsión del dióxido de carbono de los carbonatos por calcinación o por la acción de un ácido. La medida puede ser directa, por determinación del aumento de peso de un absorbente del constituyente volátil, o indirecta, por determinación de la pérdida de peso.

2. Métodos volumétricos. La determinación se realiza por medida del volumen de una fase relacionada cuantitativamente con el constituyente buscado.

(a) *Métodos titrimétricos*[1]. Se efectúa la medida del volumen de una disolución de concentración conocida que es necesario para consumir exactamente el constituyente buscado, o con otra sustancia equivalente químicamente a él. Estos métodos implican una *reacción estequiométrica definida*. Pueden subdividirse por el tipo de reacción puesta en juego (de neutralización, de precipitación, redox, etc.) o por los métodos de indicación del punto final (indicadores coloreados, métodos eléctricos).

(b) *Métodos gasométricos.* La determinación se realiza por medida del volumen de gas en condiciones conocidas o constantes de temperatura y presión. Los métodos gasométricos pueden subdividirse en (1) métodos de **desprendimiento**, como, por ejemplo, el método de Dumas para la determinación del contenido en nitrógeno de sus compuestos por conversión de dicho elemento en nitrógeno gaseoso, cuyo volumen se mide; y (2) métodos de **absorción**, en que la cantidad medida es la disminución del volumen gaseoso cuando uno de sus componentes se retiene mediante un absorbente adecuado. Puede tener lugar o no una reacción química. A veces, este método se llama sencillamente «análisis de gases».

(c) Puede medirse el volumen de un líquido o de un sólido contenido o formado en una muestra. Por ejemplo, el agua puede determinarse en algunos tipos de muestras por destilación con un disolvente no miscible y medida del volumen de agua en el destilado. El sodio puede determinarse por precipitación del «acetato triple» (de sodio, magnesio y uranilo) y midiendo el volumen del precipitado.

[1] Los métodos titrimétricos constituyen el llamado originalmente análisis «isolumétrico» y el término «isolumétrico» sigue utilizándose por muchos autores; volumétrico es un término genérico, mientras que «titrimétrico» es específico de todo método que implique un proceso de «titulación».

Nota del traductor. A pesar de la precisión de concepto que deriva de las consideraciones incluidas en la nota anterior, aún sigue resultando en cierto modo malsonante decir en castellano titrimetría, en lugar de volumetría, y titulación en vez de valoración. Por esta razón se conservan en la versión castellana los términos «volumetría», «métodos volumétricos» y «valoración» sin perjuicio de que, cuando en algún momento se considere absolutamente necesario, se recurra a la denominación de «métodos titrimétricos».

3. Métodos fisicoquímicos. Se mide alguna propiedad del *sistema* en observación que esté cuantitativamente relacionada con la cantidad del constituyente que se determina en la muestra de que deriva el sistema. En estos métodos se precisa una calibración, sea directa o indirecta, contra patrones. Gran parte de estos métodos se fundamentan en fenómenos ópticos o eléctricos; estos dos tipos de métodos se citan a continuación.

(a) *Métodos ópticos.* Se fundamentan en las propiedades de la energía radiante y en el comportamiento en su interacción con el sistema a medir. Pueden utilizarse con finalidad analítica varias clases de propiedades ópticas. La colorimetría y la espectrofotometría se basan en el hecho de que la energía radiante es absorbida por el sistema, en proporción a su contenido de material absorbente.

(b) *Métodos eléctricos.* Aunque algunas propiedades eléctricas de los sistemas están relacionadas de forma cuantitativa con su composición, los métodos eléctricos se utilizan normalmente para poner de manifiesto los cambios bruscos que tienen lugar en el sistema bajo observación, como resultado de una reacción química. Por ejemplo, en ciertas propiedades eléctricas se presentan normalmente cambios rápidos o bruscos en el punto final de una valoración.

2

LA BALANZA ANALITICA Y SU USO

La cantidad de una sustancia presente en una muestra se expresa generalmente en porcentaje en peso. Con independencia del método utilizado para la medida del constituyente buscado, debe conocerse el peso de la muestra; si se realiza la determinación de forma gravimétrica, debe medirse también el peso del producto que contiene (o equivale a) el constituyente a determinar; los métodos titrimétricos exigen la preparación de disoluciones patrón por pesada exacta de patrones primarios. La balanza analítica es el instrumento analítico más importante y la masa una de las magnitudes fundamentales. La balanza analítica está dotada de una alta relación de capacidad a sensibilidad, se pueden pesar hasta 200 g con una aproximación de 0,1 mg, precisión de una parte en dos millones; pocos instrumentos alcanzan este grado de precisión. La balanza analítica es un instrumento un tanto delicado que no soporta malos tratos, pero que, con los cuidados adecuados, presta excelentes y largos servicios.

Masa y peso. La masa de un objeto es una medida de la cantidad de material que contiene y es invariable. El peso de un objeto es una medida de la fuerza ejercida sobre él por la atracción gravitacional de la tierra. Puesto que la fuerza de la gravedad varía con la latitud y la altitud terrestres, el peso de un objeto es variable. La masa de un objeto se mide por comparación de su peso con el de una masa conocida. Para un valor constante de la fuerza de la gravedad, las masas son proporcionales a los pesos. La balanza analítica determina *masa*, porque la gravedad ejerce la misma fuerza sobre el objeto y las pesas. Por conveniencia, el término *peso* se utiliza como idéntico a masa; aunque esto no sea verdaderamente correcto, es permisible, una vez advertido, con la condición de utilizar correctamente los conceptos de masa y peso cuando sea preciso.

TIPOS DE BALANZAS

Descripción

La balanza analítica de brazos iguales consiste esencialmente en una cruz sustentada en su centro por un soporte o fulcro, de forma que actúa como una palanca sencilla. De cada extremo de la cruz, en puntos equidistantes del punto de apoyo central, pende un platillo para colocar el objeto a pesar y las pesas. El objeto (que se coloca en el platillo izquierdo) tiene la misma masa que las pesas (que se colocan en el platillo derecho) cuando la cruz está en posición horizontal, lo cual indica que la fuerza gravitacional que actúa en cada uno de los dos brazos es la misma. La posición de la cruz respecto a la horizontal está indicada por una aguja llamada fiel, unida a la cruz y perpendicular a ella que se mueve sobre una escala graduada con un trazo en su centro, que está debajo y exactamente en la vertical del fulcro.

Una discusión completa sobre los fundamentos de la balanza analítica ha sido publicada por Evans[1].

Desde el punto de vista de su construcción y funcionamiento, la mayor parte de las balanzas no se diferencian de la descrita aquí. No obstante, se han introducido diversos artificios mecánicos para realizar las pesadas con más rapidez.

1. **Balanza de brazos iguales.** Las diferentes partes de una balanza de brazos iguales con *reiter* se ilustran en la Fig. 2-1. Toda la balanza está colocada en una vitrina, que la protege constantemente y evita corrientes de aire perjudiciales cuando se hace con ella una pesada. La ventana delantera de la vitrina puede elevarse y bajarse para poder colocar en los platillos los objetos a pesar y las pesas. La nivelación de la balanza se consigue moviendo las patas con tornillo de la vitrina; niveles de burbuja colocados en la base indican cuando está nivelada.

En la balanza de **cadena** no existe el reiter y los pequeños incrementos de peso se añaden mediante una cadena metálica, uno de cuyos extremos está unido al brazo derecho de la balanza; el otro extremo de la cadena va unido a un dispositivo que se maneja con un mando situado al lado derecho de la caja de la balanza, que al moverse hace variar el peso efectivo de la cadena que actúa sobre el brazo de la balanza. Una escala graduada con nonios indica el peso efectivo de la cadena, cuyo valor máximo es de 100 mg.

En la **balanza de cruz dentada** la parte superior de la cruz está dentada a intervalos adecuados a lo largo de su longitud para colocar en las divisiones un reiter que permite añadir pesos hasta de 1 g en incrementos de 0,1 g. En combinación con una cadena de 100 mg, esta balanza no necesita pesas.

En otro tipo de balanza se añaden pesas fraccionarias mediante un **teclado** accionado desde la parte anterior de la caja.

[1] W. D. Evans, *J. Chem. Educ.*, **32**, 419-421 (1955).

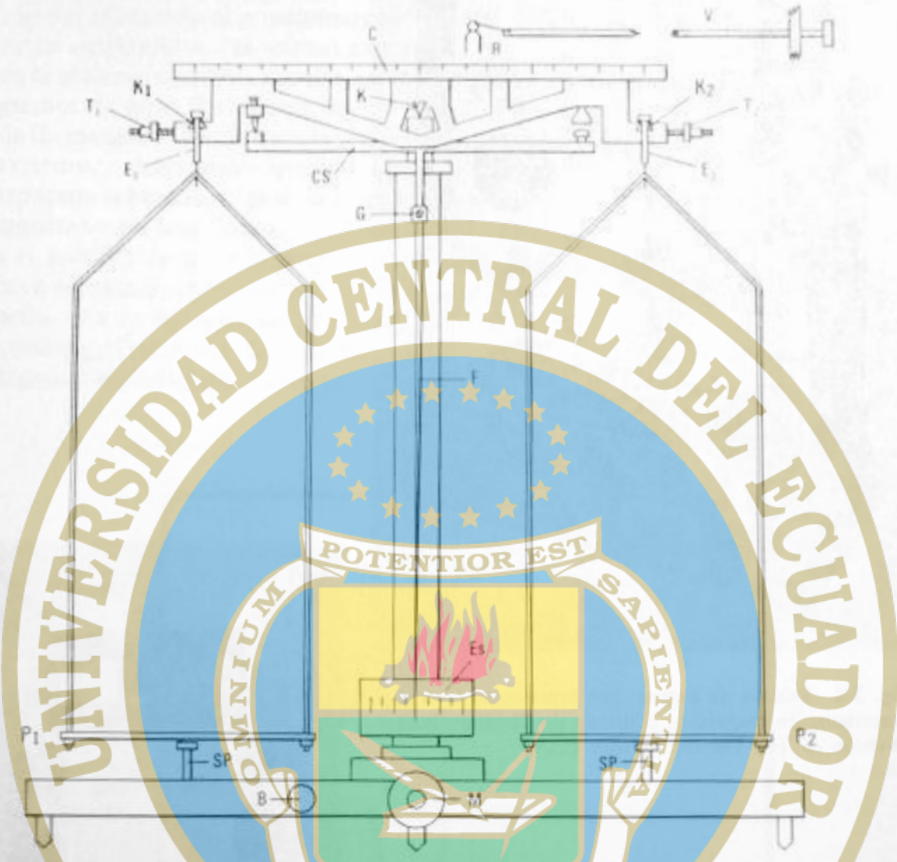


Fig. 2-1 Diagrama de una balanza de brazos iguales. C, cruz; K, cuchilla central; P_1, P_2, platillos sustentados por los estribos E_1, E_2, con soportes sobre las cuchillas terminales K_1, K_2; T_1, T_2, tornillos de ajuste del equilibrio horizontal; M, mando de control del soporte de la cruz SC; SP, soportes de los platillos movidos por el botón B; F, fiel que se mueve a lo largo de la escala Es al moverse el fiel; G, contrapeso de ajuste del centro de gravedad; R, reiter que se coloca en la cruz manejando la varilla V.

La lectura de las oscilaciones del fiel a lo largo de la escala graduada para la determinación del punto cero y de los puntos de equilibrio, puede omitirse cuando la balanza está equipada con un **dispositivo de amortiguación** por aire o magnético, que frena las oscilaciones, de forma que el fiel se detiene en un intervalo pequeño de tiempo. Cuando se utiliza una balanza con amortiguadores, el operador debe determinar el tiempo mínimo necesario para alcanzar el equilibrio.

En la Fig. 2-2 se representa una balanza de cadena, con cruz dentada y amortiguación magnética.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Fig. 2-2 Balanza de cadena con muescas en la cruz y amortiguación magnética. (Cortesía de Christian Becker Division of The Torsion Balance Co.)

Fig. 2-3 Balanza analítica monoplato de carga constante. (Cortesía de Mettler Instrument Corp.)

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

2. Balanza monoplato. Esta balanza es adecuada para hacer pesadas muy rápidas utilizando el principio de sustitución. El platillo de la balanza y las pesas están suspendidos del mismo extremo de la cruz, cuyo peso está compensado en el extremo opuesto; además, la balanza está amortiguada mediante un amortiguador de aire. Para pesar un objeto en el platillo se *retiran* pesas de la cruz de forma que se restablezca la posición original, accionando para ello los mandos externos y deteniendo esta operación en el momento en que la próxima pesa separada sobrepase el peso del objeto; el peso total de las pesas separadas queda registrado en una escala. La diferencia de peso entre la posición de equilibrio y el punto cero de la cruz queda indicada en una escala óptica de proyección, cuya amplitud corresponde a un peso igual al de la pesa más pequeña de la balanza. (En la balanza *Mettler*, tipo H5 o H6, toda la escala óptica equivale a 1.000 mg.) Por medio de un índice y un nonio, la lectura permite apreciar 0,1 mg. Algunos modelos llevan un teclado externo para el ajuste final. La utilización

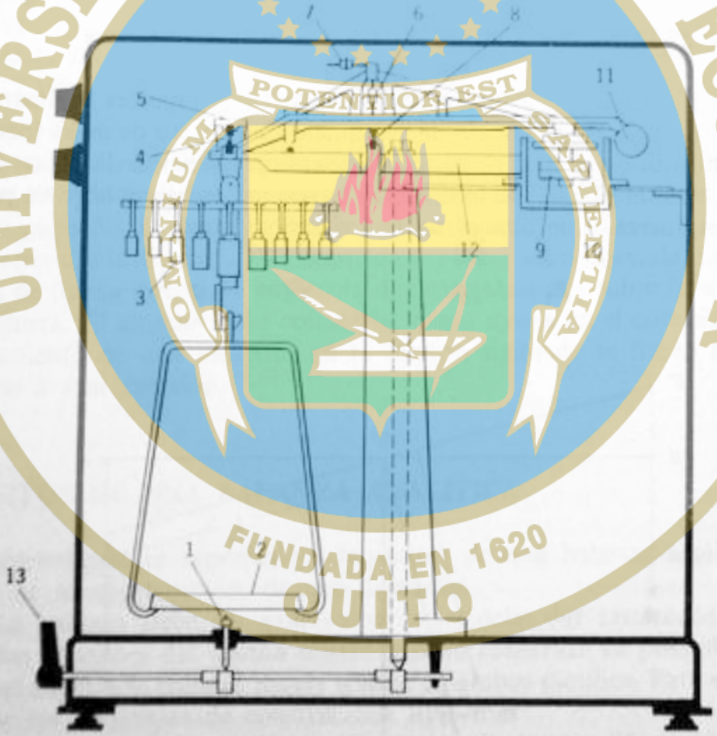


Fig. 2-4 Diagrama de una balanza monoplato de carga constante. 1, freno del platillo; 2, platillo; 3, lote de pesas; 4, cuchilla de zafiro; 5, estribo para las pesas; 6, peso móvil para el ajuste de la sensibilidad; 7, peso móvil para el ajuste inicial del cero; 8, cuchilla principal (zafiro); 9, contrapeso; 10, amortiguador de aire; 11, escala óptica grabada; 12, dispositivo de elevación; 13, leva de parada. (Cortesía de Mettler Instrument Corp.)

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

de una escala de proyección para la indicación de los incrementos de peso finales, con independencia del peso del objeto, es posible por el hecho de que la cruz tiene siempre la misma carga total, y por consiguiente sensibilidad constante. Sin embargo, operando siempre con carga máxima, la balanza presenta un mínimo de sensibilidad.

Una balanza del tipo descrito se representa en la Fig. 2-3 y en esquema en la Fig. 2-4.

Para el trabajo en microescala se necesitan microbalanzas de unos 10 g de capacidad y al menos un microgramo de precisión. Para la calibración de matraces volumétricos por pesada, debe disponerse de una balanza con una capacidad de 2 kg; se pesa en ellas con precisión de un miligramo o en algunos casos de 10 mg solamente. Todos los laboratorios deben disponer de algunas balanzas de tipo báscula, o de otro tipo, para la pesada aproximada de compuestos químicos; son suficientes para este fin pesadas con precisión de 0,1 g.

TEORIA DEL FUNCIONAMIENTO DE LA BALANZA

El principio de la pesada en una balanza de brazos iguales se ilustra en la Fig. 2-5. Si se coloca en el platillo de la izquierda un objeto de masa (peso) M_1, el desplazamiento de la cruz puede compensarse por adición de masas conocidas (pesas), M_2, al platillo de la derecha, hasta que el fiel recobre su posición original. Las fuerzas que actúan sobre los brazos son

$$F_1 = M_1 g \qquad \text{y} \qquad F_2 = M_2 g$$

Fig. 2-5 Desplazamiento de la cruz por una pequeña sobrecarga.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTESTATIS EST SCIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

en que g es la aceleración de la gravedad. El momento de una fuerza es el producto de la fuerza por su brazo; cuando la balanza está en su posición original de equilibrio, los momentos son iguales, esto es,

$$F_1 L_1 = F_2 L_2 \qquad \text{o} \qquad M_1 g L_1 = M_2 g L_2$$

Si $L_1 = L_2$ (brazos de igual longitud), $F_1 = F_2$ y $M_1 = M_2$, pues g es constante. En realidad, F_1 es el peso del objeto, puesto que el peso es una medida de la fuerza gravitacional que actúa sobre el objeto de masa M_1.

La sensibilidad de una balanza, que es la desviación del fiel producida por un pequeño exceso de peso sobre un platillo, depende de diversos aspectos de la construcción o ajuste de dicha balanza. Consideremos una balanza en su posición horizontal de equilibrio, sin carga o con carga iguales, M, en cada uno de los platillos. Si ahora se añade una pequeña sobrecarga m al brazo de la derecha, la cruz y el fiel se desplazarán un cierto ángulo hasta una nueva posición de equilibrio. Con auxilio de la Fig. 2-5, puede demostrarse que

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{mL}{Wd} \simeq \alpha$$

en que m es la sobrecarga, L la longitud del brazo de la balanza, W el peso del sistema móvil y d la distancia entre el fulcro y el centro de gravedad. Si el ángulo α es pequeño, su tangente puede suponerse igual al ángulo, que a su vez es proporcional a la distancia PP' recorrida por el fiel sobre la escala. Esta fórmula indica de forma directa la influencia de cuatro factores sobre la sensibilidad de la balanza. El alumno debe conocerla, como ayuda en el conocimiento del funcionamiento de una balanza; en la sección siguiente se hacen referencias específicas a esta cuestión.

REQUISITOS DE UNA BALANZA ANALITICA

A continuación se exponen los requisitos de una balanza analítica y los aspectos de su construcción, de que dependen.

1. La balanza debe ser exacta; es decir, debe dar resultados correctos en pesadas repetidas del mismo objeto y debe conservar su posición original horizontal cuando se colocan masas iguales en ambos platillos. Para ello, deben cumplirse las exigencias de construcción siguientes:

(a) Los brazos deben tener la misma longitud, con diferencia admisible de solo algunas partes por millón. Cuando las pesadas se verifican por diferencia, una leve desigualdad de los brazos no da lugar a error, debido a una compensación de los errores individuales. Cuando se necesitan masas absolutas, debe tenerse en cuenta cualquier desigualdad de los brazos (véase pesada por transposición, pág. 28).

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
SAPIENTIAE ET SCIENTIAE
FUNDADA EN 1620

(*b*) Las aristas de las tres cuchillas deben estar en el mismo plano y ser paralelas.

2. La balanza debe ser **sensible,** esto es, debe acusar diferencias muy pequeñas de peso. La **sensibilidad** de una balanza se determina por el desplazamiento del fiel, contado en divisiones de la escala, producido por una pequeña sobrecarga en un platillo. La sensibilidad depende de los siguientes factores, como indica la fórmula $\alpha = mL/Wd$, ya expuesta.

(*a*) El desplazamiento del fiel es directamente proporcional al valor de la sobrecarga *m*, siempre que ésta sea pequeña. En las balanzas analíticas ordinarias se utiliza una sobrecarga de 1 mg para la determinación de la sensibilidad.

(*b*) La sensibilidad es directamente proporcional a la longitud *L* del brazo de la balanza. En igualdad del resto de las características, las balanzas de brazos largos son más sensibles que las de brazos cortos.

(*c*) La sensibilidad es inversamente proporcional al peso *W* del sistema móvil (cruz, platillos y carga). Cuanto menor sea este peso, mayor es la sensibilidad. Por ello, las piezas de la balanza se fabrican con metales ligeros, como aluminio o aleaciones de aluminio y magnesio. Entre la balanza sin carga y cargada a su capacidad total (200 g) la sensibilidad no debe descender en más de un 40 a 50 %.

(*d*) La sensibilidad es inversamente proporcional a la distancia *d* entre el centro de gravedad y el punto de apoyo; cuanto más corta sea esta distancia, mayor es la sensibilidad.

(*e*) La fricción debe ser mínima; a medida que la fricción aumenta, la sensibilidad disminuye. Para evitar el deterioro de las aristas de las cuchillas, debe manejarse la balanza con cuidado. Las superficies de apoyo deben conservarse exentas de polvo; de vez en cuando, alguien que conozca el procedimiento adecuado, debe limpiar las balanzas con un pincel de pelo de camello.

3. La balanza debe ser **rápida** para no emplear demasiado tiempo en la lectura de sus oscilaciones. El tiempo necesario para que el fiel oscile de un lado a otro de la escala se denomina **periodo** de la balanza.

4. La balanza debe ser **estable,** es decir, después de puesta en movimiento, debe oscilar y volver a su posición original. Esto se verifica si el centro de gravedad del sistema móvil está *bajo* el punto de apoyo.

Como quiera que algunas de estas condiciones son incompatibles, es preciso llegar a un compromiso entre los máximos efectos de ellas para construir una balanza suficientemente sensible y rápida. La mayor parte de las balanzas analíticas tienen cruz de 25 cm (brazos de 12,5 cm), una sensibilidad de 2 a 4 divisiones de la escala y un periodo de 5 a 10 segundos. La sensibilidad de una balanza dada depende de su fabricación; la situación del centro de gravedad puede modificarse un poco cambiando la posición del pequeño contrapeso que va adosado al fiel. Existe, sin embargo, un límite práctico para este aumento de sensibilidad por elevación del centro de gravedad, pues el periodo de oscilación se hace muy largo, el cambio de sensibilidad con la carga se hace mayor y la sobrecarga máxima que puede utilizarse en el método de las oscilaciones es muy pequeña. La sensibilidad de una balanza debe permanecer constante

durante largos periodos de tiempo. La sensibilidad de una balanza no debe *nunca* ser modificada por un alumno; si fuese necesario ajustar la sensibilidad, debe efectuar la operación *solamente* un instructor, que sabe hacerlo correctamente y que comunicará a los demás usuarios de la balanza que la sensibilidad debe determinarse de nuevo.

LA OPERACION DE PESAR

Una pesada [2] con una balanza de brazos iguales implica una determinación de la posición de equilibrio de la cruz, indicada por la posición del fiel en la escala, con la balanza descargada (punto cero) y con la carga a pesar (punto de equilibrio), y la aplicación de la sensibilidad de la balanza para la carga. El Experimento 34-1 da normas detalladas, con ejemplos ilustrativos, para la determinación de la sensibilidad de la balanza de brazos iguales y para la operación de pesar.

Métodos para la determinación del punto de equilibrio

Diversos métodos se han utilizado para la determinación de lo que puede llamarse punto cero «práctico» y punto de equilibrio en la operación de pesar. Describiremos algunos de estos métodos.

1. **Métodos de las oscilaciones.** Se ilustra con detalles en el Experimento 34-1. Es el más adecuado para principiantes y de hecho es utilizado por muchos analistas consagrados. Es el método que se usa siempre para la calibración de las pesas.

2. **Método de la desviación.** La desviación se define como «el punto donde cambia de sentido la oscilación del fiel, en una oscilación ideal que tuviese el cero como centro». Las oscilaciones se designan con los signos + y − a cada uno de los lados del cero de la escala (centro). La desviación es la *suma algebraica* de la media de las lecturas positivas y negativas.

3. **Restablecimiento del punto de equilibrio (o de desviación).** Por tanteo se ajusta el reiter (o la cadena) para conseguir un punto de equilibrio (o una desviación), que coincida con el punto cero (o desviación del cero). El método es muy lento. Sin embargo, después de calculada la desviación para 0,1 mg por el método de las oscilaciones y la sensibilidad, el reiter (o la cadena) pueden colocarse en la posición calculada y la coincidencia del punto de equilibrio con el punto cero determinado por oscilaciones comprueba la determinación anterior del peso.

[2] En las Universidades de Minnesota y de Wisconsin pueden adquirirse películas sonoras sobre la utilización de la balanza. La Mettler Instrument Corporation y muchas de sus representaciones proporcionan en préstamo una película en color, «The Moderne Balance», que puede también comprarse.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR E SCIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

4. Método de las oscilaciones cortas. El reiter (o la cadena) se ajusta por tanteo hasta que el fiel oscile una distancia igual a cada lado del centro de la escala. El procedimiento es lento.

Métodos de pesada

1. Pesada directa. Este método es satisfactorio para el trabajo analítico ordinario, en que el peso de las muestras, precipitados, etc., se obtiene por diferencia. Si los brazos de la balanza son desiguales y se necesita conocer masas absolutas, el peso determinado puede corregirse mediante la relación de los brazos de la balanza, determinada pesando por transposición, tal como se describe más adelante, en el punto 3.

2. Pesada por sustitución. El objeto se coloca en uno de los platillos y se nivela la balanza con una tara conveniente, como arena o perdigones, en el otro platillo. Se retira luego el objeto y se sustituye por pesas hasta contrarrestar exactamente el peso de la tara. El objeto y las pesas tienen pesos idénticos (prescindiendo del efecto del empuje del aire) al haber sido comparados con la tara en el mismo platillo. El procedimiento, conocido como método de Borda, es la forma más sencilla de evitar los errores debidos a la desigualdad de los brazos de la balanza. Es un método utilizado frecuentemente en la calibración de pesas y constituye el principio básico del funcionamiento de la balanza monoplato.

3. Pesada por transposición (doble pesada). Si los brazos de la balanza son desiguales, el peso verdadero de un objeto puede hallarse pesándolo primeramente en uno de los platillos y después en el otro.

Si M = masa verdadera del objeto,
W_1 = pesas en el platillo de la izquierda con el objeto en el de la derecha,
W_2 = pesas en el platillo de la derecha con el objeto en el de la izquierda,
L_1 = longitud del brazo de la izquierda de la balanza,
L_2 = longitud del brazo de la derecha,

por el principio de los momentos,

$$ML_1 = W_2L_2 \tag{2-1}$$

$$ML_2 = W_1L_1 \tag{2-2}$$

Multiplicando (2-1) por (2-2), se tiene

$$M^2L_1L_2 = W_1W_2L_1L_2$$

de donde

$$M = \sqrt{W_1W_2}$$

Si los brazos de la balanza son casi iguales, W_1 y W_2 serán casi idénticos y puede hacerse la aproximación $M = \frac{1}{2}(W_1 + W_2)$, esto es, la masa del objeto es la media de los dos pesos.

La relación entre los brazos de la balanza puede calcularse dividiendo la ecuación (2-1) por la ecuación (2-2):

$$L_1/L_2 = \sqrt{W_2/W_1}$$

El método de pesada por transposición, conocido como método de Gauss, permite alcanzar doble precisión que el de sustitución y se utiliza con frecuencia en la calibración de pesas.

4. Pesada con una balanza monoplato. El método se describe en el Experimento 34-1.

PESAS

La unidad de masa en el sistema métrico es el gramo, que es 1/1.000 de la masa del kilogramo patrón, materializado por una masa de aleación de platino e iridio que se conserva en la Oficina Internacional de Pesas y Medidas de París. El kilogramo es la masa de 1.000 cc de agua a su temperatura de máxima densidad [3]. Las pesas analíticas son masas de referencia utilizadas para determinar la masa de los objetos. Para el uso de los alumnos, las pesas mayores son de 100 o 50 g y las más pequeñas de 10 o 5 mg; la pesa más pequeña no debe ser menos pesada que el reiter de la balanza.

Clases. Para diferentes propósitos se utilizan diversas clases de pesas, dependiendo éstas de la exactitud que se necesite. El National Bureau of Standards establece las tolerancias para las diversas clases de pesas, igual que para las especificaciones de sus materiales y diseños (N. B. S. *Circular* 547, *Section* 1, «*Precision Laboratory Standards of Mass and Laboratory Weights*», 20 de agosto, 1954). La clasificación incluye:

Clase M: patrones de referencia, utilizados solo para la calibración de otras pesas. Las pesas son de una sola pieza y están normalmente recubiertas con rodio, platino u oro para evitar la corrosión; las pesas fraccionarias son de platino, oro o tántalo.

Clase S: para el trabajo analítico de la más alta precisión y para calibraciones de rutina de otras pesas.

Clase S-1: para trabajos analíticos de rutina. Se admiten tolerancias de 2 a 5 veces las de la Clase S, según la magnitud de la pesa.

[3] Originalmente se estableció que el kilogramo era la masa de 1.000 cc de agua a 4° C, temperatura que se tomaba como la de máxima densidad. Determinaciones más exactas indicaron que la temperatura de máxima densidad era 3,98° C. A esta temperatura, el volumen de 1 kg de agua es 1.000,028 cc. La diferencia, de solo tres partes por cien mil, no es significativa en las determinaciones ordinarias.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

Clase P (antes Clase S-2): pesas «aproximadas», para trabajos de rutina que necesiten solamente una moderada exactitud. Las tolerancias que admiten son el doble que para la Clase S-1.

Calibración de pesas

Cuando lo exija el trabajo analítico que se realiza deben calibrarse las pesas a utilizar y esta calibración debe repetirse una o dos veces al año, si las pesas se utilizan mucho. Para la determinación de magnitudes químicas fundamentales es preciso conocer las masas absolutas de las diferentes pesas utilizadas. La mayoría de los resultados analíticos derivan, sin embargo, de relaciones en peso, por consiguiente, es innecesario conocer las masas absolutas de las pesas, pero es necesario que las pesas tengan entre sí la relación adecuada, o que se conozca la magnitud de la desviación de dicha relación. Por ejemplo, en el trabajo analítico ordinario no es necesario que la pesa de «10 g» tenga una masa absoluta de 10,00000 g, sino que tenga una masa exactamente diez veces mayor que la pesa de 1 g, cinco veces mayor que la de 2 g, etc. Si no se cumple esta condición, deben conocerse las discrepancias entre las relaciones reales y las correctas, para aplicar las correcciones adecuadas y obtener valores que estén en la misma relación de los valores nominales 1, 2, 3, 5, 10, etc.

El procedimiento de calibración normalmente utilizado se conoce con el nombre de método de Richards[4], y hace uso del método de pesada por sustitución. Los detalles pueden verse en la publicación original[5].

ERRORES DE PESADA

Las principales fuentes de error y los medios de eliminarlos o corregirlos son los siguientes:

1. Desigualdad de los brazos de la balanza. En el método de pesada directa, el error debido a la desigualdad de los brazos de la balanza puede corregirse utilizando la relación entre los brazos de la balanza; o eliminarse, pesando por el método de sustitución o de transposición.

[4] T. W. Richards, *J. Am. Chem. Soc.*, 22, 144 (1900).

[5] En opinión del autor no debe encargarse de calibración de una caja de pesas a un alumno principiante, debido a las razones siguientes: (1) La calibración es larga y tediosa para una persona no experimentada en el uso de la balanza. (2) Una buena calibración exige una balanza más sensible que las que normalmente se ponen en manos de alumnos principiantes. (3) Las «correcciones» halladas por el alumno suelen ser tan erróneas que su uso da lugar a errores superiores a los que se obtienen prescindiendo de correcciones. Estos errores derivan de falta de experiencia en la lectura de la escala del fiel, de errores en la estimación de los puntos de equilibrio y de la aplicación de diferencias de peso en dirección equivocada. Cualquier error cometido en las primeras etapas del procedimiento de calibración conduce a valores relativos enormes en las pesas mayores. Es una tarea excesiva para el instructor comprobar todos los detalles de calibración de pesas de todos los alumnos de una clase numerosa.

Si el alumno no calibra sus pesas, deben contrastarse éstas periódicamente contra una caja de pesas patrón y reajustarse los pesos si se encuentran diferencias significativas.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

2. Aristas de las cuchillas no planas o no paralelas. Estas condiciones son inherentes a la construcción de la balanza y no existe un medio sencillo de corregirlas. Como la mayor parte de las pesadas se obtiene por diferencia y las diferencias son normalmente pequeñas, estos errores son insignificantes.

3. Pesas inexactas. Esta fuente de error se elimina utilizando pesas calibradas.

4. Efectos de la temperatura. El objeto a pesar debe estar a la temperatura ambiente. La balanza debe estar colocada en un lugar donde no reciba la luz solar directa; no debe ocupar un sitio junto a algún radiador o un acondicionador de aire. Suponiendo que el material a pesar sea estable, un punto de equilibrio variable indica normalmente desigualdades de temperatura en la cruz.

5. Electrización. Las superficies de vidrio pueden adquirir cargas eléctricas cuando se secan con un paño. Si se pesa en estas condiciones, pueden aparecer cargas inducidas en las superficies circundantes y dar lugar a oscilaciones anormales de la cruz. Cuando se manejan vasos grandes, lo mejor es utilizar para limpiarlos un paño húmedo y luego esperar hasta que la humedad superficial esté en equilibrio con la atmosférica. Los efectos de la electrización son más pronunciados en el aire con poca humedad.

6. Sustancias tomadas de la atmósfera. La absorción de humedad y/o dióxido de carbono del aire puede dar lugar a errores en la pesada de ciertos materiales, a menos que se coloquen en recipientes cerrados (pesasustancias, crisoles tapados). Todas las superficies sólidas absorben humedad en cantidad que depende principalmente de la extensión de la superficie y de la humedad relativa. Debido a su gran superficie específica, los sólidos finamente divididos absorben fácilmente humedad y deben pesarse en recipientes cerrados. Las muestras que hayan sido desecadas y los precipitados que hayan sido calcinados se conservan en atmósfera seca (desecador) antes de su pesada. Cuando se transporten los recipientes desde el desecador a la balanza, sus superficies pueden absorber humedad del aire y originarse así errores de pesada. La mejor forma de eliminar este error consiste en utilizar como tara otro recipiente del mismo tamaño y forma; el recipiente y la tara se someten a las mismas condiciones y se anulan los errores causados por la absorción de humedad. La utilización de esta tara presenta la ventaja adicional de anular también los errores debidos al empuje del aire (véase el apartado 7).

7. Efectos del empuje del aire. Cualquier cuerpo sólido sumergido en un fluido (líquido o gas) sufre un empuje igual al peso del fluido que desplaza (principio de Arquímedes). Si se pesa un objeto que tenga una densidad diferente a la de las pesas utilizadas, el objeto y las pesas ocupan volúmenes diferentes y desplazan pesos diferentes de aire. Por consiguiente, el objeto tiene un peso aparente en el aire, diferente del que tendría en el vacío.

El efecto del empuje se ilustra en la Fig. 2-6. Un objeto de densidad inferior

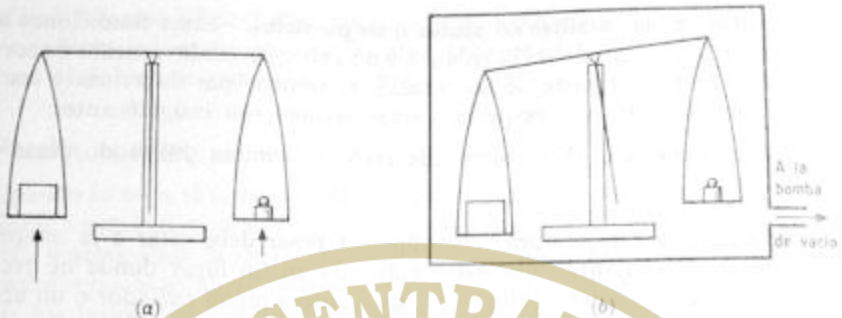


Fig. 2-6 Efecto del empuje.

a la de las pesas está exactamente equilibrado en el aire. Cada platillo sufre un empuje igual al peso de aire desplazado por la sustancia que contiene; estas fuerzas diferentes de empuje están representadas por los vectores situados debajo de los platillos en la Fig. 2-6(*a*). Supongamos ahora que la balanza está encerrada en una vitrina herméticamente cerrada y conectada a una bomba de vacío, con la que se extrae el aire. Las fuerzas de empuje que antes actuaban desaparecen y el platillo de la izquierda desciende, Fig. 2-6(*b*). Para restaurar la posición horizontal de la cruz sería necesario añadir en el platillo de la derecha un peso adicional. Con ello el peso del objeto en el vacío es mayor que en el aire. Si el objeto del platillo de la izquierda fuese más denso que las pesas, sucederían las cosas de forma contraria, y el peso del objeto en el vacío sería superior al peso en el seno del aire.

El cálculo del peso en el vacío se efectúa como se indica a continuación:

Sea W_v = peso del objeto en el vacío,
W_a = peso del objeto y de las pesas en el aire,
E_o = empuje que sufre el objeto,
E_w = empuje que sufren las pesas,
D_o = densidad del objeto,
D_w = densidad de las pesas,
D_a = densidad del aire

Se tendrá $$W_v = W_a + E_o - E_w$$

Pero como $$E_o = D_a W_v / D_o \quad \text{y} \quad E_w = D_a W_a / D_w$$

Por tanto,

$$W_v = W_a + \frac{D_a W_v}{D_o} - \frac{D_a W_a}{D_w}$$

$$= W_a + D_a W_a \left(\frac{1}{D_o} - \frac{1}{D_w}\right)$$

$$= W_a \left[1 + D_a \left(\frac{1}{D_o} - \frac{1}{D_w}\right)\right]$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
SOLEMNIS PER SECULA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Así, cuando $D_o < D_w$, $1/D_o > 1/D_w$, el término del empuje tiene signo positivo y $W_v > W_a$.

El peso de 1 cc de aire a 0° C y 760 mm de presión es de 0,001293 g. A las temperaturas ordinarias del ambiente y a altitudes inferiores a unos 300 m sobre el nivel del mar, el valor 0,0012 g/cc para la densidad del aire es suficientemente exacto para estos cálculos.

Un ejemplo indicará cómo se efectúa la reducción de pesadas al vacío.

Problema: ¿Cuál es en el vacío el peso de 10,0000 g de agua (densidad 1,00) pesados en el aire contra pesas de latón (densidad 8,4)?

Solución:

$$W_v = 10{,}0000 + 10{,}0 \times 0{,}0012\left(\frac{1}{1{,}00} - \frac{1}{8{,}4}\right)$$

$$= 10{,}0000 + 0{,}012(1{,}00 - 0{,}12)$$

$$= 10{,}0000 + 0{,}012(0{,}88)$$

$$= 10{,}0000 + 0{,}0106 = 10{,}0106 \text{ g}$$

La corrección por el empuje para 10 g de agua es ligeramente superior a 10 mg, o sea, una parte por mil.

La mayor parte de las sustancias que se pesan en análisis cuantitativo son más densas que el agua; las muestras que se toman y los precipitados que se pesan son normalmente del orden de solo unas décimas de gramo, y los pesos se obtienen por diferencia. En el trabajo gravimétrico ordinario, por consiguiente, las correcciones por el empuje están por debajo del límite de exactitud de las pesadas.

Cuando se verifican pesadas por diferencia, los errores debidos al empuje pueden eliminarse pesando contra una tara idéntica al recipiente que contiene el objeto y, mejor aún, conteniendo la misma sustancia y cantidad que se pesa.

En la calibración de matraces volumétricos por pesada del agua que contienen, la corrección por el empuje debe tenerse en cuenta para matraces de 25 ml o volumen superior, pues a partir de dicha capacidad, los efectos del empuje son superiores a la tolerancia de la calibración. Partiendo del ejemplo anterior, puede advertirse que el efecto del empuje sobre 1.000 g (aproximadamente un litro) de agua contra pesas de latón es de 1,06 g. El no introducir la correspondiente corrección daría como resultado un error de más de 1 ml para el matraz volumétrico de 1 l; la tolerancia de la calibración es solamente de 0,30 ml.

En la pesada de sustancias en recipientes herméticamente cerrados (pesasustancias) es muy importante que el aire existente dentro del recipiente esté a la misma temperatura y presión que el ambiente. A temperaturas cercanas a 25° C, una diferencia de 1° C entre la temperatura interior y exterior da un error de 0,1 mg en el peso de un recipiente tapado de 25 ml. Los recipientes que hayan sido tapados antes de alcanzar la temperatura de equilibrio con el

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1826
QUITO

ambiente deben destaparse un momento para que se igualen la presión interior y la exterior.

PROBLEMAS

En estos problemas se supone que la escala del fiel tiene en su centro la división 100 y que cada división de esta escala tiene un valor de 10 unidades; la pesada se efectúa colocando el objeto en el platillo de la izquierda y las pesas en el de la derecha, a menos que se indique lo contrario. Véase el Apéndice VI para las densidades de las sustancias implicadas en las correcciones de empuje.

2-1 Las lecturas de las oscilaciones con una carga de 10 g en cada uno de los platillos son: 82, 145, 85, 141, 89, con 1 mg de sobrecarga, las lecturas son: 115, 48, 110, 52, 106. Calcular para una carga de 10 g (*a*) la sensibilidad, (*b*) la sensibilidad recíproca.

Resp. (*a*) 34 div/mg; (*b*) 0,029 mg/div.

2-2 Un crisol tiene un peso aproximado de 21,43 g. Dados los datos siguientes:
Oscilaciones con el *reiter* en la posición 6 mg: 143, 98, 139, 101, 136.
Oscilaciones con el *reiter* en la posición 7 mg: 59, 102, 61, 98, 65.
Oscilaciones con la balanza descargada: 78, 131, 81, 128, 83.
(*a*) Calcular el peso del crisol con precisión de 0,1 mg.
(*b*) Si el punto cero de la balanza es el 100, ¿cuál es el peso exacto del crisol?

Resp. (*a*) 21,4364 g, (*b*) 21,4365 g.

2-3 Un crisol, pesado por el método de transposición, pesa 20,004 g en el platillo de la izquierda y 20,000 g en el de la derecha.
(*a*) ¿Cuál es el peso correcto del crisol?
(*b*) ¿Cuál es la relación entre las longitudes del brazo de la izquierda y del brazo de la derecha de la balanza?
(*c*) Si el brazo de la derecha tiene de longitud 12,700 cm, ¿cuál es la longitud del brazo de la izquierda?

Resp. (*a*) 20,002 g, (*b*) 1,0001, (*c*) 12,701 cm.

2-4 Se pesan en el aire las siguientes sustancias con pesas de latón. Calcular su peso en el vacío.

(*a*) 40,5050 g de aluminio
(*b*) 25,0000 g de mercurio
(*c*) 25,0000 g de plomo
(*d*) 12,7000 g de platino
(*e*) 19,8765 g de latón
(*f*) 43,4300 g de oro
(*g*) 22,4550 g de alcohol
(*h*) 24,9300 g de agua

Resp. (*a*) 40,5172 g, (*b*) 24,9986 g.

2-5 Si los pesos dados en el Problema 2-4 se hubiesen tomado en el aire con pesas de oro, ¿cuál sería el valor de cada peso en el vacío?

Resp. (*a*) 40,5204 g, (*b*) 25,0008 g.

2-6 Un crisol de porcelana de 20,0000 g está equilibrado en el aire con un crisol de oro. ¿Cuánto aumentará su peso en el vacío? *Resp.* Aumentará en 0,0088 g.

2-7 Dos crisoles, uno de hierro y otro de oro, tienen el mismo peso, 25,2500 g, en el vacío. ¿Cuál es el peso en el aire del crisol de hierro con pesas de oro? *Resp.* 25,2477 g.

2-8 Un sólido que pesa 40,0000 g en el aire con pesas de latón tiene un peso de 40,0060 g en el vacío. ¿Cuál es la densidad del sólido? *Resp.* 4,1.

2-9 Si el peso en el vacío del sólido del Problema 2-8 fuese 39,9969 g, ¿cuál sería la densidad del sólido? *Resp.* 18,4.

2-10 Una balanza de brazos iguales, que tiene 10 divisiones principales desde el punto de apoyo central a la arista de la cuchilla de la derecha, tiene un reiter de 12 mg. Siguiendo

el método usual de pesada, se obtuvo para un crisol un peso de 18,5262 g. ¿Cuál es el peso correcto del crisol? *Resp.* 18,5274 g.

2-11 Las que se indican a continuación son las lecturas consecutivas de las oscilaciones de una balanza descargada. Sugerir una causa probable del comportamiento de esta balanza.

(*a*) 140, 57, 140, 61, 140, 64, 140.

(*b*) 72, 132, 74, 129, 80, 134, 78.

2-12 Las lecturas de las oscilaciones con una carga de 50 g en cada platillo son: 83, 135, 86, 131, 88; las lecturas de las oscilaciones con una sobrecarga de 1 mg son: 108, 58, 105, 62, 101. Calcular (*a*) la sensibilidad y (*b*) la sensibilidad recíproca de la balanza para esta carga.

2-13 Una navecilla pesa 15,141 g en el platillo de la izquierda y 15,155 g en el platillo de la derecha.

(*a*) ¿Cuál es el peso correcto de la navecilla?

(*b*) ¿Cuál es la relación entre las longitudes del brazo de la izquierda y de la derecha?

(*c*) Si el brazo de la izquierda tiene 15,259 cm de longitud, ¿cuál es la longitud del brazo derecho?

2-14 Un objeto con un peso verdadero de 20,0000 g se pesa por transposición en una balanza cuyo brazo izquierdo es 30 ppm (partes por millón) más largo que el derecho. ¿Cuál es el peso aparente del objeto (*a*) cuando se pesa en el platillo izquierdo y (*b*) cuando se pesa en el derecho?

2-15 Véase en el texto la Fig. 2-5. Con mucha aproximación, tg α = relación del desplazamiento lineal del fiel (OP') a la longitud del fiel (OP). Se dan los siguientes datos para una balanza: longitud de la cruz (distancia entre las cuchillas terminales), 25,40 cm; longitud del fiel, 20,50 cm; espacio entre las divisiones de la escala del fiel (= «10 divisiones»), 1,50 mm; peso de la cruz, platillos, fiel, etc. (sistema móvil), 110,0 g; sensibilidad de la balanza, 24 div/mg.

(*a*) Calcular la distancia d del centro de gravedad al punto de apoyo.

(*b*) Si se cambia la distancia d a 0,120 mm, ¿cuál es la sensibilidad de la balanza en div/mg?

2-16 Un matraz volumétrico de 50 ml se equilibra con un matraz similar como tara en el platillo de la derecha; necesitando además 0,7500 g en el platillo derecho. El matraz se llena hasta el enrase con agua a 25° C (a 25° C un mililitro de agua pesa 0,9960 g con pesas de latón) y se pesa con pesas de latón, necesitándose un peso total de 50,1600 g para alcanzar el equilibrio.

(*a*) Calcular el volumen del matraz con precisión de 0,01 ml.

(*b*) Calcular el peso en el vacío de un mililitro de agua a 25° C.

2-17 Un crisol de porcelana y otro de níquel tienen exactamente el mismo peso (10 g) en el aire. En el vacío, ¿qué crisol es más pesado y cuánto?

2-18 Dos crisoles, uno de hierro y otro de platino, tienen el mismo peso, 25,0000 g, en el vacío. ¿Cuál será el peso en el aire del crisol de hierro contra pesas de platino?

2-19 Un crisol de níquel, que pesa 16,2500 g en el vacío, ¿cuánto pesa en el aire (*a*) con pesas de latón y (*b*) con pesas de platino?

2-20 Una cantidad de líquido, que pesa 20,0000 g en el aire con pesas de latón, tiene un peso en el vacío de 20,0310 g. Calcular la densidad del líquido.

2-21 Si el peso del líquido en el vacío del Problema 2-20 fuese de 19,9993 g, ¿cuál sería la densidad del líquido?

2-22 Una balanza con 10 divisiones principales desde el punto de apoyo central a la arista de la cuchilla de la derecha está equipada con un reiter de 12 mg. Siguiendo el mé-

todo usual de pesada, se encontró como peso de un crisol 14,614 g. ¿Cuál es el valor correcto de este peso?

2-23 Una muestra de 2,0000 g de acetato de plomo impuro (densidad de la muestra, 2,6 g/ml) se convierte en 0,5000 g de óxido de plomo puro, PbO (densidad 9,5 g/ml), habiéndose verificado ambas pesadas en el aire con pesas de latón. Calcular el porcentaje de PbO en la muestra (*a*) sin efectuar correcciones por el empuje y (*b*) efectuando dichas correcciones.

2-24 Un objeto, que pesa en el aire aproximadamente 10 g con pesas de latón, sufre en el vacío un descenso de peso del 0,010 %. Calcular su densidad.

2-25 Un pesasustancias que tiene un volumen de 20,0 ml se seca en una estufa a 110° C y se guarda en un recipiente herméticamente cerrado; se enfría luego a 25° C y se pesa. Calcular el error debido al empuje, en signo y magnitud (mg) después de destaparlo para igualar la presión interior con la atmosférica.

2-26 Se calibra un matraz volumétrico de 10 ml pesándolo primeramente vacío y después lleno hasta el enrase con mercurio, verificando ambas pesadas en el aire con pesas de latón. El mercurio contenido (densidad 13,59) pesó 136,680 g.

(*a*) Prescindiendo de la corrección del empuje, ¿cuál es el volumen del matraz?

(*b*) ¿Qué error se obtiene en el volumen al omitir esta corrección? ¿Es importante este error para el trabajo cuantitativo ordinario?

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST SAPIENTIA QUITO FUNDADA EN 1620

3

REACCIONES IONICAS

La mayor parte de las reacciones del análisis inorgánico cuantitativo se verifican entre electrólitos o ionógenos, es decir, ácidos, bases y sales, que dan iones en disolución. La teoría de la ionización de Arrhenius, aunque no completamente adecuada en todos los casos, es útil, no obstante, para la interpretación de los equilibrios de los ionógenos en disolución. Una parte importante de la teoría de la química analítica comprende tales equilibrios y por ello es indispensable un conocimiento completo de los equilibrios iónicos.

TEORIA DE LA IONIZACION

Se expone a continuación lo más importante de la teoría de la ionización; el alumno deberá recordar el tema, utilizando algún libro de química general.

1. Los ácidos, las bases y las sales, disueltos en un disolvente adecuado, de los cuales el agua es el más usual e importante, están disociados en unidades llamadas **iones** (de aquí su nombre de «ionógenos»). Los ácidos originan iones H^+; las bases, iones hidroxilo, OH^-; las sales dan iones positivos distintos de los H^+ y negativos distintos de los OH^-.

2. Los iones están cargados eléctricamente y sus disoluciones conducen la corriente eléctrica (de aquí el nombre de «electrólito»). Los iones que en la electrólisis emigran hacia el ánodo (electrodo positivo) están cargados negativamente y se llaman **aniones**; los que emigran hacia el cátodo (electrodo negativo) están cargados positivamente y se llaman **cationes.** Los iones pueden ser sencillos como Ag^+, Cu^{++}, Cl^-, compuestos como UO_2^{++}, SO^{--}, PO_4^{---} o complejos como $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Cd(CN)_4]^{--}$.

3. La ionización es un proceso que obedece a un equilibrio reversible; esto está implícito en el término «disociado».

4. Los diferentes ionógenos varían ampliamente en cuanto a su grado o extensión de la ionización.
5. El grado o extensión de la ionización aumenta si se diluye la disolución; todos los ionógenos se consideran completamente ionizados a dilución infinita.
6. Cada ion tiene sus propiedades físicas y químicas propias.

Concepto moderno de la ionización

Es bien conocido el hecho de que las sales fundidas, como el cloruro sódico, y las bases fundidas, como el hidróxido sódico, son buenos conductores de la corriente eléctrica; esto indica que los iones deben existir ya en los sólidos. Así, por ejemplo, el cloruro sódico contiene iones sodio, Na^+, e iones cloruro, Cl^-, mantenidos en una ordenación geométrica regular; cuando se funde el sólido, las fuerzas entre los iones se debilitan y los iones adquieren una cierta independencia y libertad, como indican los experimentos de electrólisis. Por otra parte, el cloruro de hidrógeno líquido no presenta propiedades ácidas y es un no conductor; pero, cuando se disuelve en agua, las moléculas del disolvente dan lugar a que el enlace hidrógeno-cloro se rompa de tal forma que el electrón del átomo de hidrógeno pasa al de cloro, resultando de ello la formación de ion hidrógeno, H^+, y de ion cloruro, Cl^-. La disolución acuosa es un buen conductor de la corriente eléctrica y presenta las propiedades normalmente características de los ácidos fuertes. La teoría de Debye-Hückel supone que los ionógenos fuertes en disoluciones de concentración moderada están completamente ionizados y que las desviaciones de las leyes de las disoluciones ideales, que pueden presentar aquellas disoluciones, son debidas a la influencia de los iones de carga opuesta (y de las moléculas del disolvente) que forman una «atmósfera» alrededor de cada ion. Al aumentar la dilución, la atmósfera iónica de iones de carga opuesta se va haciendo más difusa, y, por consiguiente, su influencia es menos pronunciada.

Naturalmente, existen razones suficientes para pensar que los iones en disolución están «solvatados» («hidratados», si es agua el disolvente). El ion hidrógeno no puede existir en el agua como protón H^+ sencillo, sino que está asociado con moléculas de agua; puede representarse este ion como $H(H_2O)_n^+$, pudiendo ser n muy grande. El «protón hidratado» se representa con frecuencia por H_3O^+ (denominado «ion hidronio»), indicando que solo una molécula de agua está asociada con el protón. En algunos libros se escribe siempre H_3O^+ para representar al «ion hidrógeno» en todas las reacciones iónicas en que interviene o se forma. Si se adoptase este criterio, los demás iones deberían representarse también como solvatos, como, por ejemplo, $Cu(H_2O)_4^{++}$, $Al(H_2O)_6^{+++}$ y $SO_4(H_2O)^{--}$. En este libro se considera una complicación innecesaria el uso de fórmulas iónicas solvatadas, incluso para el ion hidrógeno, excepto cuando se desea hacer resaltar la solvatación por alguna razón, como en una discusión sobre la coordinación, o al establecer el concepto de Brønsted-Lowry de ácidos y bases.

Concepto moderno de ácidos y bases

El concepto de Arrhenius de ácidos y bases ha sido considerablemente ampliado y modificado para incluir en él sustancias que no eran consideradas como ácidos y bases en la teoría original.

1. Concepto de Bronsted-Lowry. En este sistema **un ácido es un donador de protones y una base es un receptor de protones.** Una reacción ácido-base consiste en una transferencia de un protón desde un ácido a una base, con formación de un nuevo ácido y de una nueva base. Las moléculas del disolvente actúan como ácido o como base. Unos cuantos ejemplos en el sistema agua son los siguientes:

$$\begin{array}{llll} \textit{Acido}_1 & + \textit{Base}_1 & \rightleftarrows \textit{Acido}_2 & + \textit{Base}_2 \\ H_2O & + H_2O & \rightleftarrows H_3O^+ & + OH^- \\ HCl & + H_2O & \rightleftarrows H_3O^+ & + Cl^- \\ HAc & + H_2O & \rightleftarrows H_3O^+ & + Ac^- \\ H_2O & + NH_3 & \rightleftarrows NH_4^+ & + OH^- \\ NH_4^+ & + H_2O & \rightleftarrows H_3O^+ & + NH_3 \\ HCO_3^- & + H_2O & \rightleftarrows H_3O^+ & + CO_3^{--} \\ H_3O^+ & + HCO_3^- & \rightleftarrows H_2CO_3 & + H_2O \end{array}$$

Los pares $Acido_1$-$Base_2$ o $Base_1$-$Acido_2$ se denominan «conjugados»; por ejemplo, el ion acetato es la base conjugada del ácido acético y el amoniaco es la base conjugada del ion-amonio. Obsérvese que algunas sustancias, como el ion bicarbonato, HCO_3^-, pueden actuar como donadores o como receptores de protones; esto sucede siempre al disolvente.

2. Concepto de Lewis. Según el concepto de Lewis, **una base es una sustancia que tiene un par de electrones no compartidos, que puede ceder; un ácido es toda sustancia que puede aceptar un par de electrones.** La reacción ácido-base es, por tanto, la donación de un par de electrones que un átomo hace a otro; el producto de la reacción se denomina «aducto». En esta teoría, los ácidos son iones positivos o moléculas que contienen un octeto de electrones incompleto; las bases de Lewis son los iones negativos y las moléculas que contengan uno o dos pares de electrones sin compartir. Ejemplos:

$$\textit{Acido} + \textit{Base} \rightleftarrows \textit{Aducto}$$

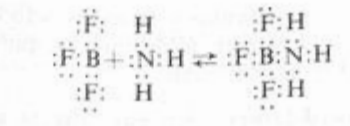
$$H^+ + \left[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:\right]^- \rightleftarrows H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:$$

$$H^+ + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:H \rightleftarrows \left[H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:H\right]^+$$

$$H^+ + :\ddot{\underset{H}{\underset{\cdot\cdot}{N}}}:H \rightleftarrows \left[H:\ddot{\underset{H}{\underset{\cdot\cdot}{N}}}:H\right]^+$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1826
QUITO

Ácido + *Base* ⇄ *Aducto*



El concepto de Lewis resulta útil para la interpretación de muchas reacciones inorgánicas y orgánicas.

AJUSTE DE ECUACIONES

Se indica una reacción química escribiendo una ecuación que la represente. Los requisitos de una ecuación son los siguientes:

1. Debe representar los hechos químicos. En un principio, esta información se determinó experimentalmente al observar que ciertas sustancias, cuando coexistían en determinadas condiciones, daban siempre unos productos determinados, conocidos por análisis. Conociendo las propiedades de las sustancias implicadas, puede deducirse el esquema de la reacción sin necesidad de realizarla de forma experimental. Naturalmente, reactivos y productos formados deben representarse mediante fórmulas correctas.

2. Deben existir los mismos átomos en calidad y número en los reactivos y en los productos de la reacción; esto es, debe hacerse un *ajuste* —esto está implícito en la palabra *ecuación*—. El ajuste de la reacción en esquema se consigue mediante coeficientes apropiados que indiquen el número de moléculas o pesos fórmula de sustancias utilizadas y producidas. La ecuación ajustada indica la estequiometría (relaciones en peso) en la reacción que tiene lugar.

3. Cuando se escribe en forma iónica, la ecuación debe presentar también igualdad de las cargas iónicas; es decir, la suma algebraica de las cargas de los reactivos debe ser igual a dicha suma en los productos obtenidos.

4. Si la reacción implica una óxido-reducción (redox), la ecuación debe representar también igualdad en los electrones transferidos.

Ya se dijo antes que casi todas las reacciones de la química analítica inorgánica tienen lugar entre iones en disolución; por esta razón las reacciones deben representarse mediante ecuaciones iónicas. Estas reacciones presentan la ventaja de que indican con claridad las sustancias implicadas en la reacción; son más sencillas y más claras que las correspondientes ecuaciones «moleculares».

Reglas para escribir ecuaciones iónicas

1. En la ecuación deben figurar solamente los iones que toman parte o que se forman en la reacción. La ecuación de una disolución de nitrato de plata con otra de ácido clorhídrico se escribe $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$. No se incluye el ion hidrógeno del ácido clorhídrico, ni el ion nitrato del nitrato de plata, por-

que éstos no participan en la reacción; la misma reacción tiene lugar entre *cualquier* sal soluble de plata y *cualquier* cloruro soluble. Los electrólitos solubles altamente ionizados aparecen en la ecuación solo en cuanto a los iones que están implicados en la reacción. Consideremos, por ejemplo, la situación creada al mezclar disoluciones de nitrato potásico y cloruro sódico. Estas sales son solubles y están muy ionizadas, siendo los iones las únicas unidades capaces de reaccionar. Pero los posibles «productos» de la reacción son nitrato sódico y cloruro potásico, también solubles e ionizados. Al intentar escribir una ecuación de la posible reacción, resulta la siguiente:

$$K^+ + NO_3^- + Na^+ + Cl^- \rightarrow Na^+ + NO_3^- + K^+ + Cl^-$$

A ambos lados de la «ecuación» aparecen la misma clase y número de sustancias; no ha tenido lugar ninguna reacción y la «ecuación» carece de significado.

2. Se escriben en «forma molecular» aquellas sustancias que son poco solubles (como AgCl, $PbSO_4$, $Fe(OH)_3$), que están poco ionizadas (ácidos o bases débiles, sales) o sin ionizar (NO_2, NO, CO). Las aplicaciones de esta regla se ilustran ampliamente más adelante. Para poder seguir esta regla es preciso saber qué sustancias son poco solubles o están poco ionizadas. Deben aprenderse de memoria las reglas de solubilidad y la lista de sustancias débilmente ionizadas.

3. Se ajusta la ecuación en cuanto a los átomos y en cuanto a las cargas de los iones, y en el caso de reacciones redox, también en cuanto a la transferencia de electrones.

Reglas de solubilidad. Las solubilidades de las diferentes sustancias varian dentro de amplios límites. Pueden encontrarse en las tablas que figuran en distintos manuales, expresadas generalmente en gramos por 100 g de disolvente. Las siguientes reglas generales indican la solubilidad en agua de los compuestos inorgánicos comunes.

1. Las sales de sodio, potasio y amonio son solubles. Los nitratos, nitritos, cloratos y acetatos son solubles; el nitrito de plata es relativamente poco soluble.

2. Los óxidos e hidróxidos metálicos son insolubles, excepto los de metales alcalinos (sodio, potasio y también amonio) y el de bario; los óxidos e hidróxidos de estroncio y calcio son relativamente poco solubles.

3. Los sulfuros son insolubles, excepto los alcalinos, alcalinotérreos (calcio, estroncio, bario) y magnésico.

4. Los cloruros, bromuros y yoduros son solubles, excepto los de plata, mercurio(I) y plomo; el yoduro de mercurio(II) es también insoluble.

5. Los fluoruros son insolubles, excepto los alcalinos y los de plata, bismuto, hierro(III) y estaño(IV).

6. Los sulfatos son solubles excepto los de plomo, bario y estroncio; los sulfatos de calcio y plata son relativamente poco solubles.

7. Los cromatos son insolubles excepto los alcalinos y los de calcio, magnesio y cinc.

8. Los carbonatos, sulfitos, fosfatos, arseniatos, arsenitos, boratos y oxala-

tos son insolubles, excepto los de metales alcalinos. (Las sales insolubles de estos aniones son solubles en ácidos.)

Ionógenos débiles. El grado de ionización de un electrólito «débil» se expresa normalmente mediante su constante de ionización; véase el Cap. 5. Pueden hacerse las siguientes generalizaciones.

No existe ninguna relación entre *solubilidad* y *grado de ionización* de un electrólito. Así, por ejemplo, el cloruro de plata es muy poco soluble, pero el cloruro de plata que está disuelto está altamente ionizado, aunque la *concentración* de sus iones es pequeña. El acetato de plomo es soluble en agua, pero está débilmente ionizado, de forma que la disolución contiene solamente una pequeña concentración de iones plomo y acetato.

Un ácido que tenga más de un hidrógeno acídico (un ácido poliprótico) se ioniza en etapas; la primera ionización es siempre más extensa que la segunda y la segunda más que la tercera; cada etapa tiene su propia constante de ionización. Ejemplo:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^- \quad (3\text{-}1)$$

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{--} \quad (3\text{-}2)$$

$$HPO_4^{--} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{---} \quad (3\text{-}3)$$

La reacción (3-1) se verifica en mayor extensión que la (3-2), que, a su vez, se verifica en mayor extensión que la (3-3).

A continuación se enumeran algunos de los ionógenos débiles más importantes.

1. *Ácidos.* Acético, arsenioso, arsénico, bórico, carbónico (ambas etapas), cianhídrico, fluorhídrico, sulfhídrico (H_2S, ambas etapas), nitroso, oxálico (segunda etapa), fosfórico (segunda y tercera etapas), silícico y sulfuroso (segunda etapa).

2. *Bases.* Hidróxido amónico, hidracina y la mayoría de los hidróxidos metálicos, excepto los de los metales alcalinos, alcalinotérreos y plata; los hidróxidos metálicos débiles son también insolubles. Las bases orgánicas débiles comprenden la anilina, etilamina, fenilhidracina y muchas otras.

3. *Sales.* La mayor parte de las sales están altamente ionizadas; excepciones notables son el acetato de plomo, el tiocianato de hierro(III), los haluros de cadmio y la mayor parte de las sales de mercurio.

4. *Iones complejos.* Casi todos los iones complejos están débilmente ionizados. El grado de ionización viene indicado normalmente por la «constante de inestabilidad» del complejo, que es enteramente análoga a la constante de ionización de un ácido o base débiles; véase el Cap. 7.

Ajuste de las ecuaciones iónicas

1. Reacciones sin intercambio de electrones. Las ecuaciones de este tipo de reacciones se ajustan muy fácilmente por inspección directa. Se utilizan

coeficientes apropiados para que el número de cada clase de átomos aparezca igualado en los dos miembros de la ecuación; esto da lugar casi automáticamente a un ajuste de las cargas.

Ejemplo 1

$$CO_3^{--} + 2H^+ \rightarrow H_2O + CO_2$$

Carga a la izquierda: $-2 + 2 = 0$; carga a la derecha: $0 + 0 = 0$.

Ejemplo 2

$$[Ni(NH_3)_4]^{++} + 4CN^- \rightarrow [Ni(CN)_4]^{--} + 4NH_3$$

Carga a la izquierda: $+2 - 4 = -2$; carga a la derecha: $-2 + 0 = -2$.

Ejemplo 3

$$As_2O_3 + OH^- \rightarrow AsO_3^{---} + H_2O \quad \text{(incompleta)}$$

Un mol de As_2O_3 dará dos moles de AsO_3^{---}. Los átomos adicionales de oxígeno para la formación de $2AsO_3^{---}$ vienen de los iones hidroxilo; dos iones hidroxilo pueden «perder» un átomo de oxígeno y dar una molécula de agua; por consiguiente, se necesitan $6OH^-$ para que proporcionen los tres átomos de oxígeno necesarios, dando tres moléculas de agua. La ecuación ajustada es

$$As_2O_3 + 6OH^- \rightarrow 2AsO_3^{---} + 3H_2O$$

Carga a la izquierda: $0 - 6 = -6$; carga a la derecha: $-6 + 0 = -6$.

Si se nos diera como esquema de la reacción solamente

$$As_2O_3 + OH^- \rightarrow AsO_3^{---} + ? \quad \text{(incompleta)}$$

una expresión ajustada podría ser

$$As_2O_3 + 3OH^- \rightarrow 2AsO_3^{---} + 3H^+$$

Esta ecuación no es correcta, pues no representa los hechos químicos; los iones OH^- y H^+ no pueden coexistir en concentración elevada, pues reaccionarían dando agua.

2. Reacciones con intercambio de electrones. Las reacciones en que se transfieren electrones de una sustancia a otra son reacciones de **óxido-reducción** o **redox.** Se origina una oxidación por pérdida de uno o más electrones de un átomo o ion; hay reducción cuando un átomo o ion gana uno o más electrones. Los intercambios siguientes ilustran estas reacciones.

Oxidación:

$$Fe^{++} - e \rightarrow Fe^{+++}$$
$$S^{--} - 2e \rightarrow S$$
$$MnO_4^{--} - e \rightarrow MnO_4^-$$

Reducción:

$$Fe^{+++} + e \rightarrow Fe^{++}$$
$$S + 2e \rightarrow S^{--}$$
$$MnO_4^- + e \rightarrow MnO_4^{--}$$

Los electrones no pueden ser «cedidos» por una sustancia, a menos que otra

sustancia presente sea capaz de tomarlos. Una reacción redox es, pues, un cambio químico en que **se transfieren electrones** desde unos átomos o iones a otros átomos o iones. En la ecuación redox ajustada, el número total de electrones perdidos por un átomo o ion debe coincidir con el número total de electrones ganado por otro átomo o ion. La sustancia que pierde electrones es el **agente reductor** y se oxida en la reacción; la sustancia que gana electrones es el **agente oxidante** y se reduce en la reacción. El **método del ion-electrón** para ajustar reacciones redox presenta muchas ventajas:

(*a*) Es aplicable a todas las reacciones redox que implican ionógenos en disolución.

(*b*) Es independiente de cualquier hipótesis en cuanto a la distribución de los enlaces de valencia entre los átomos de los reactivos y de los productos de la reacción.

(*c*) Hace resaltar el hecho de que lo que reacciona son *los iones* que tienen sus propiedades físicas y químicas características. Así, por ejemplo, en las oxidaciones con disolución de permanganato potásico el oxidante *no* es la molécula de $KMnO_4$, ni el Mn^{+7} (como el método del cambio de valencia puede inducir a creer); el agente oxidante es el ion permanganato, MnO_4^-, cuya concentración puede determinarse experimentalmente y controlarse.

(*d*) Las semirreacciones ion-electrón no son imaginarias; se apoyan en una sólida base experimental, pues se verifican realmente cuando disoluciones del oxidante y del reductor, en recipientes distintos, se conectan por el interior mediante un puente salino y por el exterior mediante unos electrodos y un cable conductor; aun cuando estas disoluciones no quedan en contacto físico, tienen lugar las reacciones por transferencia de electrones desde el agente reductor al oxidante.

(*e*) La intervención del ion hidrógeno o del ion hidroxilo se pone normalmente en evidencia en la ecuación iónica final obtenida por el método del ion-electrón.

(*f*) La ecuación iónica final comprende exclusivamente las sustancias que intervienen en la reacción.

En el ajuste de la ecuación de una reacción redox por el método del ion-electrón, se divide dicha ecuación en dos ecuaciones parciales, una para la oxidación del reductor y otra para la reducción del oxidante. Cada una de las ecuaciones parciales (semirreacción) se ajusta independientemente, procediéndose después a su acoplamiento por adición, una vez que se ha multiplicado cada una de ellas por el coeficiente entero necesario para que en la ecuación final no figuren electrones.

Ejemplo 4

Reducción de hierro(III) por estaño(II) en disolución. Se escribe el esquema de la ecuación parcial para la oxidación del reductor:

$$Sn^{++} \rightarrow Sn^{4+} \qquad \text{(incompleta)}$$

Se ajusta esta expresión en cuanto a los átomos, prescindiendo de la carga neta. Para igua-

lar las cargas se añaden dos electrones a la derecha de la flecha o se restan a su izquierda[1]:

$$Sn^{++} - 2e \rightarrow Sn^{4+}$$

Carga a la izquierda: $+2 - (-2) = +4$; carga a la derecha: $+4$. La semirreacción ha quedado ajustada. Después, se escribe la ecuación parcial para la reducción del oxidante:

$$Fe^{+++} \rightarrow Fe^{++} \qquad \text{(incompleta)}$$

y se ajusta con electrones:

$$Fe^{+++} + e \rightarrow Fe^{++}$$

Se aprecia en seguida que cada ion Sn^{++} pierde dos electrones, mientras que cada ion Fe^{+++} toma solo uno; para consumir los electrones proporcionados por un ion Sn^{++} se necesitan, por consiguiente, dos iones Fe^{+++}. La ecuación iónica (12) se obtiene de la forma siguiente:

$$Sn^{++} - 2e \rightarrow Sn^{4+}$$
$$2(Fe^{+++} + e \rightarrow Fe^{++})$$

Sumando: $$Sn^{++} + 2Fe^{+++} \rightarrow Sn^{4+} + 2Fe^{++}$$

Carga a la izquierda: $+2 + 6 = +8$; carga a la derecha: $+4 + 4 = +8$. La ecuación iónica final ha quedado ajustada en cuanto a átomos, en cuanto al intercambio de electrones y en cuanto a las cargas. La ecuación iónica no solo es más significativa que la ecuación «molecular»,

$$SnCl_2 + 2FeCl_3 \rightarrow SnCl_4 + 2FeCl_2$$

sino que además es mucho más sencilla, puesto que los aniones en disolución no toman parte en la reacción fundamental que ha tenido lugar. Supongamos, por ejemplo, que se reduce con cloruro de estaño(II) una disolución de sulfato de hierro(III), $Fe_2(SO_4)_3$: ¡el alumno se encuentra normalmente en apuros cuando trata de escribir la ecuación «molecular»!

Ejemplo 5

Oxidación de hierro(II) con permanganato en disolución ácida. Se escribe el esquema de la ecuación parcial de oxidación y se ajusta como se indicó anteriormente:

$$Fe^{++} - e \rightarrow Fe^{+++}$$

Se escribe el esquema de la ecuación parcial que corresponde a la reducción del oxidante:

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{++} \qquad \text{(incompleta)}$$

Esta expresión no está ajustada ni en cuanto a la clase y número de átomos ni en cuanto a las cargas. Para ajustarla en cuanto a los átomos, téngase en cuenta que las reacciones

[1] Algunos autores y profesores prefieren no utilizar signos negativos en las ecuaciones químicas; la ecuación de la semirreacción puede escribirse

$$Sn^{++} \rightarrow Sn^{4+} + 2e$$

El autor se inclina por poner los electrones a la izquierda de la flecha en la ecuación ion-electrón; esto hace resaltar el hecho de que hay una *pérdida* de electrones por parte del reductor y una *ganancia* por parte del oxidante.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM CONSILIO QUI SAPIENTIAM
FUNDADA EN 1620
QUITO

iónicas tienen lugar en disolución acuosa y que el agua puede estar neutra, alcalina o ácida; por tanto, siempre se dispone de H_2O, OH^- y H^+, que pueden utilizarse para escribir y ajustar las ecuaciones iónicas parciales. En realidad, siempre están involucradas dos de estas sustancias en las reacciones redox en que cambia el contenido del oxígeno de una molécula o ion. En este caso la reacción tiene lugar en disolución ácida, por lo que es lógico poner H^+ como sustancia reaccionante y lograr el ajuste de hidrógeno y oxígeno de la forma siguiente:

$$MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{++} + 4H_2O \qquad \text{(incompleta)}$$

Esta expresión está ya ajustada en cuanto a los átomos, pero no en cuanto a la carga; carga a la izquierda: $-1 + 8 = +7$; carga a la derecha: $+2 + 0 = +2$. Se igualan las cargas por adición de 5 electrones a la izquierda, dando:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{++} + 4H_2O \qquad \text{(ajustada)}$$

Queda ahora claro, mediante las dos semirreacciones, que son necesarios $5Fe^{++}$ para proporcionar los electrones precisos para la reducción de un ion MnO_4^-.

$$5(Fe^{++} - e \rightarrow Fe^{+++})$$
$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{++} + 4H_2O$$

Sumando: $5Fe^{++} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{+++} + Mn^{++} + 4H_2O$

Carga a la izquierda: $+10 - 1 + 8 = +17$; carga a la derecha: $+15 + 2 + 0 = +17$.

Después de sumar las ecuaciones de las dos semirreacciones, es a veces necesario simplificar la ecuación resultante combinando términos similares que aparecen en el mismo miembro de la ecuación o anulando cantidades iguales de términos similares que aparecen en ambos miembros. Por ejemplo,

$$5(NaBiO_3 + 6H^+ + 2e \rightarrow Na^+ + Bi^{+++} + 3H_2O)$$
$$2(Mn^{++} + 4H_2O - 5e \rightarrow MnO_4^- + 8H^+)$$
$$5NaBiO_3 + 2Mn^{++} + 30H^+ + 8H_2O \rightarrow 5Na^+ + 5Bi^{+++} + 2MnO_4^- + 16H^+ + 15H_2O$$

Esta expresión se simplifica anulando $16H^+$ y $8H_2O$ en ambos miembros de la ecuación, con lo que queda

$$5NaBiO_3 + 2Mn^{++} + 14H^+ \rightarrow 5Na^+ + 5Bi^{+++} + 2MnO_4^- + 7H_2O$$

Al utilizar H_2O, H^+ y OH^- en el ajuste de las ecuaciones parciales, debe recordarse que las tres sustancias no aparecen en la misma ecuación, pues H^+ y OH^- en alta concentración son incompatibles, es decir, reaccionan entre sí, ya que la disolución no puede contener simultáneamente una elevada concentración de las dos especies. Los pares de sustancias que pueden figurar en la misma ecuación son H_2O y H^+ o H_2O y OH^-. Si una de las sustancias de uno de estos pares aparece en un miembro de la ecuación, la otra sustancia del mismo par figura generalmente en el otro miembro. Los siguientes principios y ejemplos muestran la utilización de H_2O, H^+ y OH^- en las ecuaciones parciales ion-electrón.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SCIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

1. Si el contenido en oxígeno de un ion o molécula disminuye en la reacción (reducción),

(*a*) En disolución ácida se necesitan dos H^+ y se forma una molécula de agua por cada átomo de oxigeno que pierda el oxidante:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{++} + 4H_2O$$

(*b*) En disolución alcalina se necesita una molécula de agua y se forman dos OH^- por cada átomo de oxígeno que pierde el oxidante:

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$$

En algunas ocasiones se necesitan en disolución alcalina algunos átomos de hidrógeno para la formación de un producto; debe utilizarse una molécula de H_2O por cada átomo de hidrógeno necesario, obteniéndose un ion OH^- como producto. Por ejemplo, en disolución alcalina, el ion nitrato puede reducirse a amoníaco:

$$NO_3^- + 6H_2O + 8e \rightarrow NH_3 + 9OH^-$$

Se necesitan tres moléculas de agua para que se formen seis iones OH^- con los tres átomos de oxígeno del ion nitrato, y tres moléculas más de agua que proporcionen los átomos de hidrógeno para que se forme NH_3, originándose tres iones OH^- más, con lo que quedan en total nueve iones OH^-.

2. Si el contenido de oxígeno en un ion o molécula aumenta en la reacción (oxidación),

(*a*) En disolución ácida, se escribe al lado izquierdo una molécula de H_2O por cada átomo de oxígeno adicional necesario, y a la derecha dos iones H^+ por cada molécula de agua utilizada:

$$SO_3^{--} + H_2O - 2e \rightarrow SO_4^{--} + 2H^+$$

(*b*) En disolución alcalina se escriben a la izquierda dos iones OH^- por cada átomo de oxígeno adicional necesario y a la derecha una molécula de H_2O por cada dos iones OH^- utilizados a la izquierda:

$$SO_3^{--} + 2OH^- - 2e \rightarrow SO_4^{--} + H_2O$$
$$Mn^{++} + 4OH^- - 2e \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

Se suman las ecuaciones ion-electrón parciales, como se indicó anteriormente, para obtener la ecuación iónica total. Si el medio es ácido, las dos ecuaciones parciales deben utilizarse en la forma indicada en 1(*a*) y 2(*a*), respectivamente; así, por ejemplo:

$$\begin{array}{l} 2(MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{++} + 4H_2O) \\ 5(SO_3^{--} + H_2O - 2e \rightarrow SO_4^{--} + 2H^+) \\ \hline 2MnO_4^- + 5SO_3^{--} + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{++} + 5SO_4^{--} + 3H_2O \end{array}$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
FUNDADA EN 1620
QUITO

Si el medio es alcalino, las dos ecuaciones parciales se utilizan tal como se ha indicado en 1(*b*) y 2(*b*), respectivamente; por ejemplo,

$$\begin{array}{l} 2(MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + 4OH^-) \\ 3(Mn^{++} + 4OH^- - 2e \rightarrow MnO_2 + 2H_2O) \\ \hline 2MnO_4^- + 3Mn^{++} + 4OH^- \rightarrow 5MnO_2 + 2H_2O \end{array}$$

En algunos casos se oxida o se reduce más de una sustancia en la misma reacción. Los casos más sencillos son aquellos en que las sustancias oxidadas (o reducidas) forman parte de la misma molécula de ionógeno débilmente ionizado o poco soluble y, por tanto, su relación está fijada. En la ecuación parcial ion-electrón debe considerarse la oxidación (o la reducción) total. Por ejemplo, el ácido nítrico puede oxidar al As_2S_3 a $H_2AsO_4^-$ y SO_4^{--}; como la relación de arsénico a azufre está fijada en la fórmula As_2S_3, la pérdida total de electrones por cada molécula de As_2S_3 queda determinada.

$$\begin{array}{l} As_2S_3 + 20H_2O - 28e \rightarrow 2H_2AsO_4^- + 3SO_4^{--} + 36H^+ \\ 28(NO_3^- + 2H^+ + e \rightarrow NO_2 + H_2O) \\ \hline As_2S_3 + 28NO_3^- + 20H^+ + 2H_2AsO_4^- + 3SO_4^{--} + 28NO_2 + 8H_2O \end{array}$$

Solo en contados casos tiene lugar una reacción en que uno (o más) átomos de un compuesto se oxida y otro átomo del mismo compuesto se reduce; en este caso solo se tiene en cuenta al escribir la ecuación parcial ion-electrón la pérdida o ganancia neta de electrones. Por ejemplo, una disolución ácida de permanganato transforma al tiocianato de cobre(I), CuCNS, en Cu^{++}, HCN y SO_4^{--}. La ecuación parcial para la oxidación del CuCNS se ajusta sin tener en cuenta ninguna consideración sobre la valencia o los números de oxidación de los átomos en el CuCNS. Procediendo como antes, se escriben los reactivos y los productos de la reacción:

$$CuCNS \rightarrow Cu^{++} + HCN + SO_4^{--} \quad \text{(incompleta)}$$

Teniendo en cuenta el aumento del contenido de oxígeno, se ajusta en cuanto a los átomos:

$$CuCNS + 4H_2O \rightarrow Cu^{++} + HCN + SO_4^{--} + 7H^+ \quad \text{(incompleta)}$$

Aunque la expresión está ajustada en cuanto a los átomos, no lo está en cuanto a la carga iónica; carga a la izquierda: 0 + 0 = 0; carga a la derecha: +2 + 0 − 2 + 7 = +7. Las cargas se igualan por adición de 7*e* a la derecha, o por sustracción de 7*e* a la izquierda; la ecuación ion-electrón ajustada será

$$CuCNS + 4H_2O - 7e \rightarrow Cu^{++} + HCN + SO_4^{--} + 7H^+$$

Esta ecuación de la semirreacción puede luego combinarse con la ecuación parcial de reducción del oxidante (MnO_4^-) para obtener la ecuación iónica total.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN 1620 QUITO

En algunos casos una sustancia sufre oxidación y reducción simultáneas; una reacción de este tipo se denomina reacción **auto-redox**, reacción **redox interna** o **desproporcionamiento.**

Ejemplo 6

$$Hg_2Cl_2 + 2Cl^- - 2e \rightarrow 2HgCl_2$$
$$Hg_2Cl_2 + 2e \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$$
$$2Hg_2Cl_2 \rightarrow 2Hg + 2HgCl_2$$

Simplificando:

$$Hg_2Cl_2 \rightarrow Hg + HgCl_2$$

Ejemplo 7

$$2NH_4^+ - 6e \rightarrow N_2 + 8H^+$$
$$2NO_2^- + 8H^+ + 6e \rightarrow N_2 + 4H_2O$$
$$NH_4^+ + NO_2^- \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

Algunas sustancias son capaces de tomar electrones de los reductores fuertes y de cederlos a los oxidantes fuertes; los ejemplos siguientes ilustran este caso:

$$H_2O_2(\text{oxidante}) + 2H^+ + Sn^{++} \rightarrow 2H_2O + Sn^{4+}$$
$$5H_2O_2\ (\text{reductor}) + 6H^+ + 2MnO_4^- \rightarrow 2Mn^{++} + 5O_2 + 8H_2O$$
$$NO_2^-(\text{oxidante}) + 2H^+ + Fe^{++} \rightarrow NO + Fe^{+++} + H_2O$$
$$5NO_2^-\ (\text{reductor}) + 6H^+ + 2MnO_4^- \rightarrow 5NO_3^- + 2Mn^{++} + 3H_2O$$

Los ejemplos dados en esta sección permiten apreciar una ventaja adicional que deriva de la utilización de las ecuaciones iónicas: para un conjunto dado de condiciones, la ecuación parcial ion-electrón de un determinado oxidante (o reductor) representa una propiedad de dicha sustancia, y es aplicable a sus reacciones con muchos reductores (u oxidantes). Por ejemplo, el permanganato como oxidante en disolución ácida toma siempre cinco electrones por cada ion que pasa a Mn^{++} como producto de la reacción; es, por tanto, totalmente innecesario que el alumno aprenda una ecuación para la reacción del permanganato con Fe^{++}, otra para la reacción con H_2O_2 y otra para la reacción con NO_2^-. Del mismo modo, la ecuación parcial para la oxidación del SO_3^{--} a SO_4^{--} en disolución ácida es siempre la misma, sea el oxidante MnO_4^-, NO_3^-, $Cr_2O_7^{--}$, Br_2, OCl^-, Ce^{4+} o cualquiera otro. Además, hay reacciones redox complicadas cuyas ecuaciones no pueden ajustarse fácilmente más que por el método del ion-electrón.

Extensión de la reacción

Las reacciones entre ionógenos son reversibles y su extensión depende de las propiedades de las sustancias que intervienen. Las reacciones iónicas tienden a ser completas cuando tiene lugar algún fenómeno que elimina o separa iones

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST QUITO

de la disolución; es decir, las reacciones iónicas se desplazan en la dirección en que disminuyen las concentraciones iónicas. Este hecho es una consecuencia del principio de Le Chatelier (véase el Cap. 4) aplicado a los sistemas en equilibrio. Las concentraciones iónicas pueden disminuir por diversas causas.

1. Formación de un producto insoluble. El alumno debe conocer las reglas de solubilidad dadas en la pág. 41.

(a) *Sólidos insolubles.*

Ejemplo 8

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$$

Una sal soluble de plata y un cloruro soluble reaccionan formando cloruro de plata insoluble; su formación separa iones Ag^+ y Cl^- de la disolución, y la reacción transcurre de tal forma que puede considerarse completa.

La transformación de un compuesto insoluble en otro puede tener lugar si el segundo compuesto, en disolución saturada, proporciona una concentración del ion común más pequeña que el primero.

Ejemplo 9

$$Ag_2CrO_4 + 2Cl^- \rightarrow CrO_4^{--} + 2AgCl$$

En una disolución con una concentración elevada de ion cloruro, la concentración de ion plata, en equilibrio con el cloruro, es mucho más pequeña que la concentración de ion plata en equilibrio con el ion cromato; la reacción es, por tanto, completa.

(b) *Gas insoluble.*

Ejemplo 10

$$NaCl(sólido) + H_2SO_4\ (concentrado) \rightarrow NaHSO_4 + HCl$$

El cloruro de hidrógeno, que es muy poco soluble en ácido sulfúrico concentrado, se desprende de la mezcla reaccionante en forma de gas, y la reacción es completa. Si en la mezcla reaccionante hubiese gran cantidad de agua, la reacción quedaría incompleta, pues el cloruro de hidrógeno es muy soluble en agua y no se eliminarían iones de la disolución.

2. Formación de un compuesto poco ionizado. El alumno debe estar familiarizado con la lista de sustancias poco ionizadas, pág. 42.

(a) *Agua formada por metátesis* («doble descomposición»).

Ejemplo 11

$$H^+ \text{ (ácido fuerte)} + OH^- \text{ (base fuerte)} \rightarrow H_2O$$
$$2H^+ + MgO \text{ (base insoluble)} \rightarrow Mg^{++} + H_2O$$
$$HAc \text{ (ácido débil)} + OH^- \rightarrow Ac^- + H_2O$$

(b) *Acido débil.*

Ejemplo 12

$$H^+ \text{ (ácido fuerte)} + Ac^- \rightarrow HAc \text{ (ácido débil)}$$
$$FeS + 2H^+ \rightarrow Fe^{++} + H_2S \text{ (ácido muy débil)}$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIBUS SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

(c) *Base débil.*

Ejemplo 13

$$NH_4^+ \text{ (sal amónica)} + OH^- \rightarrow NH_4OH \text{ (base débil)}$$

(d) *Sal poco ionizada.* Aunque la mayor parte de las sales están altamente ionizadas, hay algunas excepciones; véase la pág. 42.

Ejemplo 14

$$Hg^{++} + 2Cl^- \rightarrow HgCl_2 \text{ (monógeno débil)}$$
$$Pb^{++} + 2Ac^- \rightarrow PbAc_2 \text{ (monógeno débil)}$$
$$PbSO_4 + 2Ac^- \rightarrow PbAc_2 + SO_4^{--}$$

A pesar de que el sulfato de plomo es insoluble en agua, se disuelve en una concentración elevada de ion acetato (como disolución de acetato sódico o amónico); la reacción tiene lugar porque los iones plomo, a pesar de encontrarse en pequeña concentración en la disolución saturada de sulfato de plomo, van desapareciendo por formación de acetato de plomo débilmente ionizado. Dicho de otra forma, la concentración de ion plomo en equilibrio con una elevada concentración de acetato es menor que la concentración de ion plomo en equilibrio con el ion sulfato en la disolución saturada de sulfato de plomo.

(e) *Ion complejo.* Los iones complejos se forman por unión de ciertos iones con otros iones o moléculas.

Ejemplo 15

$$Cd^{++} \text{ (ion)} + 4Cl^- \text{ (ion)} \rightarrow CdCl_4^{--} \text{ (ion complejo)}$$
$$H^+ \text{ (ion)} + NH_3 \text{ (molécula)} \rightarrow NH_4^+ \text{ (ion complejo)}$$
$$Ni^{++} + 4NH_3 \rightarrow Ni(NH_3)_4^{++}$$
$$SbCl_4^- \text{ (ion complejo)} + 2Cl^- \rightarrow SbCl_6^{--} \text{ (ion complejo)}$$
$$HgI_2 + 2I^- \rightarrow HgI_4^{--}$$

3. Variación de carga (redox). Las reacciones redox son virtualmente completas cuando hay una diferencia suficiente entre los potenciales de las semirreacciones del oxidante y del reductor. En este capítulo se han expuesto ya muchas reacciones redox. Los potenciales y el equilibrio de los sistemas redox se discuten con detalle en el Cap. 26.

El dominio de la técnica del ajuste de reacciones se adquiere solamente mediante el conocimiento de las propiedades químicas de las sustancias implicadas y mucha práctica. Los ejercicios propuestos al final de este capítulo intentan proporcionar práctica en el ajuste de ecuaciones; en general, se da la química de las reacciones, incluyendo las fórmulas de las sustancias formadas.

EJERCICIOS SOBRE ECUACIONES

A continuación se enumeran ecuaciones de reacciones de importancia analítica. Escríbanse las ecuaciones iónicas ajustadas correspondientes. Si el esquema

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIAE OMNIUM
FUNDADA EN 1620
QUITO

de la ecuación se da en forma molecular, recuérdese que las ecuaciones iónicas se escriben solo con los iones realmente involucrados en la reacción esencial, especialmente los iones reaccionantes de los electrólitos solubles, altamente ionizados; las fórmulas moleculares se utilizan para indicar sustancias insolubles, débilmente ionizadas o no iónicas. Ajústense todas las reacciones redox por el método del ion-electrón, mostrando separadamente las ecuaciones parciales y el método de obtener la ecuación iónica final ajustada. Estas ecuaciones son útiles para practicar la clasificación de las reacciones por tipos (neutralización, precipitación, complejación, redox). En relación con los métodos titrimétricos (Caps. 23 a 30) muchas de estas reacciones son útiles para practicar en la deducción de equivalentes titrimétricos.

1. $NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_4OH + NaCl$.
2. $Ba(C_2H_3O_2)_2 + HCl \rightarrow BaCl_2 + HC_2H_3O_2$.
3. $K_2Cr_2O_7 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + H_2O$.
4. $Na_2B_4O_7 + HCl + H_2O \rightarrow H_3BO_3 + NaCl$.
5. $Fe_2O_3 + HCl \rightarrow FeCl_3 + H_2O$.
6. $Na_2CO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2CO_3$.
7. $Fe(NO_3)_3 + KOH \rightarrow Fe(OH)_3 + KNO_3$.
8. $TiCl_4 + NH_4OH \rightarrow NH_4Cl + Ti(OH)_4$.
9. $Bi(NO_3)_3 + (NH_4)_2S \rightarrow Bi_2S_3 + NH_4NO_3$.
10. $Ag_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow AgCl + BaSO_4$.
11. $Pb(NO_3)_2 + KI \rightarrow KNO_3 + PbI_2$.
12. $Hg_2(NO_3)_2 + KBr \rightarrow Hg_2Br_2 + KNO_3$.
13. $Hg(NO_3)_2 + KI \rightarrow KNO_3 + HgI_2$.
14. $MnSO_4 + NaF \rightarrow Na_2SO_4 + MnF_2$.
15. $Mg(ClO_4)_2 + K_2CO_3 \rightarrow MgCO_3 + KClO_4$.
16. $Ba(NO_3)_2 + Na_3PO_4 \rightarrow NaNO_3 + Ba_3(PO_4)_2$.
17. $CaCl_2 + Na_2C_2O_4 \rightarrow NaCl + CaC_2O_4$.
18. $Na_2SiO_3 + HCl \rightarrow H_2SiO_3 + NaCl$.
19. $K_2CrO_4 + AgNO_3 \rightarrow Ag_2CrO_4 + KNO_3$.
20. $KCNS + Ag_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + AgCNS$.
21. $Ag_2CrO_4 + HCl \rightarrow H_2CrO_4 + AgCl$.
22. $CuI + KCNS \rightarrow KI + CuCNS$.
23. $PbSO_4 + NH_4C_2H_3O_2 \rightarrow Pb(C_2H_3O_2)_2 + (NH_4)_2SO_4$.
24. $PbCO_3 + HC_2H_3O_2 \rightarrow Pb(C_2H_3O_2)_2 + H_2CO_3$.
25. $Al(OH)_3 + NaOH$ (exceso) $\rightarrow NaAlO_2 + H_2O$.
26. $Na_2ZnO_2 + HCl$ (exceso) $\rightarrow ZnCl_2 + NaCl + H_2O$.
27. $HgCl_2 + KI$ (exceso) $\rightarrow KCl + K_2HgI_4$.
28. $AgCl + NH_4OH$ (o NH_3) $\rightarrow Ag(NH_3)_2Cl +$?
29. $AgI + KCN \rightarrow KAg(CN)_2 + KI$.
30. $Ag(NH_3)_2Cl + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3 + AgCl$.
31. $Fe_2(SO_4)_3 + NaF$ (exceso) $\rightarrow Na_2SO_4 + Na_3FeF_6$.
32. $KCN + AgNO_3 \rightarrow KAg(CN)_2 + KNO_3$.
33. $KAg(CN)_2 + AgNO_3 \rightarrow AgCN + KNO_3$.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

34. $AgI + Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_3Ag(S_2O_3)_2 + NaI$.
35. $Ni(OH)_2 + KCN \rightarrow K_2Ni(CN)_4 + KOH$.
36. $FeS + HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S$.
37. $Sb_2S_3 + HCl \rightarrow SbCl_6^{---} + H_2S$.
38. $H_3PO_4 + (NH_4)_2MoO_4 + HNO_3 \rightarrow (NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 + NH_4NO_3 + H_2O$.
39. $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 + OH^- \rightarrow MoO_4^{--} + HPO_4^{--} + NH_4^+ + H_2O$.
40. $PbS + HNO_3 \rightarrow Pb(NO_3)_2 + NO_2 + S + H_2O$.
41. $HgS + HNO_3 + HCl \rightarrow HgCl_4^{--} + NO_2 + S + H_2O$.
42. $Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$.
43. $CuS + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO_2 + S + H_2O$.
44. $Cu_2S + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO_2 + S + H_2O$.
45. $Ag + HNO_3 \rightarrow AgNO_3 + NO_2 + H_2O$.
46. $Zn + HNO_3$ (muy diluido) $\rightarrow Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + H_2O$.
47. $Pt + H^+ + NO_3^- + Cl^- \rightarrow PtCl_6^{--} + NO_2 + H_2O$.
48. $NO_2 + H^+ \rightarrow NO_3^- + NO + H_2O$.
49. $NH_4^+ + NO_2^- \rightarrow N_2 + H_2O$.
50. $Bi(OH)_3 + SnO_2^{--} \rightarrow Bi + SnO_3^{--} + H_2O$.
51. $HgCl_2 + SnCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 + SnCl_4$.
52. $Hg_2Cl_2 + SnCl_2 \rightarrow Hg + SnCl_4$.
53. $S + Na_2SO_3 \rightarrow Na_2S_2O_3$.
54. $FeCl_3 + Zn \rightarrow FeCl_2 + ZnCl_2$.
55. $VO_3^- + Zn + HZ \rightarrow V^{++} + Zn^{++} + H_2O$.
56. $VO_4^{---} + Fe^{++} + H^+ \rightarrow VO^{++} + Fe^{+++} + H_2O$.
57. $Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow FeSO_4 + H_2SO_4$.
58. $FeSO_4 + KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + Cl_2 + H_2O$.
59. $Fe + H^+ + ClO_4^- \rightarrow Fe^{+++} + Cl_2 + H_2O$.
60. $[Cu(NH_3)_4]^{++} + CN^- + H_2O \rightarrow [Cu(CN)_3]^{--} + CNO^- + NH_4^+ + NH_3$.
61. $CuCNS + IO_3^- + Cl^- + \quad ? \quad \rightarrow Cu^{++} + SO_4^{--} + HCN + ICl + \quad ?$.
62. $Ce(SO_4)_2 + Na_2C_2O_4 + \quad ? \quad \rightarrow Ce_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + CO_2 + \quad ?$.
63. $FeSO_4 + (NH_4)_2S_2O_8 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4$.
64. $VO_2^+ + V^{++} + H^+ \rightarrow VO^{++} + H_2O$.
65. $NaCrO_2 + Na_2O_2 + H_2O \rightarrow NaOH + Na_2CrO_4$.
66. $K_2Cr_2O_7 + FeCl_2 + HCl \rightarrow CrCl_3 + FeCl_3 + KCl + H_2O$.
67. $Cr + ClO_4^- + \quad ? \quad \rightarrow Cr_2O_7^{--} + Cl_2 + \quad ?$.
68. $K_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + I_2 + H_2O$.
69. $HAsO_2 + MnO_4^- + \quad ? \quad \rightarrow H_3AsO_4 + Mn^{++} + \quad ?$.
70. $MnO_2 + H_2C_2O_4 \rightarrow Mn^{++} + CO_2 + H_2O$.
71. $H_2O_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + KHSO_4 + O_2 + H_2O$.
72. $MnO_2 + HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + H_2O$.
73. $Mn^{++} + IO_4^- + \quad ? \quad \rightarrow MnO_4^- + IO_3^- + \quad ?$.
74. $Cr^{+++} + MnO_4^- + \quad ? \quad \rightarrow Cr_2O_7^{--} + MnO_2 + \quad ?$.
75. $HCNS + MnO_4^- + H^+ \rightarrow HCN + SO_4^{--} + Mn^{++} + H_2O$.
76. $KMnO_4 + MnSO_4 + \quad ? \quad \rightarrow MnO_2 + K_2SO_4 + \quad ?$.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

77. $K_3Co(NO_2)_6 + MnO_4^- + H^+ \rightarrow K^+ + Co^{++} + Mn^{++} + NO_3^- + H_2O$.
78. $U(SO_4)_2 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow UO_2SO_4 + MnSO_4 + KHSO_4 + H_2SO_4$
79. $CoCl_2 + KMnO_4 + HgO + H_2O \rightarrow Co(OH)_3 + MnO_2 + HgCl_2 + KCl$.
80. $K_2MnO_4 + HCl \rightarrow KMnO_4 + MnO_2 + KCl + H_2O$.
81. $MnO_4^- + I^- + Cl^- + H^+ \rightarrow Mn^{++} + ICl_4^- + H_2O$.
82. $Mn^{++} + MnO_4^- + H^+ + H_2P_2O_7^{--} \rightarrow Mn(H_2P_2O_7)_3^{---} + H_2O$.
83. $Br^- + MnO_4^- + H^+ + HCN \rightarrow BrCN + Mn^{++} + H_2O$.
84. $H_3AsO_4 + KI + HCl \rightarrow HAsO_2 + I_2 + KCl + H_2O$.
85. $H_2SO_3 + I_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HI$.
86. $KI + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$.
87. $NaClO + NaI + HCl \rightarrow NaCl + I_2 + H_2O$.
88. $KI + H_2O_2 + HCl \rightarrow KCl + H_2O + I_2$.
89. $KIO_3 + KI + HCl \rightarrow KCl + H_2O + I_2$.
90. $CuSO_4 + KI \rightarrow CuI + I_2 + K_2SO_4$.
91. $Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + NaI$.
92. $S_2O_3^{--} + I_2 + OH^- \rightarrow SO_4^{--} + I^- + H_2O$.
93. $I^- + Cl_2 + H_2O \rightarrow IO_3^- + Cl^- + H^+$.
94. $HCNS + I_2 + H_2O \rightarrow ICN + SO_4^{--} + H^+ + I^-$.
95. $Fe_2O_3 + KI + HCl \rightarrow FeCl_2 + KCl + I_2 + H_2O$.
96. $H(SbO)C_4H_4O_6 + I_2 + H_2O \rightarrow H(SbO_2)C_4H_4O_6 + HI$.
97. $ZnSO_4 + K_3Fe(CN)_6 + KI \rightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ (ppt.) $+ K_2SO_4 + I_2$.
98. $Pb_3O_4 + H^+ + I^- \rightarrow PbI_2 + I_2 + H_2O$.
99. $NO_2^- + I^- + H^+ \rightarrow NO + I_2 + H_2O$.
100. $H_2S_2O_3 + H_3AsO_3 \rightarrow As_2S_3 + SO_2 + H_2S_4O_6 + H_2O$.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST QUI SCIENTIAM POSSIDET
FUNDADA EN 1620
QUITO

4

LA LEY DE ACCION DE MASAS: EQUILIBRIO QUIMICO

En 1879, Guldberg y Waage formularon la generalización conocida con el nombre de **ley de acción de masas: la velocidad de reacción es proporcional a las masas activas de las sustancias reaccionantes.** Esta ley es la base de muchos principios y procedimientos importantes de diferentes ramas de la química; en química analítica, teórica y práctica, es esencial un conocimiento completo de esta ley y de sus aplicaciones.

En sentido estricto (termodinámico), el término «masas activas» utilizado antes, debe sustituirse por *actividades* (potenciales químicos).

Para la reacción representada por

$$A + B \rightarrow C + D \tag{4-1}$$

la velocidad R de la reacción entre A y B es proporcional a las actividades de A y B. Matemáticamente, una proporcionalidad se convierte en una igualdad introduciendo la constante de proporcionalidad. Una formulación matemática de la ley de acción de masas para la reacción entre A y B es

$$R = k a_A a_B \tag{4-2}$$

en que k es la constante de velocidad de la reacción. Si la reacción es reversible,

$$A + B \rightleftarrows C + D \tag{4-3}$$

la velocidad de la reacción directa (de izquierda a derecha) puede representarse por

$$R_1 = k_1 a_A a_B \tag{4-4}$$

y la de la reacción inversa por

$$R_2 = k_2 a_C a_D \tag{4-5}$$

en que k_1 y k_2 son las constantes de velocidad respectiva de la reacción directa y de la inversa.

Si A y B se ponen en contacto en condiciones adecuadas para que reaccionen, la reacción directa es rápida al principio, debido a las actividades relativamente altas de A y B. A medida que la reacción progresa, las actividades de A y B disminuyen por irse transformando en C y D y la velocidad de la reacción directa desciende. La velocidad de la reacción inversa, inicialmente cero por no existir C ni D, se va haciendo mayor a medida que se forman C y D. Como resultado de la disminución de la velocidad de la reacción directa y del aumento de la velocidad de la reacción inversa, llegará un momento en que ambas velocidades son iguales, $R_1 = R_2$, y el sistema habrá alcanzado una situación de *equilibrio*. De las ecuaciones (4-4) y (4-5) se deduce

$$k_1 a_A a_B = k_2 a_C a_D \tag{4-6}$$

Teniendo en cuenta que la razón de dos constantes es también constante, la expresión anterior podrá escribirse

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{a_C a_D}{a_A a_B} \tag{4-7}$$

K_{eq} recibe el nombre de **constante de equilibrio** de la reacción representada por la ecuación (4-3) y en condiciones determinadas (como temperatura constante K_{eq} tendrá el mismo valor numérico, independientemente de las actividades iniciales de los componentes A, B, C y D y de si se alcanza el equilibrio a partir de A y B o a partir de C y D.

El estado de equilibrio del sistema puede alcanzarse en dirección contraria, partiendo de C y D:

$$C + D \rightleftarrows A + B \tag{4-8}$$

Por un razonamiento análogo al anterior, la constante de equilibrio para la reacción (4-8) vendrá dada por

$$K'_{eq} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{a_A a_B}{a_C a_D} \tag{4-9}$$

K'_{eq} es la constante para la reacción *escrita tal como indica* la ecuación (4-8). Las dos constantes de equilibrio son recíprocas, es decir, $K_{eq} = 1/K'_{eq}$.

En la formulación de la constante de equilibrio, las sustancias que aparecen como productos (a la derecha de las flechas de la reacción) se colocan en el nu-

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

merador, y las sustancias que aparecen como reactivos (a la izquierda de las flechas) se colocan en el denominador. Así, las ecuaciones (4-3) y (4-8) representan sistemas idénticos en equilibrio, pero las constantes de equilibrio de estas reacciones son recíprocas, debido a la forma en que se escriben las ecuaciones.

Cuando interviene en la reacción más de una molécula de la misma sustancia, por ejemplo, $2A + B \rightarrow C$, la ecuación de la velocidad de reacción es un poco más complicada. Prescindiendo de exponer aquí una deducción detallada, puede demostrarse que, en este caso,

$$R = k a_A a_A a_B = k a_A^2 a_B \tag{4-10}$$

En el caso general representado por la ecuación

$$mA + nB \rightleftarrows rC + sD \tag{4-11}$$

en que m, n, r y s son los números de moléculas de A, B, C y D, respectivamente, la expresión de la constante de equilibrio es

$$K_{eq} = \frac{a_C^r a_D^s}{a_A^m a_B^n} \tag{4-12}$$

Al considerar constantes de equilibrio es conveniente adoptar ciertos estados patrón arbitrarios y asignarles un valor de actividad unidad. Un sólido puro se considera como en estado patrón de actividad unidad; lo mismo sucede con un líquido puro a una temperatura especificada; un gas tiene actividad unidad a la presión parcial de una atmósfera. Para los solutos en disolución, la actividad se define por la relación

$$a = Cf \tag{4-13}$$

en que f, *coeficiente de actividad*, es un número (normalmente menor que la unidad) por el que debe multiplicarse la concentración C para obtener la actividad a. El estado patrón es la concentración que, multiplicada por su coeficiente de actividad, da la unidad como producto. El cálculo de coeficientes de actividad en disoluciones iónicas se discute brevemente al final de este capítulo.

Teniendo en cuenta la definición de actividad, ecuación (4-13), en la ecuación (4-12) se tiene

$$K_{eq} = \frac{(C_C f_C)^r (C_D f_D)^s}{(C_A f_A)^m (C_B f_B)^n} \tag{4-14}$$

Al aumentar la dilución, el coeficiente de actividad f se aproxima a la unidad (con lo que a se aproxima a C), convirtiéndose la ecuación (4-14) en

$$K_{eq} = \frac{C_C^r C_D^s}{C_A^m C_B^n} \tag{4-15}$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1680
QUITO

Las ecuaciones (4-12), (4-14) y (4-15) son expresiones matemáticas de la **ley del equilibrio químico,** que no es más que una aplicación de la ley de acción de masas a una reacción en equilibrio. La ley del equilibrio puede enunciarse así: Para una reacción en equilibrio, el producto de las concentraciones molares (actividades) de las sustancias que se forman, dividido por el producto de las concentraciones molares (actividades) de las sustancias que reaccionan es constante, siempre que cada concentración (actividad) esté elevada a un exponente igual al coeficiente con que la sustancia correspondiente figure en la reacción. La mayor parte de las reacciones de la química analítica se verifican en disolución diluida y los cálculos de equilibrios se efectúan con concentraciones expresadas en moles de soluto por litro de disolución, lo que se indica normalmente encerrando las fórmulas de las especies disueltas entre corchetes; así, [A] representa la concentración en el equilibrio de la especie A en moles por litro. La ecuación (4-15) se escribe usualmente

$$K_{eq} = \frac{[C]^c[D]^s}{[A]^m[B]^n} \tag{4-16}$$

Un valor grande de K_{eq} indica una reacción muy completa en la dirección de izquierda a derecha, tal como se escribe la ecuación; en otras palabras, en el equilibrio la relación de productos a sustancias reaccionantes es grande. A la inversa, un valor de K_{eq} muy pequeño indica que la reacción queda muy incompleta en el equilibrio.

El valor numérico de la constante de equilibrio de una reacción no proporciona ninguna información sobre el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio, solo indica la extensión en que dicha reacción tiene lugar cuando se alcanza el estado de equilibrio. Bajo ciertas condiciones, algunas reacciones son tan lentas que se necesita mucho tiempo para que alcancen el equilibrio; en otros casos, especialmente en las reacciones de los ionógenos, las reacciones son prácticamente instantáneas. La mayoría de las reacciones de la química analítica pertenecen a esta categoría.

Desplazamiento del equilibrio

Las constantes de velocidad k_1 y k_2 de las ecuaciones (4-4) y (4-5), y con ello la constante de equilibrio K_{eq}, incluyen la influencia de todas las variables (tendencia inherente a la reacción, temperatura, etc.), excepto de las concentraciones de las sustancias implicadas en la reacción.

Un estudio de sistemas en equilibrio condujo a Le Chatelier, en 1884, a enunciar un principio que parece tener aplicación general en diversos campos y que está tan firmemente establecido que constituye una ley fundamental. **Si se impone a un sistema en equilibrio un cambio de condiciones, el sistema sufre un reajuste para anular o contrarrestar el efecto del cambio.** Por ejemplo, un aumento de temperatura favorece los procesos endotérmicos en un sistema en equili-

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

brio, debido a que este proceso absorbe calor de su entorno y tiende a hacer disminuir la temperatura. En una reacción en fase gaseosa que implique un cambio en el número de moléculas de gas, un aumento de presión favorece la reacción que dé lugar a la formación de menor número de moléculas, puesto que este cambio tiende a hacer disminuir la presión. Los catalizadores alteran la velocidad de las dos reacciones opuestas de la misma forma, por tanto, solo modifican la velocidad con que el sistema alcanza el equilibrio.

De la mayor importancia en química analítica son los efectos de la modificación de la concentración. La ley de equilibrio de masas es en realidad un caso específico del principio más general de Le Chatelier. Consideremos de nuevo el sistema en equilibrio $A + B \rightleftharpoons C + D$. Si se hace aumentar la concentración de A, el sistema reacciona consumiendo A, es decir, por reacción de A y B para formar C y D. Se alcanza así un nuevo equilibrio, más desplazado hacia la formación de C y D, de forma que las nuevas concentraciones de todos los componentes sigan dando el mismo valor para K_{eq}. Por aumento de la concentración de B el sistema se desplaza en la misma dirección. Constituye una práctica común en muchas operaciones del análisis cuantitativo hacer que una reacción sea más completa utilizando un exceso de reactivo. El mismo efecto se consigue eliminando C o D de la «esfera de acción» del equilibrio. Si se retiran C o D, por precipitación o por desprendimiento de un gas, por ejemplo, el sistema se reajusta por reacción entre A y B para formar nuevas cantidades de C y D, que compensen las cantidades del producto o productos que se separaron del sistema. Se establece así un nuevo equilibrio, en que se alcanza el mismo valor de K_{eq} y una conversión más completa de A y B en C y D. Muchas reacciones del análisis cuantitativo implican este método de desplazamiento del equilibrio. Es evidente que puede desplazarse el equilibrio en dirección opuesta por adición de C o D, o por eliminación de A o B.

En los Caps. 5, 6 y 7 se discuten detalladamente las importantes aplicaciones de la ley de acción de masas a las reacciones de los ionógenos.

Fuerza iónica y actividad

El comportamiento de los iones en disolución está influenciado por un cierto número de factores, principalmente por las atracciones mutuas entre iones de carga opuesta y por las repulsiones entre los iones con carga del mismo signo (ley de Coulomb), y la influencia de la agitación térmica (ley de distribución de Boltzmann) para contrarrestar las atracciones y repulsiones eléctricas. Los efectos dependen de la composición iónica *total* de la disolución que viene expresada por su **fuerza iónica:**

$$\mu = \tfrac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \qquad (4\text{-}17)$$

en que μ es la fuerza iónica C_i y Z_i son las concentraciones molares y las cargas iónicas de cada una de los iones existentes en la disolución. La suma de todos los productos $C_i Z_i^2$ para cada ion dividida por dos, da el valor de la fuerza iónica.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN 1620

Ejemplo 1

Calcular la fuerza iónica de una disolución 0,30 M en KNO_3 y 0,10 M en $CaCl_2$.

$$C_{K^+} = 0{,}30, \qquad C_{NO_3^-} = 0{,}30, \qquad C_{Ca^{++}} = 0{,}10, \qquad C_{Cl^-} = 0{,}20$$

$$\mu = \tfrac{1}{2}[(0{,}30 \times 1^2) + (0{,}30 \times 1^2) + (0{,}10 \times 2^2) + (0{,}20 \times 1^2)]$$

$$= \tfrac{1}{2}(0{,}30 + 0{,}30 + 0{,}40 + 0{,}20) = 0{,}60$$

La definición de fuerza iónica, ecuación (4-17), indica las siguientes relaciones entre μ y C para ionógenos de los distintos tipos de iones: para el tipo 1-1 (ejemplo, KNO_3), $\mu = C$; para el tipo 2-1 ($CaCl_2$) o 1-2 (Na_2SO_4), $\mu = 3C$; para el tipo 2-2 ($ZnSO_4$), $\mu = 4C$; para el tipo 3-1 ($AlCl_3$) o 1-3 (Na_3PO_4), $\mu = 6C$.

Debye y Hückel[1] obtuvieron la expresión siguiente, que relaciona la fuerza iónica y el coeficiente de actividad de un ion

$$-\log f_i = AZ^2\sqrt{\mu} \qquad \text{o} \qquad \log f_i = -AZ^2\sqrt{\mu} \tag{4-18}$$

La constante A incluye factores tales como la constante dieléctrica del disolvente, la temperatura absoluta, la constante de Boltzmann, el radio de la atmósfera iónica y el factor de conversión de los logaritmos naturales en comunes. Para las disoluciones acuosas a 25° C, $A = 0{,}50$, con lo que la ecuación (4-18) se convierte en

$$\log f_i = -0{,}50Z^2\sqrt{\mu} \tag{4-19}$$

Ejemplo 2

Calcular el coeficiente de actividad de cada ion del Ejemplo 1.

$$\log f_{K^+} = -0{,}50 \times 1^2 \times \sqrt{0{,}60} = -0{,}50 \times 0{,}77 = -0{,}38 = \bar{1}{,}62$$

$$f_{K^+} = \text{antilog } \bar{1}{,}62 = 0{,}42$$

Este es también el coeficiente de actividades de los demás iones monovalentes, NO_3^- y Cl^-.

$$\log f_{Ca^{++}} = -0{,}50 \times 2^2 \times \sqrt{0{,}60} = -0{,}50 \times 4 \times 0{,}77 = -1{,}54$$

$$= \bar{2}{,}46$$

$$f_{Ca^{++}} = \text{antilog } \bar{2}{,}46 = 0{,}029$$

Debe observarse que el coeficiente de actividad de un ion está determinado por su carga y por la fuerza iónica total de la disolución y no, en principio, por su propia concentración en la disolución.

En la elaboración de la ley límite de Debye-Hückel, tal como se expone en la ecuación (4-19), se supone que los iones son cargas puntuales. Una ampliación de la ecuación (4-19) que tiene en cuenta el tamaño de los iones (gran

[1] P. Debye y E. Hückel, *Physik. Z.*, **24**, 185 (1923).

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIORI SCIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

parte de los iones quedan comprendidos en el intervalo de tres a seis unidades angstrom) es

$$\log f_i = -\frac{0{,}50 Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \qquad (4\text{-}20)$$

Esta relación se denomina con frecuencia «ecuación de Debye-Hückel ampliada». Los valores calculados con ella concuerdan mejor con los experimentales que los obtenidos con la ecuación (4-19), especialmente cuando la fuerza iónica es superior a 0,01.

Los coeficientes de actividad y las actividades pueden calcularse conociendo las concentraciones mediante las expresiones de la constante de equilibrio. Si la constante de equilibrio se expresa en función de las actividades, ecuación (4-12), se representa por K_{act} y se expresa en función de las concentraciones, ecuaciones (4-15) o (4-16), se representa por K_{conc}, por lo que la ecuación (4-14) puede escribirse así

$$K_{act} = K_{conc} \frac{f_C^r f_D^s}{f_A^m f_B^n} \quad o \quad K_{conc} = K_{act} \frac{f_A^m f_B^n}{f_C^r f_D^s} \qquad (4\text{-}21)$$

Resulta conveniente, a veces, expresar cantidades en función de sus logaritmos. Resolviendo la ecuación (4-21) por logaritmos:

$$\log K_{conc} = \log K_{act} + m \log f_A + n \log f_B - r \log f_C - s \log f_D \qquad (4\text{-}22)$$

Utilizando las definiciones $pK_{conc} = -\log K_{conc}$ y $pK_{act} = -\log K_{act}$ (análogas a la definición de $p\mathrm{H} = -\log [\mathrm{H}^+]$; véase la pág. 64), la ecuación (4-22) se convierte en

$$pK_{conc} = pK_{act} + r \log f_C + s \log f_D - m \log f_A - n \log f_B \qquad (4\text{-}23)$$

Los valores de los coeficientes de actividad pueden calcularse a partir de la fuerza iónica de la disolución, utilizando las ecuaciones de Debye-Hückel (4-19) o (4-20).

Ejemplo 3

Expresar la constante de equilibrio de la reacción $CuCl_4^{--} \rightleftarrows Cu^{++} + 4Cl^-$ en función de la fuerza iónica de la disolución.

Según la ecuación (4-19):

$$\log f_{Cu^{++}} = -0{,}50 \times 2^2 \times \sqrt{\mu} = -2\sqrt{\mu}$$

$$\log f_{Cl^-} = -0{,}50 \times 1^2 \times \sqrt{\mu} = -0{,}50\sqrt{\mu}$$

$$\log f_{CuCl_4^{--}} = -0{,}50 \times 2^2 \times \sqrt{\mu} = -2\sqrt{\mu}$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Según la ecuación (4-23):

$$pK_{conc} = pK_{act} + \log f_{Cu^{++}} + 4 \log f_{Cl^-} - \log f_{CuCl_4^{--}}$$
$$= pK_{act} - 2\sqrt{\mu} - 2\sqrt{\mu} + 2\sqrt{\mu} = pK_{act} - 2\sqrt{\mu}$$

En una disolución de fuerza iónica dada, puede calcularse la relación entre K_{conc} y K_{act}. Por ejemplo, si la fuerza iónica de la disolución es 0,10, $pK_{conc} = pK_{act} - 2\sqrt{0,10} = pK_{act} - 0,64$.

Las aplicaciones de la influencia de la fuerza iónica en la solubilidad de los ionógenos poco solubles y en la extensión de la ionización de los electrólitos débiles se expondrán en los capítulos siguientes.

PROBLEMAS

Véanse los Problemas 5-31 y 6-34 como aplicaciones de la fuerza iónica y de los coeficientes de actividad a los equilibrios iónicos.

4-1 En las disoluciones que se indican a continuación, calcular (1) la fuerza iónica de la disolución; (2) el coeficiente de actividad de cada especie iónica, utilizando la ley límite de Debye-Hückel; (3) el coeficiente de actividad de cada ion, utilizando la ecuación de Debye-Hückel ampliada.

(*a*) Disolución de $BaCl_2$ 0,20 *M*.
(*b*) Disolución de $K_4Fe(CN)_6$ 0,060 *M*.
(*c*) Disolución 0,50 *M* en $NaNO_3$ y 0,20 *M* en $BaCl_2$.
(*d*) Disolución 0,08 *M* en KCl, 0,025 *M* en $CaCl_2$ y 0,050 *M* en $FeCl_3$.
(*e*) Disolución 0,030 *M* en NaCl, 0,050 *M* en $Zn(NO_3)_2$ y 0,010 *M* en $Al_2(SO_4)_3$.

Resp. (*a*) (1) 0,60. (2) $f_{Ba^{++}} = 0,029$, $f_{Cl^-} = 0,412$. (3) $f_{Ba^{++}} = 0,135$, $f_{Cl^-} = 0,605$.

4-2 Expresar pK_{conc} en función de la fuerza iónica, utilizando la ley límite de Debye-Hückel para las reacciones siguientes.

(*a*) $HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{--}$.
(*b*) $Cu(CN)_3^{--} \rightleftarrows Cu^+ + 3CN^-$.
(*c*) $PtCl_6^{--} \rightleftarrows Pt^{4+} + 6Cl^-$.
(*d*) $Ag(S_2O_3)_2^{---} \rightleftarrows Ag^+ + 2S_2O_3^{--}$.
(*e*) $AlF_6^{---} \rightleftarrows Al^{+++} + 6F^-$.

Resp. (*a*) $pK_{conc} = pK_{act} - 2\sqrt{\mu}$.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST SCIENTIA FUNDADA EN 1620 QUITO

5

EQUILIBRIOS ACIDO-BASE

Es de la máxima importancia en química analítica, como en las otras ramas de la química, la teoría y aplicación del equilibrio ácido-base, no sólo en disolución acuosa, sino también en disolventes no acuosos. Las definiciones clásicas y modernas de ácidos y bases se han expuesto en el Cap. 3. La teoría clásica de la ionización de Arrhenius es adecuada para muchas aplicaciones, mientras que el concepto de ácidos y bases de Brønsted-Lowry es más general y hace resaltar el papel del disolvente en la reacción ácido-base. En este capítulo se trata solamente de los sistemas ácido-base en disolución acuosa. Los equilibrios ácido-base en disolventes no acuosos se tratan en textos más avanzados[1, 2].

EL EQUILIBRIO DEL AGUA: *p*H

En el concepto de Brønsted-Lowry de ácidos y bases, un ácido es un donador de protón y una base un receptor de protón. En disolución acuosa el propio disolvente es un ácido y/o una base, sufriendo una autoionización o **autoprotólisis:**

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad (5\text{-}1)$$

El agua es, por tanto, un **disolvente anfiprótico.** El ion hidronio, H_3O^+, es la representación más sencilla de un protón hidratado, aunque las especies realmente presentes en la disolución pueden contener más de una molécula de agua

[1] H. A. Laitinen, *Chemical Analysis*, New York, McGraw-Hill, 1960, Cap. 4.
[2] H. F. Walton, *Principles and Methods of Chemical Analysis*, 2.ª ed., Englewood Cliffs, N. J., Prentice-Hall, 1964, Cap. 5.

asociada al protón. Por simplificación al escribir ecuaciones se suele escribir H^+ en lugar de H_3O^+, lo mismo que el catión cobre(II) se representa por Cu^{++} en lugar de $Cu(H_2O)_4^{++}$. La ionización del agua se representa de forma simplificada por

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \tag{5-2}$$

Como consecuencia de su escasa ionización, el agua presenta una conductancia pequeña, aunque medible; también presenta ciertas propiedades características de sus iones, pero sólo en limitada extensión, a causa de su baja concentración iónica. La constante de equilibrio (o de ionización) del agua tiene un valor

$$K_{ion} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1{,}82 \times 10^{-16} \quad (a\ 25^\circ\ C) \tag{5-3}$$

En agua y en disoluciones acuosas diluidas, $[H_2O]$, concentración de agua en moles por litro, es constante y tiene a 25° C un valor numérico de 997/18,0 = 55,3. Combinando esta constante con la de ionización del agua, se obtiene

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 55{,}3(1{,}82 \times 10^{-16}) = 1{,}01 \times 10^{-14} \tag{5-4}$$

utilizada generalmente con el valor $1{,}0 \times 10^{-14}$. K_{H_2O} recibe el nombre de **producto iónico del agua,** o incluso a veces «constante del agua». Esta relación indica que en agua pura, a 25° C, $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = 1{,}0 \times 10^{-7}$, y que en disoluciones acuosas la concentración de ion hidrógeno es inversamente proporcional a la de ion hidroxilo; si la concentración de uno de los iones aumenta, la del otro ion disminuye, manteniéndose K_{H_2O} en el valor $1{,}0 \times 10^{-14}$. Una disolución ácida es aquella en que la concentración de ion hidrógeno es mayor que la de ion hidroxilo, y una disolución alcalina es la que tiene una concentración de ion hidroxilo mayor que de ion hidrógeno. Dada una concentración de ion hidrógeno (o hidroxilo), se calcula fácilmente la de hidroxilo (o de hidrógeno) mediante K_{H_2O}.

Escala de *p*H. Los pequeños números que representan las bajas concentraciones que de iones hidrógeno e hidroxilo existen en el agua son poco cómodos de escribir y de expresar. En 1909, Sörensen introdujo el término *p*H, definido en relación a la concentración de ion hidrógeno, cuya expresión simplifica notablemente. El *p*H se define como sigue:

$$pH = \log(1/[H^+]) = -\log[H^+] \tag{5-5}$$

Así, si $[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-5}$, $pH = -\log(1{,}0 \times 10^{-5}) = -(-5{,}00) = 5{,}00$. Si $[H^+] = 5{,}0 \times 10^{-4}$, $pH = -\log(5{,}0 \times 10^{-4}) = -(0{,}70 - 4) = -(-3{,}30) = 3{,}30$.

La forma de expresar la concentración de ion hidrógeno mediante el *p*H se ha generalizado para expresar cantidades muy pequeñas; por ejemplo, *p*OH =

$-\log[OH^-]$; $pK_{H_2O} = -\log K_{H_2O}$; $pK_a = -\log K_a$; $pK_{ps} = -\log K_{ps}$. Como la operación de multiplicar se realiza por adición de logaritmos, la relación $K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}$ puede escribirse:

$$pK_{H_2O} = pH + pOH = 14{,}00 \qquad (5\text{-}6)$$

Las afirmaciones siguientes resumen las relaciones que acaban de discutirse:

1. En el agua y en disoluciones acuosas neutras (a 25° C), $[H^+] = [OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-7}$ y $pH = pOH = 7{,}00$.
2. En una disolución ácida la concentración de ion hidrógeno es mayor que la de ion hidroxilo, el pH es menor de 7,00 y el pOH es mayor de 7,00.
3. En una disolución alcalina la concentración de ion hidroxilo es mayor que la de ion hidrógeno, el pOH es menor de 7,00 y el pH mayor de 7,00.
4. Una variación de diez veces en la concentración de ion hidrógeno o hidroxilo corresponde a una variación de una unidad del pH o del pOH, pues $\log 10 = 1{,}00$.

Las relaciones numéricas se resumen en la Tabla 5-1.

Tabla 5-1 Relaciones derivadas de la ionización del agua

$K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}$; $pK_{H_2O} = pH + pOH = 14{,}00$

$[H^+]$	pH	$[OH^-]$	pOH	Reacción*
$1{,}0 \times 10^{0}$	0,00	$1{,}0 \times 10^{-14}$	14,00	
$1{,}0 \times 10^{-1}$	1,00	$1{,}0 \times 10^{-13}$	13,00	
$1{,}0 \times 10^{-2}$	2,00	$1{,}0 \times 10^{-12}$	12,00	
$1{,}0 \times 10^{-3}$	3,00	$1{,}0 \times 10^{-11}$	11,00	
$1{,}0 \times 10^{-4}$	4,00	$1{,}0 \times 10^{-10}$	10,00	
$1{,}0 \times 10^{-5}$	5,00	$1{,}0 \times 10^{-9}$	9,00	
$1{,}0 \times 10^{-6}$	6,00	$1{,}0 \times 10^{-8}$	8,00	
$1{,}0 \times 10^{-7}$	7,00	$1{,}0 \times 10^{-7}$	7,00	Neutra
$1{,}0 \times 10^{-8}$	8,00	$1{,}0 \times 10^{-6}$	6,00	
$1{,}0 \times 10^{-9}$	9,00	$1{,}0 \times 10^{-5}$	5,00	
$1{,}0 \times 10^{-10}$	10,00	$1{,}0 \times 10^{-4}$	4,00	
$1{,}0 \times 10^{-11}$	11,00	$1{,}0 \times 10^{-3}$	3,00	
$1{,}0 \times 10^{-12}$	12,00	$1{,}0 \times 10^{-2}$	2,00	
$1{,}0 \times 10^{-13}$	13,00	$1{,}0 \times 10^{-1}$	1,00	
$1{,}0 \times 10^{-14}$	14,00	$1{,}0 \times 10^{0}$	0,00	

* Desde «neutra» hacia arriba aumenta la acidez; desde neutra hacia abajo aumenta la alcalinidad.

Interconversiones entre $[H^+]$, H, $[OH^-]$ y pOH. Mediante las definiciones de pH, pOH y pK_{H_2O}, y sus relaciones mutuas, las conversiones son sencillas.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

recordando el empleo de los logaritmos; véase el Apéndice VII, especialmente la sección sobre logaritmos negativos, pág. 717.

Ejemplo 1

En una disolución $[H^+] = 5{,}0 \times 10^{-6}$. Calcular (*a*) pH; (*b*) pOH; (*c*) $[OH^-]$.

(*a*) $pH = -\log[H^+] = -\log(5{,}0 \times 10^{-6}) = -(0{,}70 - 6) = -(-5{,}30) = 5{,}30$.

(*b*) $pH + pOH = pK_{H_2O} = 14{,}00$. Por tanto, $pOH = pK_{H_2O} - pH = 14{,}00 - 5{,}30 = 8{,}70$.

(*c*) $pOH = -\log[OH^-]$; por tanto, $[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-8{,}70} = 10^{0{,}30} = 2{,}0 \times 10^{-9}$. Otro método: $[OH^-] = K_{H_2O}/[H^+] = (1{,}0 \times 10^{-14})/(5{,}0 \times 10^{-6}) = 2{,}0 \times 10^{-9}$.

IONIZACION DE LOS ACIDOS Y LAS BASES

Algunos electrólitos solubles manifiestan las propiedades de sus iones solamente en pequeña extensión, debido a la pequeña concentración de sus iones. Por ejemplo, una disolución acuosa de acetato de hidrógeno (ácido acético) manifiesta propiedades ácidas débiles. La medida de las concentraciones iónicas por distintos métodos independientes indica que estas son muy inferiores a la «concentración analítica» del ácido acético disuelto. (Por conveniencia en la formulación, el grupo acetato, $C_2H_3O_2$, se indicará abreviadamente por «Ac».) Según la teoría clásica (Arrhenius), solamente una pequeña fracción de HAc está ionizado:

$$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$$

Aplicando la ley de masas a este equilibrio de ionización,

$$K_{ion} = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]}$$

K_{ion} es la constante de ionización del ácido y normalmente se designa por K_a. Según el concepto de Brönsted-Lowry,

$$HAc + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Ac^-$$

cuya constante de equilibrio es

$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+][Ac^-]}{[H_2O][HAc]}$$

en que K_{eq} es la constante de equilibrio de la reacción ácido-base. Pero H_2O, que está en un estado patrón, no debe figurar en la expresión de K, y, para sim-

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM SCIENTIA PRAESTANTIOR EST
FUNDADA EN 1620
QUITO

plificar, H_3O^+ puede sustituirse por H^+. Con esto las dos expresiones resultan idénticas:

$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} \tag{5-7}$$

A partir del grado de ionización y de la «concentración analítica» del ácido, puede calcularse la constante de ionización. Representemos por M la concentración molar del soluto y por α la fracción de soluto que está ionizada; $[H^+] = M\alpha$, $[Ac^-] = M\alpha$ y $[HAc] = M(1 - \alpha)$. Por consiguiente,

$$K_a = \frac{(M\alpha)(M\alpha)}{M(1-\alpha)} = \frac{M\alpha^2}{1-\alpha} \tag{5-8}$$

La ecuación (5-8), conocida como **ley de la dilución de Ostwald**, establece una relación entre el grado de ionización y la concentración (dilución) del ionógeno débil. La ley de la dilución de Ostwald es un caso especial de la ley de acción de masas aplicada a la ionización de un electrólito débil.

Los ejemplos siguientes ilustran varios tipos del cálculo fundados en las relaciones matemáticas que implican las constantes de ionización.

Ejemplo 2.

En disolución 0,10 M, HAc está ionizado en un 1,34 %. Calcular la constante de ionización K_a.

Etapa 1. Escribir la ecuación de ionización:

$$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$$

Etapa 2. Formular la expresión matemática de K_a:

$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]}$$

Etapa 3. Calcular a partir de los datos las concentraciones molares de todas las especies en disolución. Si el ácido acético está ionizado en un 1,34 %, α, fracción ionizada, es 1,34/100 = 0,0134 y $[H^+] = [Ac^-] = M\alpha = 0{,}10 \times 0{,}0134 = 1{,}34 \times 10^{-3}$. $[HAc] = M(1 - \alpha) = 0{,}10(1 - 0{,}0134) = 0{,}0987 = 9{,}87 \times 10^{-2}$.

Etapa 4. Sustituir los valores numéricos en la expresión de K_a y efectuar operaciones:

$$K_a = \frac{(1{,}34 \times 10^{-3})(1{,}34 \times 10^{-3})}{9{,}87 \times 10^{-2}} = 1{,}82 \times 10^{-5}$$

El cálculo anterior puede simplificarse, sin introducir apenas error, si se observa que cuando α es pequeño, $1 - \alpha$ no difiere apreciablemente de 1, de forma que [HAc] es prácticamente igual a M, y

$$K_a = \frac{(1{,}34 \times 10^{-3})(1{,}34 \times 10^{-3})}{0{,}10} = 1{,}80 \times 10^{-5}$$

La Tabla 5-2 indica el grado de ionización del ácido acético de diferentes concentraciones y los valores de K_a calculados como se indica antes. La constancia de los valores de K_a demuestra que el ácido acético sigue la ley de la dilución, esto es, la ley de acción de masas aplicada a su ionización. Los datos de la Tabla 5-2 demuestran también una de las suposiciones de la teoría clásica de ionización, a saber, que la dilución hace aumentar la extensión de la ionización.

Tabla 5-2 Constante de ionización del ácido acético a 25° C, calculado a partir de datos de conductancia

M	α	$[H^+] = [Ac^-] = M\alpha$	$[HAc] = M(1 - \alpha)$	$K_a \times 10^5$
2,0	0,0030	0,0060	1,99	1,81
1,0	0,0043	0,0043	0,996	1,86
0,50	0,0060	0,0030	0,498	1,81
0,20	0,0094	0,00186	0,198	1,75
0,10	0,0134	0,00134	0,0987	1,82
0,050	0,0191	0,00096	0,0490	1,87
0,010	0,0415	0,00042	0,00958	1,85
0,0010	0,125	0,000125	0,00088	1,77
			Valor medio:	1,82

La ley de la dilución en su forma más sencilla no puede aplicarse a los electrólitos fuertes (altamente ionizados), tales como ácido clorhídrico, cloruro potásico e hidróxido sódico. Estas sustancias, aun en disolución muy concentrada, están fuertemente ionizadas y su grado de ionización no cambia tan rápidamente como exige la ley de la dilución; los valores de K_a, constante de ionización aparente, obtenidos mediante medidas y cálculos análogos a los expuestos para el ácido acético, no son constantes para los electrólitos fuertes, sino que disminuyen rápidamente con la dilución.

Cualquiera de las magnitudes que figuran en la expresión de K_a puede calcularse si se conocen los valores numéricos de las otras magnitudes.

Ejemplo 3

K_a del HAc = $1,8 \times 10^{-5}$. Calcular la concentración de iones hidrógeno, el tanto por ciento de ionización y el *p*H del ácido acético 0,20 *M*. Escríbase la ecuación de ionización y fórmulese la expresión de K_a, como se indicó antes. Hágase $X = [H^+]$; también será $X = [Ac^-]$, pues la ionización de una molécula de ácido acético origina un ion hidrógeno y un ion acetato. $[HAc] = 0,20 - X$; es decir, la concentración de ácido acético que queda sin ionizar es la concentración total disuelta menos la fracción ionizada.

$$K_a = \frac{X \cdot X}{0,20 - X} = \frac{X^2}{0,20 - X} = 1,8 \times 10^{-5}$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM INTER PARES ALMA MATER
FUNDADA EN 1826
QUITO

Esta ecuación puede resolverse mediante la fórmula cuadrática (o por el método de aproximaciones sucesivas), obteniéndose $X = 1{,}9 \times 10^{-3} = [H^+] = [Ac^-]$; de esto se deduce que

$$\text{tanto por ciento de ionización} = \frac{1{,}9 \times 10^{-3}}{0{,}20} \times 100 = 0{,}95$$

Puede eludirse sin error apreciable la ecuación cuadrática observando que en el ionógeno débil $[H^+]$ es pequeña, con lo que la concentración de ácido acético sin ionizar no difiere apenas de la concentración total. Así, en este ejemplo, $0{,}20 - X$ es aproximadamente igual a 0,20, pues X es muy pequeño respecto a 0,20. El cálculo se simplifica:

$$X^2/0{,}20 = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$X = \sqrt{3{,}6 \times 10^{-6}} = 1{,}9 \times 10^{-3} = [H^+]$$

valor que coincide con el calculado mediante la ecuación cuadrática[3].

$pH = -\log[H^+] = -\log(1{,}9 \times 10^{-3}) = -(0{,}28 - 3) = 2{,}72$. También puede calcularse el pH de la forma siguiente: $[H^+]^2 = 3{,}6 \times 10^{-6}$; $\log[H^+]^2 = \log(3{,}6 \times 10^{-6}) = -5{,}44$; $\log[H^+] = -5{,}44/2 = -2{,}72$; $pH = 2{,}72$.

Ejemplo 4

¿A qué concentración molar está el ácido acético ionizado en un 2,0 %? Sea $Y = [HAc]$; $0{,}020\,Y = [H^+] = [Ac^-]$.

$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = \frac{(0{,}020\,Y)(0{,}020\,Y)}{Y} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$4{,}0 \times 10^{-4}\,Y = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$Y = 4{,}5 \times 10^{-2} = 0{,}045 = [HAc]$$

Es decir, el ácido acético está ionizado en un 2,0 % en disolución 0,045 *M*.

Una tabla de constantes de ionización de ácidos débiles se expone en el Apéndice II.

Bases débiles. Las mismas consideraciones expuestas para el ácido acético, como ácido débil típico, pueden aplicarse a las bases débiles. El hidróxido amónico es la base débil más común. Es una disolución de amoniaco en agua y pre-

[3] El que pueda o no despreciarse en problemas de este tipo la cantidad de ácido que se ioniza, depende de la magnitud de K_a y de la concentración del ácido. A concentraciones muy bajas incluso los ácidos muy débiles están relativamente bastante ionizados y los ácidos medianamente débiles (con K_a del orden de 10^{-3} o 10^{-4}) se encuentran considerablemente ionizados aun en concentraciones moderadas. Cuando la diferencia entre los cálculos exactos y aproximados no supera a un 5 % pueden admitirse los segundos, en caso contrario debe encontrarse la solución exacta.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO
OMNIUM SCIENTIA EST SAPIENTIA

senta las propiedades que corresponden a una pequeña concentración de iones NH_4^+ y OH^-. El equilibrio puede expresarse por

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

pero, para simplificar, puede expresarse por

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

de donde

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = 1{,}8 \times 10^{-5} \qquad (5\text{-}9)$$

[Nota. Es totalmente accidental que la constante de ionización del hidróxido amónico coincida en valor numérico con la del ácido acético.] El hidróxido amónico sigue la ley de la dilución de Ostwald, es decir, la ley de acción de masas se puede aplicar a sus disoluciones. Los cálculos para el sistema del hidróxido amónico en equilibrio son enteramente análogos a los expuestos para el ácido acético.

Las constantes de ionización de algunas bases débiles se dan en el Apéndice III.

Ácidos polipróticos

Los ácidos pueden clasificarse por el número de protones que contiene una molécula del ácido; así, HAc es un ácido **monoprótico,** H_2S es **diprótico** y H_3PO_4 **triprótico.** Experimentalmente se ha comprobado que en todos los ácidos polipróticos la ionización tiene lugar de forma escalonada o en etapas, cada una de las cuales tiene su propia constante de ionización. Para el ácido sulfhídrico, H_2S,

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \qquad (5\text{-}10)$$

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{--} \qquad (5\text{-}11)$$

En todos los ácidos polipróticos el grado de ionización disminuye en cada etapa sucesiva de ionización. La constante de ionización de cada etapa se formula de la forma usual:

$$K_{a_1} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 1{,}0 \times 10^{-7} \qquad (5\text{-}12)$$

$$K_{a_2} = \frac{[H^+][S^{--}]}{[HS^-]} = 1{,}2 \times 10^{-13} \qquad (5\text{-}13)$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

Puesto que la segunda ionización es extremadamente débil, como indica el pequeño valor numérico de la constante de la ecuación (5-13), no contribuye de forma apreciable a la concentración total de ion hidrógeno en la disolución; desde un punto de vista práctico, $[H^+] = [HS^-]$. Teniendo esto en cuenta en la ecuación (5-13), $[S^{--}] = 1{,}2 \times 10^{-13}$. Puede hacerse la generalización de que para todos los ácidos polipróticos la concentración del anión divalente es igual numéricamente a la constante de la segunda etapa de su ionización.

Multiplicando las ecuaciones (5-12) y (5-13) se obtiene

$$K_{a_1} \times K_{a_2} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \times \frac{[H^+][S^{--}]}{[HS^-]} = (1{,}0 \times 10^{-7})(1{,}2 \times 10^{-13})$$

Pero el producto de dos constantes es otra constante, por lo que

$$K_{H_2S} = \frac{[H^+]^2[S^{--}]}{[H_2S]} = 1{,}2 \times 10^{-20} \qquad (5\text{-}14)$$

La ecuación (5-14) representa la situación que se presentaría si la ionización diprótica de H_2S tuviese lugar en una sola etapa:

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{--}$$

La utilización analítica de sulfuro de hidrógeno tiene su razón de ser en el hecho de que el ion sulfuro es un agente precipitante de los cationes con que forma sulfuros insolubles, y numerosas separaciones se fundamentan en la regulación de la concentración de ion sulfuro mediante el control de la concentración de ion hidrógeno en la disolución. Además, el sulfuro de hidrógeno se utiliza generalmente saturando la disolución con el gas. En el agua y en disolución ácida a la temperatura y presión ambientes, la solubilidad del sulfuro de hidrógeno es aproximadamente 0,10 *M*. Puesto que $[H_2S]$ es constantemente igual a 0,10, la ecuación (5-14) puede simplificarse poniendo

$$\frac{[H^+]^2[S^{--}]}{0{,}10} = 1{,}2 \times 10^{-20} \quad \text{o} \quad K_{pi} = [H^+]^2[S^{--}] = 1{,}2 \times 10^{-21} \qquad (5\text{-}15)$$

K_{pi} es la constante del producto iónico del sulfuro de hidrógeno; debe observarse con cuidado que *no* es una constante de ionización; se deriva de la constante de ionización por introducción de un valor constante para $[H_2S]$. K_{pi} es, por tanto, análogo en su significado a la constante de producto iónico del agua, K_{H_2O}.

La ecuación (5-15) indica que la concentración de ion sulfuro en una disolución de sulfuro de hidrógeno es inversamente proporcional al *cuadrado* de la concentración de ion hidrógeno; por consiguiente, la concentración de ion sulfuro de una disolución está enormemente influenciada por la acidez.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

Las mismas consideraciones generales expuestas para el ácido sulfhídrico son aplicables a la ionización del ácido fosfórico, excepto que en este caso la ionización tiene lugar en tres etapas:

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \qquad K_{a_1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7.5 \times 10^{-3}$$

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{--} \qquad K_{a_2} = \frac{[H^+][HPO_4^{--}]}{[H_2PO_4^-]} = 6.2 \times 10^{-8}$$

$$HPO_4^{--} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{---} \qquad K_{a_3} = \frac{[H^+][PO_4^{---}]}{[HPO_4^{--}]} = 4.7 \times 10^{-13}$$

Efecto del ion común

Como todo proceso en equilibrio, la ionización de un ácido o base débil puede estar influenciada por variaciones de la concentración de un ion producido por el ionógeno. Volviendo al caso del ácido acético, $HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$, este equilibrio puede desplazarse de izquierda a derecha, eliminando de la disolución iones hidrógeno por adición de una base como hidróxido sódico (iones OH^-); una nueva porción de ácido acético se ionizará para reajustar el sistema, según el principio de Le Chatelier. A la inversa, el sistema puede desplazarse hacia la izquierda por adición de ion acetato (acetato sódico), que dará lugar a la combinación de iones acetato con iones hidrógeno de la disolución para formar ácido acético sin ionizar. Este efecto es fácil de demostrar experimentalmente. Las propiedades comunes asociadas a los ácidos son las propiedades del ion hidrógeno y se presentarán con mucha intensidad si el ion hidrógeno está presente en concentración elevada, pero aparecerán poco intensas en disoluciones diluidas de ion hidrógeno. Al añadir acetato sódico (o cualquier otro acetato) a una disolución de ácido acético, las propiedades ácidas disminuyen de intensidad, indicando la disminución de la concentración de ion hidrógeno. También puede hacerse disminuir la disociación del ácido acético por adición de un ácido fuerte, como el clorhídrico; en este caso, los iones hidrógeno añadidos reaccionarán con los iones acetato y disminuirá la concentración de este ion. El proceso mediante el cual disminuye la disociación de un electrólito por adición de uno de sus iones se denomina **efecto del ion común**; encuentra amplia aplicación en química analítica.

La ionización del hidróxido amónico,

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad \text{o} \qquad NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

puede modificarse por los mismos métodos generales expuestos para el ácido acético; por ejemplo, la adición de NH_4^+ (NH_4Cl) rebaja la concentración de ion hidroxilo por efecto del ion común y la disolución que contiene simul-

táneamente NH_3 y NH_4Cl manifiesta propiedades alcalinas más atenuadas que la de hidróxido amónico puro.

Ejemplo 5

K_a del HAc = $1,8 \times 10^{-5}$. ¿En cuánto disminuye la $[H^+]$ de una disolución 0,20 *M* de HAc, haciéndola también 0,10 *M* en NaAc?

$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Para el ácido acético aislado, $[H^+] = [Ac^-]$, como $[HAc] = 0,20$, $[H^+]^2/0,20 = 1,8 \times 10^{-5}$, de donde $[H^+] = 1,9 \times 10^{-3}$. En presencia de acetato sódico, $[Ac^-] = 0,10$ y $[HAc] = 0,20$, con lo que

$$[H^+] = \frac{K_a[HAc]}{[Ac^-]} = \frac{(1,8 \times 10^{-5})(0,20)}{0,10} = 3,6 \times 10^{-5}$$

A causa de la adición de acetato sódico, la concentración de ion hidrógeno ha descendido a $\frac{1}{56}$ de su valor anterior.

Ejemplo 6

¿Cuál es la concentración molar de ácido acético en una disolución que es 0,10 *M* en iones acetato y $1,0 \times 10^{-5}$ *M* en iones hidrógeno?

$$[HAc] = \frac{[H^+][Ac^-]}{K_a} = \frac{(1,0 \times 10^{-5})(0,10)}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-2}$$

Ejemplo 7

¿Cuál es la concentración de ion hidrógeno en una disolución preparada mezclando volúmenes iguales de HCl 0,10 *M* y de NaAc 0,40 *M*? Como el ácido acético está poco ionizado, al mezclar un ácido fuerte con el acetato, altamente ionizado, tiene lugar una reacción en que se forma ácido acético: $H^+ + Ac^- \rightarrow HAc$. La reacción consume un ion-gramo de ion hidrógeno y un ion-gramo de ion acetato, y se forma un mol de ácido acético. Por tanto, 0,10 iones gramo de H^+ reaccionarán con 0,10 iones gramo de Ac^-, dando 0,10 moles de HAc, quedando 0,30 iones-gramo de Ac^- en exceso. Pero, al mezclar volúmenes iguales de las dos disoluciones, las concentraciones se reducen a la mitad de los valores indicados, con lo que $[HAc] = 0,050$ y $[Ac^-] = 0,15$.[4]

$$[H^+] = \frac{K_a[HAc]}{[Ac^-]} = \frac{(1,8 \times 10^{-5})(0,050)}{0,15} = 6,0 \times 10^{-6}$$

[4] Estrictamente, $[HAc] = 0,050 - [H^+]$ y $[Ac^-] = 0,15 + [H^+]$, pues $[Ac^-]$, obtenida por ionización de HAc, es igual a $[H^+]$, que procede de la misma fuente. Sin embargo, $[H^+]$ es tan pequeño comparado con los valores 0,050 y 0,15, que puede suprimirse sin error apreciable, evitando así la resolución de una ecuación de segundo grado. Este principio es aplicable en general a los cálculos fundados en las expresiones de la ley de acción de las masas.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1826
QUITO

(En este ejemplo, la *relación* de [HAc] a [Ac^-] es el factor determinante que fija la concentración de ion hidrógeno, de forma que no se obtendría un resultado diferente si se prescindiese de la dilución. No obstante, en algunos problemas de equilibrios, particularmente en los relacionados con el producto de solubilidad, deben utilizarse las concentraciones reales.)

Ejemplo 8

¿Cuál será la relación entre las concentraciones molares de acetato sódico y ácido acético en una disolución en que la concentración de ion hidrógeno es 4.5×10^{-5} *M*?

$$\frac{[Ac^-]}{[HAc]} = \frac{K_a}{[H^+]} = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{4.5 \times 10^{-5}} = 0.40$$

Acción reguladora. Se dice que una disolución está tamponada o regulada si se opone a toda modificación de su concentración de ion hidrógeno o hidroxilo. Una disolución de este tipo debe contener un componente ácido (dador de protones) que reaccione con las bases, y al mismo tiempo un componente básico (receptor de protones) que reaccione con los ácidos. Una disolución de un ácido débil y de una sal suya fuertemente ionizada (su base conjugada), o de una base débil y una sal suya fuertemente ionizada (su ácido conjugado), actúa como una disolución reguladora. Por ejemplo, si se añade una base fuerte (OH^-) a una disolución de ácido acético y acetato sódico, los iones OH^- reaccionan con el H^+ del ácido:

$$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$$
$$+$$
$$OH^- \rightleftharpoons H_2O$$

La eliminación del ion hidrógeno desplaza el equilibrio de ionización del ácido acético para remplazar el ion hidrógeno gastado, de forma que la concentración de ion hidrógeno quede prácticamente constante hasta que la cantidad de base añadida sea casi igual estequiométricamente al ácido acético presente. Del mismo modo, si se añade un ácido fuerte a la mezcla reguladora, desaparecen iones hidrógeno por reacción con ion acetato: $H^+ + Ac^- \rightarrow HAc$, y la concentración de ion hidrógeno de la disolución no cambia de forma apreciable hasta que se haya añadido casi la cantidad estequiométrica de ácido fuerte.

Un compuesto único que tenga propiedades ácidas y básicas apropiadas puede ser un regulador. Por ejemplo, una disolución de bicarbonato sódico presenta cierta acción reguladora, pues el ion bicarbonato, HCO_3^-, puede ceder o aceptar protones, por reacción con bases o con ácidos:

$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow H_2O + CO_3^{--}$$
$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2CO_3$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM SCIENTIA POR LA CIENCIA Y LA CULTURA
FUNDADA EN 1826

El bicarbonato sódico es una sal «semineutralizada» de un ácido débil diprótico, H_2CO_3. En general, las sales parcialmente neutralizadas de ácidos polipróticos débiles presentan cierta acción reguladora, aunque su capacidad reguladora (véase pág. 89) es pequeña.

El Ejemplo 8 indica que una mezcla de acetato y ácido acético en una relación molar 2 : 5 da una disolución en que $[H^+] = 4{,}5 \times 10^{-5}$. Aunque la *concentración* de ion hidrógeno de la mezcla depende solamente de la *relación* molar de la base (ion acetato) al ácido, la *capacidad* reguladora depende de las cantidades de los componentes en la mezcla y controla la cantidad de ácido o base que puede añadirse sin destruir la mezcla reguladora.

Ejemplo 9

La constante de ionización de un ácido débil HA es $K_a = 1{,}0 \times 10^{-5}$. Se prepara una disolución reguladora 0,10 *M* en HA y 0,10 *M* en su sal sódica, NaA. Calcular: (*a*) el *p*H de la disolución reguladora original; (*b*) el *p*H después de la adición de 0,010 moles de HCl a un litro de la disolución reguladora; (*c*) el *p*H después de la adición de 0,010 moles de NaOH a un litro de la disolución reguladora.

(*a*) En la disolución original $[H^+] = K_a[HA]/[A^-] = 1{,}0 \times 10^{-5} \times 0{,}10/0{,}10 = 1{,}0 \times 10^{-5}$ y $pH = 5{,}00$.

(*b*) 0,010 moles de H^+ (añadido como HCl) reaccionan con 0,010 moles de A^- (en la mezcla reguladora), formándose 0,010 moles de HA. Las nuevas concentraciones son $[HA] = 0{,}11$ y $[A^-] = 0{,}09$. $[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-5} \times 0{,}11/0{,}09 = 1{,}2 \times 10^{-5}$ y $pH = 4{,}92$.

(*c*) 0,010 moles de OH^- (añadido como NaOH) reaccionan con 0,010 moles de H^+ (procedentes de HA), dando 0,010 moles de A^-. Las nuevas concentraciones son $[HA] = 0{,}09$ y $[A^-] = 0{,}11$. $[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-5} \times 0{,}09/0{,}11 = 8{,}2 \times 10^{-6}$ y $pH = 5{,}08$.

El ejemplo anterior muestra que aunque la relación ácido-base ha variado en un $\pm 20\,\%$, el *p*H de la disolución ha cambiado solo en $\pm 0{,}08$ unidades. Si en la disolución original hubiese solo HA 0,10 *M*, el *p*H valdría 3,00; la adición de 0,010 moles de un ácido fuerte o de una base fuerte cambiaría el *p*H a 2,0 y 4,0, respectivamente. Si se añade a un litro de agua la misma cantidad (0,010 moles) de un ácido o base fuertes, el *p*H variaría de 7,00 a 2,00 y 12,00, respectivamente.

Una disolución que contenga un ácido débil, HA, y una sal suya altamente ionizada, A^-, está representada por el equilibrio

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \tag{5-16}$$

para el cual, la constante viene dada por

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}; \quad \text{y} \quad [H^+] = K_a[HA]/[A^-] \tag{5-17}$$

De la ecuación (5-17) se deduce

$$pH = pK_a - \log([HA]/[A^-]) = pK_a + \log([A^-]/[HA]) \tag{5-18}$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST QUITO FUNDADA EN 1622

El término $[HA]/[A^-]$ representa la relación entre las concentraciones molares del ácido y de su base conjugada (sal) en la mezcla reguladora. Alteraciones moderadas de esta relación no afectarán al *p*H de la disolución en gran extensión. La región de *p*H en que el sistema manifiesta acción reguladora depende del valor de K_a. Para una disolución en que $[HA] = [A^-]$, $pH = pK_a$. Para una variación de la relación $[HA]/[A^-]$ desde 1/10 a 10/1, el *p*H variará en el intervalo $pK_a \pm 1$. Para la preparación de mezclas reguladoras en diferentes regiones de la escala de *p*H, deben utilizarse ácidos de diferentes valores de pK_a.

Las mismas consideraciones anteriores se aplican a mezclas de una base débil (por ejemplo, NH_3) y su ácido conjugado (NH_4^+, sal amónica).

La acción reguladora juega un papel importante en muchos procesos de química analítica, química industrial y fenómenos biológicos. En química analítica es especialmente importante para realizar ciertas separaciones dependientes de un escrupuloso control de las concentraciones iónicas.

Hidrólisis

La ionización del agua, aunque es muy escasa, da lugar a un tipo de reacción conocida con la denominación de **hidrólisis**, que puede definirse como la reacción de una sustancia (átomo, molécula o ion) con los iones del agua (H^+, OH^- o ambos) para formar dos productos, sin que tenga lugar ninguna transferencia de electrones (reacción redox).

Si alguno o ambos iones del agua se consumen en un proceso irreversible, la hidrólisis es necesariamente completa. Este tipo de reacción es característico de algunos compuestos binarios de los no metales, por ejemplo,

$$PCl_3 + 3HOH \rightarrow 3HCl + H_3PO_3$$

y de los compuestos binarios de un metal y un no metal que no son sales, como

$$Mg_3N_2 + 6HOH \rightarrow 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$$

$$CaC_2 + 2HOH \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

Si la reacción con los iones del agua es reversible, se establece un sistema en equilibrio y la extensión de la reacción depende de varios factores (que se discutirán después). Este caso está representado por la clásica reacción de hidrólisis de las sales[5].

[5] Según el concepto de Brønsted-Lowry, este tipo de reacción es simplemente una reacción ácido-base, como puede representarse por la ecuación (5-19), en que Ac^-, anión básico, reacciona con agua (ácido) para formar los conjugados correspondientes, HAc y OH^-. Consideraciones similares se aplican a la hidrólisis clásica de los cationes (ácidos de Brønsted) como el NH_4^+. Aunque en un tratamiento moderno no es necesario el concepto de «hidrólisis» para este tipo de reac-

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST FUNDADA EN 1620 QUITO

1. Reacción de los aniones de ácidos débiles (aniones básicos); por ejemplo,

$$Ac^- + HOH \rightleftharpoons HAc + OH^- \qquad (5\text{-}19)$$

Una disolución de acetato sódico es débilmente alcalina ante los indicadores, es decir, en ella $[OH^-] > [H^+]$, como resultado de la eliminación de parte del ion H^+ del agua por reacción con Ac^-, con acumulación consiguiente de OH^-, tal como exige K_{H_2O}. La constante de equilibrio de la reacción (5-19) puede formularse en la forma usual

$$K_{hidr} = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-][H_2O]} = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]} \qquad (5\text{-}20)$$

El aspecto más interesante en química analítica es la $[OH^-]$ de la disolución. Están implicados en esta hidrólisis dos equilibrios sencillos simultáneos, en que Ac^- y OH^- establecen una competencia por H^+:

$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} \quad \text{o} \quad [OH^-] = \frac{K_a[HAc]}{[Ac^-]}$$

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-] \quad \text{o} \quad [H^+] = K_{H_2O}/[OH^-]$$

De ellos se deduce

$$\frac{K_a[HAc]}{[Ac^-]} = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} \quad \text{y} \quad [HAc][OH^-] = K_{H_2O}[Ac^-]/K_a$$

Cuando se alcanza el equilibrio, $[HAc] = [OH^-]$, y

$$[OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}[Ac^-]/K_a} \qquad (5\text{-}21)$$

[Mediante un sencillo tratamiento matemático, la ecuación (5-21) puede convertirse en una formulación que exprese directamente el *p*H de la disolución; véanse págs. 307-308.]

2. Reacción de cationes de bases débiles (cationes ácidos), por ejemplo,

$$NH_4^+ + HOH \rightleftharpoons NH_4OH + H^+ \quad (\text{o } NH_3 + H_3O^+) \qquad (5\text{-}22)$$

Mediante un razonamiento enteramente análogo al utilizado en el ejemplo anterior, se deduce que

$$[H^+] = \sqrt{K_{H_2O}[NH_4^+]/K_b} \qquad (5\text{-}23)$$

---

ción (por lo que algunos químicos han dejado de utilizarlo), el término de «hidrólisis» para este tipo de reacción y de «neutralización» para la reacción inversa está firmemente impuesto en la terminología química y resultan palabras útiles para indicar la «dirección» de la reacción en ciertos sistemas ácido-base conjugados.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIA
OMNIUM
SCIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

El alumno debe considerar las etapas del cálculo y confirmar esta relación. [La ecuación (5-23) se convierte fácilmente en una fórmula que da el *p*H de la disolución; véase la pág. 312.]

La hidrólisis de los aniones y cationes es de gran importancia en ciertas valoraciones ácido-base, en que la disolución *no queda neutra* en el punto estequiométrico y debe elegirse un indicador cuyo intervalo de cambio de color incluya al *p*H final de la disolución.

3. Reacción simultánea de cationes y aniones. La reacción del acetato amónico con el agua,

$$NH_4^+ + Ac^- + HOH \rightleftharpoons NH_4OH + HAc$$

es más completa que la reacción del acetato sódico o del cloruro amónico, debido a que en este caso se eliminan a la vez los iones H^+ y OH^- del agua por formación de un ácido débil y de una base débil. El que la disolución resultante sea ácida, alcalina o neutra depende de las fuerzas relativas del ácido y de la base que se forman. En el caso del acetato amónico, K_a y K_b tienen el mismo valor numérico, y la disolución es neutra. Si K_b fuese mayor que K_a, la disolución sería alcalina; si K_a fuese mayor que K_b, la disolución sería ácida. Una reacción neutra con los indicadores *no* es criterio válido de ausencia de hidrólisis en las disoluciones de las sales.

4. Además de las sales derivadas de bases inorgánicas y ácidos orgánicos débiles, muchos compuestos orgánicos reaccionan de forma reversible con el agua. Los ésteres, como el acetato de etilo, reaccionan dando el correspondiente alcohol y ácido:

$$C_2H_5 \cdot C_2H_3O_2 + HOH \rightleftharpoons C_2H_5OH + HC_2H_3O_2$$

El éster puede prepararse por la reacción inversa, conocida con el nombre de «esterificación». Los ésteres no son ionógenos y las reacciones de hidrólisis y de esterificación se caracterizan por ser lentas, mientras que la hidrólisis de las sales y la reacción inversa (neutralización) son instantáneas.

Si se amplía el concepto de hidrólisis para que pueda abarcar a reacciones redox, las reacciones siguientes pueden considerarse también como reacciones de hidrólisis:

$$2Na + 2HOH \rightarrow 2Na^+ + 2OH^- + H_2$$

$$Cl_2 + HOH \rightarrow H^+ + Cl^- + HOCl$$

$$4P + 6HOH \rightarrow PH_3 + 3H_3PO_2$$

La primera reacción es muy rápida, la segunda es lenta y la tercera no tiene lugar con velocidad apreciable, excepto en presencia de una base que neutralice el H_3PO_2 formado.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN 1826 QUITO

Extensión de la hidrólisis. La extensión con que tiene lugar la hidrólisis depende de un cierto número de factores.

1. *Naturaleza de las sustancias reaccionantes y de los productos de la reacción.* En la hidrólisis de las sales la extensión de la reacción, a una temperatura y concentración de soluto determinadas, depende de la fuerza del ácido y/o de la base formados. Si K_a y/o K_b son grandes (del orden de 10^{-5}) comparados con K_{H_2O} (10^{-14}), el sistema alcanza el equilibrio cuando ha reaccionado solo una pequeña fracción del soluto A medida que el valor de K_a y/o K_b se hacen más pequeñas, la hidrólisis es más extensa y puede considerarse completa si los valores de K se aproximan mucho a K_{H_2O}.

2. *Concentración de soluto.* La constante del equilibrio (hidrólisis) expresada en la ecuación (5-20) es la ley de acción de masas aplicada a la reacción de la ecuación (5-19). A temperatura constante, una disminución de la concentración de Ac^- equivale a un aumento de la concentración de agua (que es la causante de la hidrólisis) con relación al Ac^-, y la fracción de soluto que se hidroliza es mayor.

3. *Temperatura.* Al aumentar la temperatura el grado de ionización del agua aumenta con más rapidez que las constantes de ionización de los ácidos o bases débiles. A 25° C, $K_{H_2O} = 1,0 \times 10^{-14}$ y $[H^+] = [OH^-] = 1,0 \times 10^{-7}$; a 100° C, $K_{H_2O} = 5,0 \times 10^{-13}$ y $[H^+] = [OH^-] = 7,0 \times 10^{-7}$. Puesto que estos iones son los que intervienen en la hidrólisis, ésta es más extensa al elevarse la temperatura.

TRATAMIENTO GENERALIZADO DEL EQUILIBRIO ACIDO-BASE EN MEDIO ACUOSO

Representado por A un ácido y por B su base conjugada[6, 7], tendremos en disolución acuosa,

$$A + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + B \qquad (5\text{-}24)$$

Este sistema está formado por dos pares ácido-base, que, considerados separadamente, pueden representarse por

$$A \rightleftarrows H^+ + B \qquad (5\text{-}25)$$

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \qquad (5\text{-}26)$$

En las fórmulas que siguen, representaremos por C la concentración analítica del soluto, prescindiendo de las cantidades relativas ionizadas y sin ionizar, y los símbolos entre corchetes representarán las concentraciones en el *equili-*

[6] J. E. Ricci, *Hydrogen Ion Concentration*, Princeton, N. J., Princeton Univ. Press, 1952.
[7] H. A. Laitinen, *op. cit.*

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
QUITO FUNDADA EN 1620

brio de las especies que se indiquen. En la disolución acuosa de A, la concentración de A en el equilibrio será la concentración analítica del ácido menos la concentración del mismo que se haya ionizado dando H^+ (y B); el agua también aporta H^+ al sistema. El H^+ del ácido A es, por tanto, la concentración de ion hidrógeno en el equilibrio, $[H^+]$, menos el H^+ procedente del agua, y será igual a $[OH^-]$. Por tanto,

$$[A] = C_A - ([H^+] - [OH^-]) \tag{5-27}$$

De forma análoga, si se añade B al agua:

$$[B] = C_B + ([H^+] - [OH^-]) \tag{5-28}$$

La constante de equilibrio de la reacción (5-25) es

$$K_{eq} = \frac{[H^+][B]}{[A]} = K_a \tag{5-29}$$

K_a es la constante de ionización del ácido A. Haciendo operaciones y sustituyendo las ecuaciones (5-27) y (5-28) en (5-29), se obtiene

$$[H^+] = K_a \frac{[A]}{[B]} = K_a \frac{C_A - [H^+] + [OH^-]}{C_B + [H^+] - [OH^-]} \tag{5-30}$$

Esta es una ecuación *general* para la concentración de ion hidrógeno en una disolución acuosa de un ácido o de su base conjugada. En determinadas condiciones y para determinados tipos de solutos, las ecuaciones anteriores se convierten en las expresiones más sencillas que se indicaron en las secciones anteriores.

Acido fuerte

Se considera que un ácido fuerte está completamente ionizado, es decir, que la ecuación (5-25) está totalmente desplazada hacia la derecha y $[A] = 0$. De la ecuación (5-27) se deduce

$$0 = C_A - [H^+] + [OH^-] \quad \text{o} \quad [H^+] = C_A + [OH^-] \tag{5-31}$$

Para las concentraciones usuales de ácido, $C_A \gg [OH^-]$ y $[H^+] = C_A$. No obstante, C_A es del mismo orden que la concentración de H^+ del agua (10^{-7} *M*) y los H^+ que provienen del agua no pueden despreciarse. Como $[OH^-] = K_{H_2O}/[H^+]$,

$$[H^+] = C_A + K_{H_2O}/[H^+] \quad \text{o} \quad [H^+]^2 - C_A[H^+] - K_{H_2O} = 0 \tag{5-32}$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST FUNDADA EN 1620 QUITO

y debe resolverse la ecuación de segundo grado o la ecuación (5-31) utilizada para deducirla (por aproximaciones sucesivas).

Ejemplo 10

Calcular $[H^+]$ y el *p*H de HCl $5{,}0 \times 10^{-7}$ *M*. Por aproximaciones sucesivas (las etapas sucesivas se indican con subíndices); utilizando la ecuación (5-31) y $[OH^-] = K_{H_2O}/[H^+]$.

$$[H^+]_1 = 5{,}0 \times 10^{-7} \qquad [OH^-]_1 = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{5{,}0 \times 10^{-7}} = 0{,}2 \times 10^{-7}$$

$$[H^+]_2 = 5{,}2 \times 10^{-7} \qquad [OH^-]_2 = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{5{,}2 \times 10^{-7}} = 0{,}19 \times 10^{-7}$$

$$[H^+]_3 = 5{,}19 \times 10^{-7}$$

La segunda aproximación fue suficiente y *p*H = 6,28.

Por la ecuación cuadrática (5-32),

$$[H^+]^2 - 5{,}0 \times 10^{-7}[H^+] - 1{,}0 \times 10^{-14} = 0$$

Resolviéndola, $[H^+] = 5{,}19 \times 10^{-7}$ y *p*H = 6,28. La segunda aproximación, obtenida antes, coincide con el valor exacto.

Base fuerte

Si se añade al agua una base fuerte (completamente ionizada), $[B]_i = 0$, de la ecuación (5-28) se deduce

$$0 = C_B + [H^+] - [OH^-] \quad \text{o} \quad [OH^-] = C_B + [H^+]$$

y

$$[OH^-] = C_B + K_{H_2O}/[OH^-] \quad \text{o} \quad [OH^-]^2 - C_B[OH^-] - K_{H_2O} = 0 \qquad (5\text{-}33)$$

Para las concentraciones usuales de base $C_B \geqslant [H^+]$, y $[OH^-] = C_B$.

Ácido débil

Si se añade al agua un ácido débil A (pero no su base conjugada B), $C_B = 0$, $[H^+] \geqslant [OH^-]$ y la ecuación (5-30) da

$$[H^+] = K_a \frac{C_A - [H^+]}{[H^+]} \qquad (5\text{-}34)$$

de donde

$$[H^+] = \sqrt{K_a(C_A - [H^+])} \quad \text{o} \quad [H^+]^2 + K_a[H^+] - K_aC_A = 0 \qquad (5\text{-}35)$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1826
QUITO

Si el grado de ionización del ácido es pequeño respecto a C_A, esto es, si $[H^+] \ll C_A$,

$$[H^+] = \sqrt{K_a C_A} \tag{5-36}$$

Alternativamente, $[H^+]$ puede calcularse por aproximaciones sucesivas utilizando la ecuación (5-36), o resolviendo la ecuación de segundo grado (5-35). Obsérvese que las ecuaciones (5-35) y (5-36) son idénticas a las utilizadas en el Ejemplo 3, págs. 68-69.

Ejemplo 11

Calcular la $[H^+]$ de una disolución $5,0 \times 10^{-3}$ *M* de un ácido monoprótico con $K_a = 2,0 \times 10^{-4}$.

Por aproximaciones sucesivas, utilizando la ecuación (5-36),

$$[H^+]_1 = \sqrt{(2,0 \times 10^{-4})(5,0 \times 10^{-3})} = \sqrt{1,0 \times 10^{-6}}$$
$$= 1,0 \times 10^{-3}$$

Pero $1,0 \times 10^{-3}$ no es despreciable respecto a $5,0 \times 10^{-3}$.

$$[H^+]_2 = \sqrt{(2,0 \times 10^{-4})(5,0 \times 10^{-3} - 1,0 \times 10^{-3})}$$
$$= \sqrt{8,0 \times 10^{-7}} = 9,0 \times 10^{-4}$$

$$[H^+]_3 = \sqrt{(2,0 \times 10^{-4})(5,0 \times 10^{-3} - 0,9 \times 10^{-3})}$$
$$= \sqrt{8,2 \times 10^{-7}} = 9,0 \times 10^{-4}$$

y la segunda aproximación resultó suficiente.

Resolviendo la ecuación de segundo grado (5-35),

$$[H^+]^2 - 2,0 \times 10^{-4}[H^+] - (2,0 \times 10^{-4})(5,0 \times 10^{-3}) = 0$$

se obtiene

$$[H^+] = 9,0 \times 10^{-4}$$

la misma solución que por el método de las aproximaciones sucesivas

Sin embargo, cuando $C_A = K_a$ no se puede utilizar el método de las aproximaciones sucesivas y debe resolverse la ecuación cuadrática.

Base débil

Si se añade al agua una base débil (pero no su ácido conjugado), $C_A = 0$, $[OH^-] \gg [H^+]$ y la ecuación (5-30) da

$$[H^+] = K_a \frac{[OH^-]}{C_B - [OH^-]} = K_{H_2O}/[OH^-] \tag{5-37}$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
OMNIUM
FUNDADA EN 1622
QUITO

de donde

$$[OH^-] = \sqrt{(K_{H_2O}/K_a)(C_B - [OH^-])} \tag{5-38}$$

Si $C_B \gg [OH^-]$,

$$[OH^-] = \sqrt{(K_{H_2O}/K_a)C_B} \tag{5-39}$$

Las dos últimas ecuaciones tienen la misma forma general que las ecuaciones (5-35) y (5-36) para $[H^+]$ de un ácido débil si se sustituye K_{H_2O}/K_a por K_b, constante clásica de ionización de una base débil. En la ecuación (5-39), K_a es la constante de ionización del ácido conjugado de la base débil. Si la base es el anion de un ácido débil sufriría la hidrólisis clásica

$$B^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HB$$

con una constante de equilibrio (de hidrólisis)

$$K_h = \frac{[OH^-][HB]}{[B^-]} \tag{5-40}$$

Multiplicando por $[H^+]/[H^+]$ y verificando sustituciones,

$$K_h = \frac{[HB][OH^-][H^+]}{[B^-][H^+]} = K_{H_2O}/K_a \tag{5-41}$$

Si B representa una molécula de base débil clásica (por ejemplo, NH_3),

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^- \tag{5-42}$$

$$K_{eq} = K_b = ([BH^+][OH^-])/[B] \tag{5-43}$$

que es idéntica a la ecuación (5-39) cuando en ella se remplaza K_{H_2O}/K_a por K_b.

De lo dicho resulta evidente que las reacciones de «hidrólisis» de los aniones de los ácidos débiles y de los cationes de las bases débiles pueden considerarse como reacciones ácido-base con el agua, teniendo en cuenta que $K_b = K_{H_2O}/K_a$ y $K_a = K_{H_2O}/K_b$. Por ejemplo, la constante de la ionización «básica» del ion fluoruro será igual a $K_{H_2O}/(K_a$ del HF), esto es, $K_b = (1{,}0 \times 10^{-14})/(2{,}4 \times 10^{-4}) = 4{,}2 \times 10^{-11}$. La constante de ionización «ácida» del ion amonio es K_{H_2O}/K_b (del amoniaco), o sea, $K_a = (1{,}0 \times 10^{-14})/(1{,}8 \times 10^{-5}) = 5{,}6 \times 10^{-10}$. Algunos autores prefieren dar una tabla de constantes de ionización de los ácidos, en la que incluyen los cationes de las bases débiles, en lugar de dar tablas separadas para las constantes de los ácidos y de las bases débiles. En dichas tablas, la constante de ionización de una base débil se calcula dividiendo K_{H_2O} por el

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA OMNIUM
FUNDADA EN 1620

valor de K_a del ácido conjugado. Por ejemplo, dada la constante para NH_4^+, $K_a = 5{,}6 \times 10^{-10}$, la del amoniaco será $K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$.

Acido débil y su base conjugada

Si se añaden al agua A y B, la disolución puede quedar ácida o alcalina. Si la disolución es ácida, $[H^+] \gg [OH^-]$, y la ecuación (5-30) da

$$[H^+] = K_a \frac{C_A - [H^+]}{C_B + [H^+]} \tag{5-44}$$

Si $[H^+] \ll C_A$ y C_B (disolución ácida),

$$[H^+] = K_a \frac{C_A}{C_B} \tag{5-45}$$

Esta relación, conocida como ecuación de Henderson, es idéntica a las ecuaciones utilizadas en los Ejemplos 5 a 8 para el cálculo de $[H^+]$ que resulta como consecuencia del efecto del ion común y de la $[H^+]$ de las disoluciones reguladoras. Se utilizan también en el cálculo del *p*H de la disolución a lo largo de la valoración de ácidos débiles con bases fuertes, como se verá en las págs. 304-306.

Si $[OH^-] \gg [H^+]$ (disolución alcalina), la ecuación (5-30) da

$$[H^+] = K_a \frac{C_A + [OH^-]}{C_B - [OH^-]} \tag{5-46}$$

y si $[OH^-] \ll C_A$ y C_B, la ecuación se reduce de nuevo a (5-45).

Acidos polipróticos

En una disolución acuosa de un ácido poliprótico, H_nA, están implicados varios equilibrios. Para un ácido diprótico,

$$H_2A \rightleftarrows H^+ + HA^- \qquad K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} \tag{5-47}$$

$$HA^- \rightleftarrows H^+ + A^{--} \qquad K_2 = \frac{[H^+][A^{--}]}{[HA^-]} \tag{5-48}$$

$$C_A = [H_2A] + [HA^-] + [A^{--}] \tag{5-49}$$

$$[H^+] = [HA^-] + 2[A^{--}] \quad \text{(regla de la electronegatividad)} \tag{5-50}$$

La resolución rigurosa de este sistema de cuatro ecuaciones con cuatro incóg-

nitas, que matemáticamente es engorrosa, puede eludirse verificando ciertas simplificaciones. Normalmente, solo es preciso considerar la primera etapa de la ionización para el cálculo de la concentración de ion hidrógeno, en cuyo caso

$$[H^+] = [HA^-] \tag{5-51}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_1(C_A - [H^+])} \tag{5-52}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_1 C_A} \tag{5-53}$$

Las ecuaciones (5-52) y (5-53) son idénticas a las (5-35) y (5-36) para un ácido débil monoprótico. Para disoluciones muy diluidas (por ejemplo, 10^{-3} *M*) de ácidos dipróticos de K_1 menor de 10^{-5}, son válidas las ecuaciones (5-51) y (5-53), aun en el caso de que K_2 sea de un solo orden de magnitud menor que K_1. Incluso para disoluciones muy diluidas de H_2A, con $K_1 = 10^{-7}$ y $K_2 = 10^{-4}$, una segunda aproximación en el cálculo es normalmente suficiente. De las ecuaciones (5-48) y (5-51) se deduce que

$$[A^{--}] \approx K_2 \tag{5-54}$$

como anteriormente se ha indicado para el sulfuro de hidrógeno (pág. 71).

Es con frecuencia necesario calcular las cantidades relativas de las distintas especies en disolución a un *p*H determinado, como, por ejemplo, cuando se calculan las cantidades de los componentes de una mezcla reguladora para preparar una disolución a un cierto *p*H, o cuando se calcula la solubilidad de una sal de un ácido débil en una disolución a un *p*H dado.

Consideremos el sistema conjugado de un ácido monoprótico:

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^- \qquad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \tag{5-55}$$

Sea α_0 la fracción de la concentración total en forma de HA, y α_1 la fracción en forma de A^-. Tendremos

$$\alpha_0 = \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]}$$

A partir de la ecuación (5-55)

$$[HA] = \frac{[H^+][A^-]}{K_a}$$

con lo que

$$\alpha_0 = \frac{[H^+][A^-]/K_a}{\frac{[H^+][A^-]}{K_a} + [A^-]} = \frac{[H^+][A^-]}{K_a} \cdot \frac{K_a}{[A^-]([H^+] + K_a)}$$

$$= \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \tag{5-56}$$

De forma análoga,

$$\alpha_1 = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} \tag{5-57}$$

Para un ácido diprótico, H_2A,

$$H_2A \rightleftarrows H^+ + HA^- \qquad K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} \quad \text{y} \quad [HA^-] = \frac{K_1[H_2A]}{[H^+]} \tag{5-58}$$

$$HA^- \rightleftarrows H^+ + A^{--} \qquad K_2 = \frac{[H^+][A^{--}]}{[HA^-]} \quad \text{y} \quad [A^{--}] = \frac{K_1K_2[H_2A]}{[H^+]^2} \tag{5-59}$$

$$C_A = [H_2A] + [HA^-] + [A^{--}] \tag{5-60}$$

Sustituyendo valores deducidos de las ecuaciones (5-58) y (5-59) en (5-60) se tiene

$$C_A = [H_2A] + \frac{K_1[H_2A]}{[H^+]} + \frac{K_1K_2[H_2A]}{[H^+]^2}$$

$$= \frac{[H_2A][H^+]^2 + K_1[H_2A][H^+] + K_1K_2[H_2A]}{[H^+]^2}$$

$$= \frac{[H_2A]([H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2)}{[H^+]^2} = \frac{[H_2A]D}{[H^+]^2} \tag{5-61}$$

en que D representa los términos entre paréntesis. Representando por α la fracción de cada una de las especies,

$$\alpha_0 = \frac{[H_2A]}{C_A} = \frac{[H_2A][H^+]^2}{[H_2A]D} = \frac{[H^+]^2}{D} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \tag{5-62}$$

$$\alpha_1 = \frac{[HA^-]}{C_A} = \frac{\frac{K_1[H_2A]}{[H^+]}[H^+]^2}{[H_2A]D} = \frac{K_1[H^+]}{D} = \frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \tag{5-63}$$

$$\alpha_2 = \frac{[A^{--}]}{C_A} = \frac{\frac{K_1K_2[H_2A]}{[H^+]^2}[H^+]^2}{[H_2A]D} = \frac{K_1K_2}{D} = \frac{K_1K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \tag{5-64}$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIA EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

En el caso general de un ácido poliprótico, H_nA, el denominador de la expresión de α es un polinomio de $n + 1$ términos:

$$[H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1K_2[H^+]^{n-2} + \cdots + K_1K_2 \cdots K_n \qquad (5\text{-}65)$$

y las fracciones de las diferentes especies H_nA, $H_{n-1}A^-$, $H_{n-2}A^{--}$, . . . , A^{-n} se calculan utilizando cada uno de los términos sucesivamente en el numerador.

Ejemplo 12

Para H_2A, $K_1 = 5{,}0 \times 10^{-2}$ y $K_2 = 4{,}0 \times 10^{-5}$. Calcular la fracción de cada especie para (*a*) *p*H 3,0; (*b*) *p*H 5,0.

(*a*) Para *p*H = 3,0 el denominador de la fracción es

$$D = (1{,}0 \times 10^{-3})^2 + (5{,}0 \times 10^{-2})(1{,}0 \times 10^{-3}) + (5{,}0 \times 10^{-2})(4{,}0 \times 10^{-5})$$
$$= 1{,}0 \times 10^{-6} + 5{,}0 \times 10^{-5} + 2{,}0 \times 10^{-6} = 5{,}3 \times 10^{-5}$$

$$\alpha_0 = (1{,}0 \times 10^{-6})/(5{,}3 \times 10^{-5}) = 1{,}9 \times 10^{-2} = 0{,}019$$

$$\alpha_1 = (5{,}0 \times 10^{-5})/(5{,}3 \times 10^{-5}) = 9{,}4 \times 10^{-1} = 0{,}94$$

$$\alpha_2 = (2{,}0 \times 10^{-6})/(5{,}3 \times 10^{-5}) = 3{,}8 \times 10^{-2} = 0{,}038$$

Suma: 1,00

(*b*) Para *p*H = 5,0, $D = 2{,}5 \times 10^{-4}$, con lo que α_0 es despreciable, $\alpha_1 = 0{,}20$ y $\alpha_2 = 0{,}80$. (El alumno debe comprobar los cálculos.)

Siempre que los valores sucesivos de K resulten suficientemente diferentes ($K_1/K_2 \geq 10^4$), no puede haber en cualquier valor de *p*H más que dos especies adyacentes en cantidades significativas. Por otra parte, cuando los valores sucesivos de K son muy próximos, como en el ácido cítrico (triprótico), para valores intermedios de *p*H las diversas especies pueden coexistir en cantidades significativas.

Una forma conveniente de representar la influencia del *p*H en las especies presentes es sugiriendo la fracción de cada especie en función del *p*H, como se indica en la Fig. 5-1 para las disoluciones de carbonato. Cuando dos especies adyacentes existen en cantidades iguales $pH = pK$ para el par conjugado representado, la zona alrededor de ese punto, en que las curvas composición-*p*H están inclinadas, representan zonas de existencia de mezclas tampón o reguladoras; en ellas modificaciones moderadas de la relación ácido/base originan cambios pequeños del *p*H de la disolución. Un sistema ácido-base diprótico presenta dos regiones «tamponadas» alrededor de los valores de *p*H que corresponden a pK_1 y a pK_2 (véase la Fig. 5-1). Una disolución acuosa que contenga solamente la sal ácida HA^- (por ejemplo, $NaHCO_3$ o HCO_3^-) presenta cierta acción reguladora, pero su capacidad reguladora es mínima como indica la pendiente cero de la curva composición-*p*H. Tal disolución corresponde al

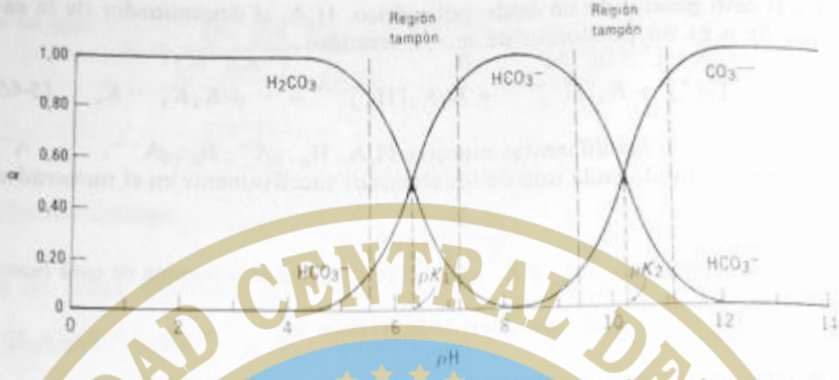


Fig. 5-1 Fracción de las distintas especies del carbonato a diversos valores del *p*H.

primer punto final en la valoración de un ácido diprótico débil, en que la curva *p*H-composición presenta la máxima pendiente (véase la Fig. 5-1).

Anfólitos

El anión HA^- formado en la primera etapa de la ionización de un ácido diprótico H_2A es anfótero; es decir, puede ceder protones o reaccionar con ellos:

$$HA^- \rightleftarrows H^+ + A^{--} \qquad K_2 = \frac{[H^+][A^{--}]}{[HA^-]} \qquad y \qquad [A^{--}] = \frac{K_2[HA^-]}{[H^+]} \tag{5-66}$$

$$HA^- + H^+ \rightleftarrows H_2A \qquad \frac{1}{K_1} = \frac{[H_2A]}{[H^+][HA^-]} \qquad y \qquad [H_2A] = \frac{[H^+][HA^-]}{K_1} \tag{5-67}$$

La ionización del agua puede estar implicada también:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \qquad K_{H_2O} = [H^+][OH^-] \qquad y \qquad [OH^-] = K_{H_2O}[H^+] \tag{5-68}$$

La concentración de ion hidrógeno en el equilibrio comprende el H^+ que proviene de la ionización de HA^- ($=[A^{--}]$) más el H^+ que proviene del agua ($=[OH^-]$), menos el H^+ consumido en la reacción con HA^- ($=[H_2A]$); esto es

$$[H^+] = [A^{--}] + [OH^-] - [H_2A] \tag{5-69}$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Sustituyendo los valores deducidos de las ecuaciones (5-66), (5-67) y (5-68):

$$[H^+] = \frac{K_2[HA^-]}{[H^+]} + \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} - \frac{[H^+][HA^-]}{K_1} \tag{5-70}$$

Eliminando denominadores,

$$[H^+]^2 K_1 = K_1 K_2 [HA^-] + K_1 K_{H_2O} - [H^+]^2 [HA^-] \tag{5-71}$$

$$[H^+]^2 (K_1 + [HA^-]) = K_1 K_2 [HA^-] + K_1 K_{H_2O} \tag{5-72}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 [HA^-] + K_1 K_{H_2O}}{K_1 + [HA^-]}} = \sqrt{\frac{K_1 (K_2 [HA^-] + K_{H_2O})}{K_1 + [HA^-]}} \tag{5-73}$$

Normalmente, $K_{H_2O} \ll K_2[HA^-]$, de donde

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 [HA^-]}{K_1 + [HA^-]}} \tag{5-74}$$

Si $K_1 \ll [HA^-]$,

$$[H^+] \approx \sqrt{K_1 K_2} \tag{5-75}$$

y $[H^+]$ es independiente de la concentración de HA^-.

Si $K_1 K_2 > K_{H_2O}$, la disolución es ácida; si $K_1 K_2 < K_{H_2O}$, la disolución es alcalina. En cualquier caso, para la mayor parte de los valores de K_1 y K_2 y valores razonable de $[HA^-]$, K_1 es pequeño comparado con $[HA^-]$, $K_1 K_{H_2O}/[HA^-]$ es pequeño comparado con $K_1 K_2$ y la ecuación (5-73) se reduce a la ecuación (5-75).

Por razonamientos análogos para un ácido triprótico H_3A, puede demostrarse que en una disolución de HA^{2-}

$$[H^+] \approx \sqrt{K_2 K_3} \tag{5-76}$$

Las ecuaciones (5-75) y (5-76) dan la concentración de ion hidrógeno en los puntos estequiométricos intermedios en la valoración de un ácido poliprótico con una base (véanse las págs. 313-314), o de sus sales alcalinas con un ácido (véanse las págs. 319-320).

Capacidad reguladora

La capacidad reguladora se define cuantitativamente como el número de moles de ácido o de base fuertes necesarios para modificar el *p*H de un litro de disolución en una unidad. En la valoración de un ácido con una base (o en la valoración inversa) la pendiente de la curva de valoración (véanse las Figu-

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

ras 23-1 a 23-5) está en relación inversa con la capacidad reguladora de la disolución. La curva del *p*H en función de la composición (ml de disolución reactivo) es casi horizontal o muy poco pendiente durante la mayor parte de la valoración, porque la disolución tiene una elevada capacidad reguladora; el *p*H cambia muy poco por adición de pequeñas cantidades del reactivo valorante. Cerca del punto estequiométrico la curva de valoración es muy pendiente; la adición de una pequeña cantidad de reactivo origina una variación notable de *p*H, porque la disolución tiene poca capacidad reguladora.

Como la capacidad reguladora, representada generalmente por β, varia con la composición de la disolución y, por tanto, con el *p*H, es mejor definirla en forma diferencial (velocidad de variación):

$$\beta = -\frac{dA}{dpH} = \frac{dB}{dpH} \tag{5-77}$$

en que dA y dB representan el número de moles de ácido o base fuertes necesarios para originar una variación de d*p*H. (El signo negativo significa que la adición de ácido hace disminuir el *p*H.) En cualquier punto de la curva de valoración, β es, por consiguiente, recíproco de la pendiente de la curva. Puede demostrarse [8] que en una disolución reguladora formada por un par ácido-base conjugado,

$$\beta = 2{,}3\frac{C_A C_B}{C_A + C_B} \tag{5-78}$$

La disolución presenta una capacidad reguladora máxima cuando $C_A = C_B$ y para cualquier relación dada C_A/C_B (que determina el *p*H), β es proporcional a la concentración total de los componentes. La capacidad reguladora de una disolución que contiene solamente ácido o base fuertes, está dada por

$$\beta = 2{,}3C_A \quad \text{o} \quad \beta = 2{,}3C_B \tag{5-79}$$

En una disolución de una sal ácida, por ejemplo, NaHA (HA^-),

$$\beta = 2{,}3 \times 2C \times \sqrt{K_2/K_1} \tag{5-80}$$

La capacidad reguladora es proporcional a la concentración de la sal, mientras que el *p*H es independiente de la concentración; véase la ecuación (5-75).

Ejemplo 13

Calcular la capacidad reguladora del HCl 0,20 *M*. $\beta = 2{,}3 \times 0{,}20 = 0{,}46$. Aunque 0,46 moles de base representan un exceso respecto a la cantidad de ácido presente, debe tenerse en cuenta que la capacidad reguladora es inversamente proporcional a la pendiente

[8] J. E. Ricci, *op. cit.*

de la curva de valoración *para una composición de la disolución determinada*. La adición de base o de ácido modifica la composición de la disolución.

Ejemplo 14

Calcular la capacidad reguladora de una disolución 0,060 M de HA y 0,040 M de NaA. Para HA, $K_a = 1{,}0 \times 10^{-5}$.

$$\beta = 2{,}3\frac{0{,}060 \times 0{,}040}{0{,}060 + 0{,}040} = 0{,}055.$$

Ejemplo 15

Calcular la capacidad reguladora de una disolución 0,10 M de $NaHA^-$ para el ácido diprótico H_2A, $K_1 = 1{,}0 \times 10^{-3}$ y $K_2 = 9{,}0 \times 10^{-7}$.

$$\beta = 2{,}3 \times 2 \times 0{,}10 \times \sqrt{(9{,}0 \times 10^{-7})(1{,}0 \times 10^{-3})} = 0{,}014.$$

PROBLEMAS

Las constantes de ionización de los ácidos y bases débiles se encuentran en los Apéndices II y III. Los pesos fórmula de la mayor parte de los compuestos utilizados en los problemas de este texto se encuentran en la tabla de las guardas posteriores del libro.

5-1 Calcular los valores de pH, pOH y $[OH^-]$ que corresponden a la concentración molar dada de ion hidrógeno.

(*a*) $5{,}0 \times 10^{-3}$	(*e*) $2{,}5 \times 10^{-3}$	(*i*) $4{,}0 \times 10^{-13}$
(*b*) $8{,}0 \times 10^{-10}$	(*f*) $8{,}5 \times 10^{-6}$	(*j*) $2{,}4 \times 10^{-8}$
(*c*) $4{,}5 \times 10^{-5}$	(*g*) $1{,}2 \times 10^{-10}$	(*k*) 0,80
(*d*) $2{,}0 \times 10^{-12}$	(*h*) $5{,}0 \times 10^{-7}$	(*l*) 2,0

Resp. (*a*) 2,30; 11,70; $2{,}0 \times 10^{-12}$. (*b*) 9,10; 4,90; $1{,}25 \times 10^{-5}$.

5-2 Calcular $[H^+]$, $[OH^-]$ y pOH correspondientes al pH dado.

(*a*) 3,25	(*d*) −0,48	(*g*) 7,04	(*j*) 11,12
(*b*) 10,90	(*e*) 4,07	(*h*) 9,30	(*k*) 12,50
(*c*) 0,70	(*f*) 5,42	(*i*) 10,92	(*l*) 13.26

Resp. (*a*) $5{,}6 \times 10^{-4}$; $1{,}8 \times 10^{-11}$; 10,75. (*b*) $1{,}3 \times 10^{-11}$; $7{,}7 \times 10^{-4}$; 3,10.

5-3 Calcular los valores de pH, $[H^+]$ y $[OH^-]$ que corresponden a los de pOH dados.

(*a*) 4,07	(*d*) 11,57	(*g*) 5,26	(*j*) 11,90
(*b*) 10,92	(*e*) 0,00	(*h*) 7,70	(*k*) 12,24
(*c*) 7,12	(*f*) 3,80	(*i*) 10,49	(*l*) 14,70

Resp. (*a*) 9,93; $1{,}2 \times 10^{-10}$; $8{,}5 \times 10^{-5}$. (*b*) 3,08; $8{,}3 \times 10^{-4}$; $1{,}2 \times 10^{-11}$.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

5-4 Calcular los valores de *p*H, *p*OH y $[H^+]$ que corresponden a la concentración molar de ion hidroxilo dada.

(*a*) $1{,}2 \times 10^{-10}$ (*e*) $9{,}0 \times 10^{-4}$ (*i*) $3{,}8 \times 10^{-8}$
(*b*) $3{,}4 \times 10^{-2}$ (*f*) $5{,}5 \times 10^{-11}$ (*j*) $8{,}3 \times 10^{-10}$
(*c*) $4{,}8 \times 10^{-5}$ (*g*) $6{,}4 \times 10^{-6}$ (*k*) 0,63
(*d*) $1{,}1 \times 10^{-8}$ (*h*) $3{,}1 \times 10^{-13}$ (*l*) 4,0

Resp. (*a*) 4,08; 9,92; $8{,}3 \times 10^{-5}$. (*b*) 12,53; 1,47; $3{,}0 \times 10^{-13}$.

5-5 Calcular la concentración de ion hidrógeno (para los ácidos) y la de ion hidroxilo (para las bases), y también el *p*H de las disoluciones siguientes:

(*a*) Acido acético 0,10 *M*
(*b*) Hidróxido amónico 0,25 *M*
(*c*) Acido fluorhídrico 0,70 *M*
(*d*) Acido bórico 0,030 *M*
(*e*) Acido benzoico 0,15 *M*
(*f*) Acido fórmico 0,20 *M*
(*g*) Acido hipocloroso 0,040 *M*
(*h*) Amoniaco 0,020 *M*
(*i*) Etilamina 0,50 *M*
(*j*) Piridina 0,40 *M*

Resp. (*a*) $1{,}3 \times 10^{-3}$; 2,89. (*b*) $2{,}1 \times 10^{-3}$; 11,32.

5-6 Calcular el porcentaje de ionización del soluto en las siguientes disoluciones.

(*a*) Acido benzoico 0,050 *M*
(*b*) Acido fórmico 0,025 *M*
(*c*) Acido hipocloroso 0,40 *M*
(*d*) Acido acético 0,050 *M*
(*e*) Acido bórico 0,20 *M*
(*f*) Acido cianhídrico 0,40 *M*
(*g*) Acido nitroso 0,50 *M*
(*h*) Amoniaco 0,080 *M*
(*i*) Amoniaco 0,030 *M*
(*j*) Amoniaco 0,30 *M*

Resp. (*a*) 3,64. (*b*) 7,9.

5-7 ¿A qué concentración molar presentará cada soluto el tanto por ciento de ionización que se indica?

(*a*) Acido acético, 1,30 %
(*b*) Acido nitroso, 4,5 %
(*c*) Acido benzoico, 2,5 %
(*d*) Acido fluorhídrico, 5,0 %
(*e*) Acido acético, 4,0 %
(*f*) Acido hidrazoico, 1,3 %
(*g*) Hidróxido de hidrazonio, 3,0 %
(*h*) Amoniaco, 2,5 %
(*i*) Amoniaco, 8,0 %
(*j*) Amoniaco, 10,0 %

Resp. (*a*) 0,105. (*b*) 0,243.

5-8 Calcular el *p*H de una disolución con la composición que se indica.

(*a*) Acido benzoico 0,10 *M* y benzoato sódico 0,50 *M*.
(*b*) Amoniaco 0,50 *M* y cloruro amónico 0,10 *M*.
(*c*) Acido nitroso 0,30 *M* y nitrito sódico 0,50 *M*.
(*d*) Amoniaco 1,0 *M* y sulfato amónico 0,25 *M*.
(*e*) Acido acético 0,20 *M* y acetato sódico 0,10 *M*.
(*f*) Acido acético 0,10 *M* y acetato sódico 0,20 *M*.
(*g*) Acido acético 0,050 *M* y acetato sódico 0,10 *M*.
(*h*) Amoniaco 0,25 *M* y sulfato amónico 0,20 *M*.
(*i*) Disolución preparada mezclando volúmenes iguales de ácido acético 0,20 *M* y de hidróxido sódico 0,12 *M*.
(*j*) Disolución preparada por mezcla de volúmenes iguales de amoniaco 0,50 *M* y de ácido clorhídrico 0,40 *M*. *Resp.* (*a*) 4,89. (*b*) 8,95.

5-9 Calcular el peso en gramos de la correspondiente sal de sodio que debe añadirse a 100 ml de la disolución ácida que se indica para obtener el *p*H que se especifica.

(*a*) Acido benzoico 0,040 *M*, *p*H 4,30. *Resp.* 0,76.
(*b*) Acido fórmico 0,25 *M*, *p*H 2,68. *Resp.* 0,136.
(*c*) Acido nitroso 0,50 *M*, *p*H 3,10.

(*d*) Acido acético 0,040 *M*, *p*H 5,20.
(*e*) Acido hipocloroso 0,080 *M*, *p*H 6,40.
(*f*) Acido benzoico 0,10 *M*, *p*H 4,30.
(*g*) Acido benzoico 0,050 *M*, *p*H 3,66.
(*h*) Acido nitroso 1,0 *M*, *p*H 3,40.
(*i*) Acido nitroso 0,50 *M*, *p*H 2,60.
(*j*) Acido hidrazoico 0,050 *M*, *p*H 4,72.

5-10 ¿Cuántos gramos de NH_4Cl deben añadirse a 200 ml de amoniaco 0,50 *M* para obtener una disolución de *p*H (*a*) 10,00, (*b*) 9,36, (*c*) 8,70? *Resp.* (*a*) 0,97, (*b*) 4,2.

5-11 ¿Cuántos gramos de NH_4Cl deben añadirse a 500 ml de amoniaco 0,30 *M* para obtener una disolución de *p*H (*a*) 8,95, (*b*) 9,26, (*c*) 10,24?

5-12 ¿En qué relación molar deberán mezclarse el acetato sódico y el ácido acético para obtener una disolución de *p*H (*a*) 3,70, (*b*) 4,74, (*c*) 4,92, (*d*) 5,22? *Resp.* (*a*) 0,090/1,0.

5-13 Se disuelve en agua exactamente un gramo de una mezcla formada por Na_2CO_3 y $NaHCO_3$, dando una disolución de *p*H 10,00. Calcular el porcentaje de Na_2CO_3 en la mezcla. *Resp.* 41,3.

5-14 Calcular el *p*H y el tanto por ciento de hidrólisis del soluto en las disoluciones siguientes:

(*a*) 0,20 *M* KCN
(*b*) 0,40 *M* Na_2CO_3
(*c*) 0,30 *M* NH_4Cl
(*d*) 0,030 *M* NH_4Cl

Resp. (*a*) *p*H 11,30, 1,0%; (*b*) *p*H 11,92, 2,08%; (*c*) *p*H 4,89, 0,0043%.

5-15 Calcular la relación molar de KH_2PO_4 a K_2HPO_4 en una mezcla reguladora de *p*H (*a*) 6,50, (*b*) 7,21, (*c*) 7,81. *Resp.* 5,2/1,0.

5-16 Calcular la capacidad reguladora de las disoluciones de los Problemas 5-8, 5-9, 5-10 y 5-11.

5-17 Una disolución tiene una concentración total de $[NH_3] + [NH_4Cl] = 0{,}10$ *M*; calcular la concentración molar de NH_3 y de NH_4Cl si el *p*H de la disolución es (*a*) 8,95, (*b*) 9,56.

5-18 Cada una de las disoluciones siguientes está saturada de sulfuro de hidrógeno a la temperatura ambiente, a la cual la solubilidad molar del H_2S es 0,10. Calcular la concentración molar de ion sulfuro en cada disolución. (Utilizar la constante combinada, K_1K_2, del sulfuro de hidrógeno.)

(*a*) Agua
(*b*) Acido clorhídrico 0,20 *M*
(*c*) Acido sulfúrico 0,20 *M*
(*d*) Acido acético 0,20 *M*
(*e*) Una disolución de *p*H 3,40
(*f*) Una disolución 0,20 *M* de ácido acético y 0,10 *M* de acetato sódico

5-19 Calcular el *p*H y el tanto por ciento de hidrólisis de una disolución 0,10 *M* de la sal que se indica. (Nota: Si K_a o K_b son próximos a K_{H_2O}, se necesita obtener la solución cuadrática del problema.)

(*a*) $NaC_2H_3O_2$
(*b*) $NaBO_2$
(*c*) NH_4Cl
(*d*) NaClO
(*e*) $C_6H_5NH_3Cl$
(*f*) KNO_2
(*g*) C_5H_5NHCl
(*h*) Na_2S
(*i*) K_3PO_4

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EX SAPIENTIA
FUNDADA EN 1826
QUITO

5-20 Calcular el *p*H de una disolución 0,10 *M* del soluto que se indica.

(*a*) H_2S
(*b*) NaHS
(*c*) $H_2C_2O_4$
(*d*) KHC_2O_4
(*e*) $NaHCO_3$
(*f*) $H_2C_8H_4O_4$ (ftálico)
(*g*) $KHC_8H_4O_4$
(*h*) $KHC_4H_4O_6$ (tartrato)
(*i*) $NaHSO_3$
(*j*) H_3PO_4
(*k*) KH_2PO_4
(*l*) K_2HPO_4

5-21 Calcular la relación molar de K_2HPO_4 a K_3PO_4 de una disolución reguladora de *p*H (*a*) 12,03, (*b*) 12,21, (*c*) 12,33.

5-22 Calcular la relación molar de KH_2PO_4 a K_2HPO_4 en una disolución reguladora de *p*H (*a*) 7,81, (*b*) 7,21, (*c*) 6,50.

5-23 Calcular la relación molar de KH_2PO_4 a H_3PO_4 en una disolución reguladora de *p*H (*a*) 1,60, (*b*) 2,12, (*c*) 2,82.

5-24 Suponiendo que la concentración total de las especies fosfatadas de los Problemas 5-21 a 5-23 es 1,0 *M*, calcular la capacidad reguladora de cada disolución.

5-25 Suponiendo que la concentración total de las especies fosfatadas de los Problemas 5-21 a 5-23 es 1,0 *M*, ¿cuántos gramos de cada uno de los componentes están presentes en 250 ml de disolución?

5-26 Calcular la relación molar de Na_2CO_3 a $NaHCO_3$ en una disolución reguladora de carbonato de *p*H (*a*) 10,55, (*b*) 10,25, (*c*) 9,85.

5-27 Calcular la capacidad reguladora de cada una de las disoluciones del Problema 5-26, si la concentración total de las especies carbonatadas es 1,0 *M*.

5-28 Si la concentración total de las especies carbonatadas en cada una de las disoluciones del Problema 5-26 es 1,0 *M*, ¿cuántos gramos de cada componente de la mezcla habrá en 500 ml de disolución?

5-29 Calcular la fracción de cada una de las especies disueltas para incrementos de *p*H de una unidad en los intervalos de *p*H que se especifican. Representar en gráficas independientes la fracción de cada una de las especies en función del *p*H, indicando las regiones en que existen tampones o mezclas reguladoras de *p*H.

(*a*) Oxalato, en el intervalo de *p*H de 0 a 7.
(*b*) Sulfuro, en el intervalo de *p*H de 4 a 14.
(*c*) Ftalato, en el intervalo de *p*H de 0 a 8.
(*d*) Fosfato, en el intervalo de *p*H de 1 a 13.
(*e*) Tartrato, en el intervalo de *p*H de 1 a 7.
(*f*) Citrato, en el intervalo de *p*H de 1 a 8.
(*g*) AEDT (H_4Y), en el intervalo de *p*H de 0 a 12.

5-30 Diez ml de HCl 0,0020 *M* se diluyen con agua pura hasta un litro; 10 ml de la disolución resultante se diluyen con agua hasta un litro. Calcular el *p*H de la disolución final.

5-31 Utilizando la ley límite de Debye-Hückel, (1) escribir la expresión matemática de la constante de equilibrio (actividades, se expresa como pK_{act}) y (2) calcular pK_{act} a una fuerza iónica de 0,040. [(*c*) a (*e*) se refieren a las etapas de ionización del AEDT.]

(*a*) $H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{--}$.
(*b*) $HPO_4^{--} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{---}$.
(*c*) $H_3Y^- \rightleftarrows H^+ + H_2Y^{--}$.
(*d*) $H_2Y^{--} \rightleftarrows H^+ + HY^{---}$.
(*e*) $HY^{---} \rightleftarrows H^+ + Y^{4-}$.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

6

IONOGENOS POCO SOLUBLES: PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

Una de las aplicaciones más importantes de la ley de acción de masas es el estudio del equilibrio entre un electrolito poco soluble y los iones que emite en disolución. Por ejemplo, en una disolución acuosa saturada de cloruro de plata, tiene lugar el equilibrio siguiente:

$$AgCl\,(sólido) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \tag{6-1}$$

con una constante de equilibrio

$$K_{eq} = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl_{sólido}]} \tag{6-2}$$

Pero el AgCl sólido está en estado patrón (actividad unidad), y el equilibrio es independiente de la *cantidad* del sólido en contacto con la disolución. El equilibrio queda, por tanto, representado por la *constante del producto de solubilidad*, K_{ps}

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] \tag{6-3}$$

Como la concentración de los iones se expresa en moles por litro, K_{ps} tendrá en este caso las dimensiones (moles/litro)^2.

Cuando una molécula de un ionógeno poco soluble origina más de un ion de la misma clase, la concentración de dicho ion debe figurar con el exponente correspondiente. Por ejemplo,

$$Ag_2S \rightleftharpoons 2Ag^+ + S^{--} \tag{6-4}$$

y

$$K_{ps} = [Ag^+]^2[S^{--}] \tag{6-5}$$

En este caso, K_{ps} tiene las dimensiones (moles/litro)^3. Puede generalizarse poniendo

$$M_xA_y \text{ (sólido)} \rightleftharpoons xM^{y+} + yA^{x-} \tag{6-6}$$

para el que

$$K_{ps} = [M^{y+}]^x[A^{x-}]^y \tag{6-7}$$

K_{ps} tiene las dimensiones (moles/litro)$^{x+y}$. Para simplificar los tratamientos y cálculos siguientes se omitirán las dimensiones de K_{ps}, utilizándose solamente sus valores numéricos.

La ecuación (6-7) es la expresión matemática del **principio (ley) del producto de solubilidad**; a saber, en una disolución saturada de un ionógeno poco soluble, el producto de las concentraciones molares de los iones, elevada cada una de éstas a un exponente que coincide con el número de iones de aquella clase que emite una molécula del compuesto, es una constante.

En términos de la solubilidad molar del ionógeno, la forma de la expresión de K_{ps} puede generalizarse para solutos de diferentes tipos de iones. Para el cloruro de plata, ecuación (6-1), si s representa la solubilidad molar del cloruro de plata, $[Ag^+] = s$, y $[Cl^-] = s$; por tanto,

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = s \times s = s^2$$

Para el sulfato de bario

$$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{++} + SO_4^{--}$$

si s representa la solubilidad molar, $[Ba^{++}] = s$, $[SO_4^{--}] = s$ y

$$K_{ps} = [Ba^{++}][SO_4^{--}] = s \times s = s^2$$

Para el fluoruro cálcico,

$$CaF_2 \rightleftharpoons Ca^{++} + 2F^-$$

si s representa la solubilidad molar, $[Ca^{++}] = s$ y $[F^-] = 2s$, puesto que cada molécula de CaF_2 origina dos iones fluoruro. De aquí se deduce

$$K_{ps} = [Ca^{++}][F^-]^2 = s \times (2s)^2 = 4s^3$$

Expresiones similares de K_{ps} en términos de la solubilidad molar s pueden obtenerse para compuestos de otro tipo cualquiera de iones.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
MINISTERIO DE EDUCACIÓN Y CULTURA
FUNDADA EN 1620
QUITO

La comparación de los valores de K_{ps} de dos sustancias proporciona poca información sobre sus solubilidades relativas (y a la inversa), a menos que los compuestos contengan el mismo número de iones por molécula. Supongamos que dos sustancias, MA y MA_2 tienen el mismo valor numérico para K_{ps}, por ejemplo, $4{,}0 \times 10^{-18}$. Para el compuesto MA, la solubilidad molar s es

$$\sqrt{4{,}0 \times 10^{-18}} = 2{,}0 \times 10^{-9}$$

Para el compuesto MA_2, la solubilidad molar, s, es

$$\sqrt[3]{(4{,}0 \times 10^{-18})/4} = 1{,}0 \times 10^{-6}$$

La solubilidad molar de MA_2 es 500 veces mayor que la de MA. Supongamos ahora que dos compuestos, MA y M_2A, tienen la misma solubilidad molar, por ejemplo, $2{,}0 \times 10^{-5}$. El K_{ps} de MA es

$$s^2 = (2{,}0 \times 10^{-5})^2 = 4{,}0 \times 10^{-10}$$

El K_{ps} de M_2A es

$$4s^3 = 4(2{,}0 \times 10^{-5})^3 = 3{,}2 \times 10^{-13}$$

Estos ejemplos ilustran con claridad los efectos de las radicaciones y potenciaciones de números pequeños.

Los ejemplos siguientes exponen los tipos de cálculos que se fundamentan en el principio del producto de solubilidad.

Cálculo de K_{ps} a partir de la solubilidad

Ejemplo 1

La solubilidad del cloruro de plata a 25° C es 0,00019 g por 100 ml. Calcular su K_{ps}.

Etapa 1. Escríbase la ecuación iónica para el equilibrio de solubilidad:

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

Etapa 2. Formúlese la expresión de K_{ps}:

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$$

Etapa 3. Calcúlense las concentraciones molares de los iones. La solubilidad dada es de 0,00019 g/100 ml, que es lo mismo que 0,0019 g por litro (1.000 ml). El peso molecular del AgCl es 143. La solubilidad molar será, por tanto, $0{,}0019/143 = 1{,}33 \times 10^{-5}$. Cada molécula de cloruro de plata que se disuelve da un ion Ag^+ y un ion Cl^-, por consiguiente, $[Ag^+] = 1{,}33 \times 10^{-5}$ y $[Cl^-] = 1{,}33 \times 10^{-5}$.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST QUAM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Etapa 4. Sustitúyanse las concentraciones en la expresión de K_{ps} de la Etapa 2, y háganse operaciones:

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = (1{,}33 \times 10^{-5})(1{,}33 \times 10^{-5}) = 1{,}8 \times 10^{-10}$$

(los valores de K_{ps} se dan en la mayor parte de las tablas con dos cifras significativas).

Ejemplo 2

La solubilidad del fosfato de plata, Ag_3PO_4, es de 0,20 mg por 100 ml. Calcular su K_{ps}.

Etapa 1.

Etapa 2.

$$Ag_3PO_4 \rightleftharpoons 3Ag^+ + PO_4^{---}$$

$$K_{ps} = [Ag^+]^3[PO_4^{---}]$$

Etapa 3. 0,20 mg por 100 ml equivalen a 0,0020 g por litro. El peso molecular del Ag_3PO_4 es 419. La solubilidad molar del Ag_3PO_4 es $0{,}0020/419 = 4{,}8 \times 10^{-6}$. Cada molécula de Ag_3PO_4 da tres Ag^+ y un PO_4^{---}. Por consiguiente, $[Ag^+] = 3(4{,}8 \times 10^{-6}) = 1{,}44 \times 10^{-5}$ y $[PO_4^{---}] = 4{,}8 \times 10^{-6}$.

Etapa 4.

$$K_{ps} = [Ag^+]^3[PO_4^{---}] = (1{,}44 \times 10^{-5})^3(4{,}8 \times 10^{-6})$$
$$= 1{,}4 \times 10^{-20}$$

Debe observarse que la concentración de ion plata *no* está multiplicada por tres y luego elevada al cubo (frecuente equivocación de los alumnos); otro número, la solubilidad molar, ha sido multiplicado por tres para hallar el valor numérico de la concentración de ion plata; esta concentración se ha elevado después al cubo, como exige la ley del producto de solubilidad.

Una comparación de los ejemplos anteriores pone de manifiesto que K_{ps} del Ag_3PO_4 es mucho más pequeño que K_{ps} del AgCl, aunque la solubilidad molar del AgCl es solo unas tres veces mayor que la del Ag_3PO_4.

Cálculo de la solubilidad a partir de K_{ps}

Ejemplo 3

El K_{ps} del Ag_2CrO_4 vale $1{,}3 \times 10^{-12}$. Calcular la solubilidad molar, la concentración molar de sus iones y su solubilidad en gramos por 100 ml.

Etapa 1.

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

Etapa 2.

$$K_{ps} = [Ag^+]^2[CrO_4^{--}] = 1{,}3 \times 10^{-12}$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
OMNIUM
FUNDADA EN 1620
QUITO

Etapa 3. Deducir la concentración de cada clase de iones en función de la solubilidad molar. Si s es la solubilidad molar, $[Ag^+] = 2s$ y $[CrO_4^{--}] = s$.

Etapa 4. Sustituir en la expresión de K_{ps} de la Etapa 2 y resolver:

$$K_{ps} = [Ag^+]^2[CrO_4^{--}] = (2s)^2(s) = 4s^3 = 1{,}3 \times 10^{-12}$$

$$s = \sqrt[3]{(1{,}3 \times 10^{-12})/4} = \sqrt[3]{325 \times 10^{-15}} = 6{,}9 \times 10^{-5}$$

$$[Ag^+] = 2s = 1{,}4 \times 10^{-4}; [CrO_4^{--}] = s = 6{,}9 \times 10^{-5}$$

El peso molecular del Ag_2CrO_4 es 332; la solubilidad en gramos por litro es $6{,}9 \times 10^{-5} \times 332 = 2{,}3 \times 10^{-2}$ que equivale a $2{,}3 \times 10^{-5}$ g por 100 ml.

La constante del producto de solubilidad para un ionógeno poco soluble establece el criterio para la formación de un precipitado. Si el producto de la concentración molar de los iones, con sus exponentes correspondientes, según exige la ley (este producto recibe el nombre de «producto iónico», —P.I.—), es menor que K_{ps} del compuesto que se forma por su unión, la disolución no está saturada y no puede formarse precipitado. Si el producto iónico es exactamente igual a K_{ps}, no se forma precipitado, pero la disolución está saturada de soluto, es decir, la disolución contiene la cantidad en equilibrio de soluto. Si el producto iónico es mayor que K_{ps} se formará precipitado, a menos que tenga lugar el fenómeno de la sobresaturación. Una disolución sobresaturada contiene una cantidad de soluto superior a la que corresponde al equilibrio; esto representa una situación inestable o metaestable y el sistema puede alcanzar el equilibrio estable mediante separación de la fase sólida, en la cantidad en que se encuentre en exceso respecto a la solubilidad. La precipitación de un soluto cuando se sobrepasa su producto de solubilidad es otro ejemplo de la validez del principio de Le Chatelier; la situación causada por un producto iónico mayor que K_{ps} es compensada por separación de fase sólida, con lo cual se separan iones de la disolución de modo que desciendan sus concentraciones a las correspondientes al equilibrio.

Ejemplo 4

K_{ps} para el $BaSO_4$ tiene un valor $1{,}0 \times 10^{-10}$. Si en un litro de disolución coexisten 0,0010 moles de Ba^{++} y 0,00010 moles de SO_4^{--}, ¿precipitará $BaSO_4$?

Etapa 1.

$$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{++} + SO_4^{--}$$

Etapa 2.

$$K_{ps} = [Ba^{++}][SO_4^{--}] = 1{,}0 \times 10^{-10}$$

Etapa 3. $[Ba^{++}] = 1{,}0 \times 10^{-3}$, $[SO_4^{--}] = 1{,}0 \times 10^{-4}$.

Etapa 4. P.I. $= (1{,}0 \times 10^{-3})(1{,}0 \times 10^{-4}) = 1{,}0 \times 10^{-7}$, mucho mayor que K_{ps}, $1{,}0 \times 10^{-10}$; por tanto, precipitará $BaSO_4$.

Hay otros dos métodos para resolver este problema. A partir de la concentración conocida de Ba^{++}, se calcula la concentración de equilibrio del SO_4^{--}

y se compara el valor hallado con la concentración de SO_4^{--} conocida. O bien, a partir de la concentración de SO_4^{--}, se calcula la concentración de Ba^{++} en el equilibrio, y se compara el valor hallado con la concentración existente de Ba^{++}.

Ejemplo 5

Calcular la concentración de ion sulfuro necesaria para que se inicie la precipitación de FeS en una disolución $1,0 \times 10^{-4}$ *M* de Fe^{++}. $K_{ps} = 5,0 \times 10^{-18}$.

Etapa 1.

$$FeS \rightleftharpoons Fe^{++} + S^{--}$$

Etapa 2.

$$K_{ps} = [Fe^{++}][S^{--}] = 5,0 \times 10^{-18}$$

Etapa 3.

$$[Fe^{++}] = 1,0 \times 10^{-4}$$

Etapa 4.

$$[S^{--}] = K_{ps}/[Fe^{++}] = (5,0 \times 10^{-18})/(1,0 \times 10^{-4}) = 5,0 \times 10^{-14}$$

Esta concentración de ion sulfuro dará lugar a la saturación de la disolución de FeS; una concentración mayor de sulfuro producirá la precipitación.

SOLUBILIZACION DE LOS COMPUESTOS POCO SOLUBLES

La constante del producto de solubilidad es también el criterio para la disolución de un precipitado. Un precipitado, una vez formado en condiciones adecuadas, puede disolverse mediante cualquier proceso que dé lugar a que el producto iónico sea inferior al producto de solubilidad. Existen varias formas de hacer disminuir la concentración de los iones y dar lugar con ello a la solubilización de los ionógenos poco solubles.

1. Adición de más disolvente. El descenso que sufre la concentración de los iones en la disolución al añadir más disolvente da lugar a un reajuste del sistema que favorece la formación de más iones por parte de la fase sólida. Obsérvese que al añadir disolvente no varía el valor de K_{ps}.

2. Variación de la temperatura. K_{ps} tiene un valor característico y fijo solo a una temperatura determinada. A temperaturas diferentes, la disolución saturada contiene diferentes cantidades de soluto, como corresponde a los diferentes valores de K_{ps}. La disolución en agua de la mayor parte de los sólidos es un proceso endotérmico (absorbe calor), en que al aumentar la temperatura aumenta la solubilidad del sólido. Si un sistema en equilibrio a una determinada temperatura se somete a un incremento de temperatura, el producto iónico, que en el equilibrio era igual a K_{ps} es más pequeño que K_{ps} a la nueva temperatura. Esto da lugar a un aumento del producto iónico hasta igualar al nuevo valor de K_{ps}; es decir, se disuelve más precipitado.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1826
QUITO

3. Eliminación de iones mediante reacciones químicas. Una frecuente aplicación de este principio es la solubilización de sales poco solubles de ácidos débiles en ácidos fuertes. Consideremos, por ejemplo, la acción de un ácido fuerte (alta concentración de iones hidrógeno) sobre una suspensión de cianuro de plata. Dicha acción puede interpretarse convenientemente con auxilio del diagrama siguiente:

$$AgCN\ (sólido) \rightleftharpoons Ag^+ + CN^-$$

$$\begin{matrix} & & + \\ & & H^+ \\ & & \| \\ & & HCN\ (ácido\ débil) \end{matrix}$$

Existen dos especies en competencia por el CN^-, Ag^+, para formar el precipitado AgCN, y H^+, para formar HCN poco ionizado. Si se añade un ácido fuerte a una suspensión acuosa de AgCN, la concentración de CN^- desciende a causa de su reacción con H^+ para formar HCN. Aplicando el principio de Le Chatelier, la solubilidad de equilibrio se recupera por disolución de más AgCN para remplazar al CN^- desaparecido. En esta nueva situación de equilibrio, el producto $[Ag^+][CN^-]$ es igual a K_{ps}, pues mientras exista AgCN sólido la disolución estará saturada, pero ahora $[Ag^+]$ es mayor que $[CN^-]$, pues parte del CN^- ha pasado a formar HCN. Como $[Ag^+]$ es igual a la solubilidad molar de AgCN en estas condiciones, la solubilidad del AgCN habrá aumentado por adición de H^+. Para una concentración dada de H^+, la concentración de CN^- de la disolución tiene un valor que satisfará simultáneamente al producto de solubilidad del AgCN y a la constante de ionización del HCN. Esta condición es una exigencia de los dos equilibrios en competencia y es también una conclusión lógica, puesto que una disolución no puede tener más que *una* concentración de una especie iónica dada. Matemáticamente, se tendrá:

$$K_{ps} = [Ag^+][CN^-] \qquad \text{y} \qquad [Ag^+] = K_{ps}/[CN^-] \tag{6-8}$$

$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} \qquad \text{y} \qquad [CN^-] = K_a[HCN]/[H^+] \tag{6-9}$$

Sustituyendo

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{K_a[HCN]/[H^+]} = \frac{K_{ps}[H^+]}{K_a[HCN]} \tag{6-10}$$

Por cada CN^- separado de la disolución (por reacción con H^+) se forma una molécula de HCN y un ion Ag^+; es decir, $[HCN] = [Ag^+]$. (Estrictamente hablando, [HCN] no es del todo igual a $[Ag^+]$, debido a la débil ionización del HCN; no obstante, en presencia de exceso de H^+ la cantidad de HCN que

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR ET PARENTIOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

se ioniza es tan pequeña que puede omitirse sin introducir error apreciable en el cálculo.) Por consiguiente,

$$[Ag^+]^2 = \frac{K_{ps}[H^+]}{K_a} \qquad \text{y} \qquad [Ag^+] = \sqrt{\frac{K_{ps}[H^+]}{K_a}} \tag{6-11}$$

$[Ag^+]$, que es también la solubilidad molar de AgCN, puede calcularse a partir de las constantes y de la concentración de ion hidrógeno de la disolución. Teniendo en cuenta estas consideraciones, se comprende cómo una muestra de AgCN puede solubilizarse *completamente* por adición de *suficiente* ácido.

Ejemplo 6

¿Cuántos moles de AgCN se disolverán en un litro de ácido nítrico 2 *M*? Para el AgCN, $K_{ps} = 1{,}6 \times 10^{-14}$. Para el HCN, $K_a = 4{,}9 \times 10^{-10}$. Utilizando la ecuación (6-11) y suponiendo que la cantidad total de H^+ consumido en la reacción es pequeña comparada con el valor 2 *M*,

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{(1.6 \times 10^{-14})(2)}{4.9 \times 10^{-10}}} = \sqrt{65 \times 10^{-6}} = 8.0 \times 10^{-3}$$

Este problema puede resolverse de otra forma. La reacción de disolución es $AgCN + H^+ \rightarrow Ag^+ + HCN$, cuya constante de equilibrio es $K_{eq} = [Ag^+][HCN]/[H^+]$. Multiplicando por $[CN^-]/[CN^-]$ y sustituyendo las constantes, resulta

$$K_{eq} = \frac{[Ag^+][CN^-][HCN]}{[H^+][CN^-]} = \frac{K_{ps}}{K_a}$$

En el equilibrio, $[Ag^+] = [HCN] = \sqrt{K_{eq}[H^+]} = \sqrt{K_{ps}[H^+]/K_a}$, que es idéntica a la ecuación (6-11).

El cianuro de plata es también soluble en disolución de amoniaco.

$$AgCN\ (\text{sólido}) \rightleftharpoons Ag^+ + CN^-$$
$$+$$
$$2NH_3$$
$$\downarrow$$
$$[Ag(NH_3)_2]^+ \text{ (complejo poco disociado)}$$

Razonamientos análogos a los utilizados para la disolución del AgCN en un ácido, son aplicables a su disolución en amoniaco; la única diferencia es que en el último caso la plata se elimina de la disolución por formación de un complejo poco disociado, $[Ag(NH_3)_2]^+$. En el Cap. 7 se exponen cálculos ilustrativos sobre la formación de complejos.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

El efecto del ion común en la precipitación

En una disolución saturada de un ionógeno poco soluble, preparada por disolución en agua de la cantidad justamente necesaria de soluto, o por mezcla de las cantidades estequiométricas de los iones que lo forman, las concentraciones de catión y anión provienen de la ionización del soluto. En el caso del cloruro de plata AgCl (sólido) $\rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$, para el cual $K_{ps} = 1{,}8 \times 10^{-10}$. En las circunstancias antes descritas $[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{1{,}8 \times 10^{-10}} = 1{,}3 \times 10^{-5}$, que es la solubilidad molar del cloruro de plata en agua. Si se añade a la disolución más cantidad de ion cloruro (como NaCl o HCl, por ejemplo) el equilibrio del sistema se desplazará de acuerdo con el principio de Le Chatelier, en la dirección que tienda a anular el aumento sufrido por la concentración de Cl^-; es decir, Cl^- reaccionará con Ag^+ para formar AgCl. Como la disolución estaba saturada de AgCl, la formación de nueva cantidad de este compuesto dará lugar a su precipitación. K_{ps} indica que si aumenta $[Cl^-]$, $[Ag^+]$ debe sufrir una disminución proporcional para que se mantenga constante el producto iónico. El desplazamiento del equilibrio de este sistema es un ejemplo del **efecto del ion común**; se saca partido de este efecto en muchos procesos de análisis cuantitativo. Su forma de actuar es la razón de que se añada un pequeño exceso de reactivo precipitante en todas las reacciones de precipitación, con lo que disminuye la solubilidad de la sustancia precipitada.

K_{ps} del cloruro de plata permite el cálculo de la solubilidad del cloruro de plata en disoluciones con cantidades conocidas de ion Cl^- (o de Ag^+) en exceso sobre la concentración estequiométrica ($1{,}3 \times 10^{-5}$ *M*). Por ejemplo, si se añade Cl^- hasta que su concentración molar sea $1{,}0 \times 10^{-3}$, la concentración de Ag^+ y, por tanto, la solubilidad del AgCl, se calcula así:

$$[Ag^+] = K_{ps}/[Cl^-] = (1{,}8 \times 10^{-10})/(1{,}0 \times 10^{-3}) = 1{,}8 \times 10^{-7}$$

La solubilidad del cloruro de plata en disolución $1{,}0 \times 10^{-3}$ *M* de Cl^- es aproximadamente 100 veces menor que en agua.

Según se deduce en la discusión anterior, puede suponerse que la solubilidad del cloruro de plata podría disminuir de forma casi indefinida haciendo aumentar la concentración de ion cloruro (o plata). Sin embargo, esto no es cierto y en general el límite práctico de la concentración del ion común para la disminución máxima de la solubilidad de los compuestos más insolubles es 0,1 *M*. Una razón para esta limitación es, en algunos casos, el hecho de que a elevada concentración del ion común entran en juego otras reacciones que dan lugar a la formación de compuestos solubles poco disociados (iones complejos). Para el cloruro de plata, las concentraciones elevadas de cloruro dan lugar a la formación de iones complejos, $AgCl_2^-$ y $AgCl_3^{--}$, cuyas sales son solubles; así, AgCl (sólido) + Cl^- (elevada concentración) $\rightarrow AgCl_2^-$. En la próxima sección se discutirá brevemente otra razón para evitar un gran exceso de agente precipitante.

La Tabla 6-1 indica cómo se modifica la solubilidad del cloruro de plata por adición de un exceso de ion cloruro; al añadir pequeñas cantidades de clo-

Tabla 6-1 Solubilidad del cloruro de plata en disoluciones de cloruro sódico[a]

Molaridad del NaCl	Solubilidad molar de AgCl × 10^5
0,000 (agua)	1,1
0,00386	0,72
0,00924	0,91
0,0176	0,131
0,0365	0,189
0,0884	0,361
0,356	1,74
0,511	2,80
0,975	8,06

[a] Tomado de G. S. Forbes y H. J. Cole, *J. Am. Chem. Soc.*, **33**, 1937 (1911); datos redondeados a no más de tres cifras significativas.

ruro sódico a la disolución saturada la solubilidad del cloruro de plata disminuye, pero después aumenta con elevadas concentraciones de ion cloruro.

Efecto de un ion diverso (no común)

Medidas de solubilidad de un gran número de iónogenos poco solubles han permitido llegar a la conclusión de que dichos compuestos son más solubles en disoluciones salinas que en el agua, aun cuando no tenga lugar ninguna reacción química entre los iones del precipitado y los de las sales solubles. Por ejemplo, el cloruro de plata y el sulfato de bario son más solubles en

Tabla 6-2 Solubilidad del cloruro de plata[a] y del sulfato de bario[b] en disoluciones de nitrato potásico

Concentración molar de KNO_3	Solubilidad molar × 10^5	
	AgCl	$BaSO_4$
0,000	1,28	0,96
0,001	1,32	1,16
0,005	1,38	1,42
0,010	1,43	1,70
0,036	—	2,45

[a] S. Popoff y E. W. Neuman, *J. Phys. Chem.*, **34**, 1853 (1930).
[b] E. W. Neuman, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 879 (1933).

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

disolución de nitrato potásico que en agua, como puede verse en la Tabla 6-2. Este hecho general se conoce como efecto **de un ion diverso** y es debido a la influencia de la fuerza iónica de la disolución en los coeficientes de actividad de los iones del ionógeno poco soluble. La relación entre el coeficiente de actividad y la fuerza iónica y las constantes de equilibrio fue ampliamente discutida e ilustrada en el Cap. 4.

Para el ionógeno débilmente soluble MA:

$$MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$$

$$K_{ps} = a_{M^+} \cdot a_{A^-} = ([M^+] \cdot f_{M^+})([A^-] \cdot f_{A^-}) = K_{ps'} \cdot f_{M^+} \cdot f_{A^-}$$

en que K_{ps} es la constante del *producto de actividad*, $K_{ps'}$ la del producto de solubilidad (referida a concentraciones), a es la actividad y f el coeficiente de actividad del ion que designe su subíndice. De forma similar, para un ionógeno poco soluble del tipo MA_2:

$$K_{ps} = a_{M^{++}} \cdot a_{A^-}{}^2 = ([M^{++}] \cdot f_{M^{++}})([A^-]^2 \cdot f_{A^-}{}^2) = K_{ps'} \cdot f_{M^{++}} \cdot f_{A^-}{}^2$$

y así para otros tipos de ionógenos. A partir de la solubilidad (determinada experimentalmente) de un ionógeno, pueden determinarse su $K_{ps'}$, los coeficientes de actividad y con ello su K_{ps}. Una vez determinado K_{ps}, que es una verdadera constante, puede calcularse la solubilidad del compuesto en disoluciones de fuerza iónica conocida.

Ejemplo 1

La solubilidad del AgCl en agua (a una cierta temperatura) es $1,34 \times 10^{-5}$ moles por litro. Calcular su solubilidad molar en una disolución 0,010 M del KNO_3.

$$K_{ps'} = [Ag^+][Cl^-] = (1,34 \times 10^{-5})^2 = 1,80 \times 10^{-10}$$

$$\mu = 1,34 \times 10^{-5}$$

$$\log f_{Ag^+} = \log f_{Cl^-} = -0,50 \times 1^2 \times \sqrt{1,34 \times 10^{-5}}$$

$$= -0,50 \times 3,7 \times 10^{-3} = -0,0018 = \bar{1},998$$

$$f_{Ag^+} = f_{Cl^-} = 0,995$$

$$K_{ps} = K_{ps'} \cdot f^2 = 1,80 \times 10^{-10} \times 0,995^2 = 1,78 \times 10^{-10}$$

En disolución 0,010 M de KNO_3, $\mu = 0,010$. (Los iones Ag^+ y Cl^-, cada uno $1,34 \times 10^{-5}$ M, aportan una contribución a μ despreciable frente a la del KNO_3 0,010 M.)

$$\log f_{Ag^+} = \log f_{Cl^-} = -0,50 \times 1^2 \times \sqrt{0,010} = -0,050 = \bar{1},95$$

$$f_{Ag^+} = f_{Cl^-} = 0,89$$

$$K_{ps'} = K_{ps}/f^2 = 1,78 \times 10^{-10}/0,89^2 = 2,24 \times 10^{-10}$$

$$\text{Solubilidad molar} = [Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{K_{ps'}} = \sqrt{2,24 \times 10^{-10}}$$

$$= 1,50 \times 10^{-5}$$

En KNO_3 0,010 M, la solubilidad del cloruro de plata es un 12 % mayor que en agua.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SCIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Cuando el ionógeno soluble tiene un ion en común con el precipitado, la solubilidad del precipitado viene afectada a la vez por el efecto del ion común y por la fuerza iónica.

Ejemplo 8

Para el CaF_2, $K_{ps} = 4{,}0 \times 10^{-11}$. Calcular la solubilidad del CaF_2 (*a*) en agua; (*b*) en NaF 0,010 *M*, prescindiendo de las actividades; (*c*) en NaF 0,010 *M*, considerando las actividades.

(*a*) Si s = solubilidad molar del CaF_2, $[Ca^{++}] = s$, $[F^-] = 2s$ y $K_{ps} = 4s^3 = 4{,}0 \times 10^{-11}$, de donde $s = 2{,}15 \times 10^{-4}$.

(*b*) $s = [Ca^{++}] = K_{ps}/[F^-]^2 = 4{,}0 \times 10^{-11}/0{,}010^2 = 4{,}0 \times 10^{-7}$.

(*c*) En una disolución saturada de CaF_2, $\mu = 3s = 3(2{,}15 \times 10^{-4}) = 6{,}45 \times 10^{-4}$, y $\sqrt{\mu} = 0{,}0254$.

$$\log f_{Ca^{++}} = -0{,}50 \times 2^2 \times 0{,}0254 = -0{,}0508 = \bar{1}{,}949$$

$$f_{Ca^{++}} = 0{,}89$$

$$\log f_{F^-} = -0{,}50 \times 1^2 \times 0{,}0254 = -0{,}0127 = \bar{1}{,}987$$

$$f_{F^-} = 0{,}97$$

$K_{ps} = K_{ps}' = f_{Ca^{++}} \cdot f_{F^-}^2 = 4{,}0 \times 10^{-11} \times 0{,}89 \times 0{,}97^2 = 3{,}35 \times 10^{-11}$. En NaF 0,010 *M*, $\mu = 0{,}010$ (el CaF_2 aporta una contribución despreciable), y $\sqrt{\mu} = 0{,}10$.

$$\log f_{Ca^{++}} = -0{,}50 \times 2^2 \times 0{,}10 = -0{,}20 = \bar{1}{,}80$$

$$f_{Ca^{++}} = 0{,}63$$

$$\log f_{F^-} = -0{,}50 \times 1^2 \times 0{,}10 = -0{,}050 = \bar{1}{,}95$$

$$f_{F^-} = 0{,}89$$

$$K_{ps} = \frac{K_{ps}'}{f_{Ca^{++}} \cdot f_{F^-}^2} = \frac{3{,}35 \times 10^{-11}}{0{,}63 \times 0{,}89^2} = \frac{3{,}35 \times 10^{-11}}{0{,}50}$$

$$= 6{,}7 \times 10^{-11}$$

$$s = [Ca^{++}] = K_{ps}/[F^-]^2 = 6{,}7 \times 10^{-11}/0{,}010^2 = 6{,}7 \times 10^{-7}$$

El ejemplo anterior ilustra la disminución de solubilidad originada por el efecto del ion común [compárense (*a*) y (*b*)] y también el efecto de la fuerza iónica en el aumento de la solubilidad [compárense (*b*) y (*c*)]. En los métodos de precipitación gravimétrica, el máximo de precipitación se consigue mediante un *pequeño* exceso de reactivo precipitante para conseguir las ventajas del efecto del ion común, pero se debe evitar un *gran* exceso de precipitante. Una elevada concentración de precipitante da lugar no solo a un aumento de solubilidad por efecto de la fuerza iónica, sino a veces a otro aumento de la solubilidad por formación de complejos solubles, como se dijo en la sección anterior.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM TENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Precipitación fraccionada

Gran parte de las separaciones del análisis cualitativo y cuantitativo se fundamentan en las diferentes solubilidades de las sustancias. En las reacciones de precipitación, estas diferencias de solubilidad permiten la precipitación fraccionada, es decir, la precipitación de una sustancia (o de un grupo de sustancias) en condiciones en que no precipiten otras. (Del mismo modo, las diferencias de solubilidad permiten la disolución selectiva de una sustancia o de un grupo de sustancias de una mezcla de sustancias sólidas.)

K_{ps} del AgCl $= 1{,}8 \times 10^{-10}$ $\quad$ K_{ps} del AgI $= 8{,}3 \times 10^{-17}$.

Supongamos una disolución $1{,}0 \times 10^{-3}$ *M* en ion cloruro y $1{,}0 \times 10^{-3}$ *M* en ion yoduro, a la cual se añade lentamente y de forma continua ion plata. Se sobrepasará K_{ps} del AgI y precipitará AgI antes de que se alcance K_{ps} del AgCl. A esta conclusión se llega calculando la concentración de ion plata necesaria para alcanzar el equilibrio de solubilidad de cada sal. Para AgI,

$$[Ag^+] = K_{ps}/[I^-] = (8{,}3 \times 10^{-17})/(1{,}0 \times 10^{-3})$$
$$= 8{,}3 \times 10^{-14}$$

Para AgCl,

$$[Ag^+] = K_{ps}/[Cl^-] = (1{,}8 \times 10^{-10})/(1{,}0 \times 10^{-3})$$
$$= 1{,}8 \times 10^{-7}$$

Como la concentración de ion plata necesaria para alcanzar el equilibrio de solubilidad del AgI es menor que la necesaria para el AgCl, aquél precipitará en primer lugar. Adiciones de ion plata en cantidades superiores a $8{,}3 \times 10^{-14}$ *M* originarán solamente precipitación de AgI, hasta que la concentración de ion plata alcance el valor $1{,}8 \times 10^{-7}$, concentración de saturación del cloruro de plata para la concentración existente de ion cloruro. En el momento justo en que empiece a precipitar cloruro de plata, es decir, en que $[Ag^+]$ sea ligeramente superior a $1{,}8 \times 10^{-7}$, la concentración de ion yoduro habrá descendido, por precipitación de AgI, a un valor

$$[I^-] = K_{ps}/[Ag^+] = (8{,}3 \times 10^{-17})/(1{,}8 \times 10^{-7}) = 4{,}6 \times 10^{-10}$$

Hasta este momento, el ion yoduro ha estado separándose del cloruro por **precipitación fraccionada** de AgI. Una adición posterior de ion plata hace que precipiten juntos AgCl y AgI. La relación de $[I^-]$ a $[Cl^-]$ en la disolución (que está saturada de AgI y de AgCl) puede calcularse con los valores de K_{ps}, te-

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN QUITO 1620

niendo en cuenta que la concentración de ion plata es la misma en ambos equilibrios de solubilidad:

$$\frac{K_{ps}}{K_{ps}} = \frac{[Ag^+][I^-]}{[Ag^+][Cl^-]} = \frac{8{,}3 \times 10^{-17}}{1{,}8 \times 10^{-10}}$$

de donde

$$[I^-]/[Cl^-] = 4{,}6 \times 10^{-7}$$

De los cálculos se deduce que deben precipitar $4{,}6 \times 10^{-7} = 2{,}2 \times 10^{6}$ moléculas de AgCl por cada molécula de AgI que precipite, según la relación obtenida entre las concentraciones de los iones I^- y Cl^-.

Supongamos ahora una disolución 0,10 M en Cl^- y $1{,}0 \times 10^{-8}$ M en I^-. Al añadir Ag^+ a la mezcla precipita antes AgCl.

$$[Ag^+] = K_{ps}/[Cl^-] = (1{,}8 \times 10^{-10})/(1{,}0 \times 10^{-1}) = 1{,}8 \times 10^{-9}$$

que es menor que

$$[Ag^+] = K_{ps}/[I^-] = (8{,}3 \times 10^{-17})/(1{,}0 \times 10^{-8}) = 8{,}3 \times 10^{-9}$$

De todo lo dicho pueden deducirse dos requisitos importantes para que sea posible la precipitación fraccionada: (1) Las solubilidades de las sustancias a separar con un mismo precipitante deben ser bastante diferentes. (2) Las concentraciones de los iones a separar no deben ser demasiado desproporcionadas con respecto a la diferencia de solubilidades de los compuestos que se forman.

Transformación de los compuestos insolubles

Si una suspensión acuosa de un ionógeno poco soluble se añade un ion que forme un compuesto menos soluble con uno de los iones del precipitado, el primer compuesto se transforma en el segundo. Por ejemplo, la adición de ion cloruro a una suspensión de cromato de plata hace que éste se transforme en cloruro de plata:

$$Ag_2CrO_4 + 2Cl^- \rightarrow CrO_4^{--} + 2AgCl$$

La transformación se observa con facilidad; el cromato de plata es rojo anaranjado; al añadir el ion cloruro, desaparece el sólido rojo anaranjado por transformación en un precipitado blanco de cloruro de plata que queda en suspensión en una disolución amarilla (CrO_4^{--}). La transformación tiene lugar porque la concentración de ion plata en el equilibrio de solubilidad con la cantidad de cloruro presente, es menor que la concentración de ion plata en la disolución saturada de cromato de plata. Hasta un cierto momento pueden coexistir cromato y cloruro de plata sólidos, pero si la concentración de ion cloruro se hace suficientemente alta, todo el cromato de plata se transformará

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SCIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

en cloruro de plata. Los valores de K_{ps} permiten el cálculo de las concentraciones de equilibrio. Para el cromato de plata $K_{ps} = 1{,}3 \times 10^{-12}$; para el cloruro de plata $K_{ps} = 1{,}8 \times 10^{-10}$. En una disolución saturada de ambas sales,

$$[Ag^+][Cl^-] = 1{,}8 \times 10^{-10}$$

y

$$[Ag^+] = (1{,}8 \times 10^{-10})/[Cl^-]$$

$$[Ag^+]^2[CrO_4^{--}] = 1{,}3 \times 10^{-12}$$

$$[Ag^+] = \sqrt{(1{,}3 \times 10^{-12})/[CrO_4^{--}]}$$

En el equilibrio estas concentraciones de Ag^+ deben ser iguales,

$$\frac{1{,}8 \times 10^{-10}}{[Cl^-]} = \sqrt{\frac{1{,}3 \times 10^{-12}}{[CrO_4^{--}]}}$$

y

$$\frac{[Cl^-]}{\sqrt{[CrO_4^{--}]}} = \frac{1{,}8 \times 10^{-10}}{\sqrt{1{,}3 \times 10^{-12}}} = 1{,}6 \times 10^{-4}$$

Estos hechos se aprovechan para utilizar el cromato como indicador en la determinación volumétrica del cloruro por el método de Mohr, en que el ion cloruro se valora con ion plata. El cromato de plata no puede formarse de forma permanente en la disolución hasta que prácticamente todo el ion cloruro haya precipitado como cloruro de plata.

Aun en el caso de que un compuesto sea un poco menos soluble que un segundo, la transformación extensiva del primero en el segundo puede conseguirse utilizando una concentración muy elevada del reactivo que origina la transformación. Para el $BaSO_4$, $K_{ps} = 1{,}0 \times 10^{-10}$; para el $BaCO_3$, $K_{ps} = 5{,}1 \times 10^{-9}$. Aunque el sulfato de bario es menos soluble que el carbonato de bario, la transformación del sulfato en carbonato según la reacción

$$BaSO_4 + CO_3^{--} \rightarrow SO_4^{--} + BaCO_3$$

puede conseguirse por ebullición del sulfato de bario sólido con una disolución concentrada de carbonato sódico. A partir de los valores de K_{ps}, puede calcularse la concentración de ion carbonato necesaria para transformar una cantidad dada de sulfato de bario, o la cantidad de sulfato de bario que puede transformarse con una concentración determinada de carbonato

$$\frac{[Ba^{++}][CO_3^{--}]}{[Ba^{++}][SO_4^{--}]} = \frac{5{,}1 \times 10^{-9}}{1{,}0 \times 10^{-10}} = 5{,}1 \times 10^1 = 51$$

$$[CO_3^{--}] = 51[SO_4^{--}]$$

o

$$[SO_4^{--}] = [CO_3^{--}]/51 = 2{,}0 \times 10^{-2}[CO_3^{--}]$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
FUNDADA EN 1620
QUITO

En química analítica se saca partido de esta transformación para realizar la «descomposición» del sulfato de bario, que no es soluble apreciablemente en ningún reactivo usual; después de la transformación del sulfato de bario con carbonato sódico, se filtra el carbonato de bario insoluble, quedando el sulfato en el filtrado. Después se disuelve en un ácido el carbonato de bario, quedando el bario en la disolución.

Las transformaciones con carbonato sódico se efectúan con frecuencia por **fusión** del compuesto insoluble con carbonato sódico. Después de enfriado, el fundido se extrae con agua, que disolverá al anión del compuesto insoluble original (y al exceso de carbonato sódico). Se filtra el carbonato insoluble formado en la transformación y se disuelve en un ácido, con lo que el catión del compuesto original pasa a la disolución.

PROBLEMAS

Los productos de solubilidad se encuentran en el Apéndice I. Los pesos atómicos se dan en las guardas posteriores de este libro. En la resolución de estos problemas prescíndase de las actividades, excepto en los casos en que se indique lo contrario.

6-1 A partir de las solubilidades que se indican, calcular los K_{ps} del compuesto:

Compuesto	Solubilidad, mg/100 ml	Compuesto	Solubilidad, mg/100 ml
(*a*) AgBr	0,013	(*h*) Hg_2I_2	$1,46 \times 10^{-5}$
(*b*) CaF_2	1,7	(*i*) SrC_2O_4	0,415
(*c*) Hg_2Br_2	0,0014	(*j*) $Pb_3(PO_4)_2$	$1,2 \times 10^{-4}$
(*d*) $Sr_3(PO_4)_2$	0,012	(*k*) Ag_2S	$1,1 \times 10^{-12}$
(*e*) CuI	0,020	(*l*) $MgNH_4PO_4$	0,86
(*f*) $Fe(OH)_3$	$3,8 \times 10^{-6}$	(*m*) TlBr	54
(*g*) Ag_2CrO_4	2,24	(*n*) $AgIO_3$	5,0

Resp. (*a*) $4,8 \times 10^{-13}$. (*b*) $4,3 \times 10^{-11}$. (*c*) $6,2 \times 10^{-23}$.

6-2 A partir de los valores de K_{ps} que se indican, calcular (1) la solubilidad molar y (2) la solubilidad en mg/100 ml.

(*a*) $Fe(OH)_2$	(*f*) $Ca(IO_3)_2$	(*k*) $Mn(OH)_2$
(*b*) $Fe(OH)_3$	(*g*) Hg_2Cl_2	(*l*) Bi_2S_3
(*c*) Hg_2I_2	(*h*) $Mg(OH)_2$	(*m*) TlI
(*d*) $Pb_3(PO_4)_2$	(*i*) $Pb(IO_3)_2$	(*n*) $Pb_3(AsO_4)_2$
(*e*) AgI	(*j*) $Cr(OH)_3$	(*o*) $Ce(IO_3)_3$

Resp. (*a*) $7,0 \times 10^{-6}$; $6,3 \times 10^{-3}$.
(*b*) $3,6 \times 10^{-10}$; $3,9 \times 10^{-6}$.
(*c*) $2,24 \times 10^{-10}$; $1,46 \times 10^{-5}$.

6-3 Calcular la concentración molar de ion bromuro necesario para iniciar la precipitación en una disolución 0,0010 *M* de (*a*) Ag^+, (*b*) Pb^{++}.

Resp. (*a*) $>5,0 \times 10^{-19}$. (*b*) >0,197.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

6-4 Calcular la concentración molar de ion sulfuro necesaria para iniciar la precipitación del sulfuro metálico en las disoluciones que se indican.

(*a*) Disolución acuosa saturada de AgCl.

(*b*) Disolución que contiene 50 mg de Cd^{++}/100 ml.

Resp. (*a*) $>1{,}8 \times 10^{-42}$. (*b*) $>1{,}59 \times 10^{-24}$.

6-5 Calcular la concentración (1) en moles por litro y (2) en mg/100 ml, del catión que queda sin precipitar en una disolución en que la concentración de ion sulfuro es $2{,}0 \times 10^{-10}$ *M*.

(*a*) Bi^{+++}. *Resp.* $3{,}5 \times 10^{-34}$; $7{,}3 \times 10^{-10}$.

(*b*) Mn^{++}. *Resp.* $5{,}5 \times 10^{-6}$; $3{,}0 \times 10^{-2}$.

6-6 Calcular la solubilidad (1) en moles por litro y (2) en mg/100 ml de los compuestos siguientes en las condiciones que se especifican.

(*a*) Ag_2CrO_4 en disolución 0,0010 *M* de CrO_4^{--}

(*b*) Ag_2CrO_4 en disolución 0,0010 *M* de Ag^+.

(*c*) $Ba_3(PO_4)_2$ en disolución 0,0010 *M* de PO_4^{---}.

Resp. (*a*) $1{,}8 \times 10^{-5}$; 0,60.

(*b*) $1{,}3 \times 10^{-6}$; $4{,}3 \times 10^{-2}$.

(*c*) 6×10^{-12}; $3{,}6 \times 10^{-7}$.

6-7 Una cierta disolución es 0,010 *M* en Sr^{++} y 0,10 *M* en Ca^{++}.

(*a*) Por adición lenta de oxalato amónico a la mezcla, ¿qué sal, SrC_2O_4 o CaC_2O_4, precipitará primero? Háganse los cálculos necesarios para justificar la respuesta y explíquense brevemente.

(*b*) Calcular la relación entre las concentraciones molares $[Sr^{++}]/[Ca^{++}]$ cuando la disolución esté saturada de ambos oxalatos.

(*c*) Calcular la concentración del catión que precipita en primer lugar cuando comienza a precipitar el segundo como oxalato.

Resp. (*a*) CaC_2O_4. (*b*) 0,43/1,0. (*c*) $[Ca^{++}] = 0{,}023$.

6-8 Se mezclan volúmenes iguales de disoluciones acuosas saturadas de $BaSO_4$ y Ag_2CrO_4. [*Nota*: Al mezclar volúmenes iguales de las disoluciones, la concentración disponible de cada ion se reduce a la mitad de la original.]

(*a*) ¿Se formará un precipitado de $BaCrO_4$? Pruébese por cálculo.

Resp. Sí. P.I. $= 1{,}7 \times 10^{-10}$, que es mayor que K_{ps}.

(*b*) ¿Se formará un precipitado de Ag_2SO_4? Pruébese por cálculo.

Resp. No. P.I. $= 2{,}3 \times 10^{-14}$, que es menor que K_{ps}.

6-9 ¿Cuántos gramos de CaF_2 pueden transformarse en $CaCO_3$, por tratamiento de un exceso de CaF_2 con 200 ml de disolución en que la concentración final de ion carbonato es 0,10 *M*? *Resp.* 0,225.

6-10 Una disolución es 0,010 *M* en Zn^{++} y 0,010 *M* en Mn^{++}. Calcular el intervalo de *p*H permisible (*p*H mínimo y máximo) para que cuando dicha disolución se sature con H_2S (0,1 *M*) pueda verificarse una separación cuantitativa de Zn^{++} y Mn^{++}. [*Nota*: Se supone que un ion está precipitado cuantitativamente cuando su concentración molar ha disminuido como mínimo a 10^{-6} *M*.] *Resp.* Intervalo de *p*H de 1,41 a 3,98.

6-11 Calcular el intervalo de *p*H que permite una separación cuantitativa de Fe^{+++} y Fe^{++} por precipitación como hidróxido en una disolución en que cada ion es 0,010 *M*. [Véase *nota* del Problema 6-10.]

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1826

6-12 Calcular la concentración molar de ion yoduro necesaria para iniciar la precipitación en las disoluciones siguientes:

(*a*) Ag^+ $1,0 \times 10^{-4}$ *M*
(*b*) Pb^{++} 0,0010 *M*
(*c*) Tl^+ 0,10 *M*
(*d*) Hg_2^{++} 0,0010 *M*
(*e*) Hg_2^{++} $1,0 \times 10^{-7}$ *M*
(*f*) Hg^{++} 0,010 *M*

6-13 Calcular la concentración molar de ion sulfuro necesaria para iniciar la precipitación de disoluciones $1,0 \times 10^{-4}$ *M* de los cationes siguientes:

(*a*) Ag^+ (*c*) Hg^{++} (*e*) Cd^{++} (*g*) Fe^{++}
(*b*) Pb^{++} (*d*) Bi^{+++} (*f*) Mn^{++} (*h*) Zn^{++}

6-14 Calcular la concentración molar de ion hidróxido necesario para iniciar la precipitación en las disoluciones que se indican:

(*a*) Disolución que contiene 50 mg de Ag^+ por 100 ml.
(*b*) Disolución que contiene 50 mg de $AgNO_3$ por 100 ml.
(*c*) Disolución que contiene 0,50 mg de Fe^{++} por litro.
(*d*) Disolución que contiene 100 mg de $MgCl_2$ por 100 ml.
(*e*) Disolución saturada de $MnCO_3$.
(*f*) Disolución saturada de $Ca(IO_3)_2$.
(*g*) Disolución saturada de CuC_2O_4.
(*h*) Disolución saturada de FeS.

6-15 ¿Cuántos gramos de NH_4Cl deben añadirse a 200 ml de una disolución 0,010 *M* en Mg^{++} y 0,10 *M* en NH_3 para evitar la precipitación de $Mg(OH)_2$?

6-16 Calcular la concentración (1) en moles por litro y (2) en mg por 100 ml del catión que queda sin precipitar en una disolución que tiene una concentración de ion hidróxido 0,0050 *M*.

(*a*) Ag^+ (*c*) Cd^{++} (*e*) Cr^{+++} (*g*) Mg^{++}
(*b*) Al^{+++} (*d*) Ce^{+++} (*f*) Ni^{++} (*h*) Cu^{++}

6-17 Calcular la concentración (1) en moles por litro y (2) en mg por 100 ml del catión que queda sin precipitar en una disolución en que la concentración de ion sulfuro es $2,0 \times 10^{-9}$ *M*.

(*a*) Ag^+ (*c*) Bi^{+++} (*e*) Cu^+ (*g*) Co^{++}
(*b*) Pb^{++} (*d*) Cu^{++} (*f*) Hg_2^{++} (*h*) Ni^{++}

6-18 Calcular el volumen de agua necesario para disolver justamente la sustancia que se indica.

(*a*) 10,0 mg de PbF_2.
(*b*) 0,50 mg de $BaSO_4$.
(*c*) 20 mg de $Ca(IO_3)_2$.
(*d*) 1,0 mg de MnS.
(*e*) 1,0 *microgramo* (1 *microgramo* = 10^{-6} g) de $Fe(OH)_3$.
(*f*) Una *molécula única* de HgS (un mol = $6,0 \times 10^{23}$ moléculas).

6-19 Indíquese en cada caso si se forma o no precipitado; se supone que no hay sobresaturación.

(*a*) Se mezclan volúmenes iguales de $CaCl_2$ 0,010 *M* y de NaOH 0,010 *M*.
(*b*) Se mezclan 100 ml de Ag^+ 0,0015 *M* con 200 ml de PO_4^{---} 0,0010 *M*.
(*c*) Se añade 1,0 ml de Sr^{++} 0,10 *M* a un litro de CrO_4^{--} 0,050 *M*.
(*d*) Se añaden 1,0 μg de Ag^+ y 1,0 μg de I^- a 500 de agua.
(*e*) Se añaden a un litro de agua 1,0 mg de $Ca(NO_3)_2$ y 1,0 mg de $(NH_4)_2C_2O_4$.

6-20 Calcular la solubilidad (1) en moles por litro y (2) en mg/100 ml de los compuestos que se indican en las condiciones que se especifican.

MUSEO CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST QUI MELIORA SUNT
FUNDADA EN 1620
QUITO

(*a*) CaC_2O_4 en una disolución 0,0010 *M* de $C_2O_4^{--}$.
(*b*) $BaSO_4$ en una disolución 0,0010 *M* de SO_4^{--}.
(*c*) $Ca_3(PO_4)_2$ en una disolución $1,0 \times 10^{-5}$ *M* de PO_4^{---}.
(*d*) $Ca_3(PO_4)_2$ en una disolución $1,0 \times 10^{-5}$ *M* de Ca^{++}.
(*e*) Hg_2I_2 en una disolución $1,0 \times 10^{-4}$ *M* de I^-.
(*f*) Hg_2I_2 en una disolución $1,0 \times 10^{-4}$ *M* de Hg_2^{++}.
(*g*) $Pb(IO_3)_2$ precipitado por mezcla de 100 ml de $Pb(NO_3)_2$ 0,10 *M* con 300 ml de KIO_3 0,10 *M*.

6-21 Calcular la pérdida por solubilidad en miligramos (1) en el líquido y (2) en el agua de lavado, cuando se precipita $BaSO_4$ en las condiciones que se especifican. [Supongase que la disolución queda totalmente exenta de precipitado antes del lavado.]

(*a*) Cantidades exactamente equivalente de Ba^{++} y SO_4^{--} se mezclan en un volumen de 200 ml; volumen del agua de lavado, 200 ml.
(*b*) El volumen de la mezcla reaccionante es 300 ml y la disolución es 0,0120 *M* en SO_4^{--}; volumen del agua de lavado, 150 ml.
(*c*) ¿Cuál es el error en tanto por ciento debido a la pérdida por solubilidad, en cada uno de los casos anteriores, si el precipitado pesa 0,50 g? ¿Y si pesa 0,050 g?

6-22 Calcular la pérdida por solubilidad, en miligramos, (1) en las aguas madres y (2) en el agua de lavado, si se precipita PbI_2 en las condiciones que se especifican. [Téngase en cuenta las mismas advertencias que en el Problema 6-21.]

(*a*) Cantidades exactamente equivalentes de Pb^{++} y I^- en un volumen de 200 ml; volumen del agua de lavado, 100 ml.
(*b*) Volumen de disolución 250 ml; disolución sobrenadante 0,0050 *M* en I^-; volumen del agua de lavado, 100 ml.
(*c*) Igual que en (*b*), pero con la disolución sobrenadante 0,0050 *M* en Pb^{++}.

6-23 Una disolución contiene Br^- 0,10 *M* y I^- 0,0010 *M*.

(*a*) Al añadir paulatinamente nitrato de plata, ¿cuál de las dos sales, AgBr o AgI, precipitará en primer lugar? Háganse los cálculos necesarios para justificar la respuesta y expliquense brevemente.
(*b*) Calcular la relación de concentraciones molares $[Br^-]/[I^-]$ cuando la disolución esté saturada de ambas sales.
(*c*) Calcular la concentración del anión que precipita antes cuando comienza a precipitar la sal de plata del otro anión.

6-24 Repetir los cálculos del Problema 6-23 para una disolución 0,10 *M* de CNS^- y 0,0010 *M* de Br^-. En la parte (*b*) calcular la relación de concentraciones molares $[CNS^-]/[Br^-]$ cuando la disolución esté saturada de ambas sales.

6-25 Una disolución contiene Ca^{++} 0,010 *M* y Ba^{++} 0,010 *M*.

(*a*) Al añadirle poco a poco oxalato amónico, ¿qué sal, CaC_2O_4 o BaC_2O_4, precipitará en primer lugar? Háganse cálculos para justificar la respuesta, y expliquense brevemente.
(*b*) Calcular la relación de concentraciones molares $[Ca^{++}]/[Ba^{++}]$ cuando la disolución esté saturada de ambos oxalatos.
(*c*) Calcular la concentración del catión que precipita antes cuando comienza a precipitar el oxalato del otro catión.
(*d*) Repetir los cálculos de (*a*), (*b*) y (*c*) para una disolución 0,010 *M* de Ca^{++} y 0,10 *M* de Ba^{++}. ¿Es la precipitación fraccionada como oxalato un método adecuado para realizar una separación analítica de Ca^{++} y Ba^{++}? Expliquese.

6-26 Una disolución contiene concentraciones iguales de Pb^{++} y Ba^{++}. Háganse los cálculos y dense las explicaciones necesarias para ver si es o no posible la separación de

estos iones entre sí por precipitación fraccionada como (*a*) carbonato, (*b*) sulfato, (*c*) oxalato, (*d*) fluoruro, (*e*) cromato.

6-27 Se mezclan volúmenes iguales de las disoluciones saturadas de las sustancias que se indican. Háganse los cálculos y dense las explicaciones que se piden. [Véase la *nota* del Problema 6-8.]

(*a*) CdC_2O_4 y $CuCO_3$. ¿Precipita $CdCO_3$? ¿Precipita CuC_2O_4?

(*b*) $CaSO_4$ y BaC_2O_4. ¿Precipita CaC_2O_4? ¿Precipita $BaSO_4$?

6-28 Se mezclan disoluciones acuosa saturadas de las sustancias que se indican en la relación de 200 ml de la primera a 100 ml de la segunda. Se piden los cálculos y explicaciones apropiados.

(*a*) $SrCrO_4$ y $PbCO_3$. ¿Precipitará $SrCO_3$? ¿Precipitará $PbCrO_4$?

(*b*) Ag_2CrO_4 y $BaSO_4$. ¿Precipitará Ag_2SO_4? ¿Precipitará $BaCrO_4$?

6-29 ¿Cuántos gramos de CaF_2 pueden transformarse en $CaCO_3$ por tratamiento de un exceso de CaF_2 con 100 ml de una disolución en que la concentración final de ion carbonato es 0,10 *M*?

6-30 ¿Cuántos gramos de $BaSO_4$ pueden transformarse en $BaCO_3$ por tratamiento de un exceso de $BaSO_4$ con 250 ml de una disolución en que la concentración final de ion carbonato es 0,050 *M*?

6-31 ¿Cuántos gramos de $Sr_3(PO_4)_2$ pueden transformarse en $SrCO_3$ por tratamiento de exceso de $Sr_3(PO_4)_2$ con 200 ml de una disolución cuya concentración final de ion carbonato es 0,50 *M*?

6-32 ¿Cuántos gramos de AgCNS pueden transformarse en AgCl por tratamiento de exceso de AgCNS con 250 ml de una disolución cuya concentración final de ion cloruro es 0,10 *M*? ¿Cuántos gramos de NaCl deben añadirse para alcanzar las condiciones del equilibrio?

6-33 ¿Cuántos gramos del compuesto insoluble en agua que se indica pueden disolverse en 200 ml de un ácido fuerte (por ejemplo, HNO_3) con las concentraciones de ion hidrógeno que se indican en el equilibrio?

(*a*) CaF_2; $[H^+] = 0{,}20$.

(*b*) BaF_2; $[H^+] = 0{,}050$.

(*c*) SnS; $[H^+] = 0{,}10$. ($SnS + 2H^+ \rightleftarrows Sn^{++} + H_2S$)

(*d*) FeS; $[H^+] = 0{,}10$.

(*e*) $CaSO_4$; $[H^+] = 0{,}20$. ($CaSO_4 + H^+ \rightleftarrows Ca^{++} + HSO_4^-$)

(*f*) Ag_2CrO_4; $[H^+] = 0{,}020$. ($Ag_2CrO_4 + H^+ \rightleftarrows 2Ag^+ + HCrO_4^-$)

6-34 Calcular la solubilidad molar del compuesto que se indica en las disoluciones de electrólitos que se especifican; utilícense coeficientes de actividad calculados con la ley límite de Debye-Hückel.

(*a*) HgI_2 en (1) 0,020 *M* KNO_3; (2) 0,020 *M* K_2SO_4.

(*b*) $PbCl_2$ en (1) 0,010 *M* $NaNO_3$; (2) 0,010 *M* $Ca(NO_3)_2$.

(*c*) MgF_2 en (1) 0,020 *M* $MgCl_2$; (2) 0,010 *M* NaF.

(*d*) Ag_2CrO_4 en (1) 0,10 *M* KNO_3; (2) 0,010 *M* $Mg(NO_3)_2$; (3) 0,010 *M* $MgCrO_4$.

7

IONES COMPLEJOS

Antes de estudiar la formación de los iones complejos y sus aplicaciones en química analítica, parece conveniente repasar como se forman las diferentes clases de enlaces químicos.

Los átomos metálicos que tienen pocos electrones en sus capas electrónicas más externas tienden a perder estos electrones cediéndolos a otros átomos, adquiriendo así la configuración electrónica estable del gas inerte anterior más cercano. Del mismo modo, los átomos no metálicos que poseen cerca de ocho electrones en la capa externa tienden a ganar electrones procedentes de otros átomos, adquiriendo así la configuración electrónica estable del gas inerte posterior más cercano. Por ejemplo, en la reacción del sodio con el cloro, se *transfiere* un electrón desde el átomo de sodio al de cloro, formándose un ion sodio y un ion cloruro:

$$Na + :\ddot{Cl}: \rightarrow Na^+ + :\ddot{Cl}:^-$$

Los iones de carga opuesta se encuentran sujetos en la red del cristal de cloruro sódico por fuerzas que principalmente son electrostáticas. Este tipo de enlace químico, originado mediante la transferencia de un electrón de un átomo a otro, recibe el nombre de enlace **electrovalente** o **polar.**

Algunos átomos pueden completar un octeto de electrones por compartición de electrones entre algunos átomos. Varios elementos no metálicos completan un octeto de electrones compartiendo electrones con otros átomos del mismo elemento, formando moléculas diatómicas; por ejemplo,

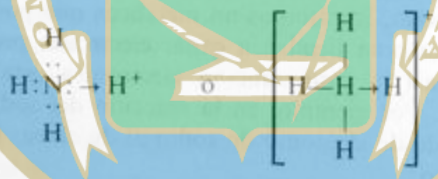
$$:\ddot{Cl}\cdot + \cdot\ddot{Cl}: \rightarrow :\ddot{Cl}:\ddot{Cl}:$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EX SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

El cloro molecular, Cl_2, puede representarse por Cl—Cl, indicando el guión situado entre los átomos un par de electrones compartidos entre ambos. De forma análoga, en el tetracloruro de carbono la distribución de los electrones puede representarse de la forma siguiente (las cruces designan electrones procedentes del átomo de carbono):

El enlace químico formado por la *compartición* de electrones entre átomos, de forma que cada uno de éstos contribuye con un electrón al par compartido, se conoce como enlace **covalente** o **no polar.**

Los átomos que poseen pares no compartidos de electrones pueden contribuir con un par a la unión con otros átomos deficitarios de electrones. El átomo de nitrógeno del amoníaco tiene un octeto completo de electrones y en él hay un par de electrones no compartidos; el ion hidrógeno (átomo de hidrógeno que ha perdido su electrón de valencia) adquiere una configuración estable aceptando dos electrones donados por el átomo de nitrógeno del amoníaco:



Un enlace químico formado por la compartición de un par de electrones procedente íntegramente de un átomo se llama **covalente coordinado** o **semipolar.** En las fórmulas gráficas este tipo de enlace se representa mediante una flecha que va del donador al receptor de electrones. Una vez formado un enlace semipolar, no se distingue en nada del no polar; estos dos tipos de enlace difieren, no en su forma de ser, sino *en su modo de formación.*

El concepto de Lewis de ácidos y bases se fundamenta en el enlace semipolar; una base es un donador de un par de electrones y un ácido es un receptor de un par de electrones. La base de Lewis, que actúa como donador, se llama **ligando** y se representa por L en las fórmulas y ecuaciones generales. En la formación de complejos el ligando es normalmente una molécula neutra (H_2O, NH_3, muchos compuestos orgánicos, especialmente los que contienen nitrógeno) o un anión (Cl^-, CN^-, SO_4^{--}, etc.).

Complejos de coordinación

Casi todos los iones metálicos pueden actuar como ácidos de Lewis aceptando pares electrónicos de las bases de Lewis para formar **iones complejos.** El número de enlaces que pueden incidir sobre un ion central se llama **número de coordinación** del ion y es una de sus propiedades características. El número *máximo* de coordinación está relacionado con la posición del elemento en el sistema periódico, de la forma siguiente:

Dos: el elemento hidrógeno exclusivamente.

Cuatro: elementos del primer período (corto), es decir, del litio al flúor.

Seis: elementos del segundo período (corto) y del primer período largo, es decir, del sodio al bromo.

Ocho: los elementos restantes, empezando en el rubidio.

Aparecen con frecuencia números de coordinación inferiores al máximo; así el ion cobre, que tiene un número de coordinación máximo de seis, presenta normalmente un número de coordinación máximo de cuatro, como sucede en $Cu(NH_3)_4^{++}$. Los iones familiares presentan normalmente un número de coordinación que es el doble de la electrovalencia o número de oxidación del ion sencillo, como se observa en $Ag(NH_3)_2^+$, $Zn(NH_3)_4^{++}$, $Co(C_2O_4)_3^{---}$ y $Fe(CN)_6^{---}$.

Formación de los iones complejos. Puede definirse un ion complejo como un ion formado de forma reversible por la unión de iones con moléculas o con otros iones, con la restricción de que en dicha unión no tenga lugar ningún fenómeno redox. Ejemplos:

$$Cu^{++}\,(\text{ion}) + 4NH_3\,(\text{molécula}) \rightarrow Cu(NH_3)_4^{++}$$

$$Co^{++}\,(\text{ion}) + 6H_2O\,(\text{molécula}) \rightarrow Co(H_2O)_6^{++}$$

$$Fe^{+++}\,(\text{ion}) + 6CN^-\,(\text{ion}) \rightarrow Fe(CN)_6^{---}$$

$$SbCl_4^-\,(\text{ion complejo}) + 2Cl^-\,(\text{ion}) \rightarrow SbCl_6^{--}$$

El enlace entre el ion central metálico y el ligando es covalente coordinado, como se indica a continuación:

Número de valencia de los complejos. El número de valencia o carga del ion complejo formado es la suma algebraica de las cargas de los componentes.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Se conocen muchos complejos en que están coordinados con el mismo átomo central moléculas neutras e iones, moléculas de diferente naturaleza o iones diferentes. En el ion complejo $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$, las moléculas de amoniaco pueden ser remplazadas por iones cloruro formándose una serie de complejos $[Pt(NH_3)_5Cl]^{+++}$, $[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{++}$, $[Pt(NH_3)_3Cl_3]^{+}$, $Pt(NH_3)_2Cl_4$ (no electrólito) $[Pt(NH_3)Cl_5]^{-}$ y $[PtCl_6]^{--}$.

IONES COMPLEJOS Y LEY DE MASAS

En disolución acuosa, casi todos los iones metálicos están «hidratados», es decir, están en forma de acuocomplejos, en que el agua es el ligando, teniendo lugar la coordinación por donación de un par de electrones del oxígeno. Por ejemplo, el catión cobre (II) en agua está en forma de $Cu(H_2O)_4^{++}$. La formación de otros complejos se verifica por desplazamiento del agua de coordinación por otro ligando y la reacción tiene lugar en etapas. Por ejemplo, si M representa un catión con número de coordinación n y L representa un ligando distinto del agua,

$$M(H_2O)_n + L \rightleftharpoons H_2O + M(H_2O)_{n-1}L$$

$$M(H_2O)_{n-1}L + L \rightleftharpoons H_2O + M(H_2O)_{n-2}L_2$$

y del mismo modo tiene lugar la formación de complejos con número de coordinación más alto, ML_n. Para simplificar las ecuaciones se omite normalmente el agua de los acuocomplejos. Como M puede ser monovalente, divalente, etc., y L puede ser neutro o iónico, las cargas iónicas se omiten también en el tratamiento general.

Cada etapa de la coordinación tiene una constante de formación o de estabilidad característica; su recíproca es la constante de disociación o de inestabilidad del complejo. Así,

$$M + L \rightleftarrows ML \qquad k_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} \tag{7-1}$$

$$ML + L \rightleftarrows ML_2 \qquad k_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \tag{7-2}$$

$$ML_2 + L \rightleftarrows ML_3 \qquad k_3 = \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]} \tag{7-3}$$

$$ML_{n-1} + L \rightleftarrows ML_n \qquad k_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} \tag{7-4}$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST SPIRITUM FUNDADA EN 1620 QUITO

La constante global de formación de un estado de complejación dado se representa por el producto de los valores sucesivos de k:

$$M + 2L \rightleftarrows ML_2 \qquad K_2 = k_1 k_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} \tag{7-5}$$

$$M + 4L \rightleftarrows ML_4 \qquad K_4 = k_1 k_2 k_3 k_4 = \frac{[ML_4]}{[M][L]^4} \tag{7-6}$$

En una disolución que contiene un catión y un ligando complejante, la concentración total (analítica) del metal es la suma de las concentraciones de cada especie presente en el equilibrio; por ejemplo,

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \cdots + [ML_n] \tag{7-7}$$

Sustituyendo en (7-7) las distintas concentraciones de las ecuaciones (7-1) a (7-4) se obtiene

$$C_M = [M] + k_1[M][L] + k_1k_2[M][L]^2 + k_1k_2k_3[M][L]^3 + \cdots + k_1k_2k_3 \cdots k_n[M][L]^n \tag{7-8}$$

$$C_M = [M](1 + K_1[L] + K_2[L]^2 + K_3[L]^3 + K_n[L]^n) \tag{7-9}$$

$$C_M = [M]P \tag{7-10}$$

en que P representa el polinomio entre paréntesis de la ecuación (7-9).

La fracción de cada especie puede calcularse como sigue:

$$\alpha_0 = \frac{[M]}{C_M} = \frac{[M]}{[M]P} = \frac{1}{P} \tag{7-11}$$

$$\alpha_1 = \frac{[ML]}{C_M} = \frac{[ML]}{[M]P} = \frac{K_1[M][L]}{[M]P} = \frac{K_1[L]}{P} \tag{7-12}$$

$$\alpha_2 = \frac{[ML_2]}{C_M} = \frac{K_2[L]^2}{P} \tag{7-13}$$

$$\alpha_n = \frac{[ML_n]}{C_M} = \frac{K_n[L]^n}{P} \tag{7-14}$$

en que [L] es la concentración de ligando libre en el equilibrio. El método es análogo al utilizado en el cálculo de las distintas especies en los ácidos polipróticos a una concentración determinada de ion hidrógeno, expuesto en el Cap. 5.

Ejemplo 1

Calcular la concentración de todas las especies que contienen cobre en un litro de una disolución de cobre(II) y de 0,010 moles de amoniaco libre. Las constantes sucesivas de

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
QUITO FUNDADA EN 1620

formación de los complejos son: $k_1 = 9{,}8 \times 10^3$, $k_2 = 2{,}2 \times 10^3$, $k_3 = 5{,}4 \times 10^2$, $k_4 = 93$.

El valor de la expresión polinómica de las ecuaciones (7-9) y (7-10) es

$$P = 1 + 98 + (2{,}16 \times 10^3) + (1{,}17 \times 10^4) + (1{,}09 \times 10^4)$$
$$= 2{,}49 \times 10^4, \text{ de donde}$$

$\alpha_0 = 1/(2{,}49 \times 10)^4 = 4{,}0 \times 10^{-5}$ (despreciable)

$\alpha_1 = 98/(2{,}49 \times 10^4) = 3{,}93 \times 10^{-3} = 0{,}004$

$\alpha_2 = (2{,}16 \times 10^3)/(2{,}49 \times 10^4) = 8{,}67 \times 10^{-2} = 0{,}087$

$\alpha_3 = (1{,}17 \times 10^4)/(2{,}49 \times 10^4) = 4{,}70 \times 10^{-1} = 0{,}470$

$\alpha_4 = (1{,}09 \times 10^4)/(2{,}49 \times 10^4) = 4{,}38 \times 10^{-1} = 0{,}438$

Suma: 0,999

La concentración de cada una de las especies se obtiene multiplicando la concentración total de cobre por el correspondiente valor de α. Por ejemplo, si $C_M = 0{,}10$, $[Cu^{++}] = 4{,}0 \times 10^{-6}$ (despreciable), $[Cu(NH_3)^{++}] = 3{,}9 \times 10^{-4}$, $[Cu(NH_3)_2^{++}] = 8{,}7 \times 10^{-3}$, etcétera.

Con frecuencia, las constantes sucesivas de formación no son muy diferentes, por lo que existe un intervalo bastante amplio de concentración de ligando en que existen dos o más especies adyacentes en cantidades comparables, como indican los valores de α_3 y α_4 en el ejemplo anterior. En presencia de una elevada concentración de ligando se favorece la formación del complejo más coordinado, como predice la ley de masas. Así, en el Ejemplo 1, si $[NH_3] = 0{,}10$, un 90 % del cobre estará en forma de $Cu(NH_3)_4^{++}$, un 10 % en forma de $Cu(NH_3)_3^{++}$ y de Cu^{++} queda solo un 10^{-6} %. Para la mayor parte de las aplicaciones analíticas interesa fundamentalmente la concentración del ion simple (sin complejar) presente en condiciones de al menos un moderado exceso de ligando. En estas circunstancias, la concentración de catión sencillo puede calcularse de forma satisfactoria a partir de la constante de formación global del complejo más coordinado. Además, en muchos casos no se conocen las constantes intermedias y el único recurso que queda es la utilización de la constante acumulativa.

Ejemplo 2

Se mezclan 0,10 moles de sulfato de cobre y 0,60 moles de amoniaco y se diluyen a un litro. K_4, constante acumulativa para las cuatro etapas de la coordinación, es $1{,}07 \times 10^{12}$. Calcúlese $[Cu^{++}]$ en la disolución.

$$Cu^{++} + 4NH_3 \rightleftarrows Cu(NH_3)_4^{++}$$

$$K_4 = \frac{[Cu(NH_3)_4^{++}]}{[Cu^{++}][NH_3]^4} = 1{,}07 \times 10^{12}$$

El valor alto de K_4 indica que la reacción es bastante completa; prácticamente completa

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENCIOR EST SAPIENTIA FUNDADA EN 1620 QUITO

en presencia de exceso de amoniaco. En la reacción, 0,10 moles de Cu^{++} se combinan con 0,40 moles de NH_3 formándose aproximadamente 0,10 moles de $Cu(NH_3)_4^{++}$ y quedando 0,20 moles de NH_3 en exceso.

$$[Cu^{++}] = \frac{[Cu(NH_3)_4^{++}]}{K_4[NH_3]^4} = \frac{0{,}10}{(1{,}07 \times 10^{12})(0{,}20)^4} = 5{,}9 \times 10^{-11}$$

Una de las aplicaciones más frecuentes de la formación de complejos es la adición de un ligando para formar un complejo con el catión de un compuesto poco soluble, con objeto de disolverlo o de evitar su precipitación.

Ejemplo 3

Calcular la solubilidad molar de AgBr en una disolución de amoniaco en que la concentración final de NH_3 es 0,10 *M*. Las reacciones y constantes son

$$AgBr \rightleftharpoons Ag^+ + Br^- \qquad K_{ps} = [Ag^+][Br^-] = 5{,}0 \times 10^{-13}$$

$$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)^+ \qquad K_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+][NH_3]} = 1{,}6 \times 10^3$$

$$Ag(NH_3)^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ \qquad K_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag(NH_3)^+][NH_3]} = 6{,}8 \times 10^3$$

$[Ag^+] = \alpha_0 C_{Ag^+}$ y $K_{ps} = \alpha_0 C_{Ag^+}[Br^-]$. Si s representa la solubilidad molar en estas condiciones,

$$s = C_{Ag^+} = [Br^-] = \sqrt{K_{ps}/\alpha_0}$$

De las ecuaciones (7-7) y (7-11), $\alpha_0 = 9{,}9 \times 10^{-6}$, y de aquí,

$$s = \sqrt{(5{,}0 \times 10^{-13})/(9{,}9 \times 10^{-6})} = 2{,}24 \times 10^{-4}$$

Como el amoniaco está en exceso, puede utilizarse la constante global K_2 del $Ag(NH_3)_2^+$. La reacción global es

$$AgBr + Ag(NH_3)_2^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ + Br^-$$

Los equilibrios simultáneos en competencia están representados por las constantes

$$K_{ps} = [Ag^+][Br^-] = 5{,}0 \times 10^{-13}$$

$$K_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = 1{,}09 \times 10^7$$

Multiplicando estas dos ecuaciones para eliminar $[Ag^+]$, se obtiene

$$\frac{[Ag(NH_3)_2^+][Br^-]}{[NH_3]^2} = K_{ps}K_2 = 5{,}4 \times 10^{-6}$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SCIENTIA
FUNDADA EN 1620 QUITO

Esta expresión es en realidad la constante de equilibrio de la reacción total, tal como se ha escrito anteriormente; el AgBr, por estar en estado sólido, tiene actividad unidad y no aparece en la expresión de la constante de equilibrio. Llamando X a la solubilidad molar de AgBr en las condiciones del problema, $[Ag(NH_3)_2^+] = [Br^-] = X$ y

$$X = \sqrt{(5{,}4 \times 10^{-6})(0{,}10)^2} = 2{,}3 \times 10^{-4}$$

valor prácticamente idéntico al obtenido utilizando las constantes de formación sucesivas.

Ejemplo 4

Calcular el número de moles de KCN que deben añadirse para disolver 0,10 moles de $Zn(OH)_2$ en suspensión en un litro de agua. Para el $Zn(OH)_2$, $K_{ps} = 3{,}3 \times 10^{-17}$; para $Zn(CN)_4^{--}$, $K_4 = 5{,}8 \times 10^{16}$. La reacción (prescindiendo de la hidrólisis del CN^-, etcetera) es

$$Zn(OH)_2 \text{ (sólido)} + 4CN^- \rightarrow Zn(CN)_4^{--} + 2OH^-$$

$$\frac{[Zn(CN)_4^{--}][OH^-]^2}{[CN^-]^4} = (3{,}3 \times 10^{-17})(5{,}8 \times 10^{16}) = 1{,}9$$

La disolución de 0,10 moles de $Zn(OH)_2$ da 0,10 moles de $Zn(CN)_4^{--}$ y 0,20 moles de OH^-. Luego

$$[CN^-] = \sqrt[4]{\frac{(0{,}10)(0{,}20)^2}{1{,}9}} = 0{,}21$$

Esta es la cantidad de CN^- que debe estar presente en la disolución en el *equilibrio*; pero la estequiometría de la reacción necesita $4(0{,}10) = 0{,}40$ moles de CN^-; el KCN total necesario es, por tanto, $0{,}40 + 0{,}21 = 0{,}61$ moles.

Hidróxidos anfóteros. Algunos cationes, principalmente cinc, aluminio, cromo(III), plomo(II), estaño(II) y algunos otros precipitan como hidróxidos, que se disuelven después en exceso de álcali formando hidroxocomplejos. Cada una de las reacciones sucesivas, así como la reacción total de formación de hidroxocomplejos a partir de sus iones, están caracterizadas por una constante de equilibrio:

$$Zn^{++} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_{2(s)}$$

$$K_{eq} = 1/K_{ps} = 1/([Zn^{++}][OH^-]^2 \qquad (7\text{-}15)$$

$$Zn(OH)_{2(s)} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{--}$$

$$K_{eq} = K_{f(s)} = \frac{[Zn(OH)_4^{--}]}{[OH^-]^2} \qquad (7\text{-}16)$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1826
QUITO

Para la formación del complejo a partir de sus iones,

$$Zn^{++} + 4OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{--}$$

$$K_{eq} = K_f = \frac{[Zn(OH)_4^{--}]}{[Zn^{++}][OH^-]^4} = \frac{K_{f_{(s)}}}{K_{ps}} \qquad (7\text{-}17)$$

En estas expresiones, K_{ps} es producto de solubilidad del hidróxido insoluble, K_f la constante de formación del complejo a partir de sus iones y $K_{f_{(s)}}$ es la constante de formación del complejo a partir del hidróxido insoluble. Los valores numéricos de K_{ps} y K_f se encuentran tabulados; es menos frecuente encontrar tablas de los valores $K_{f_{(s)}}$, pero éstos pueden calcularse a partir de las otras dos constantes:

$$K_{f_{(s)}} = K_{ps} K_f \qquad (7\text{-}18)$$

Por ejemplo, en el caso de los compuestos de cinc,

$$K_{f_{(s)}} = (3{,}3 \times 10^{-17})(3{,}1 \times 10^{15}) = 0{,}10$$

K_{ps} y K_f pueden utilizarse para calcular las concentraciones de las diferentes especies iónicas a un *p*H dado; $K_{f_{(s)}}$ se puede utilizar solamente para calcular la cantidad de álcali necesaria para disolver una cantidad dada de hidróxido insoluble.

Ejemplo 5

Calcular la concentración de Zn^{++} y de $Zn(OH)_4^{--}$ en equilibrio con $Zn(OH)_2$ sólido a *p*H 11,0. (Véanse en las ecuaciones anteriores los valores de las constantes.) A *p*H 11,0, $[OH^-] = 10^{-3}$. $[Zn^{++}] = K_{ps}[OH^-]^2 = (3{,}3 \times 10^{-17})(10^{-3})^2 = 3{,}3 \times 10^{-11}$. $[Zn(OH)_4^{--}] = K_f[Zn^{++}][OH^-]^4 = (3{,}1 \times 10^{15})(3{,}3 \times 10^{-11})(10^{-3})^4 = 1{,}0 \times 10^{-7}$. Además, $[Zn(OH)_4^{--}] = K_{f_{(s)}}[OH^-]^2 = 0{,}10(10^{-3})^2 = 1{,}0 \times 10^{-7}$.

Ejemplo 6

Se suspenden en un litro de agua 0,010 moles de $Zn(OH)_2$ sólido. ¿Cuántos moles de NaOH deben añadirse para disolver justamente el $Zn(OH)_2$? $K_{f_{(s)}} = 0{,}10$. De la reacción

$$Zn(OH)_{2(s)} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{--}$$

se deduce que la disolución de 0,010 moles de $Zn(OH)_2$ da 0,010 moles de $Zn(OH)_4^{--}$. Por tanto,

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{[Zn(OH)_4^{--}]}{K_{f_{(s)}}}} = \sqrt{\frac{0{,}010}{0{,}10}} = \sqrt{0{,}10} = 0{,}32$$

que es la concentración de OH^- en equilibrio cuando se ha disuelto justamente el precipitado. Pero en la reacción se consumen 0,020 moles de NaOH, y deben añadirse 0,32 +

0,02 = 0,34 moles de NaOH. A partir del valor de K_{ps} del $Zn(OH)_2$ puede calcularse también la concentración de Zn^{++}:

$$[Zn^{++}] = K_{ps}/[OH^-]^2 = 3{,}3 \times 10^{-17}/0{,}32^2 = 3{,}3 \times 10^{-16}.$$

COMPLEXONAS

En los años 1940, Schwartzenbach[1] introdujo un importante grupo de reactivos que forman complejos quelatos con los metales (véase Cap. 10). Estos reactivos se conocen vulgarmente con el nombre genérico de «complexonas» o «quelones». Gran parte de estos compuestos son ácidos aminopolicarboxílicos, siendo el más importante el ácido etilendinitrilotetracético, $(HOOCCH_2)_2N—CH_2—CH_2—N(CH_2COOH)_2$, llamado normalmente ácido etilendiaminotetracético o AEDT. Este compuesto es un ácido tetraprótico, que se representa abreviadamente por H_4Y. El ácido es insoluble en agua, pero su sal disódica, Na_2H_2Y, es soluble, y es éste el compuesto comúnmente utilizado como reactivo, aunque casi siempre se sigue designando AEDT. Este reactivo forma complejos solubles, de estabilidades muy diversas, con todos los cationes. En todos los casos, el AEDT reacciona con el catión en relación molar 1 : 1, como indica la ecuación generalizada

$$M^{n+} + H_2Y^{--} \rightarrow MY^{n-4} + 2H^+ \qquad (7\text{-}19)$$

Debido a la relación 1 : 1, los cálculos de equilibrio son más sencillos que para los demás complejos, en que pueden formarse distintos complejos en etapas sucesivas. La ecuación (7-19) indica que cuanto más pequeña sea la constante de formación del complejo metal-AEDT, más alto debe ser el *p*H de la disolución para que pueda formarse el complejo. En general (aunque hay excepciones), los complejos con cationes divalentes son estables en disolución alcalina o débilmente ácida, los de cationes trivalentes son estables a *p*H 2 o 1 y los de cationes tetravalentes son estables en disolución fuertemente ácida. En las aplicaciones analíticas, puede ser importante la velocidad de formación del complejo; aunque la mayor parte de los complejos del AEDT se forman rápidamente, los de hierro(III), cromo(III) y aluminio se forman lentamente a temperatura ambiente.

El AEDT se utiliza extensamente como agente enmascarante para evitar las reacciones características de los cationes sencillos; se darán algunos ejemplos de ello en este capítulo. Su efecto depende de varios factores, como el *p*H (pues la última etapa de la ionización del H_4Y es muy débil), la estabilidad del com-

[1] G. Schwartzenbach, E. Kampitsch y R. Steiner, *Helv. Chim. Acta*, **28**, 828 (1945). Como trabajos generales de referencia pueden consultarse F. J. Welcher, *The Analytical Uses of Ethylenediaminetetraacetic Acid*, Princeton, N. J., Van Nostrand, 1958; G. Schwartzenbach, *Las complexonas en el análisis químico* (traducción de *Die Komplexometrische titration*, Verlag, Stuttgart), Atlas, Madrid, 1959; F. Bermejo y A. Prieto, *Aplicaciones analíticas del AEDT y análogos*, Universidad de Santiago de Compostela, 1960.

plejo metal-AEDT y la extensión con que tenga lugar la reacción para la que se trata de enmascarar el catión. El color de los cationes sencillos (acuocomplejos), como el del cobre, cobalto, níquel, cromo, etc., se exalta por formación del complejo metal-AEDT, haciendo la disolución con frecuencia apta para la medida espectrofotométrica. Las valoraciones complexométricas con AEDT tienen muchas aplicaciones; este tema se trata brevemente en el Cap. 25.

Las constantes de estabilidad de algunos complejos metal-AEDT se dan en el Apéndice IV. Las constantes de ionización del H_4Y en el Apéndice II.

ESTABILIZACION DE ESTADOS DE OXIDACION POR FORMACION DE COMPLEJOS

La facilidad con que los iones de algunos elementos pueden oxidarse o reducirse, esto es, el potencial de óxido reducción del sistema, cambia con frecuencia drásticamente por formación de complejos. Veamos a continuación algunos ejemplos.

Las sales de cobalto(II) no se oxidan al aire en disolución ácida y las de cobalto(III) se reducen espontáneamente a cobalto(II). Sin embargo, $Co(NH_3)_6^{++}$ se oxida fácilmente a $Co(NH_3)_6^{+++}$ por la acción del oxígeno atmosférico.

Los compuestos de hierro(II) se oxidan fácilmente por el oxígeno atmosférico a hierro(III); el $Fe(CN)_6^{4-}$, sin embargo, es completamente estable frente a la oxidación atmosférica. Los complejos de hierro(II) con dipiridina $Fe(dipi)_3^{++}$, y con 1,10-fenantrolina, $Fe(fen)_3^{++}$, son más estables que los correspondientes complejos de hierro(III). Estos complejos altamente coloreados de hierro(II) se utilizan como indicadores en valoraciones redox y también en la determinación colorimétrica del hierro.

Las sales de cobre(I) se oxidan fácilmente a cobre(II) y éstas se reducen con dificultad. Por otra parte, los complejos cianurados de cobre(I), como $Cu(CN)_4^{---}$, sufren espontáneamente una reacción redox interna con formación de $Cu(CN)_3^{--}$, estable a la oxidación atmosférica.

La formación de compuestos de plata(II) a partir de plata(I) requiere el uso de agentes oxidantes muy potentes, y los compuestos de plata(II) son muy inestables; sin embargo, la dipiridina y la 1,10-fenantrolina complejan a la plata(II), dando $Ag(dipi)_2^{++}$ y $Ag(fen)_2^{++}$, muy estables.

En todos los casos citados los complejos están tan poco disociados, es decir, las concentraciones de los cationes sencillos Co^{+++}, Fe^{++}, Cu^{+}, Ag^{++} son tan pequeñas, que las propiedades usualmente asociadas con estos iones sencillos aparecen muy atenuadas, cuando no han desaparecido del todo.

APLICACIONES ANALITICAS DE LA FORMACION DE COMPLEJOS

Hay muchas circunstancias en química analítica en que hay que recurrir a la formación de un complejo.

En la determinación volumétrica del cobre, el ion cobre(II) oxida al ion yoduro a yodo libre, que se valora; la presencia de hierro(III) en la disolución da también lugar a la oxidación del ion yoduro a yodo y los resultados calculados para el cobre resultan demasiado altos. Esta interferencia del hierro(III) se elimina haciendo disminuir su concentración a un valor despreciable mediante formación del complejo hexafluoroferrato(III), FeF_6^{---}, muy estable.

Los polihidroxiácidos orgánicos, como los ácidos cítrico y tartárico, y sus sales forman complejos estables con varios cationes, especialmente con Al^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{+++} y Cu^{++}. Estos complejos son tan estables, que muchas de las reacciones comunes de los cationes sencillos son imperceptibles en sus disoluciones. Por ejemplo, la adición de ácido tartárico a una disolución de sal de hierro(III) evita la precipitación de hidróxido de hierro(III) con hidróxido amónico. En la precipitación del níquel con dimetilglioxima en disolución amoniacal, se evita la precipitación de hidróxido de hierro(III) por adición de tartrato. El ensayo de Fehling para aniones reductores utiliza como reactivo una disolución fuertemente alcalina de sal de cobre(II), en la que está inhibida la precipitación de hidróxido de cobre(II) por complejación del cobre(II) con tartrato. En la separación de aluminio y berilio, el segundo se precipita como hidróxido a *p*H 7,5; se inhibe la precipitación de hidróxido de aluminio por adición de tartrato que forma un complejo estable.

La determinación volumétrica del hierro se funda en la oxidación de Fe^{++} a Fe^{+++} con permanganato u otros oxidantes fuertes. La determinación se verifica en presencia de ácido fosfórico, que forma con Fe^{+++} un complejo estable $Fe(PO_4)_2^{---}$. Al disminuir la concentración de Fe^{+++} por complejación la oxidación de Fe^{++} es más completa.

La separación de iones calcio y magnesio por precipitación de oxalato cálcico exige una elevada concentración de ion oxalato para asegurar la formación del oxalato complejo de magnesio, $Mg(C_2O_4)_2^{--}$, que deja en disolución una concentración de Mg^{++} tan pequeña, que no precipita.

La separación de Cd^{++} y Cu^{++} puede llevarse a cabo gracias a las diferentes estabilidades de sus complejos cianurados. La disolución amoniacal conteniendo $Cd(NH_3)_4^{++}$ y $Cu(NH_3)_4^{++}$ se trata con cianuro potásico, con lo que se forman $Cd(CN)_4^{--}$ y $Cu(CN)_3^{--}$ (obsérvese la reducción a cobre(I) en el complejo cianurado). Cuando se pasa sulfuro de hidrógeno por esta disolución solo precipita CdS. El $Cu(CN)_3^{--}$ es tan estable, que la concentración de Cu^{+} es demasiado pequeña para que pueda precipitar con sulfuro de hidrógeno.

Como agente enmascarante, el AEDT inhibe la precipitación de los hidróxidos de los cationes divalentes y trivalentes con amoniaco; de los sulfuros de cinc, níquel, cobalto y manganeso; de calcio con oxalato; de níquel con dimetilglioxima, etc. En presencia de AEDT, el hierro(III) no da color con tiocianato, y solo el mercurio y la plata dan reacción positiva con ditizona. En disolución amoniacal, el AEDT disuelve a todos los hidróxidos y fosfatos metálicos y también al sulfato de bario y a muchos otros compuestos insolubles.

PROBLEMAS

Véanse en el Apéndice IV las constantes de formación de los iones complejos y en el Apéndice I los productos de solubilidad. A menos que en el problema se especifique lo contrario, utilícense las constantes globales de formación para los complejos más coordinados involucrados en la reacción. Prescíndase de las actividades y de reacciones secundarias, como la hidrólisis.

7-1 Calcular la concentración molar del catión pesado sencillo en la disolución preparada mezclando los reactivos que se indican en un litro de disolución. [*Nota*: Se debe tener en cuenta la cantidad de ligando que *reacciona* con el ion metálico.]

(*a*) 0,050 moles de $AgNO_3$ y 0,25 moles de NH_3. *Resp.* $2,1 \times 10^{-7}$.
(*b*) 0,050 moles de $AgNO_3$ y 0,25 moles de KCN. *Resp.* $3,2 \times 10^{-20}$.
(*c*) 0,010 moles de $FeCl_3$ y 0,20 moles de NaF.
(*d*) 0,020 moles de $AgNO_3$ y 0,080 moles de $Na_2S_2O_3$.
(*e*) 0,050 moles de $Cd(NO_3)_2$ y 0,25 moles de NH_3.
(*f*) 0,030 moles de $Cd(NO_3)_2$ y 0,20 moles de KCN.
(*g*) 0,060 moles de $Hg(NO_3)_2$ y 0,40 moles de KI.
(*h*) 0,030 moles de $Fe(NO_3)_3$ y 0,30 moles de KCN.
(*i*) 0,10 moles de $Al(NO_3)_3$ y 1,0 moles de NaF.
(*j*) 0,10 moles de $ZnCl_2$ y 0,40 moles de Na_4Y (sal de AEDT).

7-2 ¿Cuántos moles de agente complejante (NH_3, KCN, etc.) deben *añadirse* por litro de disolución, para disolver la sustancia dada? [*Nota*: Téngase en cuenta la cantidad de ligando que consume la reacción.]

(*a*) $Na_2S_2O_3$, para disolver 0,020 moles de AgI. *Resp.* 0,44.
(*b*) KCN, para disolver 0,010 moles de Cu_2S. *Resp.* 0,0604.
(*c*) NH_3, para disolver 0,010 moles de $Zn(OH)_2$.
(*d*) NH_3, para disolver 0,010 moles de AgCl.
(*e*) KCN, para disolver 0,030 moles de AgI.
(*f*) KCN, para disolver 0,0010 moles de Ag$_2$S.
(*g*) NH_3, para disolver 0,020 moles de $Cu(OH)_2$.
(*h*) NaOH, para disolver 0,020 moles de $Zn(OH)_2$.
(*i*) NaF, para disolver 0,0030 moles de $Al(OH)_3$.
(*j*) NaOH, para disolver 0,030 moles de $Al(OH)_3$.
(*k*) Na_2S, para disolver 0,010 moles de HgS. Para la formación de HgS_2^{--} *a partir de sus iones*, $K_f = 5,0 \times 10^{54}$; véase la ecuación (7-18).
(*l*) Na_4Y (sal de AEDT), para disolver 0,050 moles de $BaSO_4$.

7-3 Un litro de disolución preparado mezclando los solutos que se indican se hace luego 0,0010 *M* en ion sulfuro. (1) Deducir por cálculo si precipitará o no el sulfuro metálico. (2) Si precipita el sulfuro metálico, calcular la concentración del catión metálico pesado que queda en disolución en el equilibrio. (3) Si el sulfuro metálico no precipita, calcular la concentración de ion sulfuro que sería necesaria para iniciar la precipitación.

(*a*) 0,020 moles de Cd^{++} y 0,12 moles de KCN.
(*b*) 0,050 moles de Cu^{+} y 0,25 moles de KCN.
(*c*) 0,025 moles de $AgNO_3$ y 0,50 moles de KCN.
(*d*) 0,030 moles de $Cd(NO_3)_2$ y 0,20 moles de KCN.
(*e*) 0,050 moles de Cu^{+} y 0,30 moles de KCN.
(*f*) 0,040 moles de $AgNO_3$ y 0,10 moles de NH_3.
(*g*) 0,040 moles de $AgNO_3$ y 0,10 moles de KCN.
(*h*) 0,040 moles de $AgNO_3$ y 0,10 moles de $Na_2S_2O_3$.

BIBLIOTECA CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1936
QUITO

(*i*) 0,10 moles de $ZnSO_4$ y 0,60 moles de NH_3.
(*j*) 0,10 moles de $FeSO_4$ y 0,15 moles de Na_4Y (sal de AEDT).
(*k*) 0,060 moles de $ZnSO_4$ y 0,10 moles de Na_4Y (sal de AEDT).
(*l*) 0,050 moles de $Pb(NO_3)_2$ y 0,070 moles de Na_4Y (sal de AEDT).

Resp. (*a*) (1) P.I. = $5,9 \times 10^{-17}$; CdS precipitado. (2) $[Cd^{++}] = 7,1 \times 10^{-24}$.
(*b*) (1) P.I. = $1,6 \times 10^{-56}$; Cu_2S no precipitado.
(3) $> 6,2 \times 10^{3}$ *M*—demasiado alta, imposible de alcanzar.

7-4 Calcular la solubilidad molar de los compuestos poco solubles que se indican, en una disolución del ligando de la concentración final que se indica.

(*a*) AgBr, 1,0 *M* NH_3.
(*b*) AgI, 1,0 *M* NH_3.
(*c*) AgI, 0,50 *M* $Na_2S_2O_3$.
(*d*) Ag_2S, 0,50 *M* KCN.
(*e*) CdS, 0,020 *M* KCN.
(*f*) HgS, 1,0 *M* KI.
(*g*) PbS, 0,10 *M* Na_4Y (sal de AEDT).
(*h*) $Al(OH)_3$, 0,10 *M* KF.
(*i*) $Cu_3(AsO_4)_2$, 0,10 *M* NH_3.
(*j*) ZnS, 0,20 *M* Na_4Y (sal de AEDT).

7-5 Calcular la concentración molar de Zn^{++} y de $Zn(OH)_4^{--}$ en equilibrio con $Zn(OH)_2$ sólido a *p*H (*a*) 6,00; (*b*) 8,00; (*c*) 10,00.

7-6 Calcular la concentración molar de Al^{+++} y de $Al(OH)_4^-$ en equilibrio con $Al(OH)_3$ sólido a *p*H (*a*) 5,00; (*b*) 7,00; (*c*) 9,00; (*d*) 11,00.

7-7 Se prepara la siguiente mezcla, 1,0 *M* en NH_3 (NH_4OH). Deducir mediante el cálculo si precipitan o no los hidróxidos metálicos.

(*a*) 0,010 *M* en Cd^{++} y 0,010 *M* en Zn^{++}.
(*b*) 0,010 *M* en Cu^{++} y 0,010 *M* en Ni^{++}.

7-8 A un litro de disolución 0,010 *M* del catión que se indica, se añaden 0,030 moles de Na_4Y (sal de AEDT) y 10^{-7} moles de S^{--}. Deducir mediante cálculos si precipita o no el sulfuro metálico.

(*a*) Cd^{++}. (*b*) Zn^{++}. (*c*) Fe^{++}. (*d*) Mn^{++}. (*e*) Ni^{++}.

7-9 A un litro de disolución 0,010 *M* del catión que se indica, se añaden 0,020 moles de Na_4Y (sal de AEDT) y 0,0010 moles de NaOH. Deducir por cálculo si precipita o no el hidróxido metálico.

(*a*) Fe^{+++}. (*b*) Fe^{++}. (*c*) Pb^{++}. (*d*) Cu^{++}. (*e*) Ni^{++}.

7-10 Para la concentración total de ion metálico que se indica, calcular la concentración molar de todas las especies que contienen metal en equilibrio con la concentración de ligando que se especifica.

(*a*) Plata, 0,10 *M*, $[NH_3] = 0,010$.
(*b*) Cadmio, 0,10 *M*, $[CN^-] = 0,0010$.
(*c*) Cinc, 0,050 *M*, $[NH_3] = 0,020$.
(*d*) Mercurio, 0,050 *M*, $[CN^-] = 0,020$.
(*e*) Plata, 0,040 *M*, $[S_2O_3^{--}] = 0,0050$.
(*f*) Plata, 0,040 *M*, $[S_2O_3^{--}] = 0,050$.
(*g*) Paladio(II), 0,10 *M*, $[Cl^-] = 0,0010$.
(*h*) Mercurio(II), 0,060 *M*, $[Br^-] = 0,040$.
(*i*) Níquel, 0,10 *M*, $[NH_3] = 0,020$.
(*j*) Cadmio, 0,050 *M*, $[I^-] = 0,020$.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

8

VERACIDAD DE LAS MEDIDAS

En análisis cuantitativo los datos están constituidos por medidas de propiedades como peso, volumen, densidad, conductividad eléctrica o absorción de energía radiante. Gran parte de la materia objeto de otras ramas de la química, e incluso de otras muchas ciencias, es de naturaleza cuantitativa e implica la realización de medidas. Después de realizadas las medidas, debe estudiarse su veracidad respecto a la cantidad real de sustancia o a la intensidad verdadera de la propiedad medida. El objeto de este capítulo es dar al alumno una introducción sobre los factores involucrados en la evaluación crítica de datos.

La precisión expresa la **reproductibilidad** de una medida, es decir, la concordancia entre varias medidas de la misma sustancia o propiedad. Supongamos, por ejemplo, que cinco alumnos miden el volumen de agua contenido en un matraz de «500 ml» utilizando una probeta graduada de 25 ml y expresan el resultado con una aproximación de un mililitro, dando los valores: 501, 496, 503, 490 y 500 ml. De forma análoga, se obtendrían valores diferentes en cinco medidas efectuadas por el mismo individuo en momentos diferentes. Pueden ser varias las razones por las cuales los valores medidos no son perfectamente concordantes, es decir, varias fuentes de desviación en las medidas. Algunas son: pérdida de líquido en transvase desde el matraz a la probeta; diferencias en el ajuste del nivel del líquido al trazo superior de la probeta; diferente escurrido al verter el contenido de la bureta.

La reproductibilidad de una medida se expresa por su **desviación,** D, que es la diferencia entre un valor observado (medido), O, y la media aritmética (valor medio), M, de todas las medidas; esto es,

$$D = |O - M|$$

en que las barras verticales significan que se toma la diferencia sin tener en cuenta su signo. La media aritmética de la desviación puede utilizarse para expresar la precisión o reproductibilidad de la serie de medidas. En el ejemplo anterior,

Valores observados (O)	Desviación $\lvert O - M \rvert$
501	3
496	2
503	5
490	8
500	2
5 | 2490	5 | 20
Media (M): 498	4 Desviación media

La definición anterior se refiere a la **desviación absoluta**. De mayor significación práctica es la **desviación relativa**, que es el valor de D respecto a M, y puede expresarse en forma de fracción, D/M, o en tanto por ciento, $(D/M) \times 100$, o en partes por mil, $(D/M) \times 1.000$. En el ejemplo anterior, la desviación media relativa es 4/498, o $(4/498) \times 100 = 0.8$ %, o $(4/498) \times 1.000 = 8$ ‰. En la mayor parte de las medidas del análisis cuantitativo, las desviaciones deben ser pequeñas, y se expresan mejor en partes por mil, ‰.

Intervalo es la diferencia entre el valor observado o medido más alto y más bajo:

$$R = O_{\text{mas alto}} - O_{\text{mas bajo}}$$

Puede expresarse también en términos relativos. En el ejemplo anterior, $R = 503 - 490 = 13$; el intervalo relativo es $(13/498) \times 1.000 = 26$ ‰. El intervalo presenta escaso interés como medida de la dispersión de los resultados de un gran número de medidas; al paso que el número de medidas disminuye el intervalo es más significativo; además, cuando se verifican solo dos medidas, el intervalo y la media proporcionan *toda* la información sobre las medidas.

Normalmente, el valor verdadero de la cantidad medida es desconocido para el analista. En este caso, la veracidad de las medidas viene expresada por las desviaciones.

Rechazo de un resultado. En una serie de medidas puede suceder que un valor presente una desviación considerablemente mayor que los demás. Procede preguntarse entonces si tal valor es o no válido. Si se conoce la causa de la desviación anormal, el resultado no debe incluirse en la serie. Por ejemplo, si en el análisis de varias muestras iguales una disolución se vertió o se perdió parte de un precipitado, los resultados de aquella muestra no pueden ser veraces y, por tanto, se debe suspender su análisis. Con frecuencia, se desconoce la causa de las desviaciones anormalmente altas. Pueden aplicarse entonces varias reglas para decidir si los valores correspondientes pueden aceptarse o deben ser re-

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

chazados. Cuando, en una serie de cuatro o más valores, aparece un valor que difiere mucho de los demás, debe prescindirse provisionalmente de él y calcular con los otros valores la media y la desviación media. Si la desviación del valor en observación respecto a la media de los otros valores es mayor de cuatro veces la desviación media, dicho valor debe rechazarse definitivamente; en caso contrario, debe conservarse y volver a calcular una nueva media y desviación media teniéndolo en cuenta[1]. Para decidir si debe rechazarse algún valor se colocan las medidas por orden de sus valores crecientes y se escriben después las diferencias entre valores vecinos. Normalmente, el valor rechazable será el más alto o el más bajo de la serie. Volviendo al ejemplo anterior, podría resultar rechazable la medida de 490 ml. Se decide la cuestión aplicando la regla dada.

	Valores observados	Desviaciones
Rechazado provisionalmente:	[490]	[10]
	496	4
	500	0
	501	1
	503	3

Media de cuatro valores: 500 Desviación media: 2

La desviación 10 del valor en estudio es mayor que cuatro veces 2, desviación media de los demás valores. Por tanto, se debe rechazar el valor 490, y la desviación media relativa será $2/500 = 4\,‰$.

La **exactitud** es la **corrección** de una medida o la concordancia de las medidas con el «verdadero» valor de la cantidad medida. En muy pocos casos se conoce el valor verdadero de una cantidad. El valor 12,000... para el peso atómico del isótopo 12 del carbono es un valor verdadero solo por el hecho de que fue arbitrariamente escogido como número de referencia para expresar los pesos atómicos relativos de los demás átomos, determinados por medidas experimentales. Los números obtenidos *contando* personas u objetos son valores verdaderos; por ejemplo, no hay ninguna incertidumbre en el número de ventanas de una casa y en el número de páginas de un libro. Sin embargo, la mayor parte de los datos del análisis cuantitativo no se obtienen contando, sino por medida, es decir, determinando cuántas unidades de medida (gramos, mililitros, ohmios, divisiones del metro, etc.) están contenidas en la cantidad medida. Estas medidas están sujetas a discrepancias, debido a causas diversas; la cantidad generalmente tomada como valor «verdadero» es en realidad el *valor más probable*, obtenido por aplicación de los métodos estadísticos a la evaluación de los datos obtenidos por medidas cuidadosas repetidas.

La situación ha sido perfectamente descrita por Gore de la forma siguiente: «Todas las medidas experimentales son variables, suponiendo que el aparato de medida sea lo suficientemente sensible para detectar el nivel de varia-

[1] Véanse en las referencias que se indican más adelante otros métodos para determinar el rechazo de un resultado.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST SAPIENTIUM FUNDADA EN 1620

bilidad existente. Esta variabilidad es la determinante fundamental de la magnitud de los efectos que *pueden* ser detectados. A menos que las medidas presenten variabilidad, el experimentador está incapacitado para estimar la magnitud del efecto más pequeño que puede observar y no puede estimar cuantitativamente la veracidad de una diferencia observada. Por consiguiente, es conveniente que en cualquier experimento las medidas repetidas sean variables y, naturalmente, que la magnitud de la variación sea pequeña. Nadie debe jactarse de haber obtenido una serie de medidas idénticas»[2].

Error, E, es la diferencia entre un valor observado o medido, O, y el valor verdadero (más probable), T. O sea,

$$E = O - T$$

En el ejemplo dado antes para la medida de la capacidad de un matraz, si el volumen verdadero, T, es 501 ml, tenemos

Valores observados (O)		Error ($O - T$)
	501	0
	496	−5
	503	+2
Rechazados:	[490]	
	500	−1
Media:	500	Error medio: −1

En el cálculo del error, debe tenerse en cuenta el signo; se obtiene el mismo valor para el error, en magnitud y en signo, si se utiliza en el cálculo la media de los valores observados no rechazados ($500 - 501 = -1$) que si se halla la media algebraica de los errores individuales ($-4/4 = -1$).

Lo mismo que en las desviaciones, los errores absolutos son poco significativos; en cambio, tiene gran importancia práctica el error relativo al valor verdadero, E/T, expresado en unidades convenientes. El ejemplo siguiente aclara este aspecto:

Valor medio, O	11	101	1.001
Valor verdadero, T	10	100	1.000
Error absoluto, E	1	1	1
Error relativo en ‰, $(E/T) \times 100$	10	1	0,1

Aunque el error absoluto es el mismo, una unidad en cada caso, los errores relativos son muy diferentes. En el ejemplo del volumen del matraz, el error absoluto es −1 ml; el error relativo es −1/501, o −0,2 ‰, o −2 ‰.

Las medidas pueden ser precisas sin ser necesariamente exactas a causa de una fuente de error casi constante en las medidas. La idea de que una buena

[2] W. L. Gore, *Statistical Methods for Chemical Experimentation*, New York, Interscience, 1952, pág. 3.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM TENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Fig. 8-1 (*a*) Preciso, pero no exacto. (*b*) Ni preciso ni exacto. (*c*) Preciso y exacto.

precisión (pequeña desviación relativa) coincide con una buena exactitud (pequeño error relativo) es una equivocación frecuente en los alumnos principiantes de análisis cuantitativo. Una ilustración ayudará a distinguir entre precisión y exactitud. La Fig. 8-1 representa tres blancos de rifle, en cada uno de los cuales hay cinco impactos. En (*a*) los resultados son precisos, pero no exactos; el impacto situado en la posición de «las nueve horas» debe ser rechazado para el cálculo de la precisión, de la misma forma que se hace con un resultado analítico que presenta una exagerada desviación. Además, la localización de los impactos indica claramente la presencia de un error determinado constante, como un punto de mira mal alineado o una desviación por arrastre del viento; la causa del desvío del impacto de la izquierda puede ser o no conocida. En (*b*) los impactos no son ni precisos ni exactos; las desviaciones son grandes y al azar, y probablemente indican solo la falta de destreza del tirador. El posible argumento de que la localización media de los impactos está en las proximidades de la diana no resultaría convincente para el tirador. En (*c*) los impactos son exactos y precisos.

Evidentemente, resulta imposible alcanzar mucha exactitud sin alta precisión. La precisión y la exactitud de las medidas se conocen conjuntamente bajo el nombre de veracidad.

Como la mayor parte de los valores verdaderos se determinan por medidas, que están sujetas a pequeñas variaciones, puede parecer imposible conocer a la vez la exactitud y el error de las medidas. En sentido estricto, esa es la realidad. Por otra parte, un valor determinado por medidas cuidadosas es el valor medio de los valores de un intervalo muy pequeño, sin que exista una probabilidad muy elevada de que en dicho intervalo esté comprendido el valor verdadero. El uso de los términos valor verdadero, error y exactitud en su sentido estricto se justifica más adelante al calcular la veracidad de las medidas y al discutir las clases y causas de error.

CLASIFICACION DE LOS ERRORES

Errores determinados

Los errores determinados son los que pueden ser evitados o corregidos después de determinada su magnitud.

Si en el análisis de muestras repetidas aparece un error del mismo signo y magnitud, este error no se pone de manifiesto en forma de falta de precisión. Estos **errores constantes** son, por tanto, difíciles de descubrir, pudiendo pasar desapercibidos. Pueden ponerse de manifiesto, sin embargo, realizando el análisis por métodos diferentes. Por esta razón, en el estudio crítico de un método nuevo de análisis, los resultados se comparan con los obtenidos por otro método fundado en una reacción o principio completamente diferente. Es en extremo improbable que aparezcan errores del mismo signo y magnitud en métodos diferentes, como son, por ejemplo, las determinaciones gravimétrica, volumétrica y fotométrica del hierro. Cualquier discrepancia entre los resultados de métodos diferentes puede conducirnos a encontrar una fuente de error.

Los errores determinados variables pueden diferir no solo en magnitud, sino también en signo al variar las condiciones. En algunos casos puede conocerse la ley de variación y con ello aplicar correcciones; tales errores se llaman a veces **errores sistemáticos.** Por ejemplo, se conoce la influencia de la temperatura en el volumen de los aparatos de vidrio o sobre el potencial de un electrodo y pueden aplicarse correcciones para la variación de temperatura.

En análisis cuantitativo pueden presentarse muchas clases de fuentes de errores determinados. Algunos de los más importantes se mencionan a continuación; otros se presentarán al alumno a medida que vaya ampliando sus conocimientos y experiencias.

1. *Los errores causados por el equipo utilizado* incluyen el uso de aparatos de medida sin calibrar (pesas, buretas, matraces volumétricos), construcción defectuosa de la balanza y contaminación de las disoluciones por ataque químico de los recipientes que las contienen.

2. *Los errores debidos a los reactivos* derivan del de que los reactivos pueden contener impurezas que interfieren en el método de análisis.

3. *Los errores personales* debidos a la falta de habilidad del analista para distinguir o juzgar observaciones con certeza. La mala distinción de los colores es una importante fuente de error en análisis volumétrico, porque, aunque el origen del error sea conocido, puede resultar muy difícil evitar dicho error o calcular su magnitud. Algunos tipos de errores personales pueden ser más o menos constantes, puesto que no pueden apreciarse con facilidad por ser precisos los resultados; en estas circunstancias, el analista no debe dejarse arrastrar por el prejuicio al ver que medidas algo inciertas concuerdan entre sí. Como antes se indicó, es conveniente que haya alguna diferencia entre las medidas realizadas; una concordancia perfecta de medidas repetidas puede indicar una sensibilidad poco adecuada del proceso de medida, pero si esta concordancia es consecuencia de un prejuicio consciente es imperdonable y la separación entre prejuicio y deshonestidad es a veces difícil de delimitar.

4. *Los errores operacionales* tienen su origen en la inexperiencia o falta de cuidado del analista. Como ejemplos, pueden citarse el vertido o pérdida de materiales, las pérdidas por proyección en las evaporaciones, la absorción de humedad por las sustancias higroscópicas en la pesada, la contaminación de muestras durante el análisis, las temperaturas de calcinación inadecuadas, el no aplicar las correcciones conocidas e incluso los errores en los cálculos (todos frecuentes entre alumnos). La falta de cuidado es inexcusable. En general, estos errores operacionales disminuyen con la práctica, experiencia y conocimientos del analista. La mayor parte de los errores que se acaban de citar pueden considerarse para un principiante como errores indeterminados, aunque constituyen errores variables determinados para un analista experimentado.

5. *Los errores de método* son inherentes a las propiedades físicas y/o químicas del sistema objeto de análisis. Estos errores son muy importantes porque su magnitud y signo son constantes cuando se verifican análisis repetidos en condiciones análogas. Pueden ponerse de manifiesto modificando las condiciones de trabajo o realizando el análisis por otro método completamente diferente del primero. Algunos ejemplos de error de método son la solubilidad de un precipitado en sus aguas madres y de lavado, la descomposición de un precipitado en la calcinación y la reacción incompleta debida a un sistema reversible en equilibrio. En unas condiciones siempre constantes estos errores no pueden evitarse ni hacerse disminuir, por muy hábilmente que se realice el análisis. No obstante, un analista experimentado puede hacer un estudio crítico variando las condiciones e incluso el principio en que se funda el análisis para descubrir los errores de método.

Un estudio completo de ciertos análisis indica que algunos errores de método son independientes, en magnitud y en signo, de la cantidad de constituyente que se determina. La cantidad de componentes del vidrio de los recipientes (sílice, boro, álcalis) introducidos en la disolución es constante en muestras repetidas si son idénticos la concentración de los reactivos, el tiempo de contacto y la temperatura. Por otra parte, otros errores son proporcionales a la cantidad de muestra utilizada en el análisis. La cantidad de humedad retenida por los precipitados calcinados o de otras sustancias adsorbidas de la disolución, es generalmente proporcional a la cantidad de muestra que se manipula.

Algunos errores tienen siempre el mismo signo. La contaminación con otros constituyentes o con componentes del vidrio (como sílice) o la expulsión incompleta de sustancias volátiles en la calcinación dan siempre errores positivos. Las pérdidas por solubilidad, las reacciones incompletas y las pérdidas de material en las manipulaciones dan siempre errores negativos. A veces, en una serie de operaciones, surgen errores positivos y negativos que se anulan entre sí en más o menos grado. El conocimiento de estos tipos de error es importante para asignar a los resultados obtenidos el significado adecuado.

Errores indeterminados

Aun después de tener en cuenta todos los errores determinados que se conozcan, siguen existiendo pequeñas variaciones, cuyas causas, magnitud y signo

no pueden predecirse ni calcularse. Estos **errores indeterminados** siguen la ley de la probabilidad y constituyen errores fortuitos (al azar). La propia naturaleza de estos errores hace imposible encontrar ejemplos que los alcancen. Cualquier error que pueda designarse por un nombre es por necesidad un error determinado, con una magnitud y signo relacionados con su causa, y puede calcularse o controlarse si se conoce esta causa.

El objeto de toda medida es establecer el valor verdadero de la cantidad medida. Como se dijo antes, éste es en realidad el valor más probable obtenido por aplicación de las leyes de la probabilidad para obtener la veracidad de las medidas. Las leyes de la probabilidad son casi evidentes por sí mismas:

1. Los errores muy grandes aparecen solo al azar.
2. Los errores pequeños aparecen con frecuencia.
3. Los errores positivos y negativos aparecen con igual frecuencia; el valor más probable viene dado por la media aritmética de los valores medidos.

Estas reglas son solamente aplicables a un gran número de observaciones o medidas. Las leyes de la probabilidad pueden representarse gráficamente (véase la Fig. 8-2); la curva representada se llama **curva normal de error, curva normal de frecuencia** o **curva de distribución de Gauss.**

A continuación se indican algunas definiciones y conceptos utilizados en el estudio estadístico de datos. Los símbolos tienen el significado siguiente:

N = número de medidas
v = valor observado o medido
Σ = suma de varios números

1. *Media.* Es la media aritmética de todos los valores medidos; puede representarse por $\bar{v}$.

$$\bar{v} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + \cdots v_n}{N} = \frac{\Sigma v}{N}$$

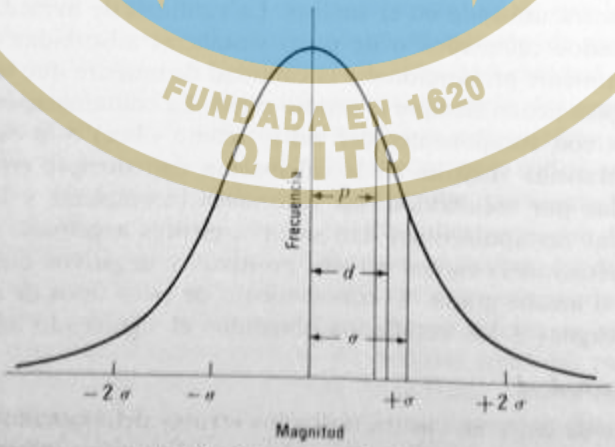


Fig. 8-2 Curva normal de error.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

2. *Mediana* es el valor medio de una serie de valores de v. Se determina con más facilidad colocando todos los valores de v en secuencia ascendente o descendente y eligiendo el valor central. Cuando N es un número par, la mediana es la media de los dos valores centrales de la serie.

3. *Moda* es el valor de v que se presenta con más frecuencia en la serie. En una distribución estadística verdadera, en que N es muy grande, la mediana y la moda son idénticas.

4. *Desviación* en la diferencia entre un valor y la media, expresada en valor absoluto: $|v - \bar{v}|$.

5. *Desviación media de una medida individual* es la media de las desviaciones; es decir,

$$d = \frac{\Sigma |v - \bar{v}|}{N}$$

6. *La desviación típica de una medida individual* con un número infinito de medidas, que se designa con el símbolo σ, viene dada por

$$\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma |v - \bar{v}|^2}{N}}$$

Cuando N es pequeño, la desviación típica s es

$$s = \sqrt{\frac{\Sigma |v - \bar{v}|^2}{N - 1}}$$

El término $(N - 1)$ representa los **grados de libertad**; es inferior en una unidad al número de medidas de la serie cuyos datos se han utilizado para establecer el valor medio $\bar{v}$, del cual se obtienen las desviaciones. Elevando al cuadrado la desviación, se da la importancia adecuada a las desviaciones grandes, que influyen en la desviación típica más que en la desviación media. Este método de tener en cuenta la dispersión da valores más representativos de la precisión que los que se obtienen con la desviación media d. La desviación típica s es siempre mayor que la desviación media d. Las desviaciones típicas con un número pequeño de medidas, resultan calculadas por defecto; las desviaciones típicas calculadas con 10, 5 y 2 medidas son, respectivamente, 2,5 %, 6 % y 20 % inferiores a la desviación verdadera[3].

7. La *varianza* es el cuadrado de la desviación típica. Una relación de dos varianzas se llama **función F**; es decir, $F = s_1^2/s_2^2$. La función F se utiliza para comparar la precisión de dos series de medidas; en los libros de estadística se incluyen tablas de valores de F para los diferentes niveles de probabilidad y grados de libertad[4].

[3] W. L. Gore, *op. cit.*, pág. 26.
[4] W. J. Youden, *Statistical Methods for Chemists*, New York, Wiley, 1951.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

8. *La desviación probable de una medida individual* es la desviación que corresponde a una magnitud de forma que el número de desviaciones mayores que ella sea igual al número de desviaciones menores; es una desviación media. Puede demostrarse que la desviación probable p es el producto de la desviación típica por 0,67. En la curva normal de error de la Fig. 8-2 se indican las posiciones de los valores de $\bar{d}$, σ y p. El valor de σ es la abscisa del punto de inflexión de la curva; el valor p es la abscisa que divide al área bajo la curva en dos porciones iguales. En una distribución normal, $\sigma > \bar{d} > p$, y estos términos están relacionados entre sí, siendo $p = 0{,}845\bar{d} = 0{,}67\sigma$.

9. *Precisión de la media.* Estadísticamente, la media de N medidas es $\sqrt{N}$ veces más veraz que una medida sencilla, de donde se deduce que

$$\text{Desviación media de la media} = \bar{d}/\sqrt{N}$$
$$\text{Desviación típica de la media} = s/\sqrt{N}$$
$$\text{Desviación probable de la media} = p/\sqrt{N}$$

Algunos conceptos estadísticos adicionales

Debe realizarse un número grande de medidas para llegar a obtener una distribución normal de error; esto, evidentemente, no es práctico en la mayoría de los trabajos analíticos. Si se realizan análisis solo por duplicado, una discrepancia que exceda de un valor aceptable (que debe predecirse antes de realizar la medida) indicará que debe efectuarse un tercer análisis. En una serie de tres medidas con dos valores muy cercanos y el otro muy diferente, la diferencia entre el valor más alto y más bajo puede ser unas 30 veces más grande que la diferencia entre los dos valores concordantes solo una vez en veinte, es decir, esta situación tiene una probabilidad de solo un 0,05 o 5 %[4]. Al aumentar el número de medidas disminuye el error, pero la ventaja obtenida disminuye muy rápidamente al aumentar el número (por encima de 5 a 10 muestras), de forma que puede resultar injustificado el esfuerzo analítico adicional que representa un elevado número de análisis.

Límites de confianza. En los laboratorios de control industrial, en que se analiza una materia prima o un producto manufacturado durante un largo periodo de tiempo, es de gran importancia saber si el material está o no dentro de las normas. Una práctica común es utilizar gráficos de control de calidad, en que las medias de los análisis y/o el intervalo de resultados se representan en función del tiempo. También es importante comprobar la veracidad de los análisis de un mismo material realizados por diversos analistas o por el mismo analista en momentos distintos. Para una serie constituida por un gran número de medidas, se han calculado los valores de la probabilidad de que cualquier medida dada caiga entre ciertos límites alrededor de la media. Unos cuantos valores de esta probabilidad se dan en la Tabla 8-1. Tablas más extensas pueden en-

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
SCIENTIOR EST
FUNDADA EN 1620
QUITO

Tabla 8-1 Probabilidad de una desviación determinada

Límite de error expresado en $\pm\sigma$	Probabilidad de que un resultado quede entre los límites
0,5	0,383
1,0	0,683
1,5	0,866
2,0	0,955
2,5	0,988
3,0	0,997
4,0	0,9999

contrarse en libros de estadística[5,6]. Así, si se verifican 1.000 medidas, es probable que 997 valores caigan en el intervalo $\pm 3\sigma$, 995 valores en el intervalo $\pm 2\sigma$, 683 en el intervalo $\pm\sigma$ y así sucesivamente. Un «límite de confianza del 95 %» corresponde al intervalo desde -2σ a $+2\sigma$ alrededor de la media; solo una vez entre veinte puede un resultado determinado caer fuera de estos límites.

Comprobación y mejora de la veracidad de un análisis

Existen diversos métodos prácticos para mejorar y comprobar la veracidad de un análisis. El valor medio de varios análisis repetidos es más veraz que uno o unos pocos análisis; un analista no puede confiar en los resultados de una sola determinación, si en realidad dicho resultado es importante. A medida que N se acerca a infinito, el error del valor medio se aproxima a cero. Pero normalmente en el trabajo analítico resulta imposible realizar un gran número de análisis. La magnitud del error de la media baja con mucha rapidez con unos pocos análisis, de forma que se mejora poco el resultado con la realización de muchas medidas.

En el análisis completo de todos los constituyentes de una muestra, se puede comprobar la exactitud de los porcentajes obtenidos sumando todos ellos. Otra prueba en análisis inorgánico es la igualdad de cationes y aniones expresados como equivalentes. Por ejemplo, una muestra formada por $MgSO_4$, KNO_3 y NaCl es eléctricamente neutra y la suma de los equivalentes de los cationes Mg^{++}, K^+ y Na^+ debe ser igual a la suma de los equivalentes de los aniones SO_4^{--}, NO_3^- y Cl^-. Un balance incorrecto indica un error en el análisis o la presencia de otros iones cuyo análisis no se ha efectuado.

Se utilizan **determinaciones en blanco,** en que todas las condiciones (recipientes, cantidades de reactivos y volúmenes de disoluciones, temperatura, etc.) son prácticamente idénticas a las utilizadas en el análisis, para obtener correcciones que se aplican después a las medidas efectuadas.

[5] W. L. Gore, *op. cit.*, pág. 3.
[6] W. J. Youden, *op. cit.*

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1826

Los **análisis de control** consisten en llevar a cabo las mismas operaciones analíticas que se realizan con la muestra objeto de análisis, pero sobre una muestra que contiene una cantidad conocida del constituyente buscado. La muestra de control deberá tener dentro de lo posible una composición análoga a la de la muestra problema. El error obtenido en la muestra de control se aplica como corrección al análisis del problema. Se llaman **muestras patrón** aquellas que han sido analizadas por varios métodos diferentes y por varios analistas con experiencia, y sus resultados han sido contrastados y obtenidos en forma de valor medio. La National Bureau of Standards, de Washington, puede proporcionar muchos tipos de muestras patrón; estas muestras son muy útiles para comprobar la veracidad de métodos nuevos de análisis.

El cambio de las condiciones, o incluso del método de análisis, puede servir para aumentar la exactitud de un análisis. Estos cambios pueden poner de manifiesto las fuentes de errores hasta entonces considerados como indeterminados y proporcionar los medios para eliminarlas o corregirlas. Es muy poco probable que métodos diferentes de análisis den lugar a errores de la misma magnitud y signo.

CALCULOS

La veracidad de las operaciones analíticas en análisis cuantitativo forma parte de esta discusión, pues dichas operaciones están implicadas en la obtención de un resultado, es decir, de un número que represente la cantidad de constituyente en la muestra analizada. Por supuesto, son imperdonables los descuidos en los cálculos. Pero el analista debe tener en cuenta la significación de las cifras o números que constituyen los datos experimentales y que representan los resultados calculados, de forma que el resultado sea verdaderamente un reflejo de la veracidad del análisis. El resultado calculado no puede implicar una veracidad mayor que la que corresponda a las medidas de que deriva, y, evidentemente, la veracidad no debe disminuir como consecuencia de los cálculos realizados a partir de los datos experimentales.

Cifras significativas

Una cantidad está expresada por un número, que está formado por cifras o dígitos (0, 1, 2, 3, . . . , 9) usadas aisladamente o combinadas. Una cifra significativa indica la cantidad en el lugar que ella ocupa (unidades, decenas, centenas, décimas, milésimas, etc.). Las cifras significativas de un número son los dígitos del número que son necesarios para expresar la precisión de la medida, de que el número fue obtenido; incluyen *todas las cifras ciertas y la primera incierta o dudosa* del mismo. A menos que esté establecida la incertidumbre de la cifra dudosa, se entiende generalmente que dicha incertidumbre es ± 1 en el último dígito. Por ejemplo, el número 33,07 significa que el número tiene un valor comprendido entre 33,06 y 33,08. Sin embargo, si el número es $33{,}07 \pm 0{,}04$, indica que su valor queda comprendido entre 33,03 y 33,11.

El dígito cero es cifra significativa, excepto cuando es la primera cifra de un número. Así, 358 tiene tres cifras significativas, lo mismo que 0,358 o 0,00358, y 0,003582 tiene cuatro; los ceros no son aquí cifras significativas, sino que indican sencillamente la magnitud del número, es decir, la posición del punto que separa enteros y decimales. En cualquier otra posición el cero es una cifra significativa; 305,8 tiene cuatro cifras significativas, 305,80 cinco, 0,0305080 seis. Los ceros finales se utilizan a veces sin cuidado. Decir que la distancia de la Tierra al Sol es de 199.600.000 km, significaría que esta distancia se conoce con una precisión de ±1 km, lo cual no es cierto; si la distancia se conociese solo con exactitud de diez millares, el número debería escribirse 19.960×10^4 km o 199,60 millones de kilómetros. El número de Avogadro (número de moléculas de un mol) es $6,023 \times 10^{23}$, que expresa perfectamente la precisión con que se conoce el número; escribir 602.300.000.000.000.000.000.000, sería completamente incorrecto. Cuando se escriben ceros finales, el que lee los números tiene derecho a suponer que son significativos; si no lo fueran, no deberían estar escritos.

Reglas para la utilización de cifras significativas

1. En los datos y resultados, deben figurar las cifras significativas necesarias para que haya una incierta; excepto en los valores que sean base de nuevos cálculos, es permisible poner una cifra además de la primera incierta.

2. Al aplicar la regla 1, las cifras superfluas se eliminan con arreglo a las siguientes reglas:

(*a*) Cuando la cifra siguiente a la última que se conserva es menor de 5, la última que se retiene no sufre modificación. Si 5,4323 debe redondearse a cuatro cifras significativas, queda como 5,432.

(*b*) Cuando la cifra siguiente a la última que hay que conservar es mayor de 5, se incrementa dicha cifra, que se conserva, en 1. Así, 5,4327 redondeado a cuatro cifras se convierte en 5,433.

(*c*) Cuando la cifra siguiente a la última que hay que conservar es 5 y no haya otra cifra o haya solo ceros después del 5, la última cifra que se retiene se aumenta en 1 si es impar y no se modifica si es par. Así, 1,235 o 1,2350 se convierten en 1,24 con tres cifras; 1,245 o 1,2450 se convierten en 1,24. La razón de esta regla es que los números pares e impares son igualmente probables.

(*d*) Cuando la cifra siguiente a la última que hay que conservar es 5 y hay cifras distintas de cero después del 5, la última cifra que se conserva se aumenta en 1, sea par o impar. Así, 1,2453 se convierte en 1,25 con tres cifras.

3. En las sumas y restas, tanto en los datos de estas operaciones como en los resultados, se conservan el número de cifras decimales que haya en el término que tenga menos cifras decimales. Así,

65,43	se convierte en	65,43
1,245		1,24
0,4652		0,47
?		67,14

Como el número 65,43 se conoce solo hasta las centésimas, cualquier cifra posterior a las centésimas en los términos o en la suma carece de significación.

4. En la multiplicación y en la división, se conservan en cada término y en el resultado solamente las cifras suficientes para expresar una precisión relativa igual a la que tenga el término en que esta precisión sea más baja. Por ejemplo,

$$0{,}092 \times 22{,}4 \times 6{,}023 = 12{,}4191\ldots$$

se convierte en

$$0{,}092 \times 22{,}4 \times 6{,}02 = 12{,}4$$

Suponiendo que el último dígito de cada término es incierto en 1 unidad, las precisiones relativas de los números originales son respectivamente 1/92, 1/224 y 1/6023. El primer número tiene la precisión relativa más pequeña (incertidumbre relativa más grande) y determina el número de cifras que deben conservarse en los otros términos y en el producto; el tercer término no puede reducirse a 6,0, pues entonces tendría una precisión de solo 1/60. La operación

$$0{,}0923 \times 22{,}41 \times 6{,}0235 = 12{,}4537\ldots$$

se convierte en

$$0{,}0923 \times 22{,}41 \times 6{,}024 = 12{,}45$$

En este caso las precisiones relativas son, respectivamente, 1/92, 1/2241 y 1/60235. El tercer término se redondea a 6,024; no puede redondearse a 6,02 porque entonces tendría una precisión de solo 1/602, menor que la del primer término, que era originalmente el menos preciso. Por la misma razón el segundo término, 22,41, y el producto, 12,45, no pueden redondearse más. *La precisión no debe disminuir como consecuencia del cálculo.* Debe hacerse resaltar que el factor que determina la aplicación de esta regla es la precisión relativa de los números, no el número de cifras significativas que tiene.

En la adición y/o la sustracción, el redondeo se funda en el término que tiene la precisión *absoluta* más pequeña; en la multiplicación y/o en la división, el redondeo se funda en el término que tenga menos precisión *relativa*. En las combinaciones de operaciones, la adición y/o la sustracción se consideran preferentes a la multiplicación y/o división; así

$$\frac{273(750 - 12{,}54)}{42{,}86(29{,}51 + 3{,}782)} = \frac{273(750 - 13)}{42{,}86(29{,}51 + 3{,}78)} = \frac{273 \times 737}{42{,}9 \times 33{,}3} = 140{,}9$$

5. Al utilizar logaritmos para la multiplicación y división se conservan en la *mantisa* del logaritmo de cada término tantas cifras como se hayan conservado en el propio término, de acuerdo con la regla 4. Recuérdese que la ca-

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

racterística de un logaritmo *no* es cifra significativa; solo expresa la magnitud del antilogaritmo.

6. En todas las operaciones matemáticas deben eliminarse las cifras superfluas, según las reglas anteriores, en cada etapa de los cálculos.

7. Al expresar los resultados finales de varios análisis repetidos, debe tenerse en cuenta la concordancia entre ellos. Por ejemplo, la media de 45,02, 45,34 y 45,18 (que representan el porcentaje de un constituyente en una muestra) debe escribirse 45,2 y no 45,18, porque incluso la tercera cifra es incierta a partir de los resultados analíticos. Sin embargo, la media de 45,12, 45,18 y 45,16 debe escribirse 45,15, la tercera cifra es cierta en todos los casos y solo la cuarta es incierta.

8. Cuando el cálculo de un resultado consta de varias etapas, aplicando las reglas anteriores puede surgir una acumulación de dígitos que no sean significativos. La cuestión *debe resolverse* recordando que ningún resultado puede ser más preciso que el dato menos preciso entre los datos originales.

En la resolución de los problemas de este libro el alumno debe aplicar las reglas dadas para el uso de cifras significativas. Cuando se hacen los cálculos con regla de cálculo y no pueden leerse en la escala el número necesario de cifras significativas, el resultado debe ampliarse con ceros hasta el de las x precisas para indicar el número necesario de cifras significativas. Por ejemplo, si los datos indican que la respuesta o resultado deben tener cuatro cifras significativas, pero en la escala no es posible leer la cuarta, debe escribirse $x,5x$. En un problema en que la cantidad se escribe en forma de palabra, en lugar de utilizar cifras, debe suponerse que la cifra debe ampliarse con ceros terminales hasta la precisión con que se dan otros valores del problema. Por ejemplo, si se da una muestra de «dos gramos» junto a otros datos con cuatro cifras significativas, este dato debe escribirse 2,000 g.

PROBLEMAS

8-1 ¿Cuántas cifras significativas hay en cada uno de los números siguientes?

(*a*) 107,870 (*d*) 96,500 (*g*) 0,0010 (*j*) $1{,}780 \times 10^{5}$
(*b*) 1,0080 (*e*) 169,880 (*h*) 1,0 (*k*) $1{,}780 \times 10^{-5}$
(*c*) 22,400 (*f*) 1020,3 (*i*) 1000,027 (*l*) $6{,}023 \times 10^{23}$

Resp. (*a*) 6. (*b*) 5.

8-2 Volver a escribir cada uno de los números del Problema 8-1 (1) con tres cifras significativas; (2) con una precisión de al menos el 1 $‰$ sin pasar del 0,1 $‰$.

8-3 ¿Con qué precisión expresada en partes por mil ($‰$) o en partes por millón (ppm), según convenga, están expresadas cada una de las siguientes medidas?

(*a*) Una muestra de 0,5 g pesada con aproximación de 0,2 mg. *Resp.* 0,4 $‰$
(*b*) Dos metros medidos con aproximación de 5 mm. *Resp.* 2,5 $‰$
(*c*) Cinco horas medidas con aproximación de un minuto.
(*d*) Un kilómetro medido con aproximación de un metro.
(*e*) Una muestra de cuatro gramos medida con aproximación de 10 mg.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
NON OMNIS MORIAR
TENTIOR EST
SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

(*f*) Treinta minutos medidos con aproximación de un segundo.
(*g*) Un metro medido con aproximación de un mm.
(*h*) Un metro medido con aproximación de 0,5 mm.
(*i*) Dos litros medidos con aproximación de 0,5 ml.
(*j*) Cincuenta mililitros medidos con aproximación de 0,02 ml.

8-4 En cada una de las partes, volver a escribir el valor numérico indicando la precisión que se exige.

(*a*) Velocidad de la luz, 300.000 km/seg, con aproximación de 200 km/seg.
(*b*) Distancia media de la Tierra a la Luna, 384.492 km, con aproximación de 10 km.
(*c*) Densidad del oxígeno a 0° C, 1,428965 g/litro, con aproximación de 0,030 mg/litro.
(*d*) Masa del protón, $1{,}66089 \times 10^{-24}$ g, con aproximación de 12 ppm.
(*e*) Valor de π, 3,14159265, con aproximación de 1 ppm.

8-5 Calcular el peso fórmula de los compuestos siguientes con la precisión que permiten los pesos atómicos involucrados.

(*a*) $IrBr_4$ (*d*) KIO_3 (*g*) $H_2C_4H_4O_6$ (*j*) $NaBr$
(*b*) H_2O (*e*) H_2PdCl_4 (*h*) BaO_2 (*k*) $CaCO_3$
(*c*) $AgNO_3$ (*f*) Pu_2O_3 (*i*) PCl_5 (*l*) Au_2S_3

Resp. (*a*) 511,8; (*b*) 18,0153.

8-6 Volver a escribir las siguientes adiciones y sustracciones, expresando cada número, incluyendo suma o diferencia, con arreglo a las reglas para el uso de las cifras significativas.

(*a*) 2,50 + 0,0850 + 40,255 + 0,1254 = ?
(*b*) 27,40 + 5,735 + 6,8164 + 0,565 = ?
(*c*) 16,6 + 0,06018 + 7,015 + 0,14245 = ?
(*d*) 646 + 6,46 + 64,6 + 0,646 = ?
(*e*) 40,3 + 0,150 + 1,254 − 25,05 = ?
(*f*) 1,439 + 0,3333 − 70,1 − 6,0 = ?
(*g*) 6,9897 + 321,04 + 2,971 + 0,225 = ?
(*h*) 0,654 + 6,54 + 65,4 + 654 = ?
(*i*) $(1{,}357 \times 10^4) + (3{,}5 \times 10^6) + (6{,}95 \times 10^5) + (2{,}712 \times 10^6)$ = ?
(*j*) $(4{,}28 \times 10^{-4}) + (1{,}57 \times 10^{-5}) + (6 \times 10^{-5}) + (9 \times 10^{-5})$ = ?

8-7 Efectuar las multiplicaciones y divisiones que se indican; expresar todos los números, incluyendo el resultado, de acuerdo con las reglas para el uso de las cifras significativas.

(*a*) $\dfrac{2{,}50 \times 0.1254}{40{,}255 \times 0{,}0850} =$?

(*b*) $\dfrac{5{,}735 \times 0{,}565}{27{,}40 \times 6{,}8164} =$?

(*c*) $\dfrac{16{,}6 \times 0{,}06018}{7{,}015 \times 0{,}14245} =$?

(*g*) $\dfrac{6{,}9897 \times 321{,}04}{2{,}971 \times 0{,}225} =$?

(*d*) $\dfrac{646 \times 0{,}646}{64{,}6 \times 6{,}46} =$?

(*h*) $\dfrac{0{,}654 \times 6{,}54}{65{,}4 \times 654} =$?

(*e*) $\dfrac{40{,}3 \times 0{,}150}{1{,}254 \times 25{,}050} =$?

(*i*) $\dfrac{(1{,}35 \times 10^4)(3{,}5 \times 10^6)}{(6{,}95 \times 10^4)(2{,}712 \times 10^6)} =$?

(*f*) $\dfrac{6{,}0 \times 0{,}3333}{1{,}429 \times 70{,}1} =$?

(*j*) $\dfrac{(2{,}240 \times 10^4)(9{,}8 \times 10^{10})}{(6{,}023 \times 10^{23})(1{,}86 \times 10^{-5})} =$?

Resp. (*a*) 0,0916. (*b*) 0,01735. (*c*) 1,000.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN 1620 QUITO

8-8 Efectuar las siguientes operaciones aritméticas de acuerdo con las reglas para el uso de las cifras significativas:

(*a*) $\dfrac{6{,}488 - 6{,}012}{1{,}250} = \ ?$ (*c*) $\dfrac{(80{,}68)(35{,}46 - 1{,}293)(0{,}076)}{(3{,}033 - 0{,}0456)} = \ ?$

(*b*) $\dfrac{6{,}488 + 6{,}012}{1{,}250} = \ ?$ (*d*) $\dfrac{(0{,}0953)(79{,}97 - 35{,}46)}{(1{,}8754)(119{,}02)} = \ ?$

8-9 A partir de los datos dados en cada uno de los apartados siguientes, (1) calcular la media [*Nota*: aplicar la regla del rechazo]; (2) calcular la desviación relativa media de una medida individual en ‰; (3) calcular la desviación típica relativa de una medida individual en ‰; (4) calcular la desviación media relativa de la media en ‰; (5) calcular la desviación típica relativa de la media en ‰; (6) calcular el error relativo en ‰; (7) ¿entiende el alumno que los resultados son precisos y exactos? Explíquese.

(*a*) % Cl, encontrado: 25,21, 25,46, 25,66, 25,32; verdadero: 25,44.
(*b*) % Fe, encontrado: 15,24, 14,84, 15,02, 14,90; verdadero: 15,30.
(*c*) % SO_3, encontrado: 30,44, 30,30, 30,60, 30,37; verdadero: 30,60.
(*d*) % S, encontrado: 5,067, 5,050, 5,094, 5,082; verdadero: 5,083.
(*e*) % Cl, encontrado: 22,21, 22,38, 22,25, 22,43, 22,37; verdadero: 22,47.
(*f*) % Ca, encontrado: 40,14, 39,86, 40,02, 39,92, 40,32; verdadero: 39,86.
(*g*) % Mn, encontrado: 6,050, 6,064, 6,054, 6,050; verdadero: 6,064.
(*h*) % S, encontrado: 15,45, 15,00, 15,27, 15,21, 15,30; verdadero: 15,25.

Resp. (*a*) 25,41; 6; 8; 3; 14; 2,4.

8-10 En cada una de las partes del Problema 8-9, ¿cuál es el valor más bajo y más alto que un resultado puede tener sin ser rechazable?

8-11 Evaluar los datos de cada apartado siguiente: (1) ¿Cuál es la mediana? ¿Cuál es la media? (2) Calcular la media (prueba para el rechazo). (3) Calcular la desviación relativa media de una medida individual en ‰. (4) Calcular la desviación típica relativa de una medida individual en ‰. (5) Calcular la desviación media relativa de la media en ‰. (6) Calcular la desviación típica relativa de la media en ‰.

(*a*) Los valores siguientes para el porcentaje en CaO son los resultados del análisis de muestras repetidas de una caliza: 32,25; 32,07; 32,46; 32,33; 31,92; 31,98; 31,74; 32,33; 32,19.

(*b*) Para la normalidad de una disolución de ácido clorhídrico se obtuvieron los valores siguientes: 0,1207; 0,1225; 0,1246; 0,1233; 0,1192; 0,1198; 0,1174; 0,1215; 0,1233; 0,1219.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SPLENDOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

9

PREPARACION DE LA MUESTRA PARA EL ANALISIS

Por consideración de las propiedades de los materiales implicados, se han desarrollado métodos analíticos adecuados, poniendo atención en los detalles de muchos aspectos del problema y analizando muchas y variadas muestras para comprobar la veracidad de los procedimientos. Deben tenerse en cuenta la toma de muestra, los reactivos necesarios para su ataque con vistas al análisis, la elección del material de laboratorio a utilizar, las separaciones necesarias antes de efectuar la medida del constituyente que se busca, el método analítico a utilizar y una evaluación de la veracidad de los resultados.

MUESTREO

Si el análisis ha de tener utilidad, la muestra que se analiza debe ser no solo homogénea, sino verdaderamente representativa del material que se analiza. El método de obtener la muestra estará condicionado por el método de análisis que se vaya a utilizar. Los análisis efectuados con muestras diferentes deberán ser suficientemente concordantes con los análisis repetidos de una misma muestra. Las diferencias en cuanto a composición, densidad y dureza de los materiales sólidos, las variaciones en cuanto al tamaño de partícula, la segregación de impurezas en las aleaciones, la suspensión de sólidos en líquidos y otras variables complican el problema del muestreo de tal forma, que cada material puede necesitar un tratamiento diferente. Para ciertas clases de materiales han sido establecidos procedimientos rígidos de muestreo por organizaciones tales como la American Society for Testing Materials, la American Public Health Association o la Association of Official Agricultural Chemists.

Con objeto de que la muestra sea representativa de la totalidad del material que representa, debe ser tomada por un procedimiento sistemático. En las

referencias [1,2] pueden encontrarse procedimientos detallados para el muestreo de diferentes tipos de materiales sólidos, líquidos y gaseosos.

Muestreo de sólidos

Unidad de muestreo. La unidad de muestreo de un material sólido es una porción del material de volumen suficiente para poder contener con una elevada probabilidad la misma distribución de tamaños de partículas que el material que se somete a muestreo. La cantidad de material necesario para cumplir con esta condición varía con las características del material.

Muestra bruta. La muestra bruta se obtiene reuniendo un cierto número de unidades de muestreo que han sido recogidas de forma sistemática. Cuanto mayor sea este número de unidades de muestreo, más representativa será la muestra bruta de la totalidad del material. Existe, por supuesto, un límite, traspasado el cual el consumo de esfuerzo, de tiempo y el gasto originado por la recogida y manipulación de cantidades mayores de material no aporta ninguna mejora significativa a la calidad de la muestra. El número de unidades de muestreo necesarias para obtener la muestra bruta depende más del tamaño de la partícula y de la uniformidad de composición del material que de la cantidad total del mismo sometida a muestreo.

Los sólidos se someten a muestreo con más facilidad en su expedición durante la carga o descarga. Las unidades de muestreo pueden tomarse sistemáticamente en el tiempo, como, por ejemplo, una paletada cada n minutos mientras se descarga el sólido por un vertedero; o sistemáticamente en el espacio, como, por ejemplo, una paletada de cada décimo o veinteavo o n-avo saco o barril de sólido o incluso el contenido total de cada n-avo envase. Los materiales finamente divididos y de composición claramente uniforme colocados en un vagón, una barca o un montón, pueden tomarse con un tomador de muestras, que es un tubo que puede introducirse en el material, llenarse con él y cerrarse y retirarse después.

Reducción de la muestra bruta. La muestra bruta se reduce en tamaño de partícula y en cantidad por molienda y pulverización y divisiones sucesivas por la mitad, amontonándola en forma cónica y cuarteándola y utilizando un «aparato separador de muestras». La introducción en la muestra de materia extraña a causa del equipo de pulverización se minimiza utilizando equipos construidos con materiales muy duros; el calor producido en la disgregación puede originar pérdidas de humedad de la muestra, descomposición de sustancias inestables y oxidación de sustancias fácilmente oxidables. En la disgregación de cantidades pequeñas de material se utiliza un mortero de ágata con mano del mismo material. La muestra final para análisis debe pasar por un tamiz de 100 a 200 mallas.

[1] F. J. Welcher, *Standard Methods of Chemical Analysis*, 6.ª ed., Princeton, N. J., Van Nostrand, 1963, vol. IIA, Cap. 2; vol. IIB, Cap. 35.
[2] Chemists of U. S. Steel Corp., *Sampling and Analysis of Carbon and Alloy Steels*, New York, Reinhold, 1938.

Conservación de muestras. Las muestras deben guardarse de forma que queden reducidos al mínimo los cambios que pueda sufrir antes del análisis, como pérdidas de agua de los hidratos, adsorción de agua de la atmósfera, absorción de dióxido de carbono por las sustancias alcalinas y oxidación atmosférica. A veces se determina la humedad directamente en la muestra que se recibe en el laboratorio (antes de su preparación última para el análisis) y el análisis posterior de los otros componentes se calcula con relación al material tal como se recibe.

Secado de las muestras. La humedad adsorbida por las muestras varía con el tamaño de partícula, humedad y naturaleza de la muestra. La mayor parte de los sólidos se analizan después de secados en una estufa a unos 110° C. Hasta el momento de pesarla, la muestra se guarda en un desecador, que mantiene una atmósfera reproducible, de poca humedad.

Muestreo de metales

Se han publicado[3] procedimientos detallados para el muestreo de metales en forma de lingotes, trozos, barras, láminas y alambre. Las dificultades principales radican en las heterogeneidades que resultan como consecuencias de la segregación de impurezas en el enfriamiento de los metales fundidos, en el laminado y estirado, en las operaciones de soldadura, etc. En general, se toman sistemáticamente porciones por taladrado, limado o fresado. Las muestras metálicas no deben secarse en estufa, pero pueden lavarse con disolventes orgánicos volátiles si están impregnadas de aceites lubricantes utilizados en las máquinas con que se obtuvieron dichas muestras.

Muestreo de líquidos

Si el líquido es homogéneo y está en un recipiente se toma una muestra para el análisis. Los líquidos que fluyen por tubos pueden tomarse mediante válvulas de muestreo en pequeñas porciones durante un tiempo programado. En los líquidos que contienen sólidos en suspensión o las mezclas de líquidos no miscibles se toman muestras a diferentes profundidades mediante un tomador de muestras; o bien se toma una parte de la mezcla después de homogeneizarla.

Muestreo de gases

Los procedimientos de muestreo de gases varían considerablemente según la composición, localización y presión del gas. Los gases de escape y de chimenea necesitan aparatos especiales de muestreo. Las muestras de un gas en reposo a la presión atmosférica pueden tomarse por desplazamiento de un líquido, como mercurio o agua, previamente saturado con el gas en cuestión.

[3] *Ibid.*

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR QUITO FUNDADA EN 1826

MATERIAL DE LABORATORIO

Se debe conceder especial atención a la posible contaminación de la muestra por componentes de los recipientes en que se lleva a cabo el trabajo químico, sobre todo cuando se verifica el análisis de pequeñas cantidades de sustancias que están también presentes en el material usual de laboratorio.

Los diversos tipos de utensilios de naturaleza vítrea (vidrio, porcelana) tienen un alto contenido en sílice y son más atacados por las disoluciones alcalinas (y aun por las neutras) que por las ácidas. La porcelana es atacada menos que el vidrio, pero el vidrio aluminosilicato puede introducir algo de aluminio. El vidrio blando, a la cal, utilizado para fabricar los frascos que contienen los reactivos, no sufre ataque intenso de los ácidos minerales, pero las disoluciones alcalinas lo atacan intensamente. El vidrio al borosilicato (Pyrex, Kimax), constituido principalmente por SiO_2 y B_2O_3, es muy resistente al ataque químico y a los cambios térmicos bruscos, pero puede introducir trazas de boro. El vidrio Vycor (conocido con el nombre de Corning) que contiene un 96 % de SiO_2, es aún más resistente al ataque químico y a los cambios de temperatura. El cuarzo fundido es muy resistente a la acción química, excepto a la de los álcalis cáusticos y a la del ácido fluorhídrico, que ataca a *todos* los materiales silíceos) y se utiliza en la construcción de destiladores para preparar agua totalmente desionizada para medidas de conductividad y para la purificación por destilación de ácidos minerales.

Los plásticos del tipo del polietileno se utilizan en recipientes para ácido fluorhídrico, álcalis cáusticos, ácidos comunes en el laboratorio y amoníaco.

El platino sufre menos ataque que el vidrio o la porcelana por parte de muchas sustancias. Se utilizan con frecuencia crisoles o cápsulas de platino para las fusiones con carbonato sódico y para las evaporaciones con ácido fluorhídrico en la eliminación de sílice. No obstante, *no* debe utilizarse el platino (1) en las calcinaciones o fusiones de hidróxidos, nitratos o cianuros de los metales alcalinos; (2) con compuestos fáciles de reducir a metales, como AgCl, $PbSO_4$, SnO_2; (3) para la calcinación o fusión de sulfuros o compuestos fácilmente reducibles a sulfuros; (4) con mezclas que dejen en libertad halógenos; (5) con fosfuros y arseniatos. El calentamiento del platino debe efectuarse siempre con llama no luminosa y el cono interno de la llama no debe tocar al crisol.

Las fusiones con álcalis cáusticos se realizan normalmente en crisoles de plata, oro, hierro o níquel.

DESCOMPOSICION DE LAS MUESTRAS

Teniendo en cuenta la complejidad y variabilidad que pueden presentar las diversas muestras a analizar, no es posible disponer de un procedimiento único para el ataque de todas las muestras. Un conocimiento de la composición cualitativa de la muestra permite elegir el método de ataque. Sin embargo, debe recordarse que el comportamiento de una sustancia puede modificarse

con su historia previa y la presencia de otras sustancias. Por ejemplo, los óxidos hidratados recién precipitados se disuelven más fácilmente en ácidos que los óxidos naturales o fuertemente calcinados; algunas aleaciones son mucho más resistentes al ataque que los metales individuales que las forman.

La solubilidad de la muestra debe determinarse ensayando pequeñas porciones de material con varios reactivos necesariamente utilizados, generalmente en el orden agua, ácido clorhídrico diluido y concentrado, ácido nítrico diluido y concentrado y agua regia. Es frecuente que después de estos ensayos queden residuos que hay que someter a fusión para volver atacables. Si la muestra contiene una cantidad relativamente grande de componentes que solo se disuelven por fusión, es con frecuencia preferible someter a fusión toda la muestra original. El fundido se extrae después con agua y la fracción insoluble en agua se somete a ataque ácido. Cuando el reactivo utilizado da lugar a alguna interferencia en las sucesivas etapas del análisis es preciso eliminar este exceso de reactivo.

Reactivos en disolución para el ataque

1. *Agua.* Muchas sales inorgánicas son solubles en agua. (Véanse las reglas de solubilidad, pág. 41.) Los metales muy activos *reaccionan* con el agua con desprendimiento de hidrógeno.

2. *El ácido clorhídrico* disuelve a los minerales óxidos y carbonatos y a los metales más activos que el hidrógeno; véase la serie de actividades de los metales, pág. 554. El ácido clorhídrico concentrado es un reductor suave y disuelve a los óxidos superiores del plomo y del manganeso; por ejemplo,

$$MnO_2 + 4H^+ + 2Cl^- \rightarrow Mn^{++} + Cl_2 + 2H_2O$$

El exceso de ácido clorhídrico o de ion cloruro puede eliminarse por evaporación con ácido sulfúrico hasta humos de este ácido.

3. *El ácido nítrico* se utiliza principalmente por su fuerte acción oxidante, por lo que ataca a sustancias no descompuestas por el ácido clorhídrico. Ataca a metales situados un poco por debajo del hidrógeno en la serie de actividades (mercurio, plata, cobre, antimonio); el estaño, antimonio y wolframio pasan a sus óxidos o ácidos insolubles, SnO_2, $Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$, H_2WO_4. Algunos metales, principalmente el hierro y el aluminio, se «pasivan» por la acción del ácido nítrico. Se utiliza este ácido en el ataque de metales inactivos, aleaciones y sulfuros insolubles, como CuS y PgS. El exceso de ácido nítrico puede eliminarse por desplazamiento con ácido sulfúrico o por destrucción química con ácido clorhídrico.

4. *El agua regia* (mezcla de ácidos clorhídrico y nítrico) ataca a los aceros, sulfuros muy insolubles, como el HgS y los metales inactivos oro y platino.

5. *El ácido sulfúrico*, a causa de su elevado punto de ebullición, se utiliza para desplazar ácidos más volátiles cuando han de ser eliminados. Se aplica para la disolución de minerales óxidos de aluminio y titanio. Es también un buen agente deshidratante.

6. *El ácido perclórico*, $HClO_4$, es un reactivo muy versátil. Cuando está diluido, o concentrado y frío, es solamente un ácido fuerte. La mayor parte de sus sales son solubles en agua y también en muchos disolventes orgánicos. Concentrado y en caliente es un agente oxidante muy fuerte y un buen deshidratante. La destrucción de su acción oxidante, después de su utilización, se efectùa sencillamente por enfriamiento y/o dilución. No es volátil y por ello desplaza a los ácidos nítrico y clorhídrico; con este último reacciona además oxidando al ion cloruro. El ácido perclórico es un reactivo excelente para completar la oxidación de la materia orgánica después de oxidada en su mayor parte por ácido nítrico; la materia orgánica fácilmente oxidable *no* debe tratarse en primer término con ácido perclórico, porque habría peligro de explosión. En el análisis del acero, el ácido perclórico se utiliza con ventaja para el ataque, principalmente en el caso de aceros al cromo.

7. *El ácido yodhídrico* es especialmente útil para el ataque de sustancias que son muy resistentes a otros reactivos. Disuelve al sulfuro de mercurio(II), HgS, con desprendimiento de sulfuro de hidrógeno; y al óxido de estaño (IV), SnO_2, que se volatiliza como yoduro, SnI_4. Disuelve a los haluros de plata, al fluoruro cálcico y a los sulfatos insolubles (bario, estroncio, plomo).

8. *El hidróxido sódico* en disolución se utiliza principalmente para la disolución del aluminio y sus aleaciones, que reaccionan enérgicamente:

$$2Al + 2OH^- + 2H_2O \rightarrow 3H_2 + 2AlO_2^-$$

Los óxidos de aluminio, cromo(III), cinc, plomo y estaño(IV) son anfóteros y se disuelven por reacción con álcalis:

$$Al_2O_3 + 2OH^- \rightarrow 2AlO_2^- + H_2O$$

No obstante, los minerales óxidos de estos elementos deben ser atacados por fusión alcalina.

9. *Reactivos selectivos.* Algunos reactivos son importantes por su selectividad.

(*a*) El ácido fluorhídrico ejerce una acción específica sobre la sílice y los silicatos:

$$SiO_2 + 4HF \rightarrow 2H_2O + SiF_4 \text{ (volátil)}$$

$$MSiO_3 + 6HF \rightarrow 3H_2O + MF_2 + SiF_4 \ (M = \text{metal}^{2+})$$

Las reacciones con ácido fluorhídrico deben efectuarse en vasijas de platino. Un excelente disolvente para aleaciones estaño-antimonio es una disolución que contiene 2 a 3 % de cada uno de los ácidos fluorhídrico y nítrico.

(*b*) El acetato amónico disuelve al sulfato de plomo (pero no al sulfato de bario) por formación de acetato de plomo, débilmente ionizado.

(*c*) El hidróxido amónico disuelve al cloruro y al bromuro de plata (pero no al yoduro de plata) por formación del complejo $Ag(NH_3)_2^+$.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM SCIENTIA PRIOR ET SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

(*d*) El sulfuro amónico disuelve a los sulfuros superiores de arsénico, antimonio y estaño (pero no a los sulfuros de cobre, plomo, bismuto y otros) por formación de tioaniones, AsS_4^{---}, SbS_4^{---} y SnS_3^{--}.

(*e*) El cianuro potásico disuelve a muchos compuestos «insolubles» de plata, cobre, cadmio, cobalto y níquel por formación de complejos cianurados, como $Ag(CN)_2^-$, $Cd(CN)_4^{--}$, etc.

(*f*) El tiosulfato sódico disuelve los haluros de plata por formación del complejo $Ag(S_2O_3)_2^{---}$.

Reactivos para el ataque por fusión

Se mezcla la muestra, en crisol adecuado, con 10 a 20 veces su peso de **fundente** (reactivo) y se calienta por encima del punto de fusión hasta que la fusión sea tranquila y el fundido aparezca transparente y homogéneo. Después de enfriar, se extrae la masa sólida con agua y se filtra. Si hay que analizar la porción insoluble en agua, se puede disolver en un ácido.

Cuando el material a transformar por fusión es predominantemente ácido, como sílice y silicatos, óxidos y/o sulfuros superiores de estaño, arsénico, antimonio, molibdeno y vanadio, se utiliza un fundente alcalino. Si el material a analizar es básico (óxidos de muchos metales) se utiliza un fundente ácido.

1. *El carbonato sódico*, o una mezcla de carbonato sódico y potásico (¿por qué?), se utiliza universalmente para el ataque por fusión de los silicatos y para transformar los sulfatos insolubles y los haluros de plata. Por ejemplo:

$$MSiO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow MCO_3 + Na_2SiO_3$$

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow BaCO_3 + Na_2SO_4$$

2. *El hidróxido sódico* se utiliza en la fusión de óxidos y/o sulfuros minerales de antimonio, estaño, cinc, cromo y circonio. Se realiza la operación en crisoles de hierro, níquel o plata.

3. Frecuentemente es necesario un *ataque alcalino oxidante*. Generalmente se utiliza el peróxido de sodio para minerales de antimonio, arsénico, estaño y molibdeno, y para la cromita (mineral de hierro y cromo):

$$2Fe(CrO_2)_2 + 7Na_2O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 4Na_2CrO_4 + 3Na_2O$$

Para analizar el cromo en aceros se ataca normalmente el acero al cromo, con peróxido de sodio. Los sulfuros insolubles se funden con carbonato sódico y un oxidante, normalmente clorato o nitrato:

$$2FeS_2 + 4Na_2CO_3 + 5KClO_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 4Na_2SO_4 + 5KCl + 4CO_2$$

En las fusiones alcalinas oxidantes *no deben utilizarse crisoles de platino*.

4. *El sulfato ácido de potasio* o el pirosulfato ($2KHSO_4 \rightarrow H_2O + K_2S_2O_7$)

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR · SCIENTIA · FUNDADA EN 1620 · QUITO

se utiliza como fundente para óxidos básicos, como los óxidos minerales de cobalto, níquel, cromo, titanio y hierro:

$$Fe_2O_3 + 3K_2S_2O_7 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$$

Algunos aceros que contienen cromo, molibdeno, vanadio y wolframio son atacados también y se solubilizan. Pueden utilizarse crisoles de material vítreo si no se va a determinar sílice.

CUESTIONES

9-1 Indicar brevemente cómo se obtiene la muestra bruta para el análisis en los casos siguientes:

(*a*) Una barra de 15 cm y 3,5 m de longitud.
(*b*) Un vagón de cemento en sacos de 40 kilogramos.
(*c*) Un vagón de carbón extraído de una mina.
(*d*) Trigo que se está descargando de una barcaza mediante un transportador mecánico que lo descarga en un elevador de granos.
(*e*) Aceite crudo de un tanque de almacenaje de 50.000 litros.
(*f*) Suelo de un campo de cultivo de 4 hectáreas.
(*g*) Mineral de uranio tal como sale en vagonetas de la mina.
(*h*) Arena para la fabricación del vidrio contenida en un vagón de ferrocarril abierto superiormente, sin descargar el vagón.
(*i*) Aire a una altura de 6.000 m.
(*j*) Un líquido con gran cantidad de suspensión sólida, de un volumen de 140 litros.

9-2 ¿Qué reactivo disolverá a una sola de las sustancias de cada par? Escribir las ecuaciones iónicas que tengan lugar.

(*a*) Cu, Au
(*b*) Zn, Sn
(*c*) Mo, W
(*d*) AgCl, Ag_2CO_3
(*e*) AgCl, AgI
(*f*) $BaSO_4$, $PbSO_4$
(*g*) $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$
(*h*) ZnS, CuS
(*i*) SnO_2, SiO_2
(*j*) Bi_2S_3, As_2S_5
(*k*) CaC_2O_4, $CaCO_3$
(*l*) $BaSO_4$, $BaCrO_4$

9-3 Proponer un esquema para la descomposición completa (disolución) de la muestra dada. En los tratamientos por etapas con dos o más reactivos, indíquese la composición de las fracciones solubles e insolubles. Escríbanse las ecuaciones de todas las reacciones.

(*a*) Una aleación de estaño, plomo y antimonio.
(*b*) Una mezcla de sulfato de plomo y cloruro de plata.
(*c*) Una mezcla de CuS, SiO_2 y Fe_2O_3.
(*d*) Una mezcla de $Fe(CrO_2)_2$ y $MgSiO_3$.
(*e*) Una mezcla de BaO y $MgSO_4$.
(*f*) Caliza con $CaCO_3$, $MgCO_3$, Fe_2O_3 y $KAlSi_3O_8$.
(*g*) Una roca sencilla con $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$, CaF_2, LiCl, $BaSO_4$ y SiO_2.

9-4 ¿Qué reactivo(s) deberá(n) utilizarse para descomponer una mezcla cuyo constituyente esencial es el que se indica? Escríbanse las ecuaciones de todas las reacciones.

(*a*) TiO_2
(*b*) Al_2SiO_5
(*c*) $SrSO_4$
(*d*) Casiterita, SnO_2
(*e*) Magnetita, Fe_3O_4
(*f*) Corindón, Al_2O_3

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

10

SEPARACIONES ANALITICAS: METODOS DE PRECIPITACION

Aunque solo ocho elementos (oxígeno, silicio, aluminio, hierro, calcio, sodio, potasio y magnesio) constituyen aproximadamente el 98 % de la corteza terrestre, incluyendo la atmósfera y los mares, gran parte del resto de los elementos tienen mayor importancia comercial; además, algunos elementos, que hace algunos años carecían de importancia, han alcanzado recientemente considerable valor técnico. El hecho de que los elementos puedan combinarse entre sí de varias formas diferentes, hace aumentar enormemente la complejidad de los materiales naturales y manufacturados que es necesario analizar. Los compuestos orgánicos conocidos, naturales y sintéticos, suman unos cuantos cientos de millares; los materiales inorgánicos naturales (minerales) unos dos millares. La mayor parte de los minerales quedan clasificados en unos cuantos tipos: metales nativos (plata, oro, elementos de la familia del platino, mercurio, cobre), silicatos, carbonatos, óxidos y sulfuros, y en menor número sulfatos, fosfatos y cloruros. No obstante, pocos minerales son puros y el aislamiento del contituyente buscado presenta con frecuencia dificultad superior a la que representa su medida después de la separación; las mismas consideraciones son aplicables a muchos productos manufacturados.

Las separaciones pueden llevarse a cabo de varias formas, como precipitación, volatilización, extracción, deposición electrolítica, complejación y adsorción. En la mayor parte de estos métodos se forma una nueva fase (gas, líquido o sólido); según sea la naturaleza de la muestra, el constituyente buscado puede quedar en la nueva fase formada (por ejemplo, en un precipitado) o en la fase original. La forma separada debe contener todo el constituyente buscado y no debe contener ninguna sustancia que pueda interferir en la medida subsiguiente; o, si estas condiciones no pueden conseguirse, cualquier desviación de ellas debe ser posible de estimar para poder aplicar la corrección corres-

pondiente. Algunas técnicas han conseguido notables separaciones; ejemplos de esto son la separación de mezclas de aminoácidos por cromatografía en papel, la separación de compuestos orgánicos muy similares por cromatografía gas-líquido, la reducción de impurezas a una parte por cien millones en los elementos transistores por zona fundida. Con frecuencia es necesaria una utilización ingeniosa de varios métodos para conseguir la separación deseada. En los Caps. 10 al 13 se discuten brevemente varios métodos de separación. El tratamiento detallado de distintos métodos de separación ha sido recopilado por Berl[1].

Uno de los métodos generales más ampliamente utilizado en las separaciones es la precipitación. Las propiedades y formación de los precipitados se expondrán en el Cap. 14. El precipitado puede contener el constituyente deseado o alguna sustancia químicamente relacionada con él, en cuyo caso el precipitado es luego tratado con vistas a la medida; también puede contener el precipitado las sustancias interferentes, en cuyo caso se prescinde de él y se completa el análisis con el filtrado.

PRECIPITACION FRACCIONADA POR CONTROLADO

Los compuestos más utilizados para las separaciones por precipitación de los cationes son los hidróxidos (óxidos hidratados), sulfuros, oxalatos, fosfatos y carbonatos. Todos estos aniones provienen de ácidos débiles. Por consiguiente, la concentración de ion hidrógeno en la disolución controla la concentración de anión. Si las solubilidades de los distintos hidróxidos, sulfuros, oxalatos, etc., son bastante diferentes, podrán precipitarse fraccionadamente por regulación del *p*H de la disolución. Haciendo uso de los valores de los productos de solubilidad de los compuestos insolubles y de las constantes de ionización de los ionógenos débiles involucrados, es posible deducir por cálculo las separaciones posibles. También son necesarias pruebas experimentales, porque en muchos casos no se conocen con mucha certeza los productos de solubilidad y porque muchas sustancias se comportan de forma diferente en presencia de otras que cuando están solas.

Hidróxidos (óxidos hidratados)

Los «hidróxidos» de la mayoría de los elementos que se separan de la disolución por precipitación deben llamarse mejor *óxidos hidratados*, ya que llevan asociada al óxido una cantidad de agua indefinida, generalmente grande, como $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$. No obstante, por conveniencia al escribir las ecuaciones y al realizar los cálculos a partir de los productos de solubilidad, se consideran estos compuestos como verdaderos hidróxidos.

Hay dos razones por las cuales la separación de elementos como hidróxidos es tan extensamente aplicable en química analítica.

[1] E. W. Berl, *Physical and Chemical Methods of Separation*, New York, McGraw-Hill, 1963.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN 1620 QUITO

1. Hay diferencias grandes entre las solubilidades de los hidróxidos metálicos.
2. La concentración de ion hidrógeno y la de ion hidroxilo en disolución acuosa puede hacerse variar en un amplio intervalo. Además, la utilización de reguladores de *p*H *permite ajustar el p*H *a un valor predeterminado y constante* con objeto de efectuar la separación.

Supongamos que se desea efectuar una separación de hierro(III) por precipitación en forma de hidróxido ($K_{ps} = 4,5 \times 10^{-37}$). Suponiendo que la concentración original de Fe^{+++} es 0,010 *M* y que se considera completa la precipitación cuando no queden en disolución más que 0,10 mg de hierro por 100 ml, ¿a qué *p*H comienza la precipitación y a qué *p*H es ésta completa?

Cálculo del *p*H para iniciar la precipitación. $[Fe^{+++}] = 0,010$, luego

$$[OH^-] = \sqrt[3]{(4,5 \times 10^{-37})/(1,0 \times 10^{-2})} = 3,6 \times 10^{-12}$$

$$[H^+] = (1,0 \times 10^{-14})/(6,7 \times 10^{-12}) = 2,8 \times 10^{-3}$$

y

$$pH = 2,55$$

Cálculo del *p*H de precipitación completa. 0,10 mg de Fe^{+++} por 100 ml = 0,0010 g por litro. Peso atómico del Fe = 56; concentración molar de Fe^{+++} que queda en disolución: $0,0010/56 = 1,8 \times 10^{-5}$.

$$[OH^-] = \sqrt[3]{(4,5 \times 10^{-37})/(1,8 \times 10^{-5})} = 2,9 \times 10^{-11}$$

y

$$pH = 3,47.$$

Por tanto, el hidróxido de hierro(III) precipita completamente en disolución francamente ácida. Experimentalmente se verifica la precipitación del hidróxido de hierro(III) a un *p*H entre 3 y 4. Naturalmente, cualquier otro hidróxido que sea menos soluble o que tenga la misma solubilidad que el de hierro (III) precipitará también a este *p*H.

Si se colocan los elementos por el orden de su *p*H de precipitación, se obtienen una serie continua en que los elementos se solapan, de forma que no puede realizarse una separación perfecta entre dos elementos contiguos. El *p*H a que comienza la precipitación depende de la concentración del catión que precipita; el que dos iones determinados puedan o no separarse dependerá en gran parte de sus concentraciones relativas. Los elementos para los cuales el *p*H de precipitación difiere en 3 unidades podrán separarse satisfactoriamente, a menos que sus concentraciones relativas sean desfavorables. La Tabla 10-1 enumera varios elementos comunes y los valores del *p*H de precipitación de sus hidróxidos; estos valores pueden verse considerablemente modificados por otros factores, como cambio de temperatura y formación de sistemas coloidales estables, así como por presencia de sustancias que puedan formar complejos

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SCIENTIA
FUNDADA EN 1826

Tabla 10-1 *p*H aproximado de precipitación de los hidróxidos[a]

Elemento	*p*H	Reactivos
Si(IV), W(VI)	<1	Ácidos minerales concentrados
Sn(IV), Sb(V)	<1	$HClO_4$ o HNO_3 concentrados, pero no HCl
Pb(IV), Mn(IV)	<1	Ácidos concentrados oxidantes o deposición anódica de disolución ácida
Ce(IV), Ti(IV)	2-3	
Sb(III), Bi(III)[b]	2-3	
Th(IV), Fe(III), Sn(II)	3-4	Tampones:
Hg(I), Hg(II)[c]		*p*H 3-5: ácido acético-acetato, ácido benzoico-benzoato
Al(III), Be(II), Cr(III)	5-6	*p*H 6-8:
Cu(II), Pb(II), Fe(II)		suspensiones de ZnO, HgO, $CdCO_3$, $CaCO_3$, $BaCO_3$
Cd(II), Co(II), Ni(II), Zn(II)	7-8	*p*H 8-10:
Mn(II), Ag(I)		hidróxido amónico-sal amónica (excepto para Ag(I)); suspensión de MgO
Mg(II)	11	NaOH, incompleta por NH_4OH
Ca(II), Sr(II), Ba(II)	>12	Precipitación incompleta con NaOH

[a] H. T. S. Britton, *J. Chem. Soc.*, 127(2), 2110-2159 (1925).
[b] Precipitado como sales básicas, por ejemplo, SbOCl, BiOCl.
[c] En disolución de cloruro la precipitación de Hg(II) tiene lugar a *p*H 8-9.

estables y hagan disminuir con ello la concentración efectiva de los iones a precipitar.

El silicio y los estados más elevados de oxidación del wolframio, estaño, antimonio, manganeso y plomo tienen un carácter predominantemente no metálico; sus óxidos e hidróxidos son *ácidos* y precipitan en medio fuertemente ácido. Los elementos metálicos, cuyos óxidos e hidróxidos son *bases*, muestran una tendencia en la relación entre el número de oxidación y la solubilidad de sus hidróxidos, y, por tanto, entre número de oxidación y *p*H de precipitación; los cationes de valencia más alta forman los hidróxidos más insolubles y precipitan a valores de *p*H más bajos. Los hidróxidos de aluminio, cromo(III), estaño(II) y cinc, por ser anfóteros, se disuelven en un exceso de álcali. A *p*H de 7 a 8, por ejemplo, los hidróxidos de cromo(III) y níquel(II) están precipitados; la adición de un álcali fuerte redisuelve al hidróxido de cromo(III), pero no al de níquel. Aunque las separaciones fundadas en el anfoterismo se utilizan en análisis cualitativo, no se usan mucho en análisis cuantitativo, debido a que la redisolución de los hidróxidos anfóteros de la mezcla de hidróxidos no es del todo completa.

Los no metales como arsénico, fósforo y azufre, y los elementos cromo(VI), vanadio(V) y manganeso(VII), que en estos estados elevados de oxidación son

predominantemente ácidos, no precipitan ni en disolución fuertemente alcalina ni en disolución fuertemente ácida.

Formación de complejos en la precipitación de los hidróxidos. La concentración de los iones metálicos sencillos puede hacerse disminuir por formación de complejos, necesitándose entonces una concentración más elevada de anión para sobrepasar el producto de solubilidad del compuesto formado en su unión. Incluso, si el complejo es muy estable, la precipitación del catión puede quedar inhibida totalmente. Por ejemplo, en presencia de tartrato o de citrato, queda inhibida la precipitación de los óxidos hidratados de hierro(III), aluminio y otros cationes. El hidróxido amónico (constituido en su mayor parte por amoniaco disuelto, y con solo una pequeña concentración de ion hidróxido) forma complejos amoniacales con varios cationes, principalmente plata, cobre, cadmio, cinc, cobalto y níquel, e impide así su precipitación en forma de óxidos hidratados, en tanto que tiene lugar la precipitación de hierro(III), cromo(III), bismuto, aluminio y otros muchos cationes. Podrían citarse otros muchos ejemplos de enmascaramiento por formación de complejos.

Estado de oxidación para la separación. Las propiedades de los elementos en las disoluciones de sus compuestos dependen de sus estados de oxidación. La Tabla 10-1 indica varios casos de un elemento en dos estados diferentes de oxidación. En todos los casos, excepto para los iones del mercurio, el *pH* de precipitación es considerablemente diferente para los hidróxidos de los dos estados de oxidación. A veces, haciendo cambiar el estado de oxidación de un elemento resulta posible efectuar separaciones que de otra forma serían incompletas e incluso imposibles de realizar. El aluminio y el cromo(III) no pueden separarse por precipitación del hidróxido; pero si el cromo(III) se oxida a cromo(VI), es decir, a ion cromato, se puede precipitar el aluminio como hidróxido, mientras el cromo, predominantemente no metálico en su valencia +6, permanece en disolución. La plata(I) y el mercurio(I) no pueden separarse por precipitación con cloruro, pero oxidando el mercurio(I) a (II), la adición de ion cloruro da lugar a la precipitación del cloruro de plata solamente.

Sulfuros

La separación de los cationes por precipitación como sulfuros se funda en los mismos principios que la separación como hidróxidos.

1. Existen unas enormes diferencias entre las solubilidades de los sulfuros, que oscilan desde los alcalinos y alcalinotérreos, solubles en agua, hasta el sulfuro mercúrico, cuyo K_{ps} es del orden de 10^{-54}.
2. El equilibrio del sulfuro de hidrógeno,

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{--}$$

está marcadamente influenciado por la concentración de ion hidrógeno en la disolución; la concentración de ion sulfuro puede oscilar en un intervalo de 10^{20} desde un medio ácido clorhídrico 1 *M* a un medio hidróxido sódico 1 *M*.

Ajustando el *p*H de la disolución, se puede, por tanto, controlar la precipitación de los sulfuros. De la misma forma que en la precipitación de los hidróxidos, en este caso pueden utilizarse para efectuar separaciones las variaciones provocadas en la concentración de los cationes por formación de complejos con amoniaco, ion cianuro, etc.

Oxalatos. Fosfatos

Son relativamente pocas las separaciones analíticas por precipitación fraccionada de oxalatos o fosfatos metálicos, a causa de que estos aniones forman sales insolubles que difieren poco en el valor de su solubilidad. La aplicación más importante de la precipitación con oxalato es la separación de calcio de magnesio y alcalinos, después de separar todos los metales pesados. La precipitación con fosfato se utiliza para la separación del magnesio (en forma de $MgNH_4PO_4$) de los cationes alcalinos después de eliminados los cationes de los metales pesados y alcalinotérreos; la determinación se completa por calcinación del $MgNH_4PO_4$ a $Mg_2P_2O_7$ y pesada de éste. El mismo método puede aplicarse a la precipitación y determinación gravimétrica del cinc, cadmio, manganeso, cobalto y níquel, cuando en la disolución existe uno solo de estos iones. En ausencia de iones interferentes, se puede utilizar la precipitación de fosfatos normales para la separación de aluminio, circonio o hafnio de otros muchos cationes.

PRECIPITANTES ORGANICOS

El uso de compuestos orgánicos como reactivos para el análisis inorgánico ha llegado a constituir una parte muy importante de la química analítica y existe una extensa literatura al respecto[2]. Muchos compuestos orgánicos se utilizan como agentes complejantes o precipitantes, o como reactivos para la determinación colorimétrica de iones inorgánicos. La presente discusión es solo un tratamiento breve y elemental sobre el uso de precipitantes orgánicos.

Precipitación de sales normales

Se utilizan como precipitantes los ácidos y las bases orgánicos que forman compuestos insolubles con algunos cationes y aniones, respectivamente. Unos cuantos ejemplos de cada clase se indican en la Tabla 10-2.

Precipitantes formadores de quelatos

El descubrimiento por Tschugaeff[3] en 1905 de que la dimetilglioximo formaba un precipitado con el ion níquel, fue el origen de un rápido desarrollo de una nueva fase del análisis gravimétrico cualitativo y cuantitativo. Las in-

[2] F. J. Welcher, *Organic Analytical Reagents*, Princeton, N. J., Van Nostrand, 1947-48, vols. I-IV.
[3] L. Tschugaeff, *Ber.*, **38**, 2520 (1905); *Z. anorg. Chem.*, **46**, 144 (1905).

Tabla 10-2 Precipitantes de sales normales

Reactivo	Uso
Para cationes	
1. Acido oxálico	Precipita a la mayor parte de los cationes. Se utiliza para separar Ca^{++} de Mg^{++} después de eliminar los cationes de los metales pesados.
2. Acido fenilarsónico	En disolución fuertemente ácida precipita a los cationes tetravalentes: Ti, Th, Zr, Hf, Sn, Ce.
3. Acido pícrico (1,3,5-trinitrofenol) $C_6H_2(NO_2)_3OH$	Precipita K^+ (también NH_4^+, Rb^+, Cs^+), pero no Na^+. La mayoría de los iones metálicos pesados también precipitan y deben eliminarse
4. Dipicrilamina (hexanitrodifenilamina)	Lo mismo que el ácido pícrico
5. Tetrafenilborato sódico, $NaB(C_6H_5)_4$	Es el mejor precipitante de K^+. La determinación puede completarse por gravimetría o volumétricamente.
6. Tiocianato más ciertas bases nitrogenadas, como piridina, bencidina	Las bases forman complejos de coordinación con Cu^{++}, Cd^{++}, Zn^{++}, Ag^+, etc., que precipitan con CNS^-, por ejemplo, $[Cu(pir)_4](CNS)_2$.
Para aniones	
1. Bencidina $H_2N—C_6H_4—C_6H_4—NH_2$	Precipitante de SO_4^{--}; solubilidad del orden de 100 mg/litro. También precipitan PO_4^{---} y WO_4^{--}.
2. 4,4'-Diaminotolano[a] $H_2N—C_6H_4—C\equiv C—C_6H_4—NH_2$	Precipitante de SO_4^{--}; solubilidad 59 mg/litro.
3. 4-Cloro-4'-aminodifenilo ("CAD"),[b] $Cl—C_6H_4—C_6H_4—NH_2$	Precipitante de SO_4^{--}; solubilidad, 15 mg/litro.
4. «Nitrón»	Precipitante de NO_3^-. También precipitan NO_2^-, ClO_4^-, ClO_3^-, CrO_4^{--} y Br^-.
5. Cloruro de tetrafenilarsonio $(C_6H_5)_4AsCl$	Precipitante de ClO_4^-, IO_4^-, MnO_4^-, MoO_4^{--}, I^-, CNS^-. También precipitan los clorocomplejos de Cd, Zn, Hg(II), Sn(IV); ejemplo $[(C_6H_5)_4As]_2CdCl_4$.

[a] R. Belcher, M. Kapel y A. J. Nutten, *Anal. Chim. Acta*, **8**, 122 (1953).
[b] R. Belcher, A. J. Nutten y W. I. Stephen, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 1334.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

vestigaciones subsiguientes han llevado a un profundo conocimiento de la naturaleza de los enlaces químicos implicados en las reacciones y de las relaciones entre los grupos funcionales y la estructura de los compuestos organometálicos formados. Estos **compuestos quelato** derivan de compuestos orgánicos que contienen dos clases de grupos funcionales, colocados en la molécula orgánica de forma que el ion metálico pueda formar parte de una estructura en anillo.

Condiciones para la formación de compuestos quelato. Para que pueda formarse un compuesto quelato se necesitan ciertas condiciones, tanto por parte del reactivo orgánico como por parte del ion metálico.

1. El reactivo orgánico debe contener a la vez un grupo ácido (es decir, con hidrógeno remplazable por metal) y un grupo coordinante (es decir, un átomo con un par de electrones sin compartir y que pueda actuar como donador de un par de electrones). A continuación se indican algunos grupos de cada una de estas clases, que existen en los agentes quelatantes orgánicos:

Grupos ácidos		Grupos coordinantes	
—COOH	carboxilo	$-NH_2$	amino
—OH	hidroxilo, especialmente aromático	=N—	nitrógeno cíclico, como en la piridina
=NH	imina	$-NO_2$	nitro
=NO—OH	nitroxilo	—NO	nitroso
=N—OH	oxima	=N—OH	oxima
$-SO_3H$	sulfónico	=O	oxígeno carbonílico

2. El grupo ácido y el grupo coordinante deben estar localizados en la molécula orgánica en posiciones tales que la entrada en la molécula del ion metálico dé lugar a un anillo de 5 o de 6 eslabones, incluyendo al metal como miembro del anillo.

3. Para que un ion metálico forme quelato con un reactivo orgánico determinado, debe tener un tamaño y número de oxidación y de coordinación adecuados.

Propiedades de los compuestos quelato. Los compuestos quelato de importancia en separaciones y determinaciones gravimétricas son quelatos no electrólitos o **sales complejas internas**. Sus propiedades, resumidas a continuación, difieren bastante de las de las sales normales.

1. Muchas sales complejas internas son insolubles en agua, lo cual hace posible muchas separaciones que son imposibles o poco satisfactorias con reactivos inorgánicos.

2. Normalmente, son solubles en disolventes no polares, como benceno y tetracloruro de carbono; esta propiedad hace posible la aplicación de procedimientos de extracción para efectuar separaciones en muchos casos.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1680
QUITO

3. Las reacciones de los agentes quelatantes con los iones inorgánicos son con frecuencia específicas, o al menos selectivas.

4. Los agentes quelatantes son ácidos débiles; en la formación de las sales complejas insolubles se aplican los principios generales del equilibrio. La reacción puede representarse de la forma siguiente:

$$n\text{Hquel} + \text{M}^{n+} \rightleftharpoons n\text{H}^{+} + \text{M(quel)}_n$$

La precipitación de las sales quelato debe estar considerablemente influenciada por el *p*H; esto se ha comprobado experimentalmente en muchos casos. Por ejemplo, la selectividad del 8-quinolinol y de la salicilaldoxima en la precipitación de cationes se puede controlar por el *p*H de la misma forma que la precipitación de hidróxidos y sulfuros de los metales.

5. Muchos compuestos quelato son altamente coloreados, lo cual los hace especialmente útiles para ensayos de confirmación en análisis cualitativo (por ejemplo, el color rosado de dimetilglioximato de níquel). Aun en el caso de que un quelato metálico sea soluble, puede ser analíticamente útil si es intensamente coloreado, pues en este caso puede aprovecharse en un método colorimétrico. El hierro(II) forma con 1,10-fenantrolina un complejo soluble de intenso color rojo, que se utiliza para la determinación colorimétrica de hierro en concentraciones de unas cuantas partes por millón; también es útil este compuesto del hierro como indicador en volumetrías redox. Los reactivos orgánicos son ampliamente utilizados en métodos fotométricos de análisis de iones inorgánicos.

6. Muchas veces los precipitados son formas de pesada adecuadas en gravimetría. En este caso, el factor gravimétrico para el cálculo del porcentaje de metal es muy favorable, pues el metal constituye solo una pequeña parte de una molécula pesada. Si el precipitado no es una forma de pesada adecuada, puede calcinarse al óxido metálico correspondiente.

Separaciones con agentes quelatantes. Muchos reactivos orgánicos quelatantes han sido aplicados a la separación y determinación de cationes inorgánicos. Algunos sistemas se han estudiado extensivamente, principalmente los precipitados formados por el 8-quinolinol y por la salicilaldoxima. En la Tabla 10-3 se indican algunos reactivos comúnmente utilizados.

Tabla 10-3 Precipitantes de quelatos

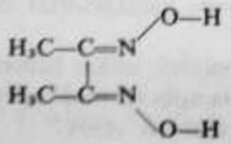
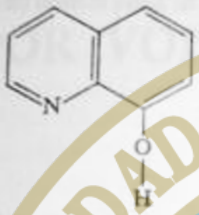
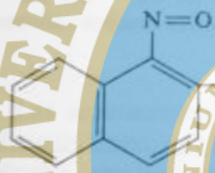
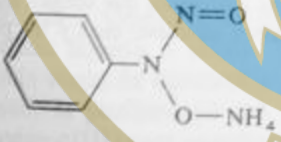
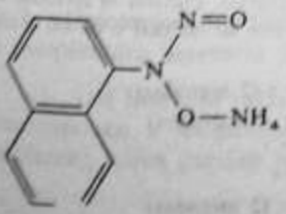
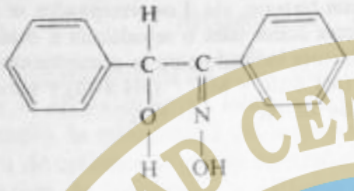
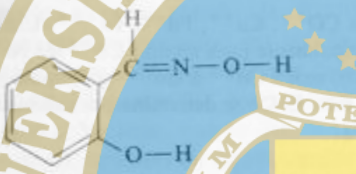
Reactivo	Uso
1. Dimetilglioxima 	Precipita al níquel como $Ni(DMG)_2$ a *p*H 5-9; el tartrato impide la precipitación de Fe^{+++}, Al^{+++}, Cr^{+++}. A *p*H 1 precipita $Pd(DMG)_2$ pero no Ni. Otras 1,2-dioximas reaccionan de forma análoga.

Tabla 10-3 (continuación)

Reactivo	Uso
2. 8-Quinolinol(8-hidroxiquinoleína, u «oxina») 	Precipita a la mayoría de los cationes; se consiguen separaciones mediante control del *p*H, complejación con tartrato, etc. Los precipitados se pesan a veces como tales o se calcinan a óxidos. Especialmente indicado para la precipitación de Al^{+++} (*p*H 4-10), y Mg^{++} (*p*H 8-13) y para la separación de Al^{+++} del PO_4^{---}.
3. 1-Nitroso-2-naftol 	Precipita a CO^{++}, Cu^{++}, Pd^{++}, Fe^{+++}. Utilizado principalmente para separar Co^{++} de Ni^{++}; el reactivo oxida Co^{++} a Co^{+++} y después precipita a éste. El Co se determina por calcinación a Co_3O_4.
4. Amonio fenilnitrosohidroxilamina («cupferrón») 	Precipita a Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV), Ce(IV), U(VI), Fe(III) en presencia de HCl o H_2SO_4 al 5-10 %; a menor acidez, precipitan Cu(II), Hg(II), Bi(III). Se utiliza con frecuencia para eliminar la interferencia de hierro en el análisis de otros cationes como Al^{+++}.
5. Amonio naftilnitrosohidroxilamina («neocupferrón») 	Tiene los mismos usos que el «cupferrón»; da precipitados menos solubles.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA OMNIUM
FUNDADA EN 1620
QUITO

Tabla 10-3 (continuación)

Reactivo	Uso
6. α-Benzoinoxima («cuprón») 	Elevada selectividad para la precipitación de Cu^{++} de disoluciones amoniacales de tartrato y para Mo(VI) en disoluciones de ácido mineral (se calcina a MoO_3 y se pesa).
7. Salicilaldoxima 	Precipita a muchos cationes; separaciones mediante control de *p*H: Cu^{++} (*p*H > 2), Ni^{++} (*p*H > 3,5), Bi^{+++} (*p*H 7-9), Pb^{++} (*p*H > 9). Muy adecuada para la separación de Cu^{++} de Cd^{++} y Zn^{++}, Pb^{++}, Fe^{++} y otros muchos cationes.

CUESTIONES

10-1 ¿Qué reactivos *inorgánicos* forman precipitado con uno solo de los dos iones indicados en cada par? Escribir las ecuaciones iónicas de las reacciones que tengan lugar e indicar las condiciones necesarias (*p*H, sustancias que deben añadirse, etc.) y los productos insolubles.

(*a*) Sn^{++}, Zn^{++}
(*b*) Fe^{++}, Fe^{+++}
(*c*) Fe^{+++}, Cr^{+++}
(*d*) Fe^{++}, Cu^{++}
(*e*) Hg^{++}, Hg_2^{++}
(*f*) Mg^{++}, Mn^{++}
(*g*) Cd^{++}, Zn^{++}
(*h*) SO_4^{--}, CO_3^{--}
(*i*) Cl^-, SO_4^{--}
(*j*) I^-, NO_3^-
(*k*) AsO_4^{---}, PO_4^{---}
(*l*) AsO_4^{---}, AsO_2^-

10-2 ¿Qué reactivos *orgánicos* forman precipitado con uno solo de los dos iones que se indican en cada par? Establézcanse las condiciones necesarias. Escribir la fórmula desarrollada del precipitado formado e indicar si se trata de una sal normal o de un quelato no electrólito (complejo interno).

(*a*) Mg^{++}, Ca^{++}
(*b*) Fe^{+++}, Ti^{++}
(*c*) Na^+, K^+ (3 métodos)
(*d*) SO_4^{--}, NO_3^- (2 métodos)
(*e*) ClO_3^-, ClO_4^-
(*f*) Ni^{++}, Fe^{+++} (2 métodos)
(*g*) Ni^{++}, Co^{++} (2 métodos)
(*h*) Al^{+++}, Mg^{++}
(*i*) Fe^{++}, Fe^{+++}
(*j*) Cu^{++}, Zn^{++} (2 métodos)

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620 QUITO

11

SEPARACIONES POR VOLATILIZACION

Las separaciones por volatilización se fundamentan en una modificación del estado físico, que da lugar a la formación de un gas o vapor. El método puede aplicarse sencillamente a la expulsión de un material volátil, que no se recoge, para obtener el constituyente(s) buscado(s) como residuo, sólido o líquido; como ejemplos pueden citarse la expulsión de humedad para desecar una muestra, la calcinación de un residuo para eliminar las sales amónicas, la ebullición de una disolución para expulsar el oxígeno disuelto, el dióxido de carbono, etc. En otros casos el método implica la recogida del material volátil por absorción del gas o vapor en un absorbente adecuado, o la condensación del vapor al estado líquido o sólido. Ejemplos de esto son la volatilización de amoniaco en la etapa de destilación del método Kjeldahl para la determinación de nitrógeno, la purificación del yodo por sublimación, la destilación del cloruro de arsénico(III) para separarlo del antimonio y del estaño y la separación de muchos compuestos orgánicos por destilación fraccionada.

El método general comprende también los tratamientos o reactivos para dar lugar a productos volátiles, como se ilustra más adelante. En muchos casos este método constituye una etapa en la determinación de un componente.

1. Descomposición térmica. Son muchas las sustancias inestables al calor; la temperatura necesaria para la descomposición varía entre amplios límites.

(*a*) Los hidratos varían ampliamente en cuanto a estabilidad; algunos se descomponen a temperaturas relativamente bajas (incluso a la temperatura ambiente), otros pueden necesitar temperaturas muy altas. En el método de

Penfield, para determinar agua en rocas silicatadas, el agua se separa por calcinación intensa de la muestra:

$$MSiO_3 \cdot xH_2O \rightarrow MSiO_3 + xH_2O \qquad (M = \text{metal})$$

y el agua condensada se determina por pesada directa.

(*b*) Los carbonatos, excepto los de los metales alcalinos, son inestables al calor:

$$MCO_3 \rightarrow MO + CO_2$$

El dióxido de carbono puede determinarse de forma directa o indirecta. Los sulfitos se comportan de forma similar; sin embargo, no suelen repararse ni determinarse de esta forma.

(*c*) Las sales amónicas se eliminan por evaporación a sequedad y calcinación del residuo:

$$NH_4Cl \xrightarrow{\text{calor}} NH_3 + HCl \xrightarrow{\text{frío}} NH_4Cl \qquad \text{(sublimación)}$$

El nitrato amónico se descompone cuando su disolución se evapora hasta cerca de la sequedad:

$$NH_4NO_3 \rightarrow 2H_2O + N_2O$$

2. Desplazamiento de los ácidos (o anhídridos) volátiles de sus sales.

(*a*) Los carbonatos, sulfitos y sulfuros solubles en ácidos reaccionan con los ácidos fuertes:

$$CaCO_3 + 2H^+ \rightarrow Ca^{++} + H_2O + CO_2$$

$$Na_2SO_3 + 2H^+ \rightarrow 2Na^+ + H_2O + SO_2$$

$$FeS + 2H^+ \rightarrow Fe^{++} + H_2S$$

(*b*) Los aniones de ácidos minerales como clorhídrico y nítrico, utilizados con mucha frecuencia en la preparación de disoluciones, interfieren a veces en las etapas posteriores del análisis; pueden eliminarse por evaporación con ácido sulfúrico concentrado. Estos ácidos se volatilizan también por tratamiento de sus sales sólidas con ácido sulfúrico concentrado.

3. Oxidación. Se realiza con el oxígeno atmosférico o con reactivos químicos, normalmente a temperaturas elevadas.

(*a*) Los sulfuros se oxidan cuando se calientan fuertemente en el aire:

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR OMNIUM SCIENTIARUM INTENTIOR FUNDADA EN 1620 QUITO

(*b*) Los compuestos orgánicos quemados en el aire o en oxígeno se convierten cuantitativamente en productos volátiles (a no ser que contengan algún constituyente metálico):

$$C_{10}H_8 + 12O_2 \rightarrow 10CO_2 + 4H_2O$$

La descomposición térmica de muchos compuestos orgánicos da una variedad de productos que no pueden representarse de forma conveniente mediante una ecuación sencilla; la combustión *completa* de un hidrocarburo o de un compuesto de carbono, hidrógeno y oxígeno origina solo dióxido de carbono y agua. El procedimiento se utiliza para eliminar las interferencias orgánicas en análisis inorgánicos, así como para la determinación de carbono e hidrógeno en los compuestos orgánicos.

4. Formación de compuestos volátiles, no polares. Ejemplos son el tetrafluoruro de silicio y el cloruro de arsénico(III):

$$SiO_2 + 4HF \rightarrow 2H_2O + SiF_4 \quad \text{(volátil)}$$

$$As_2O_3 + 6HCl \rightarrow 3H_2O + 2AsCl_3 \quad \text{(volátil)}$$

5. Reducción con hidrógeno. Los óxidos de los metales inactivos se reducen fácilmente por la acción del hidrógeno. El procedimiento se utiliza en el análisis de los metales del grupo del platino, para obtener una forma adecuada de pesada (metal puro):

$$PtO_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O + Pt$$

Métodos de determinación

Las determinaciones fundadas en procedimientos de volatilización pueden ser de dos tipos.

1. *Métodos directos* que implican la recogida de los componentes volátiles para realizar en ellos las medidas que correspondan. La determinación del carbono e hidrógeno de los compuestos orgánicos se verifica por absorción, sobre absorbentes adecuados, del dióxido de carbono y del agua formados en la combustión.

2. *Métodos indirectos*, consisten principalmente en métodos en que se mide una pérdida de peso. El constituyente buscado puede formar parte de la materia volátil determinada por diferencia del peso de la muestra antes y después del tratamiento, como, por ejemplo, sucede en la determinación de la humedad adsorbida mediante la pérdida de peso en una estufa de desecación, o la pérdida por calcinación de una muestra de caliza. También puede ocurrir que el componente buscado quede en el residuo, como sucede en la determinación de sólidos no volátiles en el agua por evaporación de la misma y pesada del residuo.

Aplicaciones

A continuación se da una breve descripción de cómo algunos elementos se pueden volatilizar a efectos de separación. Solo en algún caso se hace mención también al método completo de determinación.

1. El *hidrógeno* se separa en forma de agua; la humedad adsorbida se volatiliza en la mayor parte de las sustancias a 105-110° C (estufa de desecación). Temperatura más alta es necesaria para volatilizar el agua de constitución o esencial, como la de un hidrato. El hidrógeno de los compuestos orgánicos se volatiliza y determina por combustión, transformándolo en agua.

2. El *carbono* se volatiliza y determina como dióxido de carbono, por calentamiento de los carbonatos, o por tratamiento de los mismos con ácidos, o por combustión de los compuestos orgánicos.

3. El *nitrógeno* puede separarse y determinarse en forma de amoniaco por el método Kjeldahl. En algunos compuestos orgánicos el nitrógeno puede separarse y determinarse en forma de nitrógeno gaseoso (método de Dumas).

4. El *oxígeno* puede separarse de algunos compuestos y determinarse en forma de agua. Puede determinarse directamente en los productos orgánicos por vaporización de la muestra en una corriente de nitrógeno o de helio secos y haciéndolo pasar a través de carbón calentado a 1.200° C. El oxígeno forma monóxido de carbono, que se hace reaccionar con pentóxido de yodo:

$$5CO + I_2O_5 \rightarrow 5CO_2 + I_2$$

El vapor de yodo formado se absorbe en un álcali y se valora con tiosulfato sódico.

5. El *azufre* puede volatilizarse en forma de sulfuro de hidrógeno en algunos sulfuros, como dióxido de azufre por tostación de los sulfuros al aire o por tratamiento de los sulfitos con ácidos fuertes. Las determinaciones pueden completarse titrimétricamente, o por oxidación a sulfato y precipitación como $BaSO_4$ y pesada.

6. Los *halógenos* pueden separarse en forma de hidruros o hidrácidos, HF, HCl, HBr y HI por desplazamiento con un ácido no volátil. La volatilización en forma de elemento libre necesita un tratamiento oxidante de los haluros y se aplica a veces a las separaciones de bromo y yodo de los otros haluros por expulsión de bromo y yodo. Los halógenos de los compuestos orgánicos se volatilizan por oxidación con dicromato y ácido sulfúrico; el elemento halógeno libre puede absorberse en álcali y determinarse volumétricamente. El flúor puede separarse de muchas sustancias en cuya determinación interfiere por destilación con ácido sulfúrico o ácido perclórico en presencia de sílice (dióxido de silicio). El flúor se volatiliza como ácido hexafluosilícico, H_2SiF_6, que puede determinarse titrimétricamente. Los fluoruros también reaccionan con los boratos en medio ácido formando trifluoruro de boro volátil, BF_3.

7. El *silicio* se volatiliza como tetrafluoruro por tratamiento de la sílice con ácido fluorhídrico (véase pág. 167). El método se utiliza para la determina-

ción rutinaria de SiO_2 en la sílice y residuos insolubles en el análisis de caliza, rocas silíceas, etc.

8. El *boro* puede volatilizarse como trifluoruro de boro (véase el punto 6, anterior); naturalmente, el método del fluoruro no permite la separación entre boro y silicio. Cuando se requiere esta separación, el boro, en forma de borato o de ácido bórico, se calienta con metanol (o etanol) y ácido sulfúrico:

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + 4H_3BO_3$$

$$3CH_3OH + H_3BO_3 \rightarrow 3H_2O + (CH_3)_3BO_3$$

Se destila el metil-borato, que se puede absorber en un álcali y se valora volumétricamente.

9. El *arsénico(III)*, el *antimonio(III)* y el *estaño(IV)* pueden destilarse en forma de haluros (generalmente cloruros) y separarse de muchas sustancias y también entre sí. La mezcla que contiene $AsCl_3$, $SbCl_3$ y $SnCl_4$, en presencia de ácido clorhídrico, se destila haciendo pasar al mismo tiempo a su través una corriente de dióxido de carbono; el cloruro de arsénico(III) pasa en primer lugar (punto de ebullición 130° C). Se añade ácido fosfórico al líquido residual del destilador para complejar el estaño(IV) y evitar su volatilización, y se destila el cloruro de antimonio(III) (punto de ebullición 115° C). Se añade ácido bromhídrico al residuo y el estaño destila en forma de bromuro de estaño(IV) (punto de ebullición 140° C).

El arsénico se volatiliza a veces en forma de hidruro, arsina AsH_3, por tratamiento con cinc y ácido:

$$As_2O_3 + 6Zn + 12H^+ \rightarrow 3H_2O + 6Zn^{++} + 2AsH_3$$

Los compuestos de antimonio se reducen también a SbH_3. La eliminación del antimonio por este método no es completa y evidentemente el método no permite la separación de arsénico y antimonio.

10. El *mercurio* se volatiliza fácilmente en forma de metal separándose así de otros metales. Los compuestos de mercurio se reducen fácilmente a metal. La separación de cloruro de plata y cloruro de mercurio(I) puede verificarse por calcinación para expulsar al último. El cloruro de mercurio(II) puede volatilizarse por destilación en una corriente de cloruro de hidrógeno o de cloro.

11. El *cromo* se volatiliza en forma de cloruro de cromilo, CrO_2Cl_2. Como el cromo debe estar en estado de oxidación +6, se somete previamente a un tratamiento oxidante con ácido perclórico caliente que oxida al cromo metálico y al cromo(III) a dicromato:

$$14Cr + 12ClO_4^- + H_2O \rightarrow 6Cl_2 + 2H^+ + 7Cr_2O_7^{--}$$

$$14Cr^{+++} + 6ClO_4^- + 25H_2O \rightarrow 3Cl_2 + 50H^+ + 7Cr_2O_7^{--}$$

Al añadir un exceso de ion cloruro, bien sea en forma de ácido clorhídrico o de cloruro sódico, destila el cloruro de cromilo:

$$Cr_2O_7^{--} + 4Cl^- + 6H^+ \rightarrow 3H_2O + 2CrO_2Cl_2$$

Si el cromo a separar está ya en forma de cromato o dicromato, se añaden cloruro sódico y ácido sulfúrico para la destilación del cloruro de cromilo.

Este método es muy útil en el análisis de aceros para separar el cromo del hierro, manganeso, níquel, vanadio, etc. El cromo puede determinarse por absorción del cloruro de cromilo en álcali:

$$CrO_2Cl_2 + 4OH^- \rightarrow 2Cl^- + 2H_2O + CrO_4^{--}$$

La disolución de cromato se acidula después y se valora con una disolución reductora patrón; hierro(II), por ejemplo.

12. El *osmio y el rutenio* pueden separarse de los otros elementos del grupo del platino (y de otros muchos elementos), así como uno del otro, por volatilización de sus tetróxidos. La destilación en disolución de ácido nítrico origina la volatilización de OsO_4; luego se añade ácido sulfúrico y bromato potásico, con lo que destila RuO_4. Los óxidos volátiles pueden ser absorbidos en disoluciones adecuadas para su determinación posterior.

Métodos de absorción gaseosa

La absorción de gases en disolventes o en absorbentes sólidos adecuados es, en cierto modo, la operación inversa de la volatilización. Las mezclas de gases pueden resolverse y proceder a su determinación por un procedimiento sistemático que implique la utilización sucesiva de varios absorbentes. Si se mide el volumen inicial de una muestra gaseosa, la disminución de volumen después de cada absorción representa el volumen del constituyente buscado que ha sido absorbido.

Los métodos volumétricos de absorción de gases se utilizan para el análisis de los componentes de los combustibles gaseosos industriales, que contienen pequeñas cantidades de oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono e hidrocarburos no saturados, y cantidades relativamente grandes de monóxido de carbono, hidrógeno y metano. Un tipo de aparato comercial utilizado en análisis de gases se presenta en la Fig. 11-1. Las partes esenciales son una bureta de medida de gases y varias pipetas de absorción de tipo Orsat conectadas a una canalización común. Cada pipeta puede separarse y hacer que la atraviese el gas mediante la manipulación apropiada de las llaves de paso y del bulbo nivelador unido a la bureta de gases. El esquema siguiente indica el orden en que se determinan los distintos componentes de un gas combustible.

1. El *dióxido de carbono* se absorbe en disolución concentrada de hidróxido potásico.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR · OMNIUM POTENTIA EST SAPIENTIA · FUNDADA EN 1826

Fig. 11-1 Aparato de análisis de gases tipo Orsat. (Cortesía de Fisher Scientific Co.)

2. Los *hidrocarburos pesados e iluminantes* constan de hidrocarburos no saturados, como benceno (C_6H_6), etileno (C_2H_4) y acetileno (C_2H_2). Estos compuestos pueden absorberse con ácido sulfúrico fumante que contenga de 20 a 25 % de trióxido de azufre en exceso.

3. El *oxígeno* puede ser absorbido por una disolución alcalina de pirogalol, por barritas humedecidas de fósforo blanco o por hiposulfito sódico ($Na_2S_2O_4$) en disolución alcalina de antrahidroxiquinona sulfonato que contenga también un poco de hiposulfito sódico para regenerar el reactivo después de su utilización.

4. El *monóxido de carbono* se absorbe con una disolución de cloruro de cobre(I), que puede estar en medio amoniacal o ácido clorhídrico. El monóxido de carbono forma con el cloruro de cobre(I) un complejo que tiene la composición $Cu_2Cl_2 \cdot 2CO$. Como la disolución de cloruro de cobre(I) también absorbe hidrocarburos no saturados, éstos deben haber sido eliminados (etapa 2) antes de la absorción del monóxido de carbono.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

5. El *hidrógeno y el metano* se determinan conjuntamente por combustión. Un volumen conocido de oxígeno se introduce en la mezcla gaseosa, que se hace pasar lentamente sobre un alambre de platino al rojo en una pipeta de combustión. Después de terminada la combustión se mide el volumen de gas que queda y se pasa por hidróxido potásico, que absorbe el dióxido de carbono formado. Las ecuaciones de las reacciones que tienen lugar son:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$
2 vols. 1 vol. 0 vol.

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$
1 vol. 2 vols. 1 vol. 0 vol.

A la temperatura ambiente, el agua formada ocupa un volumen despreciable con relación a los volúmenes de los gases utilizados y producidos en la reacción. Las ecuaciones indican que para el hidrógeno desaparecen tres volúmenes de gas en la reacción y el volumen de hidrógeno es, por tanto, dos tercios de la contracción debida a su combustión. En la combustión del metano, tres volúmenes de gases reaccionantes dan un volumen de producto; el volumen del dióxido de carbono formado es igual al volumen de metano quemado; la contracción debida a la combustión de metano es dos veces el volumen del metano. Por medida del volumen de gas antes de la adición de oxígeno del volumen de oxígeno añadido, del volumen de los gases residuales y del volumen del dióxido de carbono formado se obtiene el volumen de metano e hidrógeno:

Volumen de CH_4 = volumen de CO_2 formado

Volumen de H_2 = $\frac{2}{3}$ (contracción total − contracción para el CH_4)

= $\frac{2}{3}$ [contracción total − (2 × volumen de CO_2)]

6. El *nitrógeno* se determina por diferencia, sumando los porcentajes de los demás componentes y restando hasta 100 %, o absorbiendo el exceso de oxígeno después de la combustión y midiendo el gas residual.

CUESTIONES Y PROBLEMAS

11-1 ¿Qué reactivo o tratamiento formará un producto volátil con uno solo de los compuestos de cada pareja que se da? Escribir ecuaciones para todas las reacciones que tengan lugar, indicar las condiciones necesarias y el producto volátil formado.

(*a*) $BaCO_3$, K_2CO_3.
(*b*) NH_4Cl, KCl (2 métodos)
(*c*) $ZnCO_3$, $ZnSO_4$
(*d*) ZnS, CuS
(*e*) $CaSO_4$, $CaSO_3$
(*f*) $K_2Cr_2O_7$, $Ce(SO_4)_2$
(*g*) $CaCO_3$, CaC_2O_4
(*h*) SnO_2, SiO_2
(*i*) Bi_2O_3, B_2O_3
(*j*) $Na_2B_4O_7$, Na_3PO_4
(*k*) As_2O_3, Al_2O_3
(*l*) $SbCl_3$, $SnCl_4$
(*m*) $PbCl_2$, $HgCl_2$

11-2 50,0 ml de una mezcla gaseosa que contiene hidrógeno, metano y nitrógeno se mezclan con 50,0 ml de oxígeno y la mezcla se pasa sobre un alambre de platino calentado en una pipeta de combustión para quemar el hidrógeno y el metano. El gas residual, que mide 65,0 ml, se pasa a través de una disolución de KOH (para absorber el CO_2), después de lo cual el gas residual mide 60,0 ml. Todos los volúmenes se han medido a la temperatura y presión ambientes. Calcular el porcentaje en volumen de cada gas en la muestra original.

11-3 25,0 ml de una mezcla de hidrógeno, etano (C_2H_6) y nitrógeno se mezclan con 25,0 ml de oxígeno y se quema la mezcla. El gas residual mide 28,75 ml. Después de absorber el CO_2 en KOH, el gas residual mide 23,75 ml. Calcular el porcentaje en volumen de hidrógeno y etano en la muestra gaseosa original.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR QUITO FUNDADA EN 1620

12

SEPARACIONES POR EXTRACCION

El proceso mediante el cual un material, que está en una fase, se hace pasar a otra fase recibe el nombre de partición. Aunque existen varios tipos de métodos de partición, la discusión actual se limitará a la partición de un soluto entre dos fases líquidas, comúnmente designada **extracción**, y a una breve mención de la extracción partiendo del estado sólido.

La ley de distribución

La ley de distribución, también conocida como ley del equilibrio heterogéneo, puede enunciarse de la forma siguiente: A una temperatura dada, la relación de las concentraciones en equilibrio (más exactamente, de las actividades) de una sustancia distribuida entre dos disolventes no miscibles en contacto es constante. Esta constante se llama **constante de distribución, coeficiente de distribución** o coeficiente **de partición.** La expresión matemática de la ley es sencilla: $C_2/C_1 = K$, en que C_1 y C_2 son las concentraciones del soluto en equilibrio en los disolventes 1 y 2. Aunque la ley tiene algunas restricciones, tales como la no asociación o la no disociación del soluto, la discusión que presentamos prescinde de las desviaciones.

Si una cantidad dada de un soluto en un disolvente se equilibra con un segundo disolvente no miscible con el primero, el soluto se distribuye entre los dos disolventes en la relación que exista entre sus solubilidades en los mismos. La cantidad total de soluto encontrada en cada fase dependerá, por tanto, de su solubilidad en cada disolvente y del volumen de cada fase. El uso de extracciones sucesivas para realizar una separación quedará más claro con un ejemplo. Las condiciones que se suponen son las siguientes: 1,0 g de soluto disuelto

en 50 ml del disolvente 1 y extraído con 50 ml del disolvente 2; el soluto es nueve veces más soluble en el disolvente 2 que en el disolvente 1. Después de alcanzado el equilibrio, el segundo disolvente (con el soluto que contiene) se separa del primero, que luego se extrae con otra porción de 50 ml del disolvente puro 2 y así sucesivamente. Después de la primera extracción, en el disolvente 2 habrá 0,9 g de soluto, quedando 0,1 g en el disolvente 1. La segunda extracción lleva otros 0,09 g de soluto a la fase 2, dejando 0,01 g en la fase 1, y así sucesivamente. Después de la cuarta extracción, el primer disolvente contiene solo 0,0001 g o 0,1 mg del soluto original. Cuando los volúmenes de los dos disolventes no son idénticos, deben tenerse en cuenta los volúmenes relativos en el cálculo del peso de soluto en cada disolvente.

La progresión 1,0, 0,1, 0,01, etc., es una serie exponencial; puede obtenerse una fórmula general que relacione los pesos de soluto, los volúmenes de disolventes y el número de extracciones:

$$W_1 = W_0\left(\frac{V_1}{KV_2 + V_1}\right)^n$$

en que W_0 = peso del soluto original
W_1 = peso del soluto que permanece en el disolvente 1 después de n extracciones
V_1 = volumen del disolvente 1
V_2 = volumen del disolvente 2 utilizado en cada extracción
K = constante de distribución del soluto
n = número de extracciones

Supongamos, por ejemplo, que 40 mg de yodo disueltos en 100 ml de agua se extraen con porciones sucesivas de 25 ml de disulfuro de carbono a una temperatura a la cual la constante de distribución del yodo entre el disulfuro de carbono y el agua es 150; ¿qué peso de yodo queda en la disolución acuosa después de dos extracciones con 25 ml de disulfuro de carbono?

$$W_1 = 40\left(\frac{100}{(150 \times 25) + 100}\right)^2 = 40\left(\frac{100}{3850}\right)^2 = 0{,}027 \text{ mg}$$

La naturaleza exponencial de la fórmula de la extracción indica que puede conseguirse una transferencia más completa de soluto desde la fase 1 a la fase 2 con un volumen dado de disolvente extractante si este disolvente se emplea varias veces en pequeñas porciones que si se emplea todo en una sola extracción. Supongamos que en el ejemplo anterior los 50 ml de sulfuro de carbono se utilizan de una sola vez; se tendrá

$$W_1 = 40\left(\frac{100}{(150 \times 50) + 100}\right) = 40\left(\frac{100}{7600}\right) = 0{,}53 \text{ mg}$$

Dos extracciones con 25 ml cada una son 20 veces más efectivas que una sola extracción con 50 ml.

Métodos de aplicaciones

La extracción puede realizarse o para la eliminación de un soluto (extracción exhaustiva) o para la separación de los componentes de una mezcla compleja (extracción selectiva). Para la eliminación de un soluto, el método es rápido y precisa un montaje sencillo. Si el soluto tiene un coeficiente de distribución grande, una sola operación en un embudo de separación basta para conseguir una buena separación; la operación puede repetirse con nuevas porciones del disolvente no miscible las veces que sean necesarias para conseguir una eliminación cuantitativa. Los métodos de extracción pueden adaptarse a un sistema de funcionamiento continuo, dependiendo el montaje necesario de si el segundo disolvente es más o menos denso que el primero; la extracción continua en contracorriente es una operación industrial común. Para la separación de una mezcla cuyos componentes tienen coeficientes de distribución poco diferentes, se aplican extracciones múltiples mediante una técnica de distribución en contracorriente, en un sistema que verifica la transferencia de las fases líquidas de forma automática [1].

Las técnicas de extracción han sido extensamente utilizadas para la separación y purificación de los compuestos orgánicos. Varios aspectos de la extracción con disolventes hacen atractivo al método para las separaciones inorgánicas.

1. Aun cuando la constante de distribución del soluto no sea grande, pueden realizarse varias extracciones sucesivas para hacer descender la cantidad no extraída a un valor despreciable.
2. El proceso es aplicable de dos formas: extracción de las sustancias interferentes, dejando el constituyente buscado en el primer disolvente, o extracción de este constituyente, dejando las impurezas en el primer disolvente.
3. Los métodos de extracción pueden utilizarse a veces para evitar fenómenos de coprecipitación y/o de postprecipitación, que se presentarían en una separación de los mismos constituyentes por precipitación.
4. Los solutos presentes en concentración demasiado pequeña pueden ser arrastrados por extracción a un volumen pequeño de un segundo disolvente, si la constante de distribución es grande.

Separación extractiva de metales

El uso del éter etílico para la extracción y separación del hierro(III) de otras muchas sustancias fue introducido en 1892. La extracción se realiza con los metales en forma de cloruros y en disolución de ácido clorhídrico. La intensidad de la extracción depende de la concentración del ácido clorhídrico, siendo la concentración óptima alrededor de 6 *M*. En estas condiciones una sola extracción con un volumen igual de éter extrae un 99 % del hierro presente. La gráfica de la Fig. 12-1 indica la forma en que varía la extracción del cloruro

[1] L. C. Craig y O. Post, *Anal. Chem.*, **21**, 500 (1949).

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

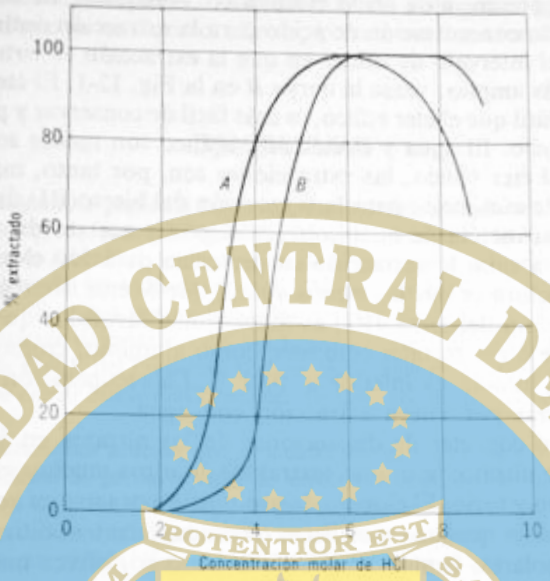


Fig. 12-1 Extracción de cloruro de hierro(III), *A*, por éter etílico. *B*, por éter isopropílico.

de hierro(III) con la concentración del ácido clorhídrico en la disolución. En concentración clorhídrica inferior a 3 *M* o superior a 9 *M* la extracción es muy poco intensa.

Los cloruros que son muy solubles en éter son los que tienen fuerte carácter covalente, y probablemente forman complejos con el ácido. En el caso del hierro(III), la sustancia extraída en éter parece ser $HFeCl_4$. La Tabla 12-1 enumera la extensión en que se pueden extraer con éter muchos de los elementos en forma

Tabla 12-1 Extractabilidad de cloruros con éter en medio HCl 6 *M*

Cloruro extraído (%)	Elementos
90 a 100	Fe(III), 99%; Sb(V), 99%; Ga(III), 97%; Tl(III), 95%; Au(III), 95%; Mo(VI), 80–90%
10 a 90	Mo(VI), 80–90%; As(III), 80%; Ge(IV), 40–60%; Te(IV), 35%; Sn(II), 15–30%; Sn(IV), 17%
1 a 10	Ir(IV), 5%; Sb(III), 3%
<1>0	As(V), Cu(II), In(III), Hg(II), Pt(IV), V(IV,V), Zn(II)
0	Muchos otros

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

de cloruros, en presencia de ácido clorhídrico. Aunque el alcohol isopropílico exige una elevada concentración de ácido para la extracción óptima del cloruro de hierro(III), el intervalo de acidez en que la extracción es virtualmente completa es algo más amplio; véase la curva *B* en la Fig. 12-1. El éter isopropílico, al ser menos volátil que el éter etílico, es más fácil de conservar y presenta menor peligro de incendio. El agua y el éter isopropílico son menos solubles entre sí que el agua y el éter etílico; las extracciones son, por tanto, más nítidas.

Un disolvente aún mejor para la separación del hierro(III) de otros muchos elementos es una mezcla de metilisobutilcetona y acetato de amilo[2] de 1 : 1 a 2 : 1. Se lleva a cabo la extracción en presencia de ácido clorhídrico 7-9 *M*. La mezcla extractora es mucho menos volátil que el éter isopropílico, y el coeficiente de partición del hierro(III) es mucho más favorable que en los éteres. La extracción de otros metales comunes, como aluminio, cromo, plomo, manganeso, níquel y titanio es inferior al 0,01 %. La recuperación del hierro(III) es fácil de realizar por nueva extracción con agua.

La extracción con éter de disoluciones de los nitratos en ácido nítrico es útil para separar nitrato de uranio (extraído) de otros muchos elementos, principalmente plomo y torio. El cloruro de oro puede extraerse en acetato de amilo.

La extracción de quelatos metálicos, como cupferratos, ditizonatos, etc., en disolventes no polares, como cloroformo o benceno, ofrece medios efectivos para la separación de cationes.

Las mezclas de sólidos de diferentes solubilidades se separan con frecuencia por extracción del otro u otros sólidos solubles por tratamiento con un disolvente adecuado. La disolución fraccionada por reacción química es, por supuesto, un procedimiento ampliamente utilizado en análisis. La discusión actual se limita exclusivamente a casos en que no tiene lugar ninguna reacción química.

Los ejemplos más familiares en química analítica son las separaciones dentro del grupo de los metales alcalinos y del grupo de los alcalinotérreos. Los compuestos sólidos se obtienen por evaporación de sus disoluciones a sequedad, y el residuo sólido se trata con un disolvente orgánico para disolver uno o más compuestos, quedando él o los otros como residuo sólido. De esta forma pueden efectuarse las separaciones siguientes:

1. *Percloratos alcalinos.* El perclorato sódico, $NaClO_4$, es soluble en *n*-butanol o en una mezcla de *n*-butanol y acetato de etilo; el perclorato potásico, $KClO_4$, es insoluble. Si están presentes, los percloratos de litio y magnesio se separan junto al de sodio, y los de rubidio, cesio y amonio con el de potasio.

2. *Cloroplatinatos alcalinos.* El hexacloroplatinato(IV) sódico, Na_2PtCl_6, es soluble en etanol al 80 % mientras que la sal potásica, K_2PtCl_6, es insoluble. El litio se separa junto al sodio y el rubidio, cesio y amonio junto al potasio.

3. *Cloruros alcalinos.* El cloruro de litio, LiCl, es soluble en dioxano o en piridina; los demás cloruros alcalinos son insolubles en estos disolventes.

4. *Nitratos alcalinotérreos.* El nitrato cálcico es soluble en butil celosolve; los nitratos de estroncio y bario son insolubles.

[2] A. Classen y L. Bastings, *Z. anal. Chem.*, **160**, 403 (1958).

5. *Cloruros alcalinotérreos.* Una mezcla de volúmenes iguales de etanol y éter etílico disuelve al cloruro cálcico, pero no a los cloruros de estroncio y bario.

PROBLEMAS

12-1 El coeficiente de partición del $GaCl_3$ entre el éter dietílico y el HCl 6 *M* es 32,0. Una cierta disolución contiene 1,000 g de $GaCl_3$ en 100,0 ml de HCl 6 *M*. Calcular el peso de $GaCl_3$ que queda en la fase acida después de la extracción con un total de 60,0 ml de éter dietílico, utilizando (*a*) todo de una vez; (*b*) en dos porciones iguales; (*c*) en cuatro porciones iguales; (*d*) en seis porciones iguales. *Resp.* (*a*) 0,0495 g.

12-2 El coeficiente de partición del $SnCl_4$ entre el éter etílico y el HCl 6 *M* es 0,200. Si la disolución de $GaCl_3$ del Problema 12-1 contenía también 0,500 g de $SnCl_4$, ¿qué peso *total* del último se *extrae* con el $GaCl_3$ en cada tratamiento de los que se indican en el Problema 12-1?

12-3 Las disoluciones acuosas que se indican en las columnas (1) y (2) contienen un soluto cuyo coeficiente de partición entre un disolvente orgánico no miscible y agua se da en la columna (3). Calcular el número de extracciones sucesivas, con el volumen de disolvente orgánico dado en la columna (4), necesario para que el soluto que quede en la disolución acuosa no exceda al peso dado en la columna (5).

	(1) ml de disolución acuosa	(2) g de soluto	(3) Coeficiente de partición	(4) ml de disolvente orgánico	(5) mg de solución residual
(*a*)	100	0,25	10	20	0,20
(*b*)	50	0,20	6	25	0,10
(*c*)	50	0,30	20	10	0,10
(*d*)	50	0,50	30	15	0,05
(*e*)	100	0,20	5	25	0,20
(*f*)	100	0,20	4	20	0,10
(*g*)	100	0,50	2	5	1,0
(*h*)	100	2,0	80	25	0,50

Resp. (*a*) 7. (*b*) 6.

12-4 ¿Cuál es el coeficiente de partición de un soluto entre CCl_4 y agua, si por tres extracciones sucesivas con 10 ml de CCl_4 se ha separado el 99 % del soluto originalmente presente en 100 ml de agua?

12-5 100 ml de disolución contienen 1,00 g de un soluto que es 20 veces más soluble en benceno que en agua. Después de cinco extracciones sucesivas con el mismo volumen de benceno cada vez, el soluto que queda en la fase acuosa pesa solamente 0,010 mg. ¿Qué volumen de benceno se utilizó en cada extracción?

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR OMNIUM POTENTIOR ESTO SAPIENTIA FUNDADA EN 1620 QUITO

13

SEPARACIONES POR CROMATOGRAFIA Y CAMBIO IONICO

Solamente se expone un breve bosquejo de los principios y métodos de la cromatografía y del cambio iónico; para un estudio detallado, hay disponibles muchos libros de referencia[1-7].

CROMATOGRAFIA DE ADSORCION

La separación de sustancias por adsorción diferencial fue introducida en 1906 por Tswett[8], que separó varios pigmentos (clorofilas, xantofilas, carotenos) de las hojas verdes, haciendo pasar un extracto de las hojas en éter de petróleo a través de una columna de carbonato cálcico en polvo. Los distintos componentes coloreados quedaron retenidos (adsorbidos) en bandas que ocupaban distintas posiciones en la columna, cuyo conjunto recibió el nombre de **cromatograma**. Los componentes separados se recuperaron sacando de la columna el adsorbente, cortándolo en secciones y extrayendo en cada una los compuestos adsorbidos. Aproximadamente desde 1930, las separaciones fundadas en la adsorción preferencial han cobrado importancia en la metodología analítica.

[1] H. H. Strain, *Chromatographic Adsorption Analysis*, New York, Interscience, 1942. Véanse también las revisiones de *Analytical Chemistry* a partir de 1949.
[2] H. G. Cassidy, *Fundamentals of Chromatography*, en A. Weissberger, ed., *Technique of Organic Chemistry*, New York, Interscience, 1957, vol. X.
[3] E. Lederer y M. Lederer, *Chromatography*, 2.ª ed., New York, Elsevier, 1957.
[4] V. J. Coates, ed., *Gas Chromatography*, New York, Academic Press, 1958.
[5] R. L. Pecsok, ed., *Principles and Practice of Gas Chromatography*, New York, Wiley, 1959.
[6] R. Kunin, *Ion Exchange Resins*, 2.ª ed., New York, Wiley, 1958.
[7] O. Samuelson, *Ion Exchange in Analytical Chemistry*, New York, Wiley, 1953.
[8] M. Tswett, *Ber. deut. botan. Ges.*, **24**, 384 (1906).

Existen varias etapas en un análisis cromatográfico:

1. Adsorción de las sustancias a separar, normalmente disueltas en disolventes no polares como éter de petróleo.
2. Desarrollo, en que los materiales adsorbidos se extienden por la acción de un flujo continuo de la disolución o de un disolvente puro.
3. Recuperación de los componentes separados, realizada normalmente por elución del material adsorbido mediante un disolvente más polar, o varios disolventes sucesivamente empleados, que van separando los materiales deseados.
4. Identificación y medida de las sustancias individuales por distintos medios, como reacciones coloreadas, fluorescencia ultravioleta, espectrofotometría de absorción, etc.

La eficacia de la separación depende de factores como la naturaleza química de los componentes a separar, del disolvente y del absorbente; la geometría de la columna; la velocidad y el flujo de la disolución y del disolvente utilizado en el desarrollo del cromatograma.

Cromatografía en columna

El adsorbente se coloca dentro de un tubo largo y estrecho, provisto en el fondo de una llave de paso (puede servir una bureta), cuya salida está conectada a un matraz de succión. Pueden utilizarse distintos adsorbentes, como carbonato cálcico, óxido magnésico, óxido de aluminio, almidón y gel de sílice, dependiendo esto de la naturaleza de las sustancias a separar. La disolución de la muestra se vierte en la parte de arriba de la columna y se deja pasar lentamente a su través. El último componente adsorbido aparece el primero en el eluyente, seguido por los demás componentes en el orden en que va disminuyendo su capacidad de retención en la columna.

Análisis frontal. En este procedimiento, la muestra en disolución se va añadiendo de forma continua en la parte superior de la columna. Las primeras porciones del eluyente están formadas por disolvente puro, y después de cierto tiempo aparece el componente (*A*) adsorbido en último lugar; cuando aparece el siguiente componente (*B*), el eluyente contiene una mezcla de ambas sustancias (*A* y *B*), y así sucesivamente, hasta que al final sale el componente más adsorbido después que la columna entera está saturada de él. En este momento la composición del eluyente corresponde a la que tenía la disolución original de la muestra. Una representación de la concentración del soluto en función del volumen de disolución que ha pasado por la columna sería un diagrama en escalones, como el representado en la Fig. 13-1. Este método es adecuado para la determinación del *número* de componentes de una muestra; no es aplicable a la resolución de mezclas complejas, debido a que solo puede recuperarse una cantidad limitada del último componente adsorbido antes que el segundo componente comience a salir de la columna.

Análisis por elución. Este procedimiento es el más utilizado en la croma-

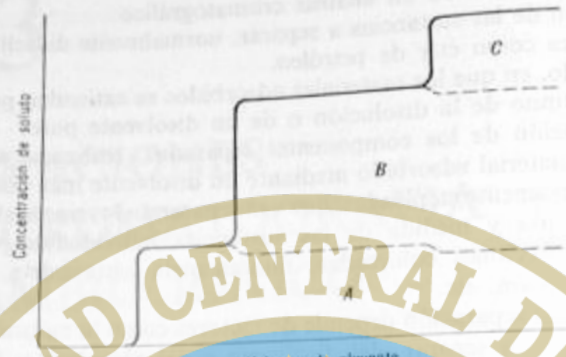


Fig. 13-1 Cromatograma de análisis frontal.

tografía en columna. Una *pequeña* cantidad de la disolución de la muestra se vierte en la parte superior de la columna, que previamente se ha saturado con disolvente puro. Los solutos son adsorbidos en una banda estrecha en la parte superior del adsorbente. Después se añade de forma continua disolvente puro a la columna. Por una serie de desorciones y adsorciones sucesivas los componentes se trasladan a lo largo de la columna con velocidades diferentes (que dependen de sus adsorbabilidades), separándose en zonas y finalmente emergen de la columna. Una curva de elución para una mezcla de tres componentes (el componente *A* es el último adsorbido) es la representada en la Fig. 13-2. Idealmente, un componente debe dar una curva de Gauss estrecha (como para *A* en la figura), pero diversos factores pueden dar lugar a «colas» de las bandas de elución, modificando las curvas de elución y haciendo que se solapen las curvas de elución de dos componentes. El área bajo la curva representa la cantidad del componente en la muestra. Modificando gradualmente la composición

Fig. 13-2 Cromatograma de análisis por elución.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

del disolvente eluyente (por adición de cantidades crecientes de un segundo disolvente polar), pueden hacerse disminuir las colas y los solapamientos de las curvas de elución, obteniéndose separaciones más netas.

Análisis por desplazamiento. Se coloca en la columna una *pequeña* cantidad de la disolución de la muestra y se desarrolla el cromatograma por lavado de la columna con disolvente que contiene un soluto más fuertemente adsorbible en la columna que cualquiera de los componentes de la mezcla. El soluto añadido desplaza a todos los solutos de la mezcla por orden de su menor a su mayor adsorbabilidad y los componentes van emergiendo de la columna por orden y en etapas. El cromatograma obtenido se representa en la Fig. 13-3. La *altura* de cada escalón es característica de cada soluto y la *longitud* es directamente proporcional a la cantidad de soluto en la disolución de la muestra. Por calibración apropiada de la columna con solutos conocidos, el método puede dar información cualitativa y cuantitativa sobre la muestra, suponiendo que se alcancen las condiciones de equilibrio y se consiga una adsorción reversible.

Cromatografía en papel

Una pequeña cantidad de la muestra en disolución se evapora cerca del borde o del ángulo de una tira de papel de filtro. El cromatograma se desarrolla sumergiendo el borde del papel de filtro en una cubeta con un disolvente adecuado, que va penetrando en el papel por acción capilar. Durante el desarrollo, la tira de papel está suspendida verticalmente colocándose junto con el disolvente en un recipiente cerrado, de forma que el espacio del mismo quede saturado con vapor del disolvente. En la cromatografía ascendente, la muestra se coloca en la parte baja del papel, que se sumerge en el disolvente revelador en el fondo del recipiente; en cromatografía descendente, la muestra se coloca cerca del

Fig. 13-3 Cromatograma de análisis por desplazamiento.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
FUNDADA EN 1620
QUITO

borde de la parte más alta del papel, que se desliza sobre la pared de la cubeta que contiene el líquido revelador (sujeto en la parte alta del recipiente cerrado que aísla a todos el sistema). A medida que el disolvente se desplaza a lo largo del papel los componentes de la muestra se extienden y separan en zonas en función de sus adsorbabilidades diferentes sobre las fibras de celulosa. Los componentes separados pueden identificarse sobre el papel mediante reactivos capaces de originar productos coloreados con los componentes de la muestra; si se desea, puede cortarse el papel en trozos de forma que cada uno de éstos contenga un solo componente para un análisis posterior.

La mejor resolución puede obtenerse por cromatografía *bidimensional*. La muestra se coloca en el ángulo de una hoja de papel de filtro y se desarrolla el cromatograma en una dirección; después de hacer girar al papel un ángulo de 90° se desarrolla el cromatograma de nuevo, a veces con un disolvente diferente. Utilizando esta técnica, se ha conseguido la resolución de mezclas hasta de veinte aminoácidos, que han podido ser identificados y determinados.

Cromatografía en capa fina (CCF)

La utilización de capas finas de adsorbente sobre placas de vidrio para verificar separaciones fue descrito por vez primera en 1938, pero el desarrollo real de esta técnica data de los años 1950[9]. El método se ha convertido en uno de los medios más útiles para la separación, identificación y ensayo de muchas sustancias, especialmente materiales bioquímicos, productos naturales, preparaciones farmacéuticas y es una técnica muy adecuada para los análisis clínicos (en que la rapidez es un factor importante). Comparada con la cromatografía en papel, la cromatografía en capa fina proporciona separaciones más rápidas y más completas y necesita una cantidad de muestra en disolución mucho más pequeña. El método puede utilizarse también en la preparación de sustancias en cantidades de hasta un gramo. Puede alcanzarse con este método una exactitud de 3 a 5 %.

Sobre una placa de vidrio de 5 × 20 cm o de 20 × 20 cm, se extiende una pasta del adsorbente juntamente con un soporte de almidón o de yeso, formando una capa de espesor uniforme (de 0,15 a 2,0 mm, según los casos). Se deja secar esta pasta durante 30 minutos o más para que quede adherida. La capa formada se activa por calentamiento, normalmente en posición vertical a 100-110° C durante diversos periodos de tiempo (una a varias horas); las placas se conservan en un desecador hasta el momento en que se vayan a utilizar. Los materiales necesarios para la preparación de las placas pueden adquirirse en el comercio. Los adsorbentes comúnmente utilizados son gel de sílice, óxido de aluminio y celulosa. Actualmente puede disponerse de hojas soporte de microfibras impregnadas de un medio adsorbente constituido por gel de sílice o silicato potásico (Gelman Instrumental Co.).

[9] J. M. Bobbitt, *Thin-Layer Chromatography*, New York, Reinhold, 1963.

Para el trabajo analítico se colocan unos cuantos microlitios de una disolución que contiene 10-100 microgramos de soluto cerca del extremo de la placa preparada; para el trabajo preparativo pueden utilizarse hasta varios cientos de miligramos de soluto. Se han utilizado métodos de desarrollo ascendente, descendente, horizontal, bidimensional y circular. Un desarrollo múltiple con el mismo disolvente (con secados intermedios entre cada dos operaciones), o un desarrollo en etapas con disolventes diferentes, presenta ventajas en algunos casos particulares. Los componentes separados pueden ser recuperados por elución (desarrollo continuo) por el extremo de la placa. La identificación y la determinación de los componentes separados pueden verificarse de la misma forma que en la cromatografía en papel.

Electroforesis

Las separaciones cromatográficas, en columna, papel o capa fina, pueden verificarse con mayor rapidez por aplicación de un voltaje a través del sistema. La migración del soluto por influencia del gradiente de potencial se llama **electroforesis**. Cuando se trabaja en papel o en capa fina, el cromatograma se desarrolla a veces en una dirección de la forma usual y luego en una segunda dirección por electroforesis.

CROMATOGRAFIA DE PARTICION

En la cromatografía de partición la **fase estacionaria** es un líquido fuertemente adsorbido sobre un material soporte contenido en una columna; la **fase móvil**, que puede ser una disolución, un gas o vapor, se mueve a través de la columna. Los solutos se reparten entre la fase móvil y la fase estacionaria y quedan separados en bandas que se desplazan a velocidades diferentes, según los coeficientes de partición entre las dos fases. Los componentes separados se identifican y/o se miden a medida que emergen de la columna en etapas.

Cromatografía de partición líquido-líquido

Este método fue introducido en 1941 por Martin y Synge[10] para la separación de aminoácidos en disolución de cloroformo-butanol por partición con agua sobre gel de sílice.

Los solutos, que pasan a lo largo de la columna más lentamente que el disolvente puro, se desplazan con velocidades características (bajo unas condiciones determinadas) y se distinguen por sus valores R_f:

$$R_f = \frac{\text{velocidad de migración del soluto}}{\text{velocidad de migración del disolvente}}$$

[10] A. J. P. Martin y R. L. M. Synge, *Biochem. J.*, **35**, 1358 (1941).

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR · FUNDADA EN 1620 · QUITO

valores que, como demostraron Martin y sus colaboradores, son

$$R_f = \frac{A_M}{A_M + PA_S}$$

en que A_M = área de la sección que atraviesa la fase móvil
A_S = área de la sección de la fase estacionaria, y
P = coeficiente de partición de solutos entre las dos fases = C_S/C_M

El montaje y los procedimientos operatorios son esencialmente idénticos a los utilizados en cromatografía de adsorción en columna. Los materiales soporte pueden estar constituidos por gel de sílice, almidón, celulosa, tierra de infusorios, etc.; como fases estacionarias, se han utilizado el agua y las disoluciones acuosas; la fase móvil es normalmente un líquido orgánico. El método se ha aplicado extensamente para la separación de sustancias orgánicas e inorgánicas.

Cromatografía de partición gas-líquido

Fue también Martin quien sugirió que en la cromatografía de partición la fase móvil no tenía que ser necesariamente un líquido, sino que podría estar constituida por un gas o vapor, y predijo que la cromatografía gas-líquido se convertiría en un poderoso medio para la separación de los componentes de mezclas complejas. Pero hasta 1951, Martin tuvo abandonada su idea, comenzando en esta fecha su estudio experimental[11]. A partir de entonces, el desarrollo de una extraordinaria instrumentación y las características propias del método han conducido a un extenso uso de la cromatografía de partición gas-líquido (CPGL o sencillamente CGL, también llamada cromatografía en fase de vapor, CFV), para la separación de una amplia variedad de sustancias en los laboratorios académicos e industriales.

La mezcla a analizar, que debe ser volátil a la temperatura de trabajo, se inyecta por el extremo de una columna estrecha llena con un material soporte inerte, tal como ladrillo refractario machacado, en que se ha depositado una capa de un líquido no volátil (la fase estacionaria o inmóvil), como aceite de silicona o dioctilftalato. Los componentes de la muestra sufren una partición entre la fase gaseosa, que ocupa el espacio poroso de la columna, y la fase líquida adsorbida, que forma la fase estacionaria. La fase móvil (gaseosa) es eluida de la columna mediante un gas portador inerte, como helio o nitrógeno. A causa de las diferencias entre sus coeficientes de partición, los distintos componentes de la muestra se distribuyen en bandas y se desplazan a lo largo de la columna a velocidades características diferentes y, finalmente, emergen de la columna, siendo detectadas mediante una modificación en alguna propiedad, como la conductividad térmica o la ionización de una llama. La detección se verifica

[11] A. T. James y A. J. P. Martin, *Biochem. J.*, **50**, 679 (1951).

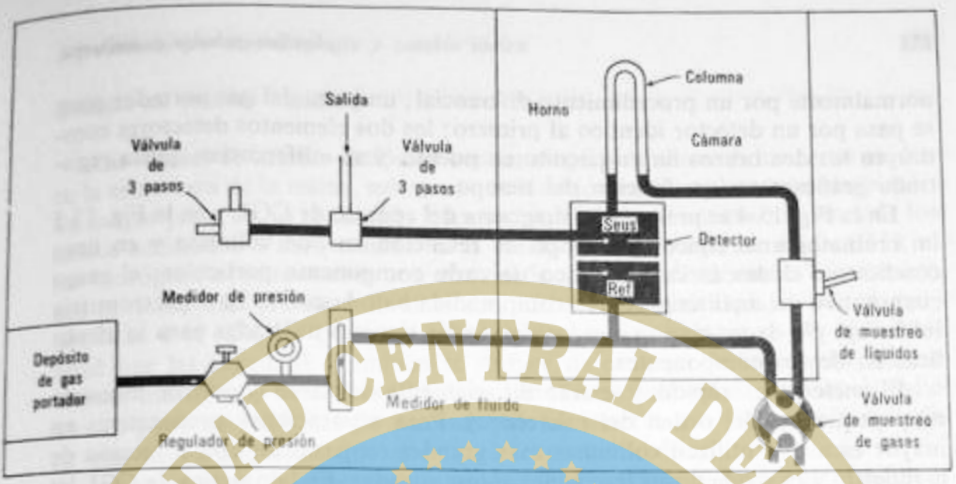


Fig. 13-4 Diagrama esquemático de la cromatografía de gases. El gas portador se regula y se mide. Los líquidos se vaporizan y se arrastran con el gas a lo largo de la columna. Los componentes de la mezcla pasan a través de la columna a velocidades diferentes y llegan separados a la salida de la columna. (Cortesía de Perkin-Elmer Corp.)

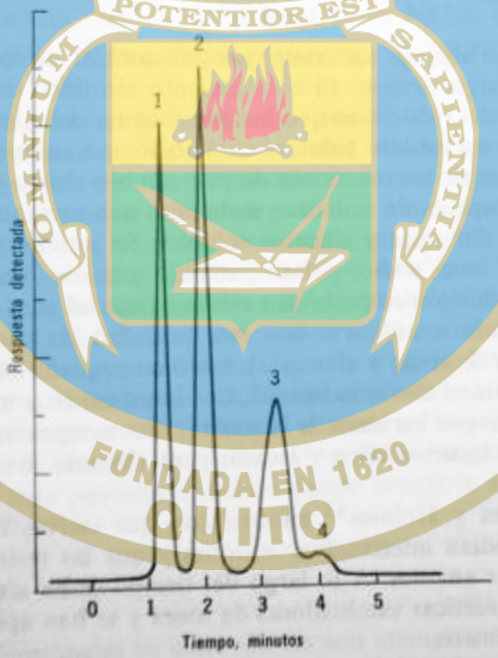


Fig. 13-5 Cromatograma gas-líquido que presenta la separación de hidrocarburos aromáticos. 1, benceno; 2, tolueno; 3, xileno; 4, taras de impurezas. Muestra, 10 μl, inyectados en el momento cero. (Cortesía de Tracor, Inc.)

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

normalmente por un procedimiento diferencial; un poco del gas portador puro se pasa por un detector idéntico al primero; los dos elementos detectores constituyen los dos brazos de un circuito en puente, y su «diferencia» queda registrada gráficamente en función del tiempo.

En la Fig. 13-4 se presenta un diagrama del aparato de CGL y en la Fig. 13-5 un cromatograma típico. El tiempo de retención en una columna y en unas condiciones dadas es característico de cada componente particular; el rasgo cuantitativo del análisis es el área comprendida bajo la curva. La espectrometría infrarroja y/o de masas son con frecuencia las técnicas utilizadas para la identificación de los componentes.

El método es rápido y extraordinariamente selectivo y utiliza muestras muy pequeñas (del orden del microlitro). Para separaciones preparativas en mayor escala se utilizan columnas más grandes en paralelo con inyección de la muestra y recogida de las fracciones automatizadas. En la práctica, la CGL ha desplazado ampliamente a la destilación fraccionada como método de separación.

CAMBIO IONICO

El hecho de que algunos materiales pueden cambiar un ion por otro se conoce desde hace largo tiempo. El conocimiento científico de los métodos de cambio iónico data del 1850-54, en que dos químicos agrícolas ingleses, Thompson y Way, realizaron un estudio sobre el cambio iónico en suelos. Encontraron que los responsables de las reacciones de intercambio iónico eran los aluminosilicatos y fueron capaces de sintetizar materiales que presentaban esta propiedad, partiendo de alumbres y silicatos solubles. Se estudió principalmente el intercambio de los iones sodio, potasio, amonio y calcio. Ya por el año 1900 los métodos de cambio iónico pasaron a escala industrial para el ablandamiento de aguas. Empezaron a utilizarse con esta finalidad las zeolitas naturales y artificiales (silicatos de sodio y aluminio), tanto en pequeña escala para instalaciones caseras, como en escala industrial. Los iones calcio y magnesio del agua dura se intercambian con los iones de la zeolita; ésta se regenera por tratamiento con disolución de cloruro sódico y lavado para eliminar las sales de calcio y magnesio.

En 1935, Adams y Holmes[12] encontraron que ciertas resinas sulfónicas sintéticas ácidas podían intercambiar cationes y que las resinas de poliamida podían intercambiar aniones. A lo largo del tiempo se ha ido disponiendo de diferentes resinas sintéticas cambiadoras de iones y se han aplicado a la investigación y a la industria.

Las resinas de cambio iónico son polímeros orgánicos complejos con uniones entre las distintas unidades del polímero; haciendo variar el grado de unión y los grupos funcionales (ácidos o básicos), pueden modificarse las propiedades de la resina respecto a la velocidad y capacidad de cambio y selectividad.

[12] B. A. Adams y E. L. Holmes, *J. Soc. Chem. Ind.*, **54**, 1T (1935).

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST SAPIENTIA FUNDADA EN 1620 QUITO

Resinas de cambio catiónico

Las resinas de cambio catiónico contienen grupos polares firmemente unidos en la estructura de la resina, mientras que el catión es difusible o intercambiable. La mayor parte de las resinas de intercambio catiónico contienen aniones de los ácidos sulfónicos o carboxílicos. Si la resina está en su forma ácida (H^+), el ion hidrógeno se intercambia con otros cationes de las disoluciones en contacto con la resina. Las resinas sulfónicas son ácidos más fuertes que las resinas carboxílicas. Por ello, las primeras intercambian su ion hidrógeno con más facilidad que las segundas. También se deduce de esto que la reconversión a su «forma hidrógeno» será más difícil en las resinas sulfónicas. Los iones sodio son un poco más difíciles de sustituir por los iones calcio y magnesio si están en una resina sulfónica que si están en una carboxílica.

Las reacciones de intercambio pueden ilustrarse con las reacciones siguientes, en que «Res-» representa toda la resina, excepto el grupo ácido:

$$\text{Res-SO}_3^- \cdot \text{H}^+ + \text{Na}^+ \rightleftarrows \text{Res-SO}_3^- \cdot \text{Na}^+ + \text{H}^+$$

$$\text{Res-COO}^- \cdot \text{H}^+ + \text{Na}^+ \rightleftarrows \text{Res-COO}^- \cdot \text{Na}^+ + \text{H}^+$$

$$2\text{Res-COO}^- \cdot \text{Na}^+ + \text{Ca}^{++} \rightleftarrows (\text{Res-COO}^-)_2 \cdot \text{Ca}^{++} + 2\text{Na}^+$$

La afinidad de cambio o el potencial de cambio de cationes por las resinas es, en general, la misma que su adsorbabilidad en las series liotrópicas en los sistemas coloidales, que también es paralela al orden en que aumenta el grado de hidratación con el aumento de la carga iónica y el descenso del radio cristalográfico. Por ejemplo, a baja temperatura, la afinidad de cambio crece con el aumento de carga iónica ($Na^+ < Ca^{++} < Al^{+++} < Th^{++++}$); para carga constante, la afinidad de cambio crece con el número atómico ($Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$). La afinidad de cambio del ion hidrógeno varía con la fuerza del ácido formado por el ion hidrógeno y el grupo funcional de la resina; cuanto más fuerte es el ácido, más baja es la afinidad de cambio del ion hidrógeno. En medios no acuosos, a elevada concentración y a alta temperatura, las diferencias en la afinidad de cambio al variar la carga iónica y el número atómico se hace más pequeña e incluso puede invertirse el orden.

Resinas de cambio aniónico

Los grupos funcionales en estas resinas son aminas sustituidas o compuestos de amonio cuaternario, que son bases orgánicas. Las reacciones de intercambio pueden representarse por analogía con el comportamiento de las aminas primarias, que, en disolución acuosa, reaccionan para formar compuestos hidroxilados:

$$\text{Res-NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftarrows \text{Res-NH}_3^+ \cdot \text{OH}^-$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR SAPIENTIA
FUNDADA EN 1622
QUITO

Los iones hidroxilo pueden luego ser cambiados por otros aniones:

$$\text{Res-NH}_3^+ \cdot \text{OH}^- + \text{Cl}^- \rightleftarrows \text{Res-NH}_3^+ \cdot \text{Cl}^- + \text{OH}^-$$

Además del hidroxilo, pueden intercambiarse otros aniones:

$$2\ \text{Res-NH}_3^+ \cdot \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{--} \rightleftarrows (\text{Res-NH}_3^+)_2 \cdot \text{SO}_4^{--} + 2\text{Cl}^-$$

Si el material sometido a intercambio con una resina en «forma hidroxilo» es un ácido, el ion hidroxilo que es desplazado por el anión, se neutraliza con el ion hidrógeno del ácido; cuanto más fuerte sea el ácido, más completa será la eliminación del ion OH^- de la resina y su cambio por aniones. La forma hidroxilo de la resina se regenera por tratamiento con hidróxido sódico.

La afinidad de cambio de los aniones depende en parte de la carga iónica (por ejemplo, $Cl^- < SO_4^{--}$), aunque hay anomalías aparentes entre algunos aniones oxigenados ($PO_4^{---} < NO_3^- < SO_4^{--}$). En el grupo de los halu-ros, la afinidad de cambio aumenta con el número atómico ($F^- < Cl^- < Br^- < I^-$). La posición del ion hidroxilo en la serie de intercambio depende de la fuerza básica del grupo funcional de la resina aniónica; el ion hidroxilo tiene una elevada afinidad de cambio para las resinas débilmente básicas y una baja afinidad para las resinas fuertemente básicas.

Aplicaciones del cambio iónico

Las aplicaciones de las separaciones por cambio iónico son muchas y variadas; una discusión detallada sobre cambiadores de iones puede encontrarse en libros de referencia[13,14]. Se exponen aquí, con ejemplos, algunos tipos de aplicaciones.

1. Cambio de constituyentes iónicos. El contenido total de sales en una disolución puede determinarse haciéndola pasar por la forma hidrógeno de una resina ácida (tipo sulfónico); el ion hidrógeno desplazado de la resina se valora luego con álcali patrón. Con resinas de cambio aniónico puede realizarse la conversión de sulfatos en cloruros y de cualquiera de dichos iones en hidróxidos (o los cambios inversos).

2. Fraccionamiento de electrólitos. Dos especies iónicas de carga opuesta pueden separarse mediante un cambiador de aniones o de cationes. Los iones de la misma carga (en signo) pueden separarse, si presentan afinidad de cambio suficientemente distinta, utilizando una resina que reaccione solo con uno de ellos. Por ejemplo, dos aniones de ácidos de distinta fuerza pueden separarse

[13] R. Kunin, *op. cit.*
[14] O. Samuelson, *op. cit.*

con un cambiador aniónico que tenga una fuerza básica conveniente para neutralizar solo a uno de ellos. Las bases de diferente fuerza pueden separarse utilizando un cambiador de cationes de tipo carboxílico. Cuando los potenciales de cambio de los diferentes iones no son suficientemente diferentes para permitir el cambio de uno solo de ellos, se pueden recoger todos en el cambiador y luego desorberlos o eluirlos cromatográficamente. Este último método se ha aplicado a la separación de tierras raras entre sí, a la separación de los isótopos de algunos elementos y en muchas otras separaciones de especies muy parecidas, en que los métodos clásicos de separación no resultan satisfactorios.

3. Eliminación de los iones que interfieren en un análisis. Los iones que interfieren en muchos procedimientos analíticos pueden separarse por cambio iónico. El fosfato, que interfiere en el análisis del bario y del calcio, se separa con un cambiador de aniones. Las interferencias del hierro(III) y del aluminio en la determinación del sulfato como sulfato bárico, se eliminan por separación del hierro y del aluminio con un cambiador catiónico.

4. Concentración de constituyentes traza. Los iones presentes en cantidades muy pequeñas pueden concentrarse haciendo pasar un gran volumen de la disolución que los contiene por una columna de resina y eluyendo después con un pequeño volumen de reactivo. Se ha aplicado este método al análisis de trazas de sodio y cobre en la leche y los productos lácteos, del magnesio en el agua del mar y de muchos otros metales en cantidades traza en muestras diversas. La recuperación de platino, plata y uranio de los reactivos utilizados en análisis, puede efectuarse por cambio iónico, realizado de forma que tales elementos queden en forma que permita su fácil reconversión en reactivos utilizables.

5. Tratamiento de aguas. Los cationes que dan lugar a la dureza de un agua (principalmente Ca^{++} y Mg^{++}) pueden sustituirse por una cantidad equivalente de ion sodio de una zeolita (como la permutita). Recientemente se ha lanzado al mercado una resina de cambio catiónico débilmente ácida, la amberlita IRC-84, que separa los bicarbonatos, incluso el bicarbonato sódico; la resina tiene una elevada eficiencia de regeneración[15]. El agua desionizada se prepara por eliminación de los cationes y aniones, haciéndola pasar por un cambiador de cationes (en forma hidrógeno) y luego por un cambiador de aniones (en forma hidroxilo), o a través de una mezcla de ambos tipos de resinas. El ion hidrógeno liberado en el cambio catiónico es exactamente equivalente al ion hidroxilo liberado en el cambio aniónico. El agua preparada de esta forma tiene una pureza superior a la del agua destilada ordinaria y carece de carbonato y de sílice. Para la desionización del agua en gran escala se puede utilizar una mezcla de dos clases de resinas, una de mayor densidad que la otra; cuando las resinas se han saturado de iones, se separan los dos tipos de resinas por un

[15] Rohm y Haas, *Reporter*, **XXIII (4)**, 14 (1965).

proceso de flotación y, después de separadas, se regeneran con ácido y álcali. La desalinización del agua del mar para convertirla en agua potable se realiza con briquetas de resinas de alta capacidad en «forma ion plata»; su reacción ion cloruro es

$$Res^- \cdot Ag^+ + Na^+ + Cl^- \rightarrow Res^- \cdot Na^+ + AgCl$$

El magnesio y los iones sulfato del agua del mar se separan con hidróxido de bario incorporado a la resina:

$$Ba^{++} + 2OH^- + Mg^{++} + SO_4^{--} \rightarrow BaSO_4 + Mg(OH)_2$$

Por filtración, se separan los precipitados AgCl, $BaSO_4$ y $Mg(OH)_2$ y la resina sódica.

6. Aplicaciones variadas. Cambiadores líquidos pueden utilizarse en operaciones de extracción en contracorriente. En la industria han encontrado aplicación membranas de cambio iónico y tejidos impregnados de cambiadores iónicos. Una resina nitrada de poliestireno presenta una elevada afinidad por el ion potasio y puede utilizarse para la extracción del potasio del agua del mar.

Resinas de cambio electrónico

Puede utilizarse una vinilhidroquinona polimerizada para intercambiar electrones, de forma análoga a lo que sucede en la reacción quinona-hidroquinona. Este tipo de resina presenta la ventaja especial de efectuar la oxidación o la reducción sin introducir agentes oxidantes o reductores en la disolución.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

14

FENOMENOS DE PRECIPITACION

En los métodos de precipitación gravimétrica el constituyente buscado se separa en forma de sustancia insoluble, que se pesa directamente o se transforma cuantitativamente en otra sustancia que se pesa.

Condiciones para el análisis por precipitación gravimétrica

Diversos requisitos y propiedades de la **forma de precipitación** y de la **forma de pesada** tienen influencia en el éxito del análisis. Las desviaciones de estas exigencias conducen a errores en el resultado.

Forma de precipitación. Idealmente, la forma de precipitación debería cumplir con las exigencias siguientes:

1. El precipitado debe ser tan insoluble, que la parte del constituyente buscado que quede en disolución debe ser inferior al peso más pequeño que pueda detectarse con la balanza analítica (alrededor de 0,1 mg).
2. Los otros constituyentes presentes en la disolución no deben ser precipitados por el reactivo ni impedir la precipitación del constituyente buscado.
3. La forma de precipitación no debe quedar contaminada con las sustancias solubles que hay en disolución. Normalmente, esta condición no se cumple, si bien puede reducirse al mínimo la contaminación, eligiendo las condiciones de precipitación más adecuadas (véase la pág. 200).
4. En cuanto a la preparación para la pesada, la forma de precipitación debe ser fácilmente filtrable y lavable, quedando libre de impurezas solubles. En muchos casos la forma de precipitación no es adecuada para la pesada y es preciso disolverla y volver a precipitar en otra forma o calcinarla para transformarla en una forma pesable.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1826
QUITO

Forma de pesada. Cuando la forma de precipitación es a la vez una forma de pesada adecuada, queda, después del lavado, impregnada solo de agua y de solutos fáciles de volatilizar y puede secarse en una estufa (como sucede, por ejemplo, al AgCl). Con frecuencia es necesaria la calcinación para quemar el papel de filtro (por ejemplo, con $BaSO_4$); en otros casos, puede ser necesaria la calcinación para convertir la forma de precipitación en otra sustancia adecuada para la pesada (por ejemplo, $MgNH_4PO_4 \rightarrow Mg_2P_2O_7$). Otras veces, la forma de precipitación no tiene una composición definida, pero la adquiere por calcinación (así se convierten en óxidos anhidros los óxidos hidratados).

Las condiciones y cualidades deseables en la forma de pesada son:

1. Debe tener una composición definida y conocida.
2. Debe poderse obtener a partir de la forma de precipitación a temperaturas relativamente bajas y, además, ser estable a temperaturas más elevadas.
3. El residuo seco o calcinado no debe absorber los componentes del aire, ni reaccionar con ellos.
4. El factor gravimétrico del constituyente buscado debe ser pequeño. Este aspecto es particularmente importante cuando la muestra contiene solamente una pequeña cantidad del constituyente que se determina.

Solubilidad

Cuando un sólido se pone en contacto con un líquido en el cual es soluble, las moléculas o los iones del sólido comienzan a pasar al disolvente, dando lugar a una disolución. Si se utiliza un exceso de sólido (a temperatura constante), una vez alcanzado el equilibrio, no volverá a producirse ningún cambio neto en la cantidad de fase sólida en contacto con la disolución; se dice entonces que la disolución está **saturada**, es decir, **que contiene la cantidad de soluto que corresponde al equilibrio a la temperatura dada.**

La mayor parte de los sólidos son más solubles a temperaturas elevadas que a temperaturas más bajas. Representando la solubilidad en función de la temperatura (Fig. 14-1), se obtiene una curva que representa la cantidad de soluto que da lugar a la saturación a cada temperatura, y que puede utilizarse para interpretar las modificaciones que tienen lugar en una de dichas magnitudes cuando varía la otra. Supongamos, por ejemplo, que una cantidad de soluto representada por Q se coloca en contacto con el disolvente a la temperatura T; solamente la cantidad S de soluto, indicada por la curva de solubilidad, pasará a la disolución y el exceso de soluto, representado por $Q - S$ permanecerá sin disolver. (El alumno puede deducir la composición del sistema cuando la temperatura varía de T a T_1, de T a T_2 o de T a T_3.) En ciertas condiciones, los sólidos se separan de la disolución; la disolución está entonces **sobresaturada**, es decir, **contiene más cantidad de soluto que la que corresponde al equilibrio.** Esta situación metaestable, que en algunos casos puede mantenerse por tiempo indefinido, se pone de manifiesto añadiendo una pequeña cantidad del soluto en forma sólida para inducir la cristalización y llevar el sistema al equilibrio.

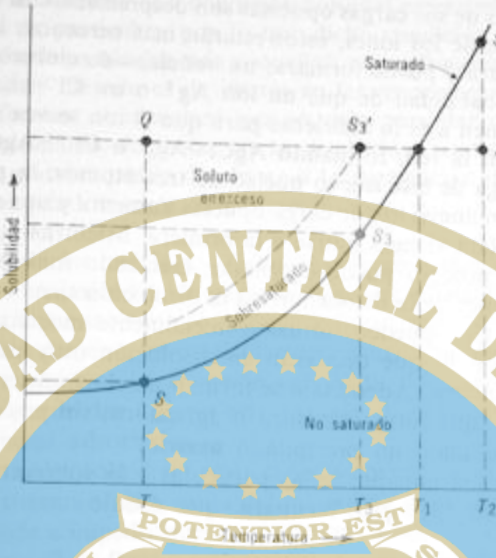


Fig. 14-1 Diagrama de solubilidad.

Gran parte de los compuestos inorgánicos está constituida por sólidos iónicos, en los cuales los iones están mantenidos por fuerzas de tipo electrostático en una distribución geométrica regular o red iónica. En las disoluciones de los ionógenos en agua los iones del soluto están rodeados por moléculas de agua, que actúan como dipolos orientados hacia los iones. En muchos casos se conocen hidratos iónicos bien definidos, como, por ejemplo, $[Cu(H_2O)_4^{++}]$, en que el agua está unida al ion central por enlaces covalentes coordinados.

Formación de núcleos y crecimiento de los cristales

Si las cantidades de catión y anión que coexisten en la disolución exceden a la solubilidad del compuesto iónico que se forma en su unión, el sistema es inestable, desde el punto de vista del equilibrio, y, a menos que tenga lugar la sobresaturación, se formará precipitado hasta que la disolución quede exactamente saturada. Así, si la concentración total de los iones corresponde al punto Q de la Fig. 14-1, tiene lugar una precipitación hasta que la disolución tiene la composición S, solubilidad a la temperatura de trabajo. La cantidad de precipitado formado corresponde a $Q - S$.

En una disolución que contenga iones plata y cloruro a concentraciones suficientemente bajas para que no se exceda la solubilidad del cloruro de plata, puede considerarse que los iones Ag^+ y Cl^-, cada uno con su corte de moléculas de agua, están muy separados y tan bien recubiertos por dipolos agua, que

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

las fuerzas atractivas de sus cargas opuestas son despreciables. Si se hace aumentar la concentración de los iones, éstos estarán más cercanos; la probabilidad de colisión aumentará y puede formarse un «núcleo» de cloruro de plata. Hay entonces cierta probabilidad de que un ion Ag^+ o un Cl^- choquen con este núcleo o se aproximen a él lo suficiente para que el ion se vea conducido a su posición correcta en la red, formando $AgCl \cdot Ag^+$ o $Cl^- \cdot AgCl$. Como consecuencia de la carga de este nuevo núcleo de tres átomos, la probabilidad de que se introduzca un nuevo ion de carga opuesta aumenta y una nueva «molécula» de cloruro de plata viene a unirse a la primera. Mientras la disolución esté sobresaturada este proceso puede continuar, creciendo más y más el núcleo a expensas de los iones de la disolución. Si la disolución tiene una sobresaturación relativamente alta, pueden formarse inicialmente muchas partículas primarias (núcleos), con lo que quedarán en disolución muy pocos iones para hacer crecer estos núcleos. Además, si se forman muchos núcleos, sus colisiones serán tan frecuentes que formarán entre sí agregados, sin posiciones correctas para los iones, resultando un precipitado **amorfo.**

La relación entre el tamaño de las partículas y la sobresaturación relativa fue reconocida ya en 1913 por Weimarn, que dedujo

$$\frac{\text{velocidad de precipitación}}{\text{número de núcleos}} = K\frac{Q - S}{S}$$

en que Q es la cantidad total de sustancia de solubilidad S, y K una constante de proporcionalidad. La expresión $(Q - S)/S$ es la **sobresaturación** relativa de la disolución. Cuando se forma un precipitado bajo una elevada sobresaturación relativa, gran parte del producto precipita en forma de partículas primarias, que no pueden aumentar mucho de tamaño, porque ha quedado poco soluto disuelto en exceso respecto a la solubilidad. 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 relativamente grandes y bien formados.

La precipitación de cualquier sustancia de una disolución se verifica mediante la formación en primer término de partículas muy pequeñas —pocas o muchas, según la sobresaturación relativa— y es por ello, en gran parte, por lo que tiene lugar la contaminación de los precipitados. Es importante, por tanto, considerar las propiedades de la materia en forma de suspensiones finas.

La condición coloidal

Cuando una sustancia está dispersa en el seno de otra de forma que sus partículas tienen un tamaño aparente del orden de 1 a 100 o 200 mμ [1 milimicra (mμ) = 10^{-6} mm], se dice que está en **condición coloidal.** Las partículas dispersas son tan pequeñas, que no se sedimentan bajo la acción de la gravedad. Constituyen ejemplos las emulsiones, los humos, las nieblas o «aerosoles» y muchos sistemas químicos, como el óxido férrico hidratado coloidal.

Métodos de formación. La condición coloidal representa un cierto intervalo de tamaños de partículas, por lo que dicha condición podrá alcanzarse o por **condensación** de partículas más pequeñas, o por **dispersión** de partículas más grandes. El primer método es de interés en las reacciones de precipitación, en que los iones forman «moléculas» que se unen para dar partículas sólidas de dimensiones coloidales, dispersas en la disolución acuosa. La dispersión de partículas más grandes puede dar lugar a la peptización durante el lavado de los coloides coagulados en la precipitación.

Propiedades de los coloides. Entre las propiedades de los coloides son importantes en los métodos de análisis por precipitación las siguientes:

1. Las partículas son tan pequeñas, que pueden atravesar los filtros usuales.
2. Un sólido disperso en partículas de tamaño coloidal presenta una enorme superficie específica; la **adsorción** originada por las partículas al formar un precipitado puede dar lugar a una considerable contaminación de éste por parte de sustancias adsorbidas.
3. Las partículas coloidales están cargadas eléctricamente; todas las partículas del mismo sistema tienen carga del mismo signo. La acción repulsiva entre tales cargas tiende a impedir que las partículas se unan, y es un factor de la máxima importancia en la estabilidad de las dispersiones coloidales. Un diagrama representativo de las partículas coloidales del cloruro de plata se presenta en la Fig. 14-2. Cuando se forma cloruro de plata en presencia de exceso de ion plata, las partículas coloidales quedan estabilizadas por la **adsorción primaria** de iones plata, como se indica en la Fig. 14-2(*a*). El sistema en conjunto es eléctricamente neutro: los aniones (NO_3^-) que están atraídos hacia la partícula positiva se denominan **contraiones.** Cuando se ha añadido cerca de la cantidad equivalente de ion cloruro, la concentración del ion primeramente adsorbido (Ag^+) se hace tan pequeña, que el coloide deja de ser estable; las partículas **coagulan** o **floculan** y se sedimentan en forma de precipitado.

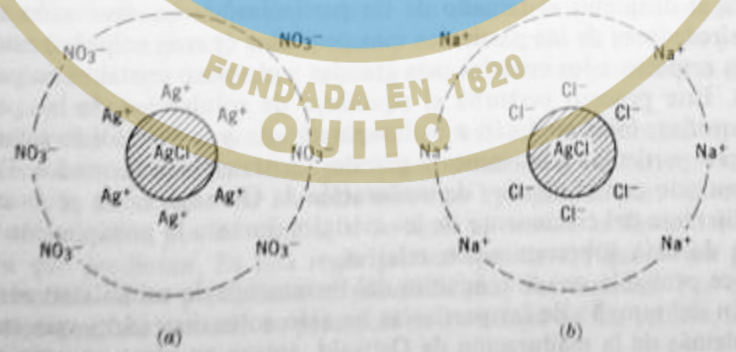


Fig. 14-2 Diagrama representativo del cloruro de plata coloidal. (*a*) Precipitado en presencia de exceso de ion plata. (*b*) Precipitado en presencia de exceso de ion cloruro.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SCIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Si se añade disolución de nitrato de plata a una disolución de cloruro sódico, el cloruro de plata coloidal que se forma en primer término está cargado negativamente por adsorción primaria de iones cloruro, y los cationes (Na^+) forman la capa contraión, como indica la Fig. 14-2(*b*).

4. Las partículas coloidales se coagulan o floculan por adición de electrólitos. Los aniones son los iones que actúan en la floculación de los coloides positivos y los cationes son los agentes floculantes de los coloides negativos. Durante la floculación los contraiones son arrastrados con el precipitado y dan lugar a una contaminación; su eliminación por lavado es difícil. Los electrólitos utilizados en la floculación de los coloides deben ser sustancias fáciles de volatilizar cuando el precipitado sea desecado o calcinado.

5. Los precipitados formados por coloides floculados pueden, en general, volver a dispersarse (**peptizarse**) por lavado en ausencia del electrólito que originó su floculación. La peptización del precipitado se evita con el empleo de una disolución diluida de dicho electrólito como líquido de lavado.

6. Los coloides en que existe una gran afinidad entre las fases pueden ser muy viscosos e incluso aparecer en forma semisólida constituyendo un gel; estos coloides **hidrófilos** pueden resultar molestos en análisis cuantitativo. La sílice hidratada precipitada de sus disoluciones forma un coloide altamente hidrófilo, muy estable, que no puede ser coagulado para obtener una forma filtrable, excepto por deshidratación a temperatura superior a 100° C. En general, los coloides hidrófilos coagulados se peptizan con facilidad durante el lavado, a menos que haya presente un electrólito en la disolución de lavado.

Solubilidad de las partículas pequeñas

Estudios sobre algunas sustancias poco solubles han puesto de manifiesto que cuando el tamaño de las partículas es inferior a una micra, la solubilidad aumenta al disminuir el tamaño de las partículas[1,2]. La disolución saturada de los alrededores de las partículas más pequeñas (y más solubles) está sobresaturada respecto a los cristales más grandes y el soluto cristaliza en partículas grandes. Este proceso perturba el equilibrio de solubilidad de las partículas muy pequeñas; éstas tenderán a ir desapareciendo y la fase sólida estará constituida por partículas relativamente grandes: cristales bien formados. Este proceso, conocido con el nombre de **maduración de Ostwald**, es un proceso secundario, diferente del crecimiento de los cristales durante la precipitación en condiciones de baja sobresaturación relativa.

Parece probable que la magnitud del incremento de solubilidad con la disminución del tamaño de las partículas ha sido sobrevalorado y que otros factores, además de la maduración de Ostwald, entran en juego en gran parte en

[1] R. A. Gortner, *Outlines of Biochemistry*, New York, Wiley, 1938, pág. 188.
[2] M. L. Dundon y E. Mack, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 2479 (1923).

el proceso de la digestión. Se ha observado [3,4] que el sulfato de bario, que atraviesa los filtros recién precipitados, da un precipitado fácilmente filtrable por envejecimiento a la temperatura ambiente o por digestión en caliente, aunque con estos tratamientos no aumenta de forma significativa el tamaño de sus partículas. Kolthoff y Noponen [5] llegaron a la conclusión de que el perfeccionamiento de los cristales de sulfato de bario durante la digestión es debida principalmente a recristalización en la capa líquida que rodea a las partículas, lo cual da lugar a una disminución de superficie por cementación de las partículas primarias.

Envejecimiento de los precipitados

Cuando las condiciones de la precipitación son tales que se forman muchos núcleos y partículas de dimensiones coloidales, puede tener lugar muy rápidamente la floculación del coloide y la formación de aglomerados muy alejados de los cristales perfectos. No obstante, en la disolución saturada el equilibrio dinámico que se establece implica disolución del precipitado y recristalización del soluto a partir de la disolución. Este proceso no solo da lugar a la formación de cristales más perfectos, sino además, a una purificación por eliminación de las sustancias extrañas con que las partículas están contaminadas. La recristalización y la maduración de Ostwald son factores importantes para obtener partículas grandes, bien formadas y libres de contaminación.

CONTAMINACION DE LOS PRECIPITADOS

Coprecipitación

Las sustancias solubles que al formarse un precipitado son arrastradas por éste, se dice que quedan **coprecipitadas.** La intensidad de la contaminación por sustancias coprecipitadas depende de las condiciones de precipitación, de la naturaleza del precipitado y de la clase y concentración de los iones presentes en la disolución en que se efectuó la precipitación. Pueden presentarse distintos tipos de coprecipitación.

La **adsorción** es un proceso mediante el cual átomos, moléculas o iones se adhieren a una superficie. Los precipitados amorfos y gelatinosos, que se obtienen en la floculación de los coloides, son apropiados para quedar altamente contaminados por adsorción, si se tiene en cuenta la elevada superficie específica que presentan. Es una regla general que **un ion que forma parte de la red cristalina de un precipitado es adsorbido muy fuertemente.** Por ejemplo, si se precipita sulfato de bario en presencia de un exceso de ion sulfato, los iones

[3] M. L. Dundon, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 2658 (1923).
[4] H. M. Trimble, *J. Phys. Chem.*, **31**, 601 (1927).
[5] I. M. Kolthoff y G. E. Noponen, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 197, 499, 505 (1938).

bario de la superficie del cristal atraen fuertemente a los iones sulfato; a la inversa, si en la disolución existe un exceso de iones bario, éstos serán fuertemente adsorbidos por los iones sulfato de la superficie del cristal.

Si la disolución no contiene iones comunes con el precipitado, la adsorción iónica viene regida por la **regla de Paneth-Fajans-Hahn: el ion adsorbido con más intensidad es el que forma el compuesto menos soluble con alguno de los iones del precipitado.** Por ejemplo, el precipitado de sulfato de bario adsorbe ion calcio con más intensidad que ion magnesio, porque el sulfato cálcico es menos soluble que el sulfato magnésico.

La **oclusión** es el proceso en virtud del cual durante la formación del precipitado se van incorporando a él sustancias extrañas. Si algún ion extraño tiene el tamaño apropiado y puede formar un compuesto con un ion del precipitado que tenga la misma estructura que el precipitado (es decir, que sea **isomorfo** con él) el ion extraño puede depositarse en la red cristalina del precipitado en una posición normalmente ocupada por un ion del precipitado, y se forman cristales mixtos o disoluciones sólidas. Por ejemplo, el ion plomo puede ocupar posiciones normalmente ocupadas por el ion bario en la red cristalina del sulfato de bario y puede ser coprecipitado por oclusión, aun cuando la concentración de plomo sea tan pequeña que no pueda formarse sulfato de plomo como precipitado primario. Hay otros muchos casos de oclusión por isomorfismo. Durante la recristalización en el proceso de envejecimiento, el ion extraño, que forma los cristales mixtos con el precipitado, tiende a alcanzar un equilibrio de distribución entre la fase sólida y la disolución, y poca o ninguna purificación puede conseguirse.

Aun cuando el remplazamiento isomorfo no tenga lugar, los iones extraños pueden ser incorporados como imperfecciones en la red cristalina del precipitado. El perfeccionamiento de los cristales por recristalización durante el envejecimiento deja los iones extraños en la disolución y se obtiene un precipitado puro.

Postprecipitación

La postprecipitación es la separación de una segunda fase sólida después de la formación de otro precipitado. El fenómeno se produce debido a que la segunda sustancia cristaliza lentamente de su disolución sobresaturada. En la separación del calcio y el magnesio con oxalato el precipitado de oxalato cálcico debe filtrarse después de un período corto de digestión, pues en caso contrario podría resultar muy contaminado por oxalato magnésico, que postprecipitaría. El oxalato magnésico forma fácilmente una disolución sobresaturada completamente estable y, aun después de haberse iniciado la formación de algo de fase sólida, la cristalización de la disolución es muy lenta.

Condiciones óptimas para la precipitación

En general, las partículas grandes y las partículas relativamente puras se obtienen en condiciones análogas, a saber, precipitación de una disolución

de pequeña sobresaturación relativa. Las condiciones que se enumeran a continuación tienden a dar partículas grandes y contaminación mínima. El alumno debe deducir las razones de estas condiciones en función de Q y S (pág. 196).

1. *Utilización de disoluciones diluidas de problema y reactivo.* Hay, por supuesto, un límite práctico para la dilución, determinado por la pérdida de precipitado por solubilidad y por las dificultades a que da lugar la manipulación de grandes volúmenes de disolución.
2. *Adición lenta de reactivo, con intensa agitación.*
3. *Precipitación de disolución caliente.*
4. *Precipitación en presencia de un reactivo que haga aumentar la solubilidad del precipitado.* La precipitación de oxalato cálcico es un buen ejemplo de este efecto. En disolución ácida, la concentración de ion oxalato es más pequeña, pues la segunda ionización del ácido oxálico es débil. Por consiguiente, si la disolución de ion calcio contiene suficiente ácido clorhídrico no se forma nada de precipitado al añadir oxalato. La neutralización lenta del ácido da lugar a un lento incremento de la concentración de oxalato y con ello a la formación de partículas grandes de precipitado.
5. *Precipitación en disolución homogénea*[6]. En esta técnica, el precipitado se forma mediante una reacción lenta dentro de la disolución, en lugar de formarse por adición directa del reactivo. Las condiciones más importantes son que los reactivos utilizados no deben dar lugar a ningún tipo de reacción mientras se añaden al sistema y que después se vaya formando el precipitante mediante una reacción *lenta*. Frecuentemente de hidrólisis. Varias aplicaciones implican la eliminación homogénea de ion hidrógeno con objeto de que aumente la concentración de un anión que actúa como precipitante de compuestos solubles en ácidos. Por ejemplo, la urea apenas reacciona con agua fría, pero a una temperatura próxima a la de ebullición, se hidroliza lentamente:

$$CO(NH_2)_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + 2NH_3$$

El amoníaco, generado de forma homogénea en la disolución, neutraliza al ion hidrógeno de las disoluciones ácidas. El método fue primeramente aplicado por Willard y Tang[7] a la precipitación de oxalato cálcico, partiendo de una disolución ácida de ion calcio y de oxalato amónico; se obtiene un precipitado fácilmente filtrable y completamente libre de contaminaciones. Este método general es también ventajoso para la precipitación de hidróxidos (óxidos hidratados) de cationes que se hidrolizan con facilidad; por ejemplo,

$$Al^{+++} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+$$

Esta **precipitación hidrolítica** se favorece eliminando el ion hidrógeno, operación que puede realizarse de varias formas.

[6] L. Gordon, M. L. Salutsky y H. H. Willard, *Precipitation from Homogeneous Solution*, New York, Wiley, 1959.

[7] H. H. Willard y N. K. Tang, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1190 (1937); *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **9**, 357 (1937).

(*a*) Hidrólisis de la urea, generando amoniaco, como se acaba de indicar.
(*b*) Hidrólisis de hexametilentetramina:

$$(CH_2)_6N_4 + 6H_2O \rightarrow 6HCHO + 4NH_3$$

(*c*) Reacción de un nitrito y ebullición:

$$3NO_2^- + 3H^+ \rightarrow 3HNO_2 \xrightarrow{\text{hervir}} 2NO + NO_3^- + H^+ + H_2O$$

(*d*) Reacción con tiosulfato y ebullición:

$$S_2O_3^{--} + 2H^+ \rightarrow H_2S_2O_3 \rightarrow S + H_2SO_3 \xrightarrow{\text{hervir}} H_2O + SO_2$$

La precipitación homogénea de sulfatos, oxalatos o fosfatos puede realizarse por adición de un éster de alquilo y ebullición para hidrolizar el éster y formar el anión. Por ejemplo, la hidrólisis del sulfato de dimetilo,

$$(CH_3)_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3OH + 2H^+ + SO_4^{--}$$

puede utilizarse para la precipitación del ion bario como sulfato. Para la generación homogénea del ion cloruro, se hidroliza la etilenclorhidrina, $CH_2Cl{-}CH_2OH$; la hidrólisis del ácido tricloroacético, CCl_3COOH, origina ion carbonato. Gordon[8], ha ideado un método para la precipitación del ion níquel, con dimetilglioxima generada de forma homogénea por reacción entre el diacetilo y la hidroxilamina:

El dimetilglioximato de níquel precipita en largas agujas cristalinas, muy fáciles de filtrar y lavar.

6. *Precipitación múltiple.* Cuando no puede evitarse la contaminación, se separa el precipitado y se lava, disolviéndolo luego en un reactivo adecuado y después se reprecipita. El segundo precipitado se forma en una disolución que contiene como sustancias extrañas solo las impurezas del primer precipitado. Como la intensidad de la contaminación es una función de la concentración de los iones extraños en la disolución, el segundo precipitado está menos contaminado que el primero.

7. *Elección del pH.* La *clase* de ion extraño arrastrado por un precipitado depende estrechamente del signo de la carga de los iones primarios absorbidos; esta carga puede estar influenciada por el *p*H. El ion hidrógeno es fuertemente

[8] L. Gordon, *J. Chem. Ed.*, **38**, 16 (1961).

adsorbido por los precipitados formados en medio ácido, y los aniones forman la capa contraiónica. El precipitado floculado queda contaminado con aniones. Cuando se forman en un medio alcalino, los precipitados pueden adsorber iones hidroxilo y los cationes de la capa contraiónica son arrastrados por el precipitado. El *p*H necesario para la precipitación depende, por consiguiente, de la separación que se persigue, esto es, de si el constituyente deseado debe separarse de aniones o de cationes.

8. *Ajuste del estado de oxidación de los iones extraños.* Un precipitado de sulfato de bario formado en presencia de hierro(III) queda fuertemente contaminado con este ion; la contaminación con hierro puede hacerse disminuir por reducción del hierro(III) a hierro(II), que coprecipita en mucha menor proporción. (Un procedimiento más seguro, cuando se requieren resultados muy exactos, es eliminar el hierro antes de precipitar el sulfato de bario.) El clorato, que coprecipita intensamente con el sulfato de bario, puede reducirse a cloruro, que coprecipita poco.

9. *Digestión.* La digestión de la mayor parte de los precipitados da lugar a su purificación, por quedar las impurezas en la disolución durante el proceso de recristalización. Los óxidos hidratados de los metales se digieren normalmente durante un tiempo corto para conseguir la coagulación de las partículas coloidales. Una digestión más larga tiene poca utilidad para la purificación y da lugar a un precipitado viscoso, más difícil de filtrar.

10. *Lavado.* En algunos casos, el lavado del precipitado puede purificarlo. La efectividad del lavado depende de la naturaleza del precipitado y de las condiciones en que se forma. Las impurezas ocluidas no se ven afectadas por el lavado, pero las impurezas adsorbidas pueden ser arrastradas a veces, al menos parcialmente. Las condiciones que debe reunir un líquido de lavado se indican a continuación.

(*a*) La disolución de lavado no debe ejercer acción química sobre el precipitado y la pérdida por solubilidad debe ser despreciable.

(*b*) La disolución de lavado no debe contener ninguna sustancia que pueda formar productos insolubles con algún componente de las aguas madres.

(*c*) Los precipitados que sean fáciles de peptizar deben ser lavados con una disolución de un electrólito para remplazar la capa contraiónica.

(*d*) En ciertos casos, la disolución de lavado contiene un reactivo para evitar la hidrólisis de los iones metálicos pesados en el líquido madre.

(*e*) La disolución de lavado contiene con frecuencia un ion común con el precipitado para que disminuya la solubilidad de éste. Si el precipitado es muy insoluble, es innecesario este efecto del ion común.

(*f*) Los solutos de la disolución de lavado no deben dejar ningún residuo que permanezca en el precipitado después de su desecación o calcinación. Por esta razón, se utilizan normalmente como electrólitos en la disolución de lavado ácidos volátiles (clorhídrico, nítrico) y sales amónicas.

El lavado de un precipitado es más efectivo realizándolo con porciones sucesivas pequeñas de líquido de lavado, que si se utiliza el mismo volumen total de líquido en porciones grandes. Cada una de las porciones de líquido

de lavado debe separarse cuanto sea posible, por decantación o filtración, antes de añadir la porción siguiente.

ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO

El proceso de llevar un precipitado hasta peso constante por desecación en una estufa o por calcinación, seguido de enfriamiento en desecador, pesada, nuevo calentamiento, enfriamiento y pesada, etc., hasta conseguir constancia de peso es tedioso. En el pasado, las temperaturas utilizadas en estas operaciones se determinaban con ayuda de un equipo muy manual, constituido por una estufa de desecación hasta 130° C y un horno de mufla de hasta 1.000° C, o sencillamente un mechero Meker. La invención de la termobalanza registradora por Chevenard[9] hizo posible seguir los cambios de peso mientras el precipitado se calienta en el horno. La gráfica obtenida es un **termograma** o curva **de pirólisis**, en que queda representado el peso en función de la temperatura. Por calibración adecuada, se pueden medir temperaturas con una precisión de 1° C en el intervalo de temperaturas comprendido entre la temperatura ambiente y 1.000° C, y pesos con un error de 0,01 %. Las especies estables quedan indicadas por una línea horizontal en la curva de pirólisis y las modificaciones de peso que tengan lugar pueden relacionarse con facilidad con las transformaciones químicas que las motivan.

Duval[10] y sus colaboradores han estudiado muchos procedimientos gravimétricos por determinación de las curvas de pirólisis de los precipitados. Han encontrado que la mayor parte de los métodos gravimétricos propuestos con anterioridad no eran completamente satisfactorios. En la mayor parte de los casos, los precipitados se calentaban demasiado tiempo y a temperaturas demasiado altas. Como resultado de estos trabajos de Duval, se han desarrollado métodos nuevos (determinación del sulfato por pesada como sulfato de bencidinio) y se han obtenido nuevos compuestos (U_3O_7) y descubierto nuevos métodos de preparación (HBO_2).

En la Fig. 14-3 se presenta la curva *A* de pirólisis del oxalato cálcico. La curva muestra las siguientes características.

(*a*) Después de separada el agua adherida, el compuesto $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ es estable hasta unos 100° C.

(*b*) Entre 100 y 226° C el monohidrato pierde agua de hidratación; entre 226 y 398° C es estable el CaC_2O_4 anhidro.

(*c*) A 420° C el oxalato desprende bruscamente monóxido de carbono:

$$CaC_2O_4 \rightarrow CaCO_3 + CO$$

Hasta 660° C es estable el $CaCO_3$.

[9] P. Chevenard, X. Waché y R. de la Tullaye, *Bull. Soc. Chim.*, [5], **11**, 41 (1944).

[10] C. Duval, *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, Amsterdam, Elsevier, 1953; *Anal. Chem.*, **23**, 1271 (1951). Véanse también los artículos de W. W. Wendlandt en *Anal. Chem.* y *Anal. Chim. Acta* a partir de 1956.

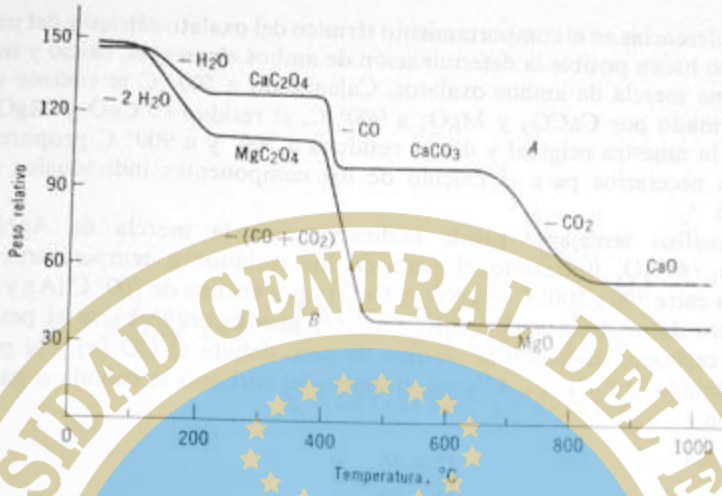


Fig. 14-3 Curvas de pirólisis. *A*, oxalato cálcico; *B*, oxalato magnésico.

(*d*) A 660° C comienza la descomposición del carbonato cálcico:

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

Esta reacción de desprendimiento de dióxido de carbono se completa a 840° C, siendo estable el CaO producido hasta más de 1.000° C.

Una comparación de esta curva con la curva de pirólisis del oxalato magnésico (curva *B* de la Fig. 14-3) muestra las diferencias siguientes:

(*a*) El oxalato magnésico dihidratado pierde agua desde antes de 100° C hasta 233° C; la sal anhidra es estable en el intervalo de 233 a 379° C.

(*b*) A 400° C el oxalato pierde simultánea y rápidamente monóxido de carbono y dióxido de carbono:

$$MgC_2O_4 \rightarrow MgO + CO + CO_2$$

No existe ningún «palier» correspondiente a $MgCO_3$.

(*c*) El óxido es estable entre 480° C y >1.000° C.

El registro continuo del peso durante el calentamiento proporciona un conocimiento exacto de las distintas formas de pesada y de su intervalo de temperatura de estabilidad; también permite la «calcinación hasta peso constante» sin atención por parte del analista. La pérdida de peso del precipitado a las distintas temperaturas es directamente proporcional al peso del producto volatilizado. Por ejemplo, si se toma un peso de $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ (peso molecular, 146,1) de 146,1 mg, las pérdidas de peso entre 100 y 226° C deben ser de 18,0 mg (debida al H_2O), entre 390 y 420° C de 28,0 mg (debida al CO), y entre 660 y 840° C de 44,0 mg (debida al CO_2).

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1826

Las diferencias en el comportamiento térmico del oxalato cálcico y del oxalato magnésico hacen posible la determinación de ambos elementos, calcio y magnesio, en una mezcla de ambos oxalatos. Calentando a 500° C se obtiene un residuo formado por $CaCO_3$ y MgO; a 900° C, el residuo es CaO y MgO. Los pesos de la muestra original y de los residuos a 500° y a 900° C proporcionan los datos necesarios para el cálculo de los componentes individuales (véase pág. 211).

Un análisis semejante puede realizarse para la mezcla de $AgNO_3$ y $Cu(NO_3)_2 \cdot 6N_2O$, utilizando el peso de los residuos a temperaturas comprendidas entre 300 y 500° C ($AgNO_3$ y CuO) y por encima de 700° C (Ag y CuO).

Con los datos de la pirólisis del CaC_2O_4 puede comprobarse el peso atómico del carbono, midiendo la pérdida de peso debida al CO (x) y la pérdida de peso debida al CO_2 (y). El peso atómico del carbono se calcula a partir de la relación

$$\frac{C + 16}{C + 32} = \frac{x}{y}$$

Parte II. Métodos gravimétricos

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM CONSENTIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

15

CALCULOS EN ANALISIS GRAVIMETRICO

En los métodos gravimétricos se determina el peso de algún constituyente o sustancia derivada. Los cálculos se verifican con auxilio de los pesos atómicos y moleculares (pesos fórmula) y se fundamentan en una constancia en la composición de sustancias puras y en las relaciones ponderales (estequiometría) de las reacciones químicas.

Un cloruro soluble, como el cloruro sódico, tratado con una sal soluble de plata, da un precipitado de cloruro de plata, que puede ser filtrado, lavado, desecado y pesado. La reacción química que tiene lugar puede representarse por la ecuación «molecular»

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

$$(58{,}443)\ (169{,}874)\ (84{,}994)\ (143{,}323)$$

que indica que 143,323 partes en peso de cloruro de plata se obtienen de 58,443 partes en peso de cloruro sódico: por tanto, *cualquier* peso dado de cloruro de plata proviene de cloruro sódico en la misma relación.

Ejemplo 1

¿Qué peso de NaCl dará lugar a 0,5000 g de AgCl?

Solución:

$$\text{g NaCl} = 0{,}5000\ \text{g AgCl} \times \frac{58{,}44\ \text{g NaCl}}{143{,}32\ \text{g AgCl}}$$

$$= 0{,}20388$$

Obsérvese la utilización de las unidades asociadas con los números y la forma en que dichas unidades se manejan matemáticamente; obsérvese también la

utilización adecuada de las cifras significativas. El **factor gravimétrico,** NaCl/AgCl, es la relación del peso fórmula de la sustancia *original*, NaCl, a la sustancia *pesada*, AgCl; una multiplicación por dicho factor convertirá cualquier peso dado de AgCl en el peso de NaCl que la origina. En términos generales,

$$\text{g de sust. buscada} = \text{g de sust. pesada} \times \frac{a(\text{P.F. de sust. buscada})}{b(\text{P.F. de sust. pesada})} \qquad (15\text{-}1)$$

en que a y b son los coeficientes necesarios para representar la estequiometría de las sustancias involucradas en la reacción que tiene lugar. En el ejemplo anterior, $a = b = 1$.

Ejemplo 2

Calcular el peso de $BaCl_2$ que da lugar a 0,5000 g de AgCl.

Solución: Cada mol de $BaCl_2$ da 2 moles de AgCl:

$$\underset{(208,25)}{BaCl_2} \rightarrow \underset{(2 \times 143,32)}{2AgCl}$$

El factor gravimétrico en este caso es $BaCl_2/2AgCl$, de donde

$$\text{g } BaCl_2 = 0,5000 \text{ g AgCl} \times \frac{208,25 \text{ g } BaCl_2}{286,64 \text{ g AgCl}} = 0,36325$$

Ejemplo 3

Una muestra de 0,4000 g, que contiene cloruro, da un precipitado de cloruro de plata que pesa 0,2500 g; calcular el tanto por ciento de cloro en la muestra.

Solución: El peso de cloro en la muestra vendrá dado por

$$\text{g Cl} = \text{g AgCl} \times \text{Cl/AgCl}$$
$$= 0,2500 \times 35,45/143,32 = 0,06184$$

Este peso de cloro está contenido en 0,4000 g de muestra; el tanto por ciento de cloro (fracción de 100) será, por tanto,

$$\%\,\text{Cl} = \frac{0,06184}{0,4000} \times 100 = 15,460$$

Generalizando, podemos escribir

$$\%\text{ de } X \text{ en la muestra} = \frac{\text{g de } Y \text{ pesados} \times (aX/bY) \times 100}{\text{g de muestra}} \qquad (15\text{-}2)$$

en que X es la sustancia buscada, Y la sustancia pesada y a y b son los coeficientes de X e Y, respectivamente, necesarios para expresar la relación estequiométrica correcta entre ambos.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIAE SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Factores gravimétricos

Se obtienen los factores gravimétricos siguiendo las reglas siguientes:

1. El factor gravimétrico está representado *siempre* por el **peso atómico o el peso fórmula de la sustancia buscada por numerador y el peso de la sustancia pesada por denominador.**

2. Aunque la conversión de la sustancia que se busca en la que se pesa se verifica mediante una serie de reacciones, solamente estas dos sustancias están implicadas en el cálculo del factor; se prescinde de todas las sustancias intermedias, *excepto de las que se indican en la regla 3.*

3. El número de veces que los pesos atómicos o formulares de las sustancias figuran en el numerador y en el denominador del factor, *debe representar la estequiometría de la reacción química que tiene lugar.*

En la secuencia de reacciones representada por

$$\underset{\text{(buscado)}}{As_2S_3} \rightarrow 2H_3AsO_4 \rightarrow 2Ag_3AsO_4 \rightarrow 6Ag^+ \rightarrow \underset{\text{(pesado)}}{6AgCl}$$

el factor gravimétrico es $As_2S_3/6AgCl$. El numerador y el denominador no tienen en común ningún elemento, pero el factor representa la estequiometría de la reacción que tiene lugar. Se prescinde de las etapas intermedias, excepto en lo que concierne a la relación estequiométrica entre las sustancias inicial y final.

Los factores gravimétricos son muy convenientes en la realización de los cálculos, especialmente cuando se hacen análisis repetidos de un determinado constituyente. Por ejemplo, el factor Cl/AgCl = 35,453/143,233 = 0,24737 es el mismo para *todas* las determinaciones de cloro pesado en forma de cloruro de plata, independientemente de la forma original del cloro que se determina.

Factores de cambio en peso. La pérdida o ganancia de peso puede utilizarse en los factores gravimétricos, siempre que dichos cambios sean debidos a una reacción sencilla o definida estequiométricamente.

Ejemplo 4

Se calcinó fuertemente una muestra de 1,0000 g de Fe_2O_3 impuro, obteniéndose un residuo de 0,9834 g. Suponiendo que la pérdida de peso es debida solamente a la pérdida de oxígeno del Fe_2O_3, ¿cuál es el tanto por ciento de Fe_2O_3 en la muestra?

Solución: La reacción es $6Fe_2O_3 \rightarrow 4Fe_3O_4 + O_2$, la pérdida de peso se debe al oxígeno desprendido. La sustancia pesada es oxígeno (1,0000 − 0,9834 = 0,0166 g) y el factor es $6Fe_2O_3/O_2$.

$$\%\,Fe_2O_3 = \frac{g\ O_2 \times \dfrac{6Fe_2O_3}{O_2} \times 100}{g \text{ de muestra}}$$

$$= \frac{0{,}0166 \times 958 \times 100}{1{,}000 \times 32{,}0} = 49{,}7$$

(Obsérvese la aplicación de las reglas para la utilización de cifras significativas.)

Ejemplo 5

Una muestra de bromuro que pesó 0,4500 g dio un precipitado de bromuro de plata que perdió 0,1425 g al calentarlo en atmósfera de cloro. Calcular el tanto por ciento de bromo en la muestra.

Solución: La reacción del bromuro de plata con el cloro es

$$2AgBr + Cl_2 \rightarrow 2AgCl + Br_2$$

La pérdida de peso es debida a la diferencia en peso entre el bromuro de plata y el cloruro de plata, y la sustancia pesada es la pérdida representada por la diferencia en sus pesos fórmula, es decir, AgBr − AgCl. Puesto que la plata es la misma en las dos fórmulas, es más sencillo escribir simplemente Br − Cl; esto es, la pérdida de peso es debida a la sustitución de un elemento más pesado, bromo, por otro elemento menos pesado, cloro. Si se pretende calcular la cantidad de bromo, el factor será Br/(Br − Cl).

$$\%\,Br = \frac{\text{g de pérdida} \times \dfrac{Br}{Br - Cl} \times 100}{\text{g de muestra}}$$

$$\frac{0,1425 \times 79,91 \times 100}{0,4500 \times (79,91 - 35,45)} = 56,92$$

Muestras peso-factor

En la expresión general (15-2) puede calcularse cualquier término si son conocidos los restantes. En los laboratorios industriales, en que se analizan muchas muestras análogas, resulta ventajoso establecer métodos rutinarios en que exista una relación sencilla entre la cantidad de sustancia pesada y el tanto por ciento del constituyente buscado. De esta forma resulta despreciable el tiempo necesario para realizar los cálculos a partir de los datos analíticos.

Ejemplo 6

¿Qué peso de muestra debe tomarse en un tipo de análisis para que 10,00 mg de cloruro de plata precipitado representen el 1,000 % de cloro en la muestra?

Solución: Factor = Cl/AgCl = 0,2474

$$1,000\,\%\,Cl = \frac{0,01000\ g\ AgCl \times 0,2474 \times 100}{\text{g de muestra}}$$

$$\text{g de muestra} = \frac{0,01000 \times 0,2474 \times 100}{1.000} = 0,2474$$

Cuando se toman 0,2474 g de una muestra que contenga cloro, el peso del cloruro de plata en miligramos dividido por 10, o su peso en gramos multiplicado por 100, da el porcentaje de cloro en la muestra. Se observa que en este caso el peso de la muestra en gramos coincide con el factor gravimétrico; esta identidad es debida a una combinación casual para el por-

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTESTATEM SCIENTIAE NATURAM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

centaje que se pide en el problema. No obstante, para cualquier relación entre el peso de cloruro de plata y el porcentaje de cloruro, existirá la misma relación entre el peso de muestra y el factor gravimétrico.

Cálculos referidos a la muestra seca

Para las muestras que tienden a ganar o perder humedad con facilidad, los análisis en distintos tiempos y en condiciones diferentes de almacenamiento no resultan concordantes. Con estas muestras «húmedas» pueden seguirse dos procedimientos: (1) dejar secar la muestra al aire hasta constancia de peso; (2) desecar la muestra en una estufa a unos 110° C (éste es el procedimiento habitual). El último procedimiento puede no haber eliminado todo el agua, pero su contenido quedará en todo caso reducido a un nivel bajo y constante, que permite realizar análisis concordantes. Los constituyentes se determinan con referencia a la muestra seca y después pueden referirse a la muestra tal como se recibe, conocida la pérdida de peso por desecación, que se determina aisladamente. Como en la desecación se elimina un constituyente de la muestra (el agua), los demás constituyentes quedarán en la muestra seca en una proporción superior a la que tenían en la muestra original.

Ejemplo 7

Una muestra de harina de trigo pierde el 15,0 % de su peso por desecación en estufa. La muestra seca contiene el 2,31 % de nitrógeno. ¿Cuál es el porcentaje de nitrógeno en la muestra original?

Solución: El porcentaje de nitrógeno en la muestra original es más pequeño que en la muestra seca, en la misma relación que la muestra seca lo es respecto a la muestra original, es decir, 100,0 − 15,0 = 85,0 %, luego

$$\%\ \text{N, muestra original} = 2{,}31 \times 85{,}0/100{,}0 = 1{,}96$$

Esta relación puede generalizarse para cualquier muestra de la forma siguiente:

$$\%\ Y_{\text{m.o.}} = \frac{\%\ Y_{\text{m.d.}} \times (100 - \%\ \text{m.d. de pérdida})}{100} \tag{15-3}$$

$$\%\ Y_{\text{m.d.}} = \frac{\%\ Y_{\text{m.o.}} \times 100}{(100 - \%\ \text{m.d. de pérdida})} \tag{15-4}$$

en que Y es el constituyente analizado y las abreviaturas m.o. y m.d. significan muestra original y muestra desecada, respectivamente.

Ejemplo 8

Una muestra de sal de Glauber comercial ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ impuro) contiene el 20,0 % de SO_3. Una muestra exactamente de 1 g, desecada en estufa, deja un residuo que

pesa 0,520 g. (*a*) Calcular el porcentaje de agua en la muestra. (*b*) Calcular el tanto por ciento de SO_3 respecto a la muestra seca.

$$(a)\ \%\ \text{de agua} = \frac{(1{,}000 - 0{,}520) \times 100}{1{,}000} = 48{,}0$$

$$(b)\ \%\ SO_{3\ \text{m.d.}} = \frac{20{,}0 \times 100}{100{,}0 - 48{,}0} = 38{,}4$$

Determinaciones indirectas

Algunos pares de sustancias difíciles de separar pueden determinarse indirectamente si cumplen con las siguientes condiciones: (1) Pueden obtenerse conjuntamente en forma pura para la pesada; (2) contienen un elemento (ion) común que puede convertirse en otro producto y ser pesado como tal, o pueden ser convertidas en una mezcla de otros compuestos puros, que se pesan conjuntamente. Por ejemplo, el sodio y el potasio pueden transformarse conjuntamente en cloruros, NaCl y KCl, que se pesan. Disuelta esta mezcla de cloruros y transformado el ion cloruro en cloruro de plata, se pesa de nuevo. Los cálculos necesarios son los siguientes:

Sea

$$Y = \text{g de NaCl} + \text{KCl}$$

y

$$X = \text{g de NaCl}$$

tendremos

$$(Y - X) = \text{g de KCl}$$

Aplicando los factores gravimétricos apropiados:

$$\text{g AgCl procedentes de NaCl} = X\left(\frac{\text{AgCl}}{\text{NaCl}}\right)$$

$$\text{g AgCl procedentes de KCl} = (Y - X)\left(\frac{\text{AgCl}}{\text{KCl}}\right)$$

$$\text{g totales de AgCl} = X\left(\frac{\text{AgCl}}{\text{NaCl}}\right) + (Y - X)\left(\frac{\text{AgCl}}{\text{KCl}}\right)$$

Sustituyendo por los valores numéricos

$$\text{g AgCl} = X\left(\frac{143{,}32}{58{,}44}\right) + (Y - X)\left(\frac{143{,}32}{74{,}56}\right)$$

$$= 2{,}4523X + 1{,}9223\,(Y - X)$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM SCIENTIA RO
FUNDADA EN EL 1620
QUITO

Al ser conocidos los pesos de AgCl y de la mezcla de cloruros, Y, se resuelve fácilmente la ecuación para calcular X, gramos de NaCl en la mezcla. Una vez calculados los pesos de cloruro sódico y cloruro potásico, el resto de los cálculos gravimétricos puede efectuarse de la forma usual.

La mezcla pesada de cloruros sódico y potásico se puede tratar con ácido sulfúrico y evaporarse a sequedad, pesando la mezcla de sulfatos que se obtiene. Después pueden efectuarse cálculos análogos a los anteriores.

Sea

$$Y = \text{g de mezcla NaCl + KCl}$$

$$X = \text{g de NaCl}$$

$$(Y - X) = \text{g de KCl}$$

$$\text{g } Na_2SO_4 \text{ que proceden de NaCl} = X\,\frac{Na_2SO_4}{2NaCl}$$

$$\text{g } K_2SO_4 \text{ que proceden de KCl} = (Y - X)\,\frac{K_2SO_4}{2KCl}$$

$$\text{g mezcla de sulfatos} = X\,\frac{Na_2SO_4}{2NaCl} + (Y - X)\,\frac{K_2SO_4}{2KCl}$$

Sustituyendo los valores de los pesos fórmula y los pesos determinados de mezclas de cloruros y sulfatos, se puede calcular el valor de X, los gramos de cloruro sódico en la mezcla de cloruros.

Es posible combinar métodos gravimétricos y volumétricos en análisis indirecto. Por ejemplo, se puede disolver un peso conocido de una mezcla de haluros, como NaCl y KCl, NaCl y NaBr o NaBr y KCl, y valorar con disolución patrón de nitrato de plata para calcular la composición de la mezcla. El método se expondrá en el Cap. 22.

El método indirecto no debe aplicarse a la determinación de un constituyente que esté presente en cantidades muy pequeñas, pues cualquier error en la determinación del otro constituyente, aunque sea pequeño, queda automáticamente reflejado como error importante de signo contrario en este constituyente.

PROBLEMAS

En los Caps. 16-19 se proponen más problemas sobre análisis gravimétrico.

15-1 Calcular el factor gravimétrico en los casos siguientes.

Buscado	Pesado	Buscado	Pesado
(*a*) MgO	$Mg_2P_2O_7$	(*e*) Fe_2O_3	Fe_3O_4
(*b*) FeS_2	$BaSO_4$	(*f*) KCl	K_2PtCl_6
(*c*) K_2O	$KClO_4$	(*g*) $Fe(CrO_2)_2$	Fe_2O_3
(*d*) P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	(*h*) $Al_2(SO_4)_3$	$BaSO_4$

Resp. (*a*) 0,36223. (*b*) 0,25700.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OPTIMUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

15-2 Calcular el factor gravimétrico en los casos siguientes.

Buscado		Transformación		Pesado
(*a*) Sb_2S_3	→	$H_2S \rightarrow H_2SO_4$	→	$BaSO_4$
(*b*) P_2O_5	→	$H_3PO_4 \rightarrow Ag_3PO_4 \rightarrow Ag^+$	→	AgBr
(*c*) $NaNO_3$	→	$NH_3 \rightarrow (NH_4)_2PtCl_6$	→	Pt
(*d*) $H_2C_2O_4$	→	$CaC_2O_4 \rightarrow CaCO_3$	→	CaF_2
(*e*) NaN_3	→	$NH_3 \rightarrow (NH_4)_2PdCl_4$	→	PdO_2
(*f*) $Na_2B_4O_7$	→	$H_3BO_3 \rightarrow BF_3$	→	$KB(C_6H_5)_4$
(*g*) $(P_4H_2)_3$	→	$(NH_4)_3P(Mo_3O_{10})_4 \rightarrow MoO_4^=$	→	$PbMoO_4$
(*h*) Cr_3Si_2	→	$H_2CrO_4 \rightarrow Ag_2CrO_4 \rightarrow Ag^+$	→	AgCl
(*i*) $Al_2Si_3O_8$	→	$SiO_2 \rightarrow SiF_4$	→	PbF_2
(*j*) K_3PO_4	→	$K^+ \rightarrow K_2NaCo(NO_2)_6$	→	Co_3O_4

Resp. (*a*) 0,48514; (*b*) 0,12599;

15-3 ¿Qué peso de precipitado de haluro de plata puede obtenerse a partir de 1,2500 g de una mezcla que contiene 35,50 % de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, 48,70 % de NaBr y 10,80 % de KI, considerando inerte el resto de la muestra?

15-4 Una muestra que pesa 0,8000 g y contiene solo $KClO_3$ y materia inerte se calcina a KCl, pesando el residuo de la calcinación 0,5655 g.

(*a*) Calcular el tanto por ciento de $KClO_3$ en la muestra.

(*b*) Si se disuelve el residuo calcinado y se precipita como AgCl, ¿qué peso de este compuesto se formará? *Resp.* (*a*) 74,84; (*b*) 0,7012 g.

15-5 Una muestra de $KClO_x$ puro que pesa 0,2800 g se reduce a KCl y luego se precipita con nitrato de plata, dando 0,2900 g de AgCl. ¿Cuál es el valor de *x* en la fórmula $KClO_x$? *Resp.* 4

15-6 ¿En qué relación ponderal deben mezclarse $BaCO_3$ y $CaCO_3$ para que la mezcla contenga el mismo tanto por ciento de CO_2 que si fuera $SrCO_3$ puro? *Resp.* $BaCO_3$:$CaCO_3$ = 1,885:1,000.

15-7 Una muestra, que contiene solamente $CaBr_2$ y NaBr y pesa 0,4050 g, da 0,7500 g de AgBr precipitado.

(*a*) Calcular el tanto por ciento de NaBr en la muestra.

(*b*) Calcular el contenido en calcio como porcentaje de CaO.

Resp. (*a*) 50,03; (*b*) 14,02.

15-8 ¿Qué peso de roca silícea deberá tomarse en el análisis para que:

(*a*) cada 5,00 mg del $KClO_4$ obtenido representen el 0,200 % de K_2O en la muestra? *Resp.* 0,850 g.

(*b*) cada 10,0 mg del K_2PtCl_6 obtenido representen 0,0500 % de K_2O en la muestra? *Resp.* 3,88 g.

(*c*) el porcentaje de K_2O sea la quinta parte del peso en miligramos del platino obtenido a partir del K_2PtCl_6? *Resp.* 0,241 g.

15-9 Una muestra de arcilla contiene originalmente 8,80 % de humedad y 13,46 % de Al_2O_3. ¿Cuál es el porcentaje de Al_2O_3 en una muestra de arcilla secada al aire que contiene 2,10 % de humedad? *Resp.* 14,45.

15-10 Una muestra de 0,5250 g, que contiene pirita de hierro, FeS_2, se oxida, precipitando el sulfato formado en forma de $BaSO_4$, con un peso de 0,4200 g.

(*a*) Calcular el tanto por ciento de FeS_2 en la muestra.

(*b*) ¿Qué peso de Fe_2O_3 podría obtenerse a partir de una muestra de pirita de 1,000 g? (Supóngase que no existe en la muestra ningún otro compuesto de hierro.)

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN 1620 QUITO

15-11 ¿En qué relación ponderal (gramos) deben mezclarse NaBr y RbBr para que la mezcla contenga el mismo tanto por ciento de bromo que el KBr puro?

15-12 Una muestra de alumbre férrico, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$, que contiene solo impurezas inertes, se analiza por varios métodos diferentes, como se indica a continuación. Calcular su pureza en tanto por ciento.

(*a*) Una muestra de 0,5000 g pierde 0,2223 g por deshidratación.
(*b*) Una muestra de 0,4000 g de 0,3834 g de $BaSO_4$.
(*c*) Una muestra de 2,000 g de 0,3300 g de Fe_2O_3.
(*d*) Una muestra de 1,500 g se convierte en $(NH_4)_2PtCl_6$ que por calcinación deja un residuo de 0,3015 g de platino metal.
(*e*) ¿Cuál es el tanto por ciento de pureza media deducido de los cuatro métodos expuestos?

15-13 Una muestra de 0,7500 g contiene solamente $KClO_4$ e impurezas inertes; se calcina a KCl, dando un residuo que pesa 0,4296 g.
(*a*) Calcular el tanto por ciento de $KClO_4$ en la muestra.
(*b*) Si se disuelve el residuo calcinado y luego se precipita en forma de AgCl, ¿qué peso de éste se obtiene?

15-14 Una muestra de KIO_x puro, que pesa 0,4000 g, se reduce a KI y luego se precipita en forma de AgI, que pesa 0,4388 g. ¿Cuál es el valor de x en la fórmula KIO_x?

15-15 Una muestra de 0,2000 g de $Na_2S_xO_6$ se oxida a sulfato y se precipita éste en forma de $BaSO_4$, que pesa 1,0842 g. ¿Cuál es el valor de x en la fórmula $Na_2S_xO_6$?

15-16 La relación entre el peso de cloruro de neptunio(III), $NpCl_3$, y la cantidad equivalente de AgCl es 0,79875. Utilizando los valores Ag = 107,870 y Cl = 35,453, calcular el peso atómico del neptunio con cinco cifras significativas.

15-17 ¿En qué relación en peso (gramos) deben mezclarse $SrCO_3$ y $MgCO_3$ para que la mezcla contenga el mismo porcentaje de CO_2 que el $CaCO_3$ puro?

15-18 Una mezcla de KCl y KBr contiene el cloro y el bromo en una relación en peso (gramos) de 1 : 2. ¿Cuál es el tanto por ciento de potasio en la muestra?

15-19 ¿Cuántos gramos de Li_2SO_4 deben mezclarse con 1,000 g de K_2SO_4 para que la mezcla contenga 25,00 % de azufre?

15-20 Una mezcla que contiene solo $CaCO_3$, $CaSO_4$ y $BaCO_3$ contiene 28,5 % de calcio y 32,0 % de dióxido de carbono. Calcular el tanto por ciento de $CaCO_3$, de $CaSO_4$ y de $BaCO_3$ en la muestra.

15-21 ¿Qué peso de muestra de arcilla (que contiene silicato aluminico potásico) debe tomarse para el análisis de forma que:
(*a*) cada 10,0 mg de $KClO_4$ obtenido representen 0,100 % de K_2O?
(*b*) cada miligramo de K_2PtCl_6 represente 0,0200 % de K_2O?
(*c*) el porcentaje de aluminio sea la quinta parte del peso en miligramos del Al_2O_3 obtenido?
(*d*) el porcentaje de Si se obtenga multiplicando los gramos de SiO_2 por 100?

15-22 ¿Cuántos kilogramos de metal uranio pueden obtenerse de una tonelada métrica de pechblenda que contiene el 1,25 % de U_3O_8?

15-23 Una muestra de caliza que pesa 0,8000 g da por calcinación un residuo de mezcla de óxidos Al_2O_3, Fe_2O_3 y TiO_2, que pesa 0,0780 g. Mediante análisis se encuentra en este residuo el 5,00 % de Ti, y la muestra original contiene el 2,50 % de Fe. Calcular el porcentaje de Al en la muestra.

15-24 Una mezcla de AgCl y AgBr, calentada en una corriente de cloro, pierde el 5,00 % de su peso. Calcular el porcentaje de Cl en la mezcla original.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
BIBLIOTECA FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
FUNDADA EN 1620
QUITO

15-25 Una muestra que contiene PbS y sílice (inerte) gana el 20,00 % de su peso al convertir el PbS en $PbSO_4$. Calcular el porcentaje de S en la muestra original.

15-26 0,5000 g de una mezcla de LiCl y KCl se convierten en 0,6227 g de mezcla de Li_2SO_4 y K_2SO_4. Calcúlese el porcentaje de Cl en la muestra original.

15-27 Una muestra de oxalato de magnesio hidratado puro pierde el 24,30 % de su peso por desecación a 150° C, dejando como residuo la sal anhidra. ¿Cuántos moles de agua por mol de oxalato magnesio contiene el hidrato?

15-28 Una muestra de harina de trigo pierde el 8,00 % de su peso por desecación en estufa. La muestra desecada contiene 1,25 % de nitrógeno. Calcular el porcentaje de nitrógeno en la muestra original.

15-29 Una muestra de sulfato sódico hidratado impuro contiene originalmente el 11,0 % de azufre y el 47,0 % de humedad.

(*a*) Calcular el tanto por ciento de S en una muestra secada al aire que contiene 7,50 % de humedad.

(*b*) Calcular el tanto por ciento de S en una muestra desecada en estufa (suponiendo que la totalidad del agua ha sido eliminada).

15-30 Una muestra que pesa 0,6800 g da un residuo, probablemente de $CaCO_3$, que pesa 0,2202 g. Se sospecha que el residuo no es $CaCO_3$ puro y su análisis indica que contiene 2,10 % de magnesio, en forma de $MgCO_3$. Calcular el tanto por ciento verdadero de CaO en la muestra.

15-31 El MgC_2O_4 calentado a 500° C, pierde simultáneamente CO y CO_2, dejando un residuo de MgO. El CaC_2O_4, calentado a 500° C, pierde CO dejando un residuo de $CaCO_3$; por calcinación a más de 900° C, el $CaCO_3$ pierde CO_2, dando un residuo de CaO. Una muestra de 2,0000 g que contiene MgC_2O_4, CaC_2O_4 y SiO_2 (estable) da por calentamiento a 500° C un residuo que pesa 1,3966 g; después de calcinarlo a 900° C, el residuo pesa 1,0530 g. Calcular los porcentajes de MgC_2O_4 y CaC_2O_4 en la muestra original.

15-32 Una muestra de CaC_2O_4 puro, que pesa 0,3200 g, se calienta a 500° C, con lo que pierde CO y deja un residuo de 0,2500 g. Calcinando a 900° C, pierde CO_2 y deja un residuo de 0,1400 g. Utilizando como peso atómico del oxígeno el valor 16,0000, calcular el peso atómico del carbono con cuatro cifras significativas, utilizando *solo* las pérdidas de peso. (*No* utilizar los pesos moleculares de los compuestos de calcio.)

15-33 El hexahidrato del nitrato de cobre(II) y el nitrato de plata sufren pirólisis, tal como se indica por las siguientes transiciones a las temperaturas que se especifican:

$$3Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \rightarrow Cu(NO_3)_2 \cdot 2Cu(OH)_2 \qquad (60\text{–}150^\circ C)$$

$$Cu(NO_3)_2 \cdot 2Cu(OH)_2 \rightarrow 3CuO \qquad (200\text{–}278^\circ C)$$

$$AgNO_3 \rightarrow Ag \qquad (350\text{–}608^\circ C)$$

Un gramo de una aleación que contiene cobre y plata (y posiblemente materia inerte) se disuelve en ácido nítrico. La disolución se evapora a sequedad y se calienta a 135° C; el residuo pesa 1,6336 g. El residuo se calienta a 250°; los sólidos resultantes pesan 1,2558 g. Calentando a 550° C se obtiene una nueva pérdida de peso y un residuo que pesa 1,0259 g. Calcular los porcentajes de Cu y Ag en la aleación.

15-34 Dadas las siguientes transiciones pirolíticas:

$$H_3BO_3 \rightarrow H_2O + HBO_2 \quad (55\text{–}135°C;\ HBO_2 \text{ estable a } 168°C)$$

$$2HBO_2 \rightarrow H_2O + B_2O_3 \quad (168\text{–}443°C;\ B_2O_3 \text{ estable a } 1000°C)$$

$$KBF_4 \rightarrow KF + BF_3\ (gas) \quad (400\text{–}850°C;\ KF \text{ estable a } 1000°C)$$

Una muestra de 1 g que contiene H_3BO_3, KBF_4 y sílice (inerte) pierde 0,0800 g entre 55 y 135° C, y pierde de nuevo 0,3200 g entre 600 y 900° C. Calcular el tanto por ciento de H_3BO_3 y KBF_4 en la muestra.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

16

DETERMINACION DE AGUA, HIDROGENO Y CARBONO

DETERMINACION DE AGUA

El agua, o los elementos que la forman, pueden encontrarse en una amplia variedad de materiales. La importancia del análisis del agua y el método a utilizar en cada caso viene condicionado en cierto modo por el estado del agua en la muestra.

Agua no esencial

El agua retenida mediante fuerzas no químicas se llama agua no esencial. Normalmente se denomina de forma genérica «humedad» de la muestra, y su presencia afecta al porcentaje de los constituyentes encontrados en los análisis (véase la pág. 213).

El agua higroscópica está adsorbida sobre la superficie de las partículas; usualmente se determina por desecación en estufa a unos 110° C, aunque este tratamiento no garantiza que toda la humedad haya sido expulsada; además, algunas sustancias, especialmente ciertos hidratos, pueden perder agua esencial a temperaturas inferiores a 100° C. La desecación en estufa se utiliza normalmente para rebajar el contenido en humedad de las muestras a un nivel bajo y controlado con objeto de efectuar la pesada de las muestras con vistas a su análisis.

El agua incluida (a veces denominada agua «ocluida») es un componente habitual de los minerales y de los precipitados que se forman por cristalización

en disolución acuosa. El agua en este estado no se elimina por calentamiento a 100° C. Se necesita para conseguirlo una temperatura mucho más alta, por lo que puede efectuarse una calcinación intensa para lograr su eliminación, siempre que la estabilidad de la muestra lo permita. Al calentar cristales que contienen cavidades de agua, la volatilización de ésta da lugar a la rotura de los cristales («decrepitación»), por lo que, cuando esto ocurre, deben adoptarse precauciones que eviten la pérdida mecánica del material.

Agua esencial

El agua (o los elementos que la forman) que existe como parte de la composición estequiométrica de los compuestos, se denomina agua esencial. No es preciso que el hidrógeno y el oxígeno de una sustancia se encuentren necesariamente en la relación 2 : 1 para que puedan formar agua.

Agua de hidratación. En los hidratos el agua está unida mediante fuerzas coordinadas covalentes que normalmente son más débiles que las fuerzas electrovalentes o covalentes primarias; por consiguiente, el agua de hidratación es relativamente fácil de eliminar por la acción del calor. Los distintos hidratos difieren ampliamente en estabilidad; cada hidrato se caracteriza por una tensión de vapor de agua determinada y por una temperatura determinada de transición a un hidrato inferior, cuando éste existe, o a la sustancia anhidra. Si el agua puede eliminarse de forma completa (por ejemplo, por desecación en estufa) sin descomposición del material anhidro, puede determinarse de forma indirecta por la pérdida de peso; en caso contrario, debe utilizarse un método directo.

Agua de constitución. El hidrógeno y el oxígeno (o el hidroxilo) unidos dentro de los compuestos por fuerzas de valencia primaria, se pueden convertir con frecuencia en agua por descomposición del compuesto. Por ejemplo,

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

$$2MgHPO_4 \rightarrow Mg_2P_2O_7 + H_2O$$

$$Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O$$

Los hidróxidos de los metales *no* son hidratos; en ellos los elementos del agua están mucho más fuertemente unidos que en los hidratos. Puede decirse que el bicarbonato sódico y el fosfato ácido de magnesio contienen hidrógeno ácido esencial y que el hidróxido cálcico contiene hidrógeno básico esencial (hidroxilo). Los hidróxidos de los metales alcalinos y del bario son muy estables y no pierden agua excepto a temperaturas muy elevadas, y aun así, de forma incompleta.

Los carbohidratos, como la sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, se descomponen por la acción del calor, dando agua y otras sustancias. Por calentamiento de dichos

compuestos en presencia de exceso de aire o de oxígeno, todo el hidrógeno puede transformarse en agua (y el carbono en dióxido de carbono). Prácticamente, todos los compuestos de carbono, hidrógeno y oxígeno pueden transformarse por combustión en dióxido de carbono y agua de esta misma forma, y puede constituir materia objeto de discusión si este agua es o no «agua de constitución». Los hidrocarburos dan también, por combustión en el oxígeno, dióxido de carbono y agua; naturalmente, en este caso, en que solo existen en el compuesto los elementos carbono e hidrógeno, no puede decirse que exista agua de constitución. Sin embargo, el análisis por combustión se utiliza de forma casi invariable para la determinación del hidrógeno (en forma de agua) y el carbono (en forma de dióxido de carbono) en los compuestos orgánicos.

El agua total (no esencial y esencial) puede determinarse conjuntamente por expulsión a temperatura elevada. El que el agua no esencial (humedad) pueda o no ser determinada separadamente, depende de si se trata de agua adsorbida u ocluida, y de la estabilidad al calor de la sustancia que contiene dicha agua esencial.

Métodos de determinación

Método indirecto. El agua se determina por la pérdida de peso que sufre la muestra cuando se somete a las condiciones que separan el tipo de agua que se determina —esencial, no esencial, o ambas—. Este método es adecuado solo en el caso de que la pérdida de peso sea debida exclusivamente a la eliminación de agua.

A continuación se indican algunas de las técnicas utilizadas en la eliminación de agua para la determinación indirecta.

1. *Calor.* La temperatura apropiada a la naturaleza de la muestra se consigue en una estufa eléctrica, con un baño de aire o por calentamiento con una llama.

2. *Calor y presión reducida.* La muestra se calienta en una estufa de vacío a una presión de 50 a 100 mm de mercurio y a unos 100° C, o a temperatura más baja, si la muestra es inestable a 100° C. El método es muy utilizado para la determinación de la humedad en frutos, vegetales, granos y otros productos alimenticios y agrícolas. La desecación en estufa de vacío da resultados más producibles que el procedimiento anterior.

3. *Utilización de desecadores.* Las muestras en contacto con el aire seco de un desecador pueden perder agua no esencial y en algunos casos también agua esencial. Utilizando diferentes deshidratantes, como perclorato magnésico, óxido bárico, pentóxido de fósforo, ácido sulfúrico concentrado reciente y otras sustancias, pueden conseguirse distintas presiones de vapor de agua. Después que la muestra ha perdido la mayor parte del agua que contiene, los últimos residuos se pueden separar con mucha lentitud. El analista debe tener siempre en cuenta que cada vez que abre el desecador, entra en él la humedad del aire y se necesita un tiempo considerable para que la humedad del aire confinada en el desecador alcance el equilibrio con el deshidratante.

4. *Desecación al vacío.* La desecación sobre ácido sulfúrico concentrado a presión reducida, por ejemplo, 10 mm de mercurio, es útil para determinar el agua en las muestras que se descomponen o se volatilizan por la acción del calor.

Método directo. El agua expulsada de la muestra puede ser recogida y determinada por su peso o su volumen, o mediante alguna propiedad química del agua. En algunos casos no es preciso llegar a la separación del agua, bastando para medir su cantidad conocer la alteración de alguna propiedad física de la muestra.

1. *Absorción.* La muestra pesada se coloca en una navecilla dentro de un tubo de combustión que se calienta, normalmente mediante un horno eléctrico, mientras se hace circular aire seco por el aparato. El final del tubo de combustión está conectado a uno o más tubos desecadores, que contienen una sustancia desecante, que retiene al agua. La diferencia en peso del o de los tubos de absorción antes y después de su utilización es debida al agua expulsada de la muestra.

2. *Método de destilación de Bidwell-Sterling.* El aparato correspondiente se representa en la Fig. 16-1. La muestra pesada se coloca en el matraz y se cubre

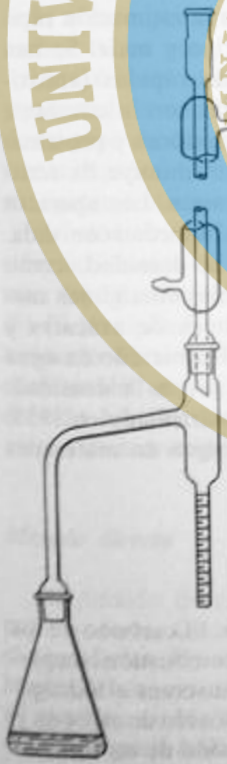


Fig. 16-1 Aparato para la determinación de agua por el método de destilación.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM SCIENTIARUM PRINCIPIUM ET SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

con tolueno (punto de ebullición, 110° C). Al hervir éste, el agua destila con el tolueno; el líquido que se condensa va goteando en un tubo receptor. El agua y el tolueno son no miscibles; al ser el agua más densa que el tolueno, se sedimenta en la parte graduada más estrecha del tubo; el tolueno, menos denso, vuelve al matraz de destilación. Cuando ya no destila más cantidad de agua, se lee el volumen de agua en el tubo graduado. Este método se utiliza para la determinación de agua en materiales orgánicos, como aceites, grasas y productos alimenticios; es más rápido que la desecación en estufa y la baja temperatura de destilación evita la descomposición de la muestra.

3. *Método del carburo cálcico.* Se funda en la reacción del agua con el carburo cálcico, dando gas acetileno:

$$2H_2O + CaC_2 \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

La cantidad de acetileno puede determinarse (*a*) por la pérdida de peso, (*b*) recogiéndolo y midiendo su volumen o (*c*) midiendo el aumento de presión que provoca en un sistema cerrado. La determinación es rápida y se ha aplicado a la del agua en jabón, manteca, cueros, harina, zumos de fruta y otras muchas sustancias orgánicas.

4. *Métodos eléctricos.* Algunas propiedades eléctricas de los materiales se alteran en presencia de agua y sirven de fundamento para la estimación rápida de la humedad en materiales como harina, almidón, trigo y maíz. Se han diseñado aparatos adecuados para efectuar determinaciones rápidas (aproximadamente un minuto). Las propiedades eléctricas utilizadas son la constante dieléctrica, que es 80 para el agua e inferior a 10 para los almidones y proteínas de los cereales; y la conductividad (o la resistividad), que disminuye (la resistencia aumenta) rápidamente al descender el contenido en agua. Los aparatos de medida se calibran con auxilio de muestras de contenido en humedad conocida.

5. *Otros métodos físicos.* El índice de refracción y la densidad, como medida del contenido en agua son otras magnitudes aplicables en algunos materiales. Se utilizan bastante estos métodos para disoluciones de azúcares y de alcoholes. Diversos manuales tienen tablas que indican el contenido en agua que corresponde a los índices determinados de refracción y/o a la densidad.

6. *Método titrimétrico (Karl Fischer).* Este método, desarrollado en 1935, ha alcanzado gran aplicabilidad para la determinación de agua en materiales variados. El método se describe en la pág. 438.

DETERMINACION DEL CARBONO

El carbono se determina en forma de dióxido de carbono. El carbono de los compuestos orgánicos se convierte en dióxido de carbono por combustión completa, que a la vez transforma el hidrógeno en agua; tanto el carbono como el hidrógeno se pueden determinar de forma directa por absorción del dióxido de carbono y del agua en trenes de absorción previamente pesados. El dióxido de carbono de

los carbonatos se libera por tratamiento con ácido diluido (es preferible el ácido perclórico) y se puede determinar directamente por el aumento de peso de un absorbente adecuado, o indirectamente por la pérdida de peso. La determinación del contenido de dióxido de carbono en los carbonatos minerales puede verificarse mediante la pérdida en peso en la descomposición térmica, como se hace en la determinación de la «pérdida por calcinación» de la caliza.

Absorbentes del dióxido de carbono

1. *Disolución de hidróxido potásico*: fue muy utilizada como absorbente del dióxido de carbono en análisis por combustión; presenta el inconveniente de que forma mucha espuma, hasta el punto de que no puede utilizarse con corrientes gaseosas rápidas, y de que una disolución comunica más humedad a la corriente gaseosa que un absorbente sólido.

2. *Cal sodada*: se prepara por evaporación a sequedad y calcinación al rojo de una disolución de hidróxidos sódico y cálcico. Para que la absorción del dióxido de carbono sea más efectiva, el sólido debe contener un 2 % de agua. Durante la absorción del dióxido de carbono, la cal sodada proporciona humedad al aire seco, por lo que el tubo que contiene la cal sodada debe ir conectado a otro posterior con un desecador, pesándose el conjunto formado por ambos tubos para determinar el dióxido de carbono absorbido.

3. *Asbesto sodado o ascarita*: es asbesto impregnado de hidróxido sódico y calentado a unos 180° C durante varias horas. Puede absorber hasta un 20 % de su peso de dióxido de carbono y utilizarse con corrientes gaseosas relativamente rápidas. El material reciente es gris; un cambio de color a blanco indica su agotamiento por saturación de dióxido de carbono.

4. *Una disolución de hidróxido bárico* se utiliza con frecuencia para la absorción del dióxido de carbono. La determinación puede efectuarse de varias formas. (*a*) El carbonato bárico que precipita se puede filtrar, lavar, secar y pesar. (*b*) El precipitado de carbonato de bario, lavado, se disuelve en un volumen conocido de un ácido patrón, cuyo exceso se valora con álcali patrón hasta el viraje del anaranjado de metilo. (*c*) Se utiliza una disolución patrón de hidróxido bárico; después de la absorción del dióxido de carbono se valora el exceso de hidróxido bárico con ácido patrón hasta el viraje de la fenolftaleína.

Método directo

El dióxido de carbono se absorbe sobre absorbentes alcalinos, como asbesto sodado. Dicho compuesto debe ser cuantitativamente arrastrado hasta el absorbente. En el análisis de carbonatos esto se consigue mediante una corriente de aire exento de dióxido de carbono, que se hace pasar a través de todo el aparato; en el análisis por combustión se utiliza una corriente de oxígeno.

Otros gases ácidos, como cloruro de hidrógeno, sulfuro de hidrógeno, dióxi-

do de azufre y cloro pueden reaccionar también con el absorbente alcalino, por lo que no deben estar presentes. Para evitar su presencia puede utilizarse, si procede, un tubo de absorción que contiene sulfato de cobre anhidro.

La corriente gaseosa no debe aportar ni eliminar humedad; esta corriente se hace pasar a través de un deshidratante antes de hacerlo a través del absorbente del dióxido de carbono; para compensar los resultados, se coloca un tubo desecador conectado con el de asbesto y después de él, y se pesa el conjunto de ambos tubos. Cuando se utiliza aire como gas de arrastre a lo largo del aparato, este aire debe estar desprovisto de dióxido de carbono, haciéndolo pasar con este fin por un tubo de asbesto sodado a la entrada del aparato.

1. Análisis de los carbonatos. El desprendimiento de dióxido de carbono, por tratamiento de la muestra de carbonato con ácido perclórico diluido, se lleva a cabo en un aparato formado por un matraz, un cuentagotas y un condensador o refrigerante (alcalímetro de Knorr) cuya salida va conectada a un tren de tubos de absorción para eliminar la humedad y después absorber el dióxido de carbono. El tubo de absorción del dióxido de carbono está habitualmente lleno en sus dos tercios (del lado de la entrada de fuscil de asbesto sodado y en el tercio restante de perclorato magnésico para fijar la humedad aportada cuando el asbesto absorbe el dióxido de carbono. El aumento de peso de este tubo de absorción representa el dióxido de carbono de la muestra.

2. Combustión de los compuestos orgánicos. La descomposición se lleva a cabo por calentamiento de la muestra en un tubo de sílice o Vycor, parte de cuya longitud contiene óxido de cobre granulado sujeto mediante un cartucho de tela metálica de cobre, mientras se hace pasar oxígeno por el tubo de combustión. El final del tubo de combustión está conectado con tubos de absorción, para retener sucesivamente el vapor de agua y el dióxido de carbono. Así, se determina el hidrógeno (en forma de agua) y el carbono (en forma de dióxido de carbono). Si la muestra contiene también un halógeno o azufre, se sustituye el óxido de cobre del tubo por cromato de plomo.

Una determinación directa del oxígeno en los compuestos orgánicos puede realizarse por calentamiento de la muestra, como en un análisis por combustión, mientras se hace pasar un gas inerte, como helio, a través del tubo. El oxígeno se convierte cuantitativamente en monóxido de carbono, que se hace pasar a través de pentóxido de yodo:

$$5CO + I_2O_5 \rightarrow 5CO_2 + I_2$$

El yodo liberado se valora con disolución de tiosulfato sódico.

La mayor parte de los análisis por combustión se verifican actualmente en escala semimicro o micro, utilizando «muestras miligramo» y un equipo pequeñísimo.

Método indirecto

La determinación indirecta de dióxido de carbono en los carbonatos se realiza en un alcalímetro de la forma que se indica en la Fig. 16-2; el aparato completo tiene unos 12-15 cm de alto. El dispositivo de la izquierda está lleno hasta la mitad de ácido sulfúrico concentrado para evitar el escape de vapor de agua. En el bulbo cuentagotas se pone ácido perclórico diluido. La muestra pesada se introduce a través de la tubuladura lateral del matraz y se cubre con unos cuantos mililitros de agua. El aparato completo, listo para comenzar la determinación, se pesa, equilibrándolo con una tara adecuada. Lentamente, se añade el ácido o la muestra para provocar la descomposición del carbonato. Se calienta después a unos 80-90° C para expulsar el dióxido de carbono de la disolución, haciendo pasar al mismo tiempo por el aparato una corriente de aire, conectando a un aspirador el tubo de salida del dispositivo que contiene el ácido sulfúrico. Se deja enfriar a la temperatura ambiente y se pesa de nuevo. La pérdida de peso representa el dióxido de carbono.

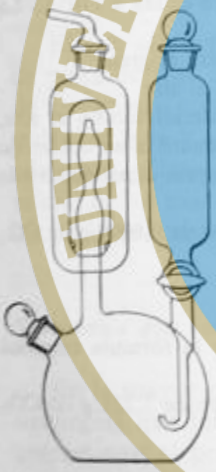


Fig. 16-2 Alcalímetro de Schroedter para la determinación indirecta del dióxido de carbono en los carbonatos.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

PROBLEMAS

16-1 Un residuo calcinado que contiene Fe_2O_3 y sílice pesa 0,2680 g. En la reducción del óxido de hierro con hidrógeno, se forman 0,0817 g de agua. Calcular el tanto por ciento de Fe_2O_3 en la muestra. *Resp.* 90,1.

16-2 ¿Qué peso de agua y de dióxido de carbono se forman por combustión completa del compuesto orgánico que se indica?

(*a*) 0,4200 g de tolueno, $C_6H_5CH_3$.
(*b*) 0,8000 g de sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$.
(*c*) 0,8800 g de ácido benzoico, C_6H_5COOH.

(*d*) 0,4000 g de ácido ftálico, $C_6H_4(COOH)_2$.
(*e*) 0,4500 g de sulftaleno, $C_{10}H_8$.
(*f*) 0,5000 g de glicerina, $C_3H_5(OH)_3$.

Resp. (*a*) 0,32845 g H_2O, 1,4043 g CO_2.

16-3 El agua formada en la combustión de 0,5450 g de un compuesto orgánico puro se absorbe en un tubo que contiene perclorato magnésico deshidratante; peso del tubo antes de la absorción, 21,4335 g; peso del tubo después de la absorción, 21,6736 g. Una muestra de 0,2200 g del mismo compuesto origina 0,5560 g de dióxido de carbono. Supóngase que el resto del compuesto (además del hidrógeno y el carbono) está formado por oxígeno. Calcular la fórmula empírica del compuesto. *Resp.* $C_7H_6O_2$

16-4 Una muestra de 1,2500 g, que contiene 75,00 % de $CaCO_3$, 20,00 % de $FeCO_3$ y 5,00 % de SiO_2, se calcina, convirtiéndose el $CaCO_3$ en CaO y el $FeCO_3$ en Fe_2O_3. ¿Cuál será el peso del residuo de la calcinación? *Resp.* 0,7601 g.

16-5 Una muestra de caliza que pesa 0,9800 g se calcina fuertemente, dejando un residuo que pesa 0,6800 g. Suponiendo que toda la pérdida por calcinación sea debida al dióxido de carbono, calcular el porcentaje de CO_2 en la muestra.

16-6 La sosa, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, pierde con facilidad agua de hidratación por exposición al aire. Una muestra de dicho producto perdió el aire el 56,0 % de su peso. Una muestra, ya seca al aire, perdió el 5,0 % de su peso por desecación en estufa a 110° C. La muestra desecada en la estufa contiene 87,5 % de Na_2CO_3.

(*a*) Calcular el tanto por ciento de Na_2CO_3 (anhidro) en la muestra original.
(*b*) Calcular el tanto por ciento de Na_2CO_3 en la muestra secada al aire.
(*c*) Si el precio del decahidrato es el 55,0 % del precio del material secado al aire, (1) ¿qué producto resultará realmente más económico en cuanto a su contenido en Na_2CO_3? (2) ¿Cuál es el ahorro en tanto por ciento al comprar el producto más económico?

16-7 La combustión de 0,4240 g da un compuesto orgánico puro de 0,6906 g de CO_2 y 0,2355 g de H_2O.

(*a*) Calcular el % de C en el compuesto.
(*b*) Calcular el % de H en el compuesto.
(*c*) Suponiendo que el resto del compuesto es oxígeno, calcular la fórmula empírica del compuesto.

16-8 La combustión de 0,5000 g de un compuesto orgánico puro da 1,221 g de CO_2 y 0,3332 g de H_2O.

(*a*) Calcular el % de C y el % de H en el compuesto.
(*b*) El resto del compuesto es nitrógeno; calcular la fórmula empírica del compuesto.
(*c*) El peso molecular del compuesto es aproximadamente 100. ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto?

16-9 Se determina la humedad de un líquido orgánico por el método del carburo cálcico; una muestra de 1 g da 18,0 ml de gas medidos a 750 mm de mercurio de presión y a 30° C. Calcular el tanto por ciento de agua en la muestra.

16-10 Se determina agua en una muestra de 10 g de mayonesa por el método de Bidwell-Sterling (destilación). El agua recogida midió 3,45 ml a 25° C; la densidad del agua a dicha temperatura es 0,997. Calcular el porcentaje de agua en la muestra.

16-11 Un compuesto orgánico que contiene C, H, N y O da los siguientes resultados de análisis: La combustión de 0,2000 g de muestra da 0,4290 g de CO_2. La combustión de 0,5000 g da 0,1830 g de agua. Una muestra de 0,4000 g da 40,92 ml de gas nitrógeno medidos a 30° C y 750 mm. El oxígeno se calcula por diferencia. Deducir la fórmula empírica del compuesto.

17

DETERMINACION GRAVIMETRICA DEL CLORURO Y DE LA PLATA

El ion cloruro en disolución se determina por precipitación con nitrato de plata de una disolución débilmente acidificada con ácido nítrico. Después de un período conveniente de digestión, se filtra el cloruro de plata por un filtro inerte, se lava y se deseca a peso constante. Cuando se sigue el procedimiento adecuado, prácticamente pueden eliminarse todas las fuentes de error y el método es uno de los más exactos entre los gravimétricos. La discusión siguiente expone las posibles fuentes de error y los métodos que permiten evitarlas o eliminarlas.

Sustancias que interfieren

En la mayor parte de las separaciones y determinaciones gravimétricas, las sustancias que interfieren pueden clasificarse en tres clases: (1) sustancias que contaminan el precipitado por formar con el reactivo un producto insoluble o por ser coprecipitadas; (2) sustancias que impiden la precipitación completa del constituyente deseado; (3) sustancias que reaccionan con la forma de precipitación y/o con la de pesada. A continuación se mencionan las interferencias específicas en la determinación del cloruro.

1. Otros aniones que precipitan con ion plata en disolución ácida. Las sales de plata de los aniones bromuro, yoduro, tiocianato, cianuro y sulfuro son insolubles en ácido nítrico diluido. Si alguno de estos aniones está presente en la muestra en que se analiza el cloruro, es necesaria su separación previa antes de precipitar el cloruro.

2. Aniones cuyas sales de plata son solubles en ácido nítrico. En disolu-

ción neutra el ion plata forma compuestos insolubles con muchos aniones comunes, como son carbonato, fosfato, arseniato, arsenito, cromato, oxalato e hidróxido. Aunque los compuestos de plata de estos aniones, son solubles en ácido nítrico diluido, su posible coprecipitación constituye una fuente de error.

3. Iones de metales pesados con cloruros insolubles. El cloruro de mercurio(I), Hg_2Cl_2, es insoluble en el agua y en el ácido nítrico diluido. El cloruro de plomo es también algo insoluble, si bien se transforma en cloruro de plata, más insoluble, en presencia de ion plata en exceso. La eliminación del mercurio(I), y de la mayor parte de los iones de los metales pesados, puede realizarse por fusión con carbonato sódico o por ebullición con una disolución concentrada de carbonato sódico.

4. Iones metálicos pesados que se hidrolizan dando precipitados. Los compuestos de antimonio(III), bismuto(III) y estaño(IV) se hidrolizan extensamente, dando productos insolubles, SbOCl, BiOCl y $SnO_2 \cdot xH_2O$, respectivamente.

5. Cationes que forman complejos clorurados estables. Algunos cationes, especialmente el mercurio(II) y el cromo(III), forman complejos clorurados (por ejemplo, $HgCl_4^{2-}$) tan estables, que no todo el cloruro de la disolución puede precipitar como cloruro de plata.

6. Agentes reductores. Deben estar ausentes las sustancias capaces de reducir el ion plata o el cloruro de plata a plata elemental. El estaño(II), los hipofosfitos y muchos compuestos orgánicos, como el formaldehído, la hidroquinona y la celulosa, reducen a los compuestos de plata. La materia orgánica se elimina antes del análisis por calcinación intensa de la muestra.

Precipitación y digestión

La precipitación se lleva a cabo en disoluciones diluidas del cloruro, con 0,2 a 0,5 g de muestra en 150 ml de agua. Si la disolución de la muestra es alcalina, se neutraliza primeramente con ácido nítrico, añadiendo luego un exceso de 1 ml de ácido nítrico 6 *M*; esta forma de proceder da lugar a una disolución 0,04 *M* en ácido nítrico. A partir de este momento, la muestra no debe recibir luz directa ni intensa por las causas que luego se explicarán. A esta disolución se añade el nitrato de plata 0,1 *M* necesario para la precipitación completa y un pequeño exceso de ion plata. Esta precipitación se verifica siempre en frío. Si la disolución está caliente o si contiene demasiado ácido, el ion cloruro puede oxidarse por la acción del ácido nítrico.

La solubilidad del cloruro de plata es tan pequeña, que la pérdida por solubilidad es despreciable excepto en los casos en que se requiere un análisis extremadamente exacto. La solubilidad aumenta con la temperatura y con la concentración de ácido nítrico. Un *pequeño* exceso de ion plata hace disminuir la

Tabla 17-1 Solubilidad del cloruro de plata

Disolvente	Solubilidad, mg/litro
Agua, a 25°	1,9
Agua, a 100°	21
HNO_3, 0,04 *M*, a 25°	2,3
HNO_3, 1 *M*, a 25°	3,3
$AgNO_3$, 0,001 *M*, a 25°	0,06

solubilidad por efecto del ion común. En la Tabla 17-1 se indica la solubilidad del cloruro de plata en distintas disoluciones.

Al precipitar el cloruro de plata da lugar siempre a un sistema coloidal, por aglomeración rápida de los numerosos núcleos pequeños que se forman. El coloide presenta un mínimo de estabilidad en el punto estequiométrico de la reacción; como este punto se alcanza por adición de nitrato de plata, las partículas coloidales coagulan en considerable extensión. Se digiere la mezcla a una temperatura cercana a la de ebullición y luego se deja sedimentar el precipitado. Cuando ha coagulado de forma adecuada el precipitado, se sedimenta rápidamente después de agitarlo en la disolución, quedando ésta completamente transparente. La presencia de ácido nítrico favorece la coagulación; el desplazamiento de los iones plata adsorbidos por iones hidrógeno tiene gran importancia en cuanto a conseguir una coprecipitación mínima de nitrato de plata.

Filtración y lavado

El cloruro de plata y también el exceso de ion plata en disolución, sufren fácilmente reducción por acción de la materia orgánica, especialmente a temperatura elevada; por esta razón no debe utilizarse en la filtración papel de filtro, que tendría que quemarse después. La filtración se realiza con crisoles filtrantes de vidrio sintetizado, porcelana porosa o asbesto (filtro de Gooch). Al ser el precipitado un coloide coagulado, puede volver a peptizarse, con lo que pasaría a través del filtro durante el lavado. Por ello, el agua de lavado debe contener un poco de ácido nítrico para evitar la peptización. El lavado debe prolongarse hasta que las aguas de lavado estén exentas de ion plata, momento que puede ponerse de manifiesto por ensayo con ion cloruro.

Desecación

Normalmente, el cloruro se deseca a 110-130° C, temperatura que elimina prácticamente la totalidad del agua. El cloruro de plata es estable aun por encima de su punto de fusión (455° C), por lo que puede ser fundido para eliminar los

últimos vestigios de humedad, si las circunstancias lo aconsejan. A esta elevada temperatura, deben evitarse escrupulosamente el polvo y cualquier tipo de materia orgánica, que darían lugar a una reducción rápida e intensa.

Descomposición fotoquímica

Los haluros de plata son sensibles a la luz (esta propiedad es el fundamento de la fotografía). La acción fotoquímica es muy pronunciada con luz de pequeña longitud de onda. Mientras se manipula el cloruro de plata deben tomarse precauciones para proteger al precipitado de la luz solar directa y de la luz artificial intensa, especialmente de la luz azul o análoga a la solar. Aun trabajando bajo iluminación tenue, el cloruro de plata no es totalmente blanco, sino que toma un color grisáceo. Esta alteración es casi siempre superficial y no da lugar a un cambio significativo de peso para los análisis ordinarios.

Para simplificar, la descomposición fotoquímica del cloruro de plata puede representarse por

$$2AgCl \rightarrow 2Ag + Cl_2$$

Cualquier grado de descomposición conduce a resultados bajos si se produce *después de* la filtración y lavado, o en cualquier momento, cuando se verifica la determinación inversa (plata con cloruro). No obstante, antes de la filtración en la determinación del cloruro, el cloro sufre una dismutación:

$$3Cl_2 + 3H_2O \rightarrow 6H^+ + ClO_3^- + 5Cl^-$$

y el ion cloruro reacciona con el exceso de ion plata que hay en disolución, formando cloruro de plata. Por tanto, si la descomposición fotoquímica del cloruro de plata tiene lugar antes de la filtración en una determinación de cloruro, los resultados son demasiado altos. (El alumno debe justificar esta conclusión considerando la estequiometría de la reacción total.)

Aplicaciones adicionales

1. Normalización del ácido clorhídrico. El ácido clorhídrico que ha de utilizarse en acidimetría puede normalizarse por pesada del cloruro de plata a que da lugar un volumen del ácido exactamente medido. Evidentemente, el método es indirecto en cuanto al ion hidrógeno.

2. Otros aniones que precipitan en medio nítrico. Los aniones bromuro, yoduro y tiocianato puede precipitarse y pesarse en forma de cloruro de plata. Existen otros métodos mejores para la determinación de yoduro y tiocianato, por lo que rara vez se utiliza para estos aniones el método gravimétrico.

3. Mezcla de dos haluros. Cuando en una misma muestra existen dos haluros, por ejemplo, cloruro y bromuro, se pueden precipitar y pesar conjuntamente en forma de sales de plata; estas sales pueden después reducirse con hidrógeno a elevada temperatura y pesar de nuevo la plata formada. También puede tratarse la mezcla de sales de plata con cloro, determinando su pérdida de peso.

4. Formas oxidadas del cloro. Cualquiera de las formas oxidadas del cloruro (Cl_2, ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^-, ClO_4^-) puede determinarse por reducción a ion cloruro, que luego se precipita y pesa como cloruro de plata. El dióxido de azufre o el ion sulfito reducen a todas estas formas, excepto al perclorato; el ion nitrito los reduce a todas sin excepción.

Por ejemplo,

$$Cl_2 + 2H_2O + SO_2 \rightarrow 4H^+ + SO_4^{--} + 2Cl^-$$

$$ClO_3^- + 3SO_3^{--} \rightarrow 3SO_4^{--} + Cl^-$$

$$ClO_4^- + 4NO_2^- \rightarrow 4NO_3^- + Cl^-$$

El «agua de cloro» puede reducirse en caliente con hidróxido amónico:

$$3Cl_2 + 8NH_4OH \rightarrow N_2 + 8H_2O + 6NH_4^+ + 6Cl^-$$

La disolución se acidifica después con ácido nítrico y se determina el cloruro de la forma habitual.

5. Compuestos orgánicos halogenados. Los halógenos de los compuestos orgánicos pueden convertirse en el correspondiente haluro inorgánico por (*a*) fusión con peróxido de sodio, o (*b*) tratamiento en caliente y bajo presión (en un tubo cerrado) con ácido nítrico fumante (método de Carius). El haluro se determina después de la forma usual.

6. Aniones con sal de plata soluble en ácidos. Hay aniones, como cromato, fosfato, arseniato y carbonato que forman sales de plata insolubles en agua, pero solubles en ácido nítrico. Para determinar un anión de este tipo, se precipita con nitrato de plata en disolución neutra, se filtra y se lava el precipitado, y luego se disuelve este precipitado cuantitativamente con ácido nítrico, precipitando la plata de esta disolución con ion cloruro y pesando el cloruro de plata. El método es, por consiguiente, una aplicación de la determinación de ion plata a la determinación indirecta del primer anión precipitado.

DETERMINACION DE PLATA

En la determinación de plata con cloruro concurren las mismas circunstancias generales y las mismas fuentes de error que en la determinación inversa. El reactivo precipitante es el ácido clorhídrico, cuyo ion hidrógeno realiza la

misma función que el ácido nítrico en la determinación del cloruro, evitando la precipitación de las sales de plata de los aniones de ácidos débiles, manteniendo coagulado el precipitado y evitando su peptización en el lavado. Se debe utilizar un *pequeño* exceso de ácido clorhídrico para hacer disminuir la solubilidad del cloruro de plata por efecto del ion común. Debe evitarse un gran exceso que haría aumentar la solubilidad del precipitado por formación de complejos solubles clorurados de plata:

$$AgCl + Cl^- \rightarrow AgCl_2^- \quad (AgCl_3^{--}, \text{etc.})$$

La Tabla 17-2 indica la solubilidad del cloruro de plata en disoluciones de ácido clorhídrico de diversas concentraciones; se incluye también en ella, a efectos comparativos, la solubilidad en agua.

Tabla 17-2 Solubilidad del cloruro de plata en disoluciones de cloruro a 25° C

Concentración de HCl, moles/litro	Solubilidad de AgCl, mg/litro	Concentración de NaCl, moles/litro	Solubilidad de AgCl, mg/litro
(Agua)	1,9	(Agua)	1,9
0,01	0,002	0,004	0,10
0,05	0,003	0,036	0,27
0,10	55	0,50	2,0
		1,93	56

PROBLEMAS

(Otros problemas sobre halógenos: Cap. 15, problemas 3, 4, 5, 11, 13, 14, 18, 24 y 26.)

17-1 Una muestra de 0,3550 g da un precipitado de cloruro de plata que pesa 0,4545 g. Calcular (*a*) el tanto por ciento de Cl; (*b*) el tanto por ciento de NaCl.
Resp. (*a*) 31,67. (*b*) 52,20.

17-2 ¿Cuál debe ser el tanto por ciento de KCl en una muestra para que el peso de AgCl obtenido sea igual al peso tomado de muestra?
Resp. 52,04.

17-3 Una muestra de 0,8000 g en fosfato trisódico impuro se neutraliza exactamente con ácido nítrico. Se añade un exceso de nitrato de plata para que precipite Ag_3PO_4, que se filtra y se lava hasta eliminar el exceso de ion plata. Se disuelve el precipitado en ácido nítrico y se precipita el ion plata como AgCl, que pesa 1,2580 g. Calcular el contenido en fosfato de la muestra en tanto por ciento de (*a*) Na_3PO_4; (*b*) P_2O_5.
Resp. (*a*) 59,96. (*b*) 25,96.

17-4 Una muestra, mezcla de AgCl y AgBr, que pesa 0,8000 g, pierde 0,1066 g cuando se calienta con cloro. Calcular el peso de AgCl y AgBr que contiene.
Resp. 0,3497 g de AgCl, 0,4503 g de AgBr.

17-5 ¿Qué peso de muestra de KBr impuro debe tomarse para que al calentar con clo-

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

ro el bromuro de plata procedente de ella, el porcentaje de KBr quede representado por la mitad de la pérdida de peso en miligramos?

17-6 ¿Qué peso de precipitado de haluro de plata puede obtenerse de 1,2000 g de una mezcla que contiene 45,50 % de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, 43,70 % de KBr y 5,80 % de NaI, siendo inerte el resto de la muestra?

17-7 Una muestra de 0,4500 g, que contiene exclusivamente $BaCl_2$ y KCl, da 0,7755 g de AgCl.

(*a*) Calcular el tanto por ciento de KCl en la muestra.

(*b*) Calcular el contenido en bario expresado como porcentaje de BaO.

17-8 0,6500 g de una mezcla que contiene solo AgBr y AgI, se reducen con hidrógeno, proporcionando un residuo de plata metálica que pesa 0,3274 g. Calcular el tanto por ciento de Br en la mezcla.

17-9 0,5000 g de una mezcla de AgCl, AgBr y AgI se calienta en atmósfera de bromo, dando lugar a un residuo que pesa 0,4500 g. El residuo obtenido se calienta en atmósfera de cloro, formándose otro residuo que pesa 0,3557 g.

(*a*) Calcular los gramos de AgCl, AgBr y AgI en la mezcla original.

(*b*) Calcular el peso del residuo que se obtendría por reducción a plata metálica.

17-10 Una muestra de cromita que pesa 0,8000 g se funde con peróxido de sodio. El fundido se lixivia con agua, se hierve y se filtra para separar el hierro en forma de óxido hidratado. El filtrado, que contiene cromato, se neutraliza y se precipita el cromo como Ag_2CrO_4. Se lava el precipitado, se disuelve en ácido nítrico y se precipita la plata en forma de AgCl, que pesa 0,3264 g. Calcular los tantos por ciento de (*a*) Cr y (*b*) Cr_2O_3, en la muestra.

17-11 0,8000 g de una mezcla, que contiene solamente LiCl y KCl, se convierten en una mezcla de sulfatos, Li_2SO_4 y K_2SO_4, que pesa 0,9606 g. Calcular los tantos por ciento de LiCl y de KCl en la mezcla.

17-12 Calcular el peso de AgCl que podría obtenerse a partir de la mezcla de cloruros que se indica en el Problema 17-11.

17-13 Una muestra de 0,4000 g de un compuesto orgánico bromado puro se descompone para transformar el bromo en bromuro, que da un precipitado de 0,7440 g de AgBr.

(*a*) Calcular el tanto por ciento de Br en el compuesto.

(*b*) Si el compuesto contiene 17,99 % de C y 3,02 % de H, ¿cuál es su fórmula empírica?

17-14 Un material está formado por $KClO_3$, $KClO_4$ y posiblemente materia inerte. Una muestra de 0,8000 g se reduce con sulfito y se precipita el cloruro como AgCl, que pesa 0,5862 g. Otra muestra de 0,6000 g se reduce con nitrito y se precipita de nuevo en forma de AgCl, obteniéndose un peso de 0,5172 g. Calcular los porcentajes de $KClO_3$ y de $KClO_4$ en la muestra.

17-15 ¿En qué relación (gramos) deben mezclarse LiBr y KBr para que la mezcla contenga el mismo tanto por ciento de bromo que de NaBr?

17-16 Una muestra de aleación de plata de 0,4500 g se disuelve en ácido nítrico y se precipita la plata como AgCl, que pesa 0,2392 g. Calcular el porcentaje de Ag en la aleación.

18

DETERMINACION DEL SULFATO Y DEL BARIO

El ion sulfato en disolución se determina por precipitación con cloruro bárico en una disolución caliente, débilmente acidificada con ácido clorhídrico: $SO_4^{--} + Ba^{++} \rightarrow BaSO_4$. El precipitado se digiere y se filtra en caliente, se lava, se calcina y se pesa como $BaSO_4$.

Esta determinación presenta muchas dificultades a causa de la coprecipitación de otras sustancias. Solo se consiguen determinaciones cuantitativamente exactas con disoluciones de ácido sulfúrico o de sulfato sódico en condiciones muy definidas; aun así, pueden aparecer importantes errores.

Sustancias que interfieren

1. Aniones de ácidos débiles. El sulfato de bario es la única sal corriente de bario que, además de ser insoluble en agua, es insoluble en ácidos fuertes. Gracias a esto se puede impedir la precipitación de otras sales insolubles de bario (carbonato, fosfato, cromato, etc.) añadiendo ácido clorhídrico a la disolución que contiene el ion sulfato.

2. Cationes que forman sulfatos insolubles. Los sulfatos de bario, estroncio y plomo son insolubles en agua y en ácidos; el de calcio es relativamente soluble. Si estos cationes coexisten con el sulfato, como sucede en algunos minerales, es preciso fundir la muestra con carbonato sódico; el fundido se extrae con agua y los carbonatos insolubles formados se separan por filtración. Se acidifica la disolución con ácido clorhídrico, hirviendo para expulsar el dióxido de carbono, y se precipita el sulfato de la forma habitual.

3. Iones de los metales pesados. Casi todos los cationes coprecipitan en mayor o menor grado con el sulfato de bario. En general, cuanto más elevado

sea el número de oxidación del catión, es mayor la coprecipitación. Algunos cationes de valencia elevada pueden dar lugar por hidrólisis a precipitación de sulfatos básicos. Una fusión con carbonato sódico elimina la mayor parte de los metales pesados, así como los elementos alcalinotérreos y el magnesio. Cuando la principal interferencia esté constituida por el hierro(III) y no sea factible su separación, puede ser ventajosa su reducción a hierro(II) con cinc metálico o con hierro; el hierro(II) es mucho menos coprecipitado que el hierro(III). La presencia de cromo(III) en la disolución puede impedir la precipitación completa del sulfato de bario, a causa de la formación de complejos muy estables de cromo y sulfato. La transformación de los complejos con sulfato en complejos con acetato libera al ion sulfato, que puede ya precipitar en su totalidad.

4. Nitrato y clorato. Estos aniones coprecipitan con el sulfato en forma de sales de bario, pudiendo ocasionar errores importantes. Pueden ser eliminados de la muestra por evaporación repetida con ácido clorhídrico:

$$2NO_3^- + 6Cl^- + 8H^+ \rightarrow 2NO + 3Cl_2 + 4H_2O$$

$$ClO_3^- + 5Cl^- + 6H^+ \rightarrow 3Cl_2 + 3H_2O$$

Precipitación y digestión

Cuando el sulfato de bario se forma lentamente en disoluciones diluidas se originan partículas cristalinas relativamente grandes. La solubilidad del sulfato de bario a 100° C es aproximadamente un 50 % mayor que a la temperatura ambiente. La segunda ionización del ácido sulfúrico es medianamente débil; por tanto, el ion hidrógeno hace disminuir la concentración del ion sulfato en cierta extensión, con lo que aumenta la solubilidad del sulfato de bario:

$$BaSO_4 + H^+ \rightarrow Ba^{++} + HSO_4^-$$

Precipitando el sulfato de bario en disoluciones calientes y en presencia de un poco de ácido clorhídrico, la sobresaturación relativa disminuye un poco y se obtiene un precipitado más adecuado.

La Tabla 18-1 muestra la solubilidad del sulfato bárico en agua a diferentes temperaturas y en ácido clorhídrico y nítrico de diversas concentraciones. Además del aumento de solubilidad por formación de HSO_4^-, los ácidos producen un aumento de solubilidad del sulfato bárico por incremento de la fuerza iónica de la disolución.

Cuando se analiza ácido sulfúrico por este método, no debe añadirse nada de ácido clorhídrico. Si la muestra es sólida e insoluble en agua, pero soluble en ácidos, o si la muestra se disuelve dando disolución alcalina, se añade ácido clorhídrico gota a gota en la cantidad justamente necesaria para disolver la muestra o para neutralizar su disolución, poniendo luego un exceso de ácido para que la disolución quede aproximadamente 0,06 *M*

Tabla 18-1 Solubilidad del sulfato de bario[a] (Solubilidad en miligramos de $BaSO_4$ por litro)

Temp., °C	Solubilidad en agua	Molaridad del ácido	Solubilidad en HCl	Solubilidad en HNO_3
			—	14
0	1,2	0,05	10	26
10	2,0	0,10	29	76
20	2,4	0,30	47	123
30	2,8	0,50	87	237
50	3,4	1,0	146	393
100	3,9	2,0		

[a] Valores tomados de A. Seidell, *Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds*, 3.ª ed., Princeton, N. J., Van Nostrand, 1940, vol. I. La solubilidad del sulfato de bario, determinada en condiciones diferentes por diversos investigadores, varía ampliamente. La solubilidad de partículas pequeñas de sulfato de bario recién obtenido es mucho mayor que la de partículas grandes de precipitado envejecido. Los valores de la literatura para la solubilidad pueden variar según las condiciones de precipitación y digestión.

en ácido clorhídrico. Se calienta hasta ebullición incipiente y se precipita por adición de un ligero exceso de una disolución de cloruro bárico. Se digiere el precipitado al menos durante una hora (mejor toda una noche) a una temperatura cercana al punto de ebullición, para que dicho precipitado envejezca y se purifique.

Filtración y lavado

Se necesita un medio filtrante de alta retentividad (poro fino). Se filtra en caliente, por decantación, y se lava con agua caliente hasta que las aguas de lavado estén exentas de ion cloruro.

Calcinación

El papel que contiene el sulfato de bario se deseca, se carboniza a baja temperatura y luego se quema el carbón con un buen acceso de aire en el crisol. Si no predominan condiciones oxidantes, el sulfato de bario puede ser reducido a sulfuro de bario por el carbono o el monoxódico de carbono procedentes del papel, o incluso por los gases reductores de la llama, con lo que los resultados serían bajos. El ion sulfuro puede regenerarse a sulfato calentando con un buen acceso de aire, o por metátesis con una o dos gotas de ácido sulfúrico concentrado y volatilización *cuidadosa* del exceso de ácido sulfúrico en un baño de aire.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Sustancias que coprecipitan

El sulfato de bario no es suficientemente soluble en ningún reactivo para poderlo reprecipitar y hacer disminuir su contaminación. El comportamiento en la calcinación de las sustancias que pueden coprecipitar con el sulfato bárico y su influencia en los resultados de la determinación del sulfato, se indican en la Tabla 18-2. Los errores causados por los iones nitrato, clorato y amonio

Tabla 18-2 Efecto de los contaminantes en la determinación del sulfato (en forma de $BaSO_4$)

Contaminante	Productos de la calcinación	Error
$BaCl_2$	Ligeramente volátil	Positivo
H_2SO_4	H_2O, SO_3	Negativo
Na_2SO_4, K_2SO_4	Estable	Negativo
$NaHSO_4$, $KHSO_4$	Na_2SO_4 o K_2SO_4, H_2O, SO_3	Muy negativo
$(NH_4)_2SO_4$	NH_3, H_2O, SO_3	Muy negativo
Sulfatos de metales pesados	MO (M_2O_3, etc.), SO_3	Variable[a]
$Ba(NO_3)_2$	BaO, NO_2, O_2	Positivo
$Ba(ClO_3)_2$	$BaCl_2$, O_2	Positivo

[a] La magnitud y el signo del error dependen de los pesos relativos de SO_3 y del residuo de óxido metálico volatilizados; normalmente el error es negativo.

son tan importantes, que su eliminación antes de la precipitación es imprescindible. El nitrato y el clorato se eliminan por el procedimiento indicado antes. El amonio se elimina mediante evaporación con ácido nítrico:

$$NH_4^+ + NO_3^- \rightarrow N_2O + 2H_2O$$

seguida de eliminación del exceso de ácido nítrico con ácido clorhídrico.

Otras aplicaciones

Cualquier forma del azufre puede determinarse por conversión en ion sulfato y precipitación de éste en forma de sulfato bárico. El azufre, los sulfuros y los sulfitos se oxidan a sulfato y los peroxidisulfatos (persulfatos), como $K_2S_2O_8$, se reducen a sulfato. (El alumno debe escribir las reacciones redox correspondientes.) Una aplicación frecuente es el análisis de minerales sulfurados.

1. *Sulfuros.* El tratamiento a seguir depende fundamentalmente de la solubilidad del sulfuro.

(*a*) *Sulfuros solubles en agua.* El sulfuro de hidrógeno gaseoso se absorbe en una disolución amoniacal de peróxido de hidrógeno. Se elimina el ion amonio

(tal como se indicó antes) y se determina el sulfato de la forma habitual. Los sulfuros de los metales alcalinos se oxidan con peróxido de hidrógeno (sin amoniaco) o con agua de bromo.

(*b*) *Los sulfuros solubles en ácidos*, como los de cinc, manganeso, hierro y cadmio, pueden tratarse con ácido clorhídrico, recogiendo cuantitativamente el sulfuro de hidrógeno producido en una disolución amoniacal de peróxido de hidrógeno, como en (*a*).

(*c*) *Los sulfuros insolubles en ácidos*, como HgS, FeS_2 (piritas) y CuS y muchas mezclas de sulfuros o sulfuros dobles, necesitan medios más enérgicos para provocar su descomposición.

(1) *Oxidación por vía húmeda.* Los agentes oxidantes comúnmente utilizados son el agua regia, seguida por clorato potásico si queda algo de azufre libre, o el bromo disuelto en tetracloruro de carbono, seguido por el ácido nítrico concentrado. Los iones de los metales pesados se eliminan por precipitación, se evapora repetidamente la disolución con ácido clorhídrico para descomponer el ion nitrato, y se determina el sulfato de la forma usual.

(2) *Fusión.* La muestra se funde con un fundente alcalino oxidante. Los fundentes más utilizados son peróxido de sodio o mezclas de carbonato sódico y nitrato potásico o de carbonato sódico y clorato potásico. Después de extraído el fundido con agua, se separan por filtración los residuos insolubles (óxidos hidratados o carbonatos de metales pesados). Se evapora la disolución con ácido clorhídrico, normalmente añadiendo un poco de agua de bromo para completar la oxidación de cualquier cantidad residual de sulfuro a sulfato, y se determina el sulfato de la forma habitual.

2. *Azufre en materiales orgánicos.*

(*a*) La oxidación por vía húmeda se lleva a cabo por calefacción con ácido nítrico fumante a presión en tubo cerrado (método de Carius); tiene lugar la oxidación a sulfato (ácido sulfúrico) y el tratamiento posterior es ya el mismo que para las muestras inorgánicas.

(*b*) La fusión con una mezcla de hidróxido y de nitrato potásicos (en un crisol de plata) transforma el azufre en sulfato; el análisis se continúa de la forma usual.

3. *Sulfito.* El dióxido de azufre, el ácido sulfuroso y los sulfitos se oxidan fácilmente a ion sulfato; se utilizan normalmente como oxidantes peróxido de hidrógeno o agua de bromo.

4. *Peroxidisulfato.* Para el análisis gravimétrico la disolución de peroxidisulfato se acidula y se hierve durante diez minutos:

$$S_2O_8^{--} + 2H_2O \rightarrow 2SO_4^{--} + 2H^+ + H_2O_2$$

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$$

Se determinan luego el sulfato de la forma habitual.

DETERMINACION DE BARIO, PLOMO Y ESTRONCIO

Bario

La determinación gravimétrica de bario en forma de sulfato de bario está sujeta, naturalmente, a muchas de las dificultades con que tropieza la determinación del sulfato. Un exceso moderado de ácido sulfúrico, utilizado como precipitante, hace disminuir la solubilidad del sulfato de bario por efecto del ion común, pero no debe haber presentes otros ácidos en elevada concentración, ya que su efecto sería un incremento de la solubilidad del sulfato de bario.

Sustancias que interfieren. Cuando se analiza el bario en una muestra que también contiene plomo, estroncio o calcio, es necesaria la separación de los cationes. El plomo se puede separar con sulfuro de hidrógeno o por deposición electrolítica en el ánodo en forma de PbO_2. El bario se separa del estroncio y calcio por doble precipitación en forma de cromato de bario, partiendo de una disolución caliente tamponada con acetato amónico. El cromato de bario precipitado puede calcinarse y pesarse como tal, aunque este método para la determinación del bario no se utiliza más que cuando es necesario separarlo del estroncio y/o del calcio.

Coprecipitación. La precipitación de sulfato de bario para la determinación del bario está expuesta a contaminación por las mismas sustancias que la determinación del sulfato. El alumno, consultando la Tabla 18-2, puede deducir la naturaleza del error, teniendo en cuenta que es *bario* lo que va a determinarse.

Plomo

La precipitación del ion plomo se verifica por doble evaporación en presencia de ácido sulfúrico hasta que se desprendan humos abundantes de trióxido de azufre. Después de enfriada la disolución, se diluye con agua, utilizando 100 ml por cada 0,1 g de plomo presente. Se añade un volumen igual de etanol al 95 % y la mezcla se deja en reposo como mínimo durante una hora (o incluso toda una noche). Se filtra el precipitado en un crisol filtrante; el papel podría reducir en parte al sulfato de plomo en la calcinación. El precipitado se lava con ácido sulfúrico al 2 % y se calcina a 500-600° C (en un horno de mufla) hasta peso constante. A temperaturas mucho más elevadas, el sulfato de plomo puede perder algo de trióxido de azufre. La Tabla 18-3 indica algunos datos para la solubilidad del sulfato de plomo.

Estroncio

La solubilidad del sulfato de estroncio en agua a 25° C es de unos 135 mg por litro. Para la determinación del estroncio en forma de sulfato se añade ácido sulfúrico en un exceso diez veces superior a la cantidad de estroncio pre-

Tabla 18-3 Solubilidad del sulfato de plomo (miligramos de $PbSO_4$ por litro)

Agua		H_2SO_4 (25° C)		Etanol (25° C)	
Temperatura	Solubilidad	Concentración molar	Solubilidad	Volumen por ciento	Solubilidad
			45	0	45
0°	33	0,00	5	10	11
10°	38	0,01	2,2	20	4
20°	43	0,10	2,0	30	1,5
30°	48	0,50	1,6	40	0,5
40°	53	1,0	0,5	50	0,3
50°	57	2,0	1,2	60	0,2
		7,0			

sente y un volumen de alcohol igual al de la disolución, con objeto de hacer disminuir la solubilidad. El lavado se verifica con alcohol de 50 % que contiene un poco de ácido sulfúrico, y se termina esta operación con alcohol de 95 % (para desplazar el ácido). Se calcina el precipitado y se pesa el $BaSO_4$.

PROBLEMAS

(Otros problemas sobre el sulfato: Cap. 15, problemas 10, 12, 15, 19 y 35.)

18-1 Un frasco cuya etiqueta dice «sulfato de hierro y amonio anhidro» puede contener $Fe_2(NH_4)_2(SO_4)_3$ o $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$. Una muestra de 0,5000 g de dicho producto da 0,8783 g de $BaSO_4$. ¿De qué sal de hierro se trata? Pruébese mediante cálculos apropiados. *Resp.* Férrica.

18-2 Una muestra de As_2S_3 impuro, que pesa 0,4400 g, se oxida cuantitativamente a sulfato. Si contiene 44,45 % de As_2S_3, ¿qué peso de $BaSO_4$ se obtendrá?

Resp. 0,5566 g.

18-3 ¿Qué peso de Li_2SO_4 puro deberá mezclarse con 1,0000 g de K_2SO_4 puro para que la mezcla contenga el mismo tanto por ciento de sulfato que de Na_2SO_4 puro?

Resp. 0,6333 g.

18-4 Una muestra de 0,5000 g, que contiene sulfato y algo de perclorato, y posiblemente materia inerte, se precipita con ion bario, dando un precipitado que pesa 0,5159 g. Se sospecha que algo de perclorato ha coprecipitado con agua, se filtra y el filtrado se reduce con nitrato; por adición de nitrato de plata a la disolución ácida se obtienen 25,0 mg de AgCl.

(*a*) Calcular el porcentaje de K_2SO_4 en la muestra, teniendo en cuenta el peso del primer precipitado.

(*b*) Volver a calcular dicho porcentaje, suponiendo que el material coprecipitado es $Ba(ClO_4)_2$.

(*c*) Calcular el porcentaje verdadero de K_2SO_4 si el perclorato bárico se ha convertido en la calcinación en cloruro bárico.

(*d*) ¿Cuál es el error por ciento relativo del contenido en K_2SO_4 si no se realiza la corrección debida a sus impurezas?

18-5 Una muestra de un litro de agua natural sulfurosa se hierve para expulsar los

compuestos de azufre que se recogen en una disolución amoniacal de peróxido de hidrógeno para oxidarlos a sulfato. Después de acidificar la disolución se añade cloruro bárico, obteniéndose 0,4567 g de $BaSO_4$. Calcular los miligramos de azufre por litro.

18-6 Calcular los miligramos de precipitado que pueden perderse por lavado de un precipitado de $SrSO_4$ con 100 ml de agua.

18-7 Una muestra de 0,2750 g de sulfuro de antimonio puro, Sb_xS_y, se oxida a sulfato, dando después lugar a 0,7951 g de $BaSO_4$. En un análisis aparte se encuentra que una muestra de 0,5000 g del sulfuro de antimonio da lugar a 0,3808 g de Sb_2O_4. Calcular la fórmula del sulfuro de antimonio.

18-8 0,7800 g de una mezcla de K_2SO_4 y $(NH_4)_2SO_4$ proporciona 1,1943 g de $BaSO_4$. Calcular el porcentaje de N en la mezcla.

18-9 Una muestra de 0,3428 g de un óxido de plomo puro de 0,4550 g de $PbSO_4$. Calcular la fórmula del óxido de plomo.

18-10 El plomo blanco, utilizado como pintura, es un carbonato básico de plomo, $(PbCO_3)_2 \cdot Pb(OH)_2$. Una muestra de 0,4000 g de este producto se disuelve en ácido y se precipita en forma de $PbSO_4$, que pesa 0,4321 g. Suponiendo que en la muestra no existe ningún otro compuesto de plomo, calcular el porcentaje de pureza del plomo blanco.

18-11 Una muestra de mineral de cromo que pesa 0,6500 g se oxida a cromato y se precipita en forma de $PbCrO_4$, que se disuelve en ácido y se precipita como $PbSO_4$, que pesa 0,6227 g. Calcular el tanto por ciento de Cr_2O_3 en el mineral.

18-12 Una mezcla de $BaSO_4$ y $SrSO_4$ pesa 0,6000 g y contiene 15,00 % de azufre. Calcular el tanto por ciento de Ba y Sr.

19

OTRAS DETERMINACIONES GRAVIMETRICAS CORRIENTES

I. DETERMINACION DEL SILICIO

El silicio, segundo elemento en abundancia en la corteza terrestre, no se encuentra jamás libre en la naturaleza. La sílice (dióxido de silicio) se presenta en distintos grados de pureza; esta sílice o los silicatos se hallan en cantidad considerable en todas las rocas importantes, excepto en los carbonatos. El silicio se añade a las aleaciones de hierro y cobre para hacerlas resistentes a la corrosión.

Descomposición de las muestras de sílice y silicatos

La sílice es resistente al ataque químico por todos los ácidos minerales, excepto el fluorhídrico. Cuando el silicio es un constituyente secundario, como sucede en muchos minerales, la muestra se ataca con ácido (HCl o $HClO_4$), quedando la sílice insoluble. El residuo, o la muestra original si la fracción insoluble en ácido es grande, se funde con carbonato sódico:

$$MSiO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow MO + CO_2 + Na_2SiO_3$$

En el análisis de la caliza, una calcinación verificada antes del ataque convierte la sílice en silicato, atacable por los ácidos:

$$SiO_2 + CaCO_3 \rightarrow CO_2 + CaSiO_3$$

Después de la fusión con carbonato, el fundido se trata directamente con ácido clorhídrico.

Separación

El ácido silícico (sílice hidratada) es uno de los ácidos inorgánicos más débiles y cuando se forma por metátesis es uno de los coloides inorgánicos más hidrofílicos. Para separar la sílice, se evapora a sequedad la disolución clorhídrica que contiene la sílice hidratada coloidal y el residuo se calienta a 110-120° C durante una hora, con lo que se obtiene un producto granular representado aproximadamente por la fórmula $SiO_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, que se separa bien por filtración. También puede deshidratarse la sílice por evaporación de la disolución con ácidos sulfúrico o perclórico hasta humos blancos. El residuo silíceo que así se obtiene se recoge con ácido clorhídrico concentrado, se diluye y se hierve. La disolución caliente se filtra por papel y se lava con ácido clorhídrico muy diluido para evitar la peptización de la sílice y la hidrólisis de los cationes de los metales pesados. Algo de sílice pasa siempre con el filtrado y para recogerla es necesaria una segunda evaporación.

Calcinación

Se quema el papel y finalmente se calcina la sílice a la temperatura máxima del mechero Meker. El residuo calcinado está constituido rara vez por sílice pura; su peso representa, pues, la «sílice sin corregir» o la «sílice e insolubles».

Sílice corregida. El residuo silíceo se evapora con ácidos fluorhídrico y sulfúrico en crisol de platino, con objeto de volatilizar el silicio en forma de tetrafluoruro de silicio. Las ecuaciones siguientes explican estas transformaciones; se supone en ellas que el residuo de SiO_2 está contaminado con Fe_2O_3 y $Fe_2(SiO_3)_3$ (es decir, $Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$).

$$SiO_2 + 4HF \rightarrow 2H_2O + SiF_4$$

$$Fe_2O_3 + 6HF \rightarrow 2FeF_3 + 3H_2O$$

$$Fe_2(SiO_3)_3 + 18HF \rightarrow 2FeF_3 + 9H_2O + 3SiF_4$$

$$2FeF_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 6HF$$

$$Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3SO_3$$

La impureza de hierro queda después en la misma forma, Fe_2O_3, que en el residuo original y la pérdida de peso representa SiO_2, «sílice corregida».

Errores debidos al boro y al fluoruro

El boro que haya en la muestra siempre queda arrastrado en forma de ácido bórico por la sílice hidratada. El óxido bórico que se forma en la calcinación se volatiliza también con el tratamiento con ácido fluorhídrico:

$$2H_3BO_3 \rightarrow 3H_2O + B_2O_3$$

$$B_2O_3 + 6HF \rightarrow 3H_2O + 2BF_3$$

y esta pérdida de peso podría quedar asignada a la sílice. La separación del boro de la sílice puede realizarse antes de la deshidratación por tratamiento del residuo casi seco con metanol, con lo que se volatiliza el trimetilborato:

$$H_3BO_3 + 3CH_3OH \rightarrow 3H_2O + (CH_3)_3BO_3$$

Cuando en la muestra hay fluoruros, se produce una pérdida de silicio en forma de tetrafluoruro de silicio en el tratamiento ácido preliminar de la muestra y en la evaporación para la separación de la sílice. En presencia de fluoruros, debe utilizarse material de platino para la descomposición de la muestra y se puede evitar prácticamente la pérdida del silicio cubriendo la cápsula de ataque con una tapa de platino, con objeto de mantener saturada de vapor de agua la atmósfera de la cápsula; con esto tiene lugar la hidrólisis del fluoruro de silicio:

$$SiF_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4HF$$

volatilizándose el fluoruro de hidrógeno por calefacción en presencia de ácido perclórico hasta humos abundantes.

II. DETERMINACION DEL HIERRO

El hierro, el segundo en abundancia en la naturaleza entre los elementos metálicos, se encuentra principalmente en forma de óxidos, carbonatos, sulfuros y sulfuros mixtos. En cantidades traza está muy difundido en la naturaleza. Los metales ferrosos, como el hierro y el acero, son importantes materiales industriales; normalmente, estos materiales no se analizan para determinar su contenido en hierro, sino el de los elementos que lo acompañan, como cromo, manganeso, cobalto, vanadio, molibdeno y wolframio.

Descomposición de los minerales

Los minerales de hierro se disuelven en ácido clorhídrico o se atacan por fusión con bisulfato alcalino (pirosulfato). Los minerales son casi inatacables por los ácidos nítrico o sulfúrico o por fusión alcalina. Aquellos minerales, en especial los sulfuros, en que el hierro no es un constituyente principal, se atacan con frecuencia con ácido nítrico, agua regia o por fusiones alcalinas oxidantes.

Precipitación

El hidróxido de hierro(II) es relativamente soluble (K_{ps} del orden de 10^{-15}) y no puede ser precipitado completamente más que en disolución moderada-

mente alcalina. Por otra parte, el hidróxido de hierro(III)[1] es muy insoluble (K_{ps} del orden de 10^{-37}) y se puede precipitar de forma cuantitativa aun a *p*H 4. Para su separación gravimétrica, por tanto, el hierro debe adoptar en su totalidad la valencia +3 por oxidación del hierro(II) que pueda existir en las muestras con ácido nítrico, agua de bromo o peróxido de hidrógeno.

A causa de su solubilidad extremadamente pequeña, la sobresaturación relativa del hidróxido de hierro(III) durante la precipitación es muy alta (excepto cuando se precipita en disolución homogénea) y el precipitado es un coloide floculado muy a propósito para que quede contaminado de iones adsorbidos. Normalmente la disolución ácida que contiene el hierro(III) diluido se calienta casi a ebullición y luego se añade hidróxido amónico 1 : 1 hasta que, después de una enérgica agitación, los vapores huelan un poco a amoniaco. El ion amonio formado en la neutralización tiende a desplazar a los demás cationes de la capa contra-ion y, además, impide la precipitación del magnesio. Se deja en reposo la mezcla durante un intervalo pequeño de tiempo para que se sedimente el precipitado y después se filtra y lava el precipitado rápidamente. El precipitado se redisuelve en el mismo filtro con ácido clorhídrico diluido caliente, lavando luego bien el papel con agua caliente. La disolución, que contiene de nuevo el hierro, se trata otra vez con amoniaco para reprecipitar dicho catión y se vuelve a filtrar por el mismo filtro.

Sustancias que interfieren. Otros cationes precipitan en las mismas condiciones que el hierro y algunas sustancias impiden la precipitación del hierro.

1. Los *cationes* que acompañan usualmente al hierro y que precipitan también en forma de óxidos hidratados son aluminio, cromo(III), titanio(IV) y manganeso. Aunque el manganeso(II) no precipita cuantitativamente con amoniaco, sufre una oxidación cuando se transforma el hierro(II) en (III) mediante la acción del bromo como oxidante, y, en todo caso, es oxidado fácilmente por el aire en medio alcalino a óxido hidratado de manganeso(IV).

2. El *ortofosfato* forma $FePO_4$ insoluble, que puede quedar como tal en el precipitado calcinado. Antes de precipitar el hierro, se elimina el fosfato en forma de fosfomolibdato amónico (véase la pág. 257). Otra forma de proceder puede ser disolver el precipitado de hierro, después de pesado, determinar el fosfato que contiene y efectuar una corrección. El arseniato y el vanadato forman también sales insolubles de hierro(III) en disolución amoniacal.

3. Los iones *fluoruro* y *pirofosfato* forman con hierro(III) complejos estables, como FeF_6^{---} y $FeP_2O_7^{---}$, que no dan precipitado de hidróxido de hierro(III).

4. Los *compuestos orgánicos hidroxilados*, especialmente tartrato, citrato, glicerina y azúcares, originan complejos estables con hierro(III), que impiden también la formación de hidróxido de hierro(III). Por esto debe destruirse la

[1] El producto recién precipitado no es un verdadero hidróxido de relación Fe : OH 1 : 3, sino más bien un óxido hidratado de composición indefinida. No obstante, en la discusión y en las fórmulas y ecuaciones es conveniente considerar al precipitado como $Fe(OH)_3$. Lo mismo puede decirse de los demás óxidos hidratados.

materia orgánica en la muestra original por calcinación o por oxidación por vía húmeda con ácido nítrico o agua regia.

5. La *sílice*, que permanece en pequeñas cantidades en la disolución después de su separación previa, es arrastrada por el óxido hidratado de hierro; también puede introducirse sílice con el hidróxido amónico utilizado como reactivo, como consecuencia de su almacenaje en frascos de vidrio. Si la contaminación del precipitado con sílice es importante, debe efectuarse una corrección por volatilización con ácidos fluorhídrico y sulfúrico (véase la pág. 245).

Filtración y lavado

El óxido hidratado de hierro (como *cualquier otro* precipitado gelatinoso) se filtra siempre con papel de porosidad adecuada; la filtración y los primeros lavados deben hacerse por decantación. La solubilidad del óxido de hierro(III) es tan pequeña (unos 0,05 mg por litro), que pueden utilizarse para el lavado grandes cantidades de líquido de lavado caliente sin que tenga lugar ninguna pérdida apreciable por solubilidad. Se utiliza generalmente para el lavado una disolución caliente de nitrato amónico al 1 %, que impide la peptización; se continúa el lavado hasta que los filtrados queden exentos de iones cloruro.

Calcinación

Deben observarse todas las precauciones usuales para la calcinación en presencia del papel de filtro. La temperatura final de calcinación debe alcanzar unos 1.000° C. Por encima de 1.100° C, un poco del óxido de hierro(III) se reduce a óxido magnético:

$$6Fe_2O_3 \rightarrow O_2 + 4Fe_3O_4$$

Durante la calcinación es necesario un buen acceso de aire para evitar la reducción del Fe_2O_3 a Fe_3O_4, e incluso a hierro metálico, por la acción del carbono o del monóxido de carbono que, procedentes del papel, pueden formarse a temperatura elevada, o por la acción de los gases reductores de la llama.

Los iones aluminio, cromo, titanio o manganeso que acompañen al precipitado quedarán en el residuo calcinado en forma de Al_2O_3, Cr_2O_3, TiO_2 y Mn_3O_4, respectivamente. En algunos análisis, el residuo se designa «mezcla de óxidos» o «R_2O_3», en lugar de considerarse como óxido de hierro.

Otras aplicaciones

El método general descrito para el hierro puede utilizarse también para la determinación de aluminio, cromo(III), titanio(IV) y manganeso(IV) cuando

cualquiera de estos elementos se encuentra aislado. Se dispone de otros métodos para el análisis del cromo y del manganeso, por lo que rara vez se utiliza la precipitación con amoniaco para la determinación de dichos elementos. Cuando el titanio, manganeso y cromo acompañan al hierro en el precipitado de R_2O_3, se pueden determinar espectrofotométricamente después de disolver el precipitado en un ácido.

También se determina el hierro por volumetría oxidimétrica del hierro(II) a (III) con permanganato potásico, dicromato potásico o cerio(IV); estos métodos se expondrán en los Caps. 28 y 30.

III. DETERMINACION DEL ALUMINIO

El aluminio es el tercer elemento en abundancia y el primero entre los elementos metálicos. Su mineral principal es la bauxita, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, de la cual se obtiene el metal por electrólisis en criolita fundida, Na_3AlF_6. En la naturaleza abundan los silicatos que contienen aluminio, algunos de los cuales (las arcillas) se utilizan profusamente en la fabricación de materiales cerámicos. En el aluminio y en sus aleaciones se analizan sólo generalmente los elementos que lo acompañan o componentes traza.

Ataque de las muestras

Las menas y los minerales oxigenados de aluminio se atacan de forma óptima con una mezcla de ácidos sulfúrico, nítrico y fluorhídrico. Mediante este tratamiento se volatiliza la sílice en forma de tetrafluoruro. El exceso de ácido fluorhídrico debe expulsarse completamente, pues en caso contrario puede complejar al aluminio y evitar su precipitación completa. Los aluminio-silicatos minerales y refractarios se descomponen por fusión con carbonato sódico. El aluminio metálico se disuelve fácilmente en ácidos clorhídrico o sulfúrico diluidos; es poco atacable con ácido nítrico concentrado, que vuelve *pasivo* al metal. El metal y sus aleaciones se disuelven con frecuencia para su análisis en una disolución de hidróxido sódico:

$$2Al + 2OH^- + 2H_2O \rightarrow 2AlO_2^- + 3H_2$$

Precipitación

El carácter anfótero del hidróxido de aluminio,

$$Al(OH)_3 \rightleftarrows Al^{+++} + 3OH^-$$

$$H_3AlO_3 \rightleftarrows H^+ + H_2AlO_3^- \text{ (o } AlO_2^- + H_2O)$$

limita el intervalo de *p*H en que puede precipitarse de forma completa. La pre-

cipitación se inicia a un *p*H 3 y se completa cerca de la neutralidad, pero el precipitado comienza a redisolverse al aumentar el *p*H. Teniendo en cuenta las constantes de ionización básica y ácida del $Al(OH)_3$, $K_b = 2 \times 10^{-32}$ y $K_a = 4 \times 10^{-13}$ y considerando que la solubilidad es mínima cuando $[Al^{+++}] = [H_2AlO_3^-]$, se obtiene un valor de *p*H 5,4. La solubilidad en ácidos aumenta con la tercera potencia de la concentración de ion hidrógeno, mientras que la solubilidad en álcalis lo hace con la primera potencia de la concentración de ion hidroxilo.

En la práctica se precipita el hidróxido de aluminio por adición de hidróxido amónico a una disolución ácida del ion aluminio, bien en presencia de indicador rojo de metilo (con viraje del color a *p*H entre 6 y 7), o bien sencillamente hirviendo la disolución *débilmente* alcalinizada con amoníaco durante un pequeño intervalo de tiempo con objeto de expulsar el exceso de amoníaco. La presencia de una cantidad considerable de ion amonio en la disolución hace disminuir la ionización del hidróxido amónico, contribuyendo, además, a la coagulación del precipitado. El precipitado se filtra por decantación y se lava con una disolución caliente de nitrato amónico neutralizada al rojo de metilo con una pequeña cantidad de hidróxido amónico.

Calcinación

Una calcinación durante unos minutos a 1.100-1.150° C es suficiente para eliminar la humedad del óxido de aluminio hidratado; no obstante, el óxido de aluminio formado a esta temperatura es muy higroscópico y molesto de pesar. Una calcinación a temperatura superior a 1.200° C transforma el óxido de aluminio en una forma cristalina diferente (corindón), que no es higroscópica.

Determinación de aluminio con 8-quinolinol

El aluminio precipita cuantitativamente con 8-quinolinol en disoluciones tamponadas con acetato —ácido acético—:

$$Al^{+++} + 3C_9H_7ON \rightarrow Al(C_9H_6ON)_3 + 3H^+$$

El precipitado es cristalino, fácil de filtrar y de lavar; se pesa después de desecado en estufa a 130° C y no es higroscópico; tiene un factor gravimétrico favorable. Si se desea, se puede completar la determinación volumétricamente (véase la pág. 453). Este método es el único adecuado para separar el aluminio del berilio y del fosfato.

Mezcla de óxidos en el análisis de la caliza

En el análisis de la caliza el filtrado ácido que procede de la separación de la sílice contiene iones aluminio, calcio y magnesio y posibles constituyentes

traza. Después de la precipitación con hidróxido amónico, la mezcla se hierve para eliminar el exceso de reactivo y coagular el precipitado. Este precipitado puede estar intensamente contaminado con magnesio (¿por qué?), por lo que se efectúa siempre una doble precipitación de los óxidos hidratados.

Es importante una filtración inmediata; la absorción de dióxido de carbono por la disolución amoniacal origina ion carbonato y puede dar lugar a la precipitación prematura de iones alcalinotérreos y de magnesio en forma de carbonatos, junto con los óxidos hidratados. El filtrado procedente de la separación de estos óxidos debe acidificarse en seguida. El precipitado de mezcla de óxidos o «R_2O_3» está constituido en la mayor parte de las calizas principalmente por hierro y/o aluminio, aunque puede contener trazas de titanio y manganeso.

IV. DETERMINACION DEL CALCIO

Los compuestos de calcio son abundantes en la naturaleza. El carbonato se presenta en numerosas variedades. Otros minerales comunes son $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (dolomita), $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (yeso), CaF_2 (espato flúor), $Ca_3(PO_4)_2$ (fosforita) y CaF_2 o $CaCl_2 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2$ (apatito). En el agua natural puede existir el calcio en forma de $Ca(HCO_3)_2$ (dureza temporal) o de $CaSO_4$ (dureza permanente). Los compuestos de calcio tienen muchas aplicaciones industriales. El óxido de calcio (cal viva) o el hidróxido (cal apagada) es la base fuerte más barata.

Ataque de las muestras

La mayor parte de los compuestos de calcio se disuelven fácilmente en ácido clorhídrico. El sulfato cálcico es débilmente soluble en agua (unos 2 g por litro), pero más soluble en ácido clorhídrico; se ataca mejor por fusión con carbonato sódico.

Sustancias que interfieren

La determinación gravimétrica del calcio por separación como oxalato exige una eliminación previa de todos los cationes, excepto magnesio y alcalinos. En un análisis sistemático (como en el de la caliza), los iones fluoruro y fosfato que puedan existir en la disolución original precipitan en la disolución amoniacal en forma de sal cálcica junto a los óxidos hidratados. Los oxalatos de bario y estroncio son casi tan insolubles como el de calcio; son tolerables pequeñas cantidades de estos iones si se efectúa una doble precipitación del oxalato cálcico.

Precipitación y digestión

El oxalato magnésico da lugar a disoluciones sobresaturadas, de las cuales se separa con mucha lentitud; su solubilidad aumenta por adición de exceso de ion oxalato, a causa de la formación de un complejo, $Mg(C_2O_4)_2^{--}$. La

precipitación de oxalato cálcico de disoluciones que contienen ion magnesio implica varios equilibrios:

$$HC_2O_4^- \rightleftarrows H^+ + C_2O_4^{--} \begin{cases} + Ca^{++} \rightarrow CaC_2O_4 \\ + Mg^{++} \rightleftarrows MgC_2O_4 \xrightarrow{+C_2O_4^{--}} Mg(C_2O_4)_2^{--} \end{cases}$$

La segunda ionización del ácido oxálico es más bien débil, por lo que el oxalato cálcico es soluble en los ácidos fuertes; pero la solubilidad del oxalato cálcico en una disolución de *p*H 5 o incluso 4 es solo un poco más alta que en disolución neutra; además, esta solubilidad está disminuida por el efecto del ion común debido al exceso de oxalato. Por tanto, las condiciones de precipitación del calcio serán: exceso de oxalato para complejar el magnesio y hacer disminuir la solubilidad del oxalato cálcico; disolución caliente; acidez menor de la que corresponde a un *p*H 4, y un periodo corto de digestión (una hora). Un reposo más prolongado, especialmente en caliente, puede originar una intensa post-precipitación del oxalato magnésico, que es isomorfo del oxalato cálcico. Generalmente es necesaria una segunda precipitación si se desea conseguir una buena separación del magnesio. Por precipitación en disolución homogénea, en que el ácido se neutraliza por hidrólisis de urea (véase la pág. 201), una precipitación sencilla proporciona una separación del magnesio satisfactoria.

Filtración y lavado

Si el precipitado se va a pesar como carbonato, se recomienda la utilización de un crisol filtrante; si es preciso pesar en forma de sulfato o de fluoruro, se debe recoger el precipitado sobre papel de filtro.

El precipitado se lava con una disolución fría de oxalato amónico al 0,1% hasta que las aguas de lavado estén exentas de ion cloruro. Si se proyecta valorar el precipitado con permanganato (véase la pág. 423), el lavado preliminar con oxalato amónico debe ir seguido de un lavado con agua fría hasta que las aguas de lavado estén exentas de ion oxalato.

Formas de pesada

Cuando se calienta el precipitado de oxalato cálcico, $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ sufre una serie de transformaciones a las temperaturas aproximadas que a continuación se indican:

$$CaC_2O_4 \cdot H_2O \xrightarrow{100\text{-}226^\circ C} H_2O + CaC_2O_4 \xrightarrow{420^\circ C}$$

$$CO + CaCO_3 \xrightarrow{660\text{-}840^\circ C} CO_2 + CaO$$

Se han propuesto distintas formas de pesada.

1. $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, adecuado solamente para determinaciones rápidas en que puedan tolerarse errores moderados.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

2. $CaCO_3$, obtenido por calcinación del oxalato en un horno de mufla a unos 500° C.

3. CaO, obtenido por calcinación intensa del oxalato en un crisol de platino. Es preciso enfriar en un crisol cuidadosamente tapado en desecador y pesar con rapidez después que se ha enfriado el precipitado.

4. $CaSO_4$, obtenido por tratamiento del óxido con ácido sulfúrico, evaporación y calcinación a unos 1.200° C.

5. CaF_2, formado por tratamiento del óxido con ácido fluorhídrico (crisol de platino), seguido de evaporación y calcinación del residuo.

Efecto de las sustancias coprecipitadas

Cualquier oxalato (magnésico o alcalino) que coprecipite con el oxalato cálcico introduce un error positivo en todos los métodos gravimétricos y en el método de valoración del precipitado con permanganato. El ácido oxálico y el oxalato amónico coprecipitados dan errores positivos en el método volumétrico, pero se volatilizan completamente a las temperaturas de calcinación de cualquiera de las formas de pesada.

Si hay ion sulfato en la disolución en que se precipita el oxalato cálcico, se origina una intensa coprecipitación del mismo (¿por qué?). Cuando se pesa en forma de carbonato, óxido o fluoruro, el sulfato coprecipitado da resultados altos, pero no da lugar a error si se pesa en forma de sulfato cálcico. El sulfato de calcio coprecipitado da resultados bajos en el método de valoración con permanganato.

Otras aplicaciones

Prácticamente, todos los cationes excepto el magnesio y los alcalinos forman oxalatos insolubles en disolución neutra o amoniacal. Teóricamente, cualquier catión podría determinarse como oxalato. En la práctica, se utilizan otros métodos para la mayor parte de los cationes, pero la precipitación de los oxalatos es frecuentemente útil para la separación de circonio, torio y tierras raras, del resto de los elementos en un precipitado obtenido con hidróxido amónico.

V. DETERMINACION DEL MAGNESIO

Los minerales importantes de magnesio son $MgCO_3$ (magnesita), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (epsomita), $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ (carnalita), $H_2Mg_3(SiO_3)_4$ (talco o esteatita) y $CaMg_3(SiO_3)_4$ (asbesto). En algunas aguas de manantial existe cloruro magnésico, así como en pequeñas cantidades en el agua del mar;

el metal magnesio se obtiene comercialmente de estas fuentes. El metal y sus aleaciones constituyen productos comerciales importantes.

Ataque de las muestras

Los minerales carbonatados, así como el metal y sus aleaciones, se disuelven fácilmente en ácidos minerales diluidos. Los silicatos se tratan generalmente por fusión con carbonato sódico.

Sustancias que interfieren

Después de la separación del oxalato cálcico, debe eliminarse el exceso de ion oxalato para destruir el oxalato complejo de magnesio; también se debe eliminar el exceso de ion amonio, de forma que pueda utilizarse luego una cantidad de amonio conocida y controlada para la precipitación del magnesio en forma de $MgNH_4PO_4$. Añadiendo ácido nítrico concentrado y evaporando a sequedad, se eliminan ambos iones, oxalato y amonio:

$$C_2O_4^{--} + 2NO_3^- + 4H^+ \rightarrow 2CO_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

$$NH_4^+ + NO_3^- \rightarrow 2H_2O + N_2O$$

Precipitación y digestión

La precipitación del fosfato amónico magnésico implica varios equilibrios, algunos de los cuales se representan a continuación:

$$\begin{array}{ccccc} Mg^{++} & + & NH_4^+ & + & PO_4^{---} \rightleftharpoons MgNH_4PO_4 \\ & & + & & + \\ & & OH^- & + & H^+ \rightleftharpoons H_2O \\ & & \| & & \| \\ & & NH_4OH & & HPO_4^{--} \end{array}$$

El equilibrio principal es la tercera ionización del ácido fosfórico,

$$HPO_4^{--} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{---}, \qquad K_3 = 4{,}7 \times 10^{-13}$$

La adición de hidróxido amónico (para eliminar H^+) hace aumentar la concentración de ion fosfato; sin embargo, la acción reguladora de ion amonio limita el efecto del hidróxido amónico en el aumento de *p*H. En disolución casi neutra, la hidrólisis del ion fosfato (intensa) y del ion amónico (débil) actuarán haciendo disminuir la concentración de dichos iones; estas hidrólisis quedan suprimidas operando en disolución alcalina.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Se realiza la precipitación partiendo de una disolución de ion magnesio que contiene 5 ml de ácido clorhídrico concentrado en unos 150 ml de disolución. Se añade un franco exceso de fosfato diamónico y luego hidróxido amónico con agitación intensa, utilizando 5 ml además de la cantidad necesaria para dar lugar al viraje del indicador rojo de metilo. El fosfato amónico magnésico forma con facilidad disoluciones sobresaturadas y, aun cuando haya presente un poco de fase sólida, el equilibrio de solubilidad se va alcanzando con mucha lentitud. La mezcla del problema y reactivos debe dejarse reposar al menos cuatro horas (mejor toda la noche) en frío antes de la filtración.

Filtración y lavado

La elevada temperatura de calcinación impide la utilización de crisoles filtrantes de vidrio sinterizado, aunque puede utilizarse un crisol de Alundum (Monroe). Generalmente, el precipitado se filtra en papel. Para la filtración, la mezcla debe estar fría y el precipitado se lava con hidróxido amónico diluido (1 : 20) y frío, hasta que las aguas de lavado estén totalmente o casi exentas de ion cloruro. Es necesario recoger totalmente el precipitado, que se adhiere tenazmente a la superficie del vidrio, sobre todo si tiene rayaduras producidas por el uso.

El primer precipitado es normalmente tan impuro, que no debe someterse a calcinación. Después de lavado se disuelve en un poco de ácido clorhídrico, se añade una pequeña cantidad de $(NH_4)_2HPO_4$ y se reprecipita por adición de hidróxido amónico, lo mismo que en la primera precipitación. El segundo precipitado queda así prácticamente puro.

Calcinación

Se seca, carboniza y quema el papel de filtro a la *temperatura más baja posible*, pues de otra forma puede quedar sin quemar algo de carbono. La calcinación final a 1.000-1.100° C convierte el precipitado en pirofosfato magnésico, adecuado para la pesada:

$$2MgNH_4PO_4 \rightarrow 2NH_3 + H_2O + Mg_2P_2O_7$$

Efecto de las sustancias coprecipitadas

La influencia de las diversas impurezas en el resultado final se expone en la Tabla 19-1. El alumno debe justificar la naturaleza del error teniendo en cuenta que la forma de pesada es $Mg_2P_2O_7$ y que se analiza *magnesio*.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

Tabla 19-1 Efecto de los contaminantes en la determinación del magnesio (en forma de $Mg_2P_2O_7$)

Contaminante	Productos de la calcinación	Error
$MgHPO_4$	$Mg_2P_2O_7$, H_2O	Ninguno
$Mg(H_2PO_4)_2$	$Mg(PO_3)_2$, H_2O	Positivo
$Mg_3(PO_4)_2$	Estable	Negativo
$NH_4H_2PO_4$	P_2O_5, HPO_3, NH_3, H_2O	Positivo
$(NH_4)_2HPO_4$		
$(NH_4)_3PO_4$		Negativo
$Mg(OH)_2$	MgO, H_2O	Negativo
$MgCl_2$	MgO, HCl	Ninguno
NH_4Cl	NH_3, HCl	

Otras aplicaciones

El mismo método puede utilizarse para los cationes Mn^{++}, Zn^{++}, Cd^{++}, Ni^{++} y Co^{++}, todos los cuales forman fosfatos amónico-metálicos que se calcinan al correspondiente pirofosfato. Todos estos iones, excepto el Mn^{++}, dan con amoniaco complejos estables, como resultado de lo cual sus fosfatos amónico-metálicos son solubles en exceso de hidróxido amónico; la precipitación debe, pues, realizarse en disolución próximamente neutra y el lavado se verifica con agua fría.

Determinación del magnesio con 8-quinolinol

La determinación del magnesio por precipitación con 8-quinolinol presenta un cierto número de ventajas sobre el método del fosfato.

1. El precipitado se forma con rapidez en una disolución ácida caliente que contiene el reactivo por adición de hidróxido amónico hasta franca alcalinidad. Debe haber presente suficiente cantidad de sal amónica para evitar la precipitación del hidróxido magnésico.

2. La contaminación por coprecipitación de otros componentes inorgánicos de la disolución es despreciable; un poco de reactivo puede coprecipitar.

3. Se puede pesar el compuesto en forma de dihidrato, $Mg(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$, después de desecado en estufa a 105° C. Generalmente es preferible desecar a unos 140° C y pesar la sal anhidra. Esta temperatura más alta provoca la volatilización del reactivo que haya coprecipitado.

4. El método puede aplicarse al filtrado de la separación del calcio sin necesidad de eliminar el ion oxalato.

5. El filtrado de la separación del magnesio puede utilizarse para el análisis de los cationes alcalinos. El exceso de 8-quinolinol se volatiliza con facilidad a lo largo del proceso de obtención de sales alcalinas.

Cuando se aplica a muestras originales, esta precipitación del magnesio exige la ausencia de todos los iones, excepto los alcalinos, aunque pueden tolerarse pequeñas cantidades de calcio, si se efectúa una doble precipitación del magnesio. El reactivo es especialmente adecuado para el análisis de aleaciones de aluminio y magnesio. El aluminio puede precipitarse con 8-quinolinol en una disolución tamponada con mezcla de ácido acético y acetato, quedando el magnesio en disolución. Pero si se añade a la disolución tartrato alcalino para complejar al aluminio, se puede precipitar el magnesio como quinolinolato en disolución de hidróxido sódico.

VI. DETERMINACION DEL FOSFATO

El fosfato y el arseniato dan reacciones analíticas análogas. Cuando coexisten ambos iones, se elimina en primer lugar el arseniato por reducción a arsénico(III) y destilación del tricloruro de arsénico en disolución de ácido clorhídrico o por precipitación en forma de sulfuro en medio ácido. Se acostumbra a efectuar una separación preliminar del fosfato por precipitación en forma de fosfomolibdato amónico.

La disolución de fosfato, que debe contener ácido nítrico (y estar exenta de arseniato) se trata, después de calentada, con un exceso de molibdato amónico, formándose el «precipitado amarillo» $(NH_4)_3P(Mo_3O_{10})_4 \cdot 2HNO_3 \cdot H_2O$. Se ha propuesto la pesada en forma de $(NH_4)_3P(Mo_3O_{10})_4$ después de calentar a 300° o en forma de $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ después de calentar a 400° C, pero el procedimiento habitual consiste en disolver el precipitado amarillo en hidróxido amónico y precipitar el fosfato en forma de $MgNH_4PO_4$, que se calcina a $Mg_2P_2O_7$ para la pesada, lo mismo que en la determinación del magnesio. Generalmente, el fósforo se expresa en tanto por ciento de P_2O_5. Algunas de las sustancias que coprecipitaban en la determinación del magnesio interfieren de la misma forma en la determinación del fosfato. El alumno, a la vista de la Tabla 19-1, debe considerar el efecto de estas sustancias en los resultados cuando se determina fosfato.

También puede determinarse el fosfato volumétricamente después de disolver el precipitado amarillo en una cantidad medida de hidróxido sódico patrón en exceso:

$$(NH_4)_3P(Mo_3O_{10})_4 \cdot 2HNO_3 \cdot H_2O + 25OH^- \rightarrow$$
$$3NH_4^+ + HPO_4^{--} + 12MoO_4^{--} + 2NO_3^- + 14H_2O$$

valorando el exceso de álcali por retroceso con un ácido patrón.

VII. DETERMINACION DE SODIO Y POTASIO

Los compuestos naturales de sodio más importantes son el cloruro, el carbonato y el borato (bórax); los de potasio, el cloruro y los cloruros y sulfatos

dobles de potasio y magnesio. Los cloruros sódico y potásico se encuentran en las aguas naturales. Muchas rocas silíceas contienen sodio o potasio, frecuentemente asociados con aluminio, como en los feldespatos. Los compuestos naturales y artificiales de sodio y potasio tienen gran importancia comercial y es necesario con frecuencia efectuar su análisis.

Obtención de una mezcla de los cloruros sólidos

En el caso general, el sodio y el potasio se transforman conjuntamente en cloruros sólidos, después de eliminados los demás cationes. Las rocas silíceas se descomponen para obtener los cloruros sólidos por el método de J. Lawrence Smith, en que la muestra se mezcla con cloruro amónico y un gran exceso de carbonato cálcico exento de álcali y la mezcla obtenida se calienta fuertemente hasta que la masa comienza a aglutinarse. Tienen lugar las reacciones siguientes, considerando $KAlSi_3O_8$ como ejemplo:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

$$CaO + 2NH_4Cl \rightarrow 2NH_3 + H_2O + CaCl_2$$

$$2KAlSi_3O_8 + CaCl_2 + 6CaCO_3 \rightarrow 6CaSiO_3 + Ca(AlO_2)_2 + 6CO_2 + 2KCl$$

Se lixivia repetidamente la masa aglutinada con agua caliente para disolver los cloruros alcalinos y el exceso de reactivos. Los metales pesados y el magnesio se precipitan en forma de óxido hidratados con un exceso de óxido cálcico. Del extracto acuoso se separa el calcio por precipitación con carbonato y oxalato amónicos. El filtrado se evapora a sequedad y se calcina fuertemente para descomponer las sales amónicas y el oxalato. El residuo, humedecido con ácido clorhídrico, se calcina de nuevo, se enfría y se pesa la mezcla NaCl + KCl.

Puede terminarse el análisis por vía gravimétrica de tres formas diferentes: (1) por un método indirecto, en que los cloruros, después de pesados, se transforman en una mezcla de sulfatos o en cloruro de plata, que se pesan; (2) determinación directa de sodio o potasio y cálculo del elemento no determinado por diferencia a partir del peso de la mezcla de cloruros; (3) determinación directa de sodio y de potasio.

Determinación indirecta

La mezcla pesada de cloruros se trata con ácido sulfúrico, comparando el exceso de ácido y calcinando el residuo a 400-800° C, pesando la mezcla obtenida, $Na_2SO_4 + K_2SO_4$. También pueden disolverse los cloruros y precipi-

[1] J. L. Smith, *Amer. J. Sci.*, **50**, 269 (1871).

tarse en forma de cloruro de plata, que se pesa después de la forma usual. Los cálculos a efectuar se expusieron en el Cap. 15.

Determinación del potasio

1. Método del cloroplatinato. Se añade a la mezcla de cloruros, disuelta en un poco de agua, ácido cloroplatínico, H_2PtCl_6, en exceso respecto a la cantidad necesaria para convertir *ambos* cloruros en los correspondientes hexacloroplatinatos, K_2PtCl_6 y Na_2PtCl_6. Se evapora la mezcla hasta que se solidifique por enfriamiento. La mezcla de cloroplatinatos sólidos se trata con etanol al 80 %, que extrae el compuesto de sodio y lo separa del potásico. El sólido residual se deseca a 100-130° C y se pesa el K_2PtCl_6.

2. Método del perclorato. La mezcla de cloruros se disuelve en un pequeño volumen de agua, se añade ácido perclórico (70-72 %) y se evapora la mezcla a sequedad en una placa de calefacción. Los percloratos sólidos obtenidos se extraen con una mezcla 1 : 1 de *n*-butanol y acetato de etilo, que disuelve solo al perclorato sódico. El perclorato potásico se separa en un crisol filtrante (¡NO en papel!), se lava con la mezcla disolvente, se deseca durante unos minutos en una estufa y se calienta unos 15 minutos a 350° C en una mufla y se pesa en forma de $KClO_4$.

3. Método del tetrafenilboro. El sodio tetrafenilboro, $NaB(C_6H_5)_4$, es soluble en agua y en ácidos diluidos, pero el compuesto potásico análogo es insoluble[3]. El reactivo ofrece varias características que lo hacen adecuado para la determinación del potasio[4]

(*a*) La solubilidad del $KB(C_6H_5)_4$ es mucho más pequeña que la del K_2PtCl_6 y $KClO_4$.

(*b*) El único catión que interfiere es el mercurio(II).

(*c*) El precipitado se deseca con facilidad a 100-120° C.

(*d*) El pequeño factor gravimétrico lo hace particularmente adecuado para la microdeterminación del potasio.

(*e*) Se han establecido métodos volumétricos para efectuar la valoración de precipitado[5]

Determinación del sodio

1. Método del acetato triple. El ion sodio forma acetatos triples de fórmula general $NaC_2H_3O_2 \cdot M(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 6H_2O$, en que M representa un catión divalente, normalmente Zn^{++} o Mg^{++}. El reactivo es una

[3] G. Wittig, G. Keicher, A. Rückert y P. Raff, *Ann.*, **563**, 110, 126 (1949); G. Wittig, *Angew. Chem.*, **62A**, 231 (1950); G. Wittig y P. Raff, *Ann.*, **573**, 195 (1951).

[4] P. Raff y W. Brotz, *Z. anal. Chem.*, **133**, 241 (1951); M. Kohler, *ibid.*, **138**, 9 (1953).

[5] H. W. Spier, *Biochem. Z.*, **322**, 467 (1952); H. Flaschka y col., *Z. anal. Chem.*, **138**, 161, 241 (1953); **144**, 415 (1955); W. Rüdorff y H. Zannier, *Angew. Chem.*, **66**, 638 (1954).

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR E SAPIENTIA
FUNDADA EN 1826
QUITO

mezcla de una disolución concentrada de acetato de cinc (o de magnesio), acetato de uranilo y ácido acético, saturada con la sal sódica. La muestra que contiene sodio debe ocupar un volumen pequeño; el reactivo se añade en exceso y la mezcla se deja en reposo al menos una hora. Se recoge el precipitado en un crisol filtrante, se lava con etanol saturado de la sal triple y finalmente con éter o acetona. Se deseca el precipitado con una corriente que se hace pasar a través del crisol y se pesa como acetato triple hexahidratado.

Puede aplicarse al precipitado un «método volumétrico», que consiste en dejarlo sedimentar en el estrechamiento graduado de un tubo de centrífuga especial y medir el volumen del precipitado compacto. Se efectúa una calibración con cantidades conocidas de sodio.

2. Después del método del cloroplatinato para el potasio, la disolución alcohólica que procede de la separación del potasio se evapora en un matraz para eliminar la mayor parte del alcohol. Se acopla al matraz un tapón con tubos de entrada y de salida, se desplaza de su interior el aire con una corriente de hidrógeno y se cierra el tubo de salida para mantener sobre la disolución una pequeña presión de hidrógeno. Se mantiene el matraz caliente, agitándolo de vez en cuando, hasta que el cloroplatinato haya sido reducido totalmente a platino metálico:

$$PtCl_6^{--} + 2H_2 \rightarrow Pt + 4H^+ + 6Cl^-$$

Se filtra el platino, se evapora cuidadosamente el filtrado a sequedad y, después de calcinar a unos 800° C, se pesa el NaCl.

3. Después del método del perclorato para el potasio, el filtrado, que contiene el perclorato sódico, se evapora a menos de un 40 % de su volumen original para volatilizar el acetato de etilo. Se añade un exceso de disolución al 20 % de cloruro de hidrógeno gaseoso en *n*-butanol y se enfría la mezcla a la temperatura ambiente. El cloruro sódico precipitado se recoge en un crisol filtrante, se lava con una disolución diluida de cloruro de hidrógeno en butanol y, después de desecar un momento a 100° C, se calcina durante un corto intervalo a unos 600° C. Se pesa el residuo como NaCl. Si existe litio en la muestra original queda en el filtrado procedente de esta separación.

En todos los métodos de precipitación del potasio, éste va acompañado por los elementos alcalinos más pesados, rubidio y cesio, y por el amonio, si existen en la disolución. Las sales de amonio se eliminan fácilmente por calcinación antes de la precipitación del potasio. La determinación de rubidio y cesio exige métodos complicados cuando coexisten con el potasio; afortunadamente, estos elementos se encuentran en contadas ocasiones.

Determinación espectrofotométrica

El sodio y el potasio (y otros muchos elementos) pueden determinarse con rapidez y exactitud por fotometría de llama (de emisión) o por espectrofoto-

metría de absorción atómica. En fotometría de llama la muestra en disolución, generalmente en forma de cloruros por su mayor volatilidad, se atomizan en una llama oxhídrica u oxiacetilénica. La energía radiante de la llama se hace pasar por un espectrofotómetro con un monocromador dispuesto a la longitud de onda de la línea de emisión característica del elemento en cuestión: 589 mμ para el sodio, 767 mμ para el potasio. Se mide fotoeléctricamente la intensidad de la energía radiante. Por calibración con cantidades conocidas del elemento que se analiza, se puede obtener el resultado del análisis. En espectrofotometría de absorción atómica, la fuente de radiación es un cátodo hueco que contiene el elemento a analizar, que emite energía radiante de la longitud de onda característica de dicho elemento. La muestra se atomiza en una llama, en la cual los átomos del elemento evaporizado absorben la radiación característica de la fuente de radiación; la disminución de la intensidad de esta radiación, a que da lugar la absorción por la muestra, y una calibración con cantidades conocidas del elemento a determinar, permiten verificar el análisis.

PROBLEMAS

Silicio

19-1 Una muestra de caliza que pesa 2,500 g se calcina y después se trata con un ácido, separando la sílice de la forma usual. El residuo de sílice calcinada pesa 0,080 g. Se evapora este residuo con ácidos fluorhídrico y fosfórico y se calcina de nuevo; el residuo pesa 8,0 mg.

(*a*) Calcular el tanto por ciento de sílice sin corregir.

(*b*) Calcular el tanto por ciento de sílice corregida.

(*c*) ¿Cuál es en tanto por ciento el error relativo en el análisis de la sílice, si se toma el valor (*a*)? *Resp.* (*a*) 3,512. (*b*) 3,200. (*c*) +10 %.

19-2 Una muestra de un silicato mineral de 0,5680 g da un residuo de «insolubles» que pesa 0,1840 g. El residuo procedente del tratamiento con HF-H_2SO_4 pesa 6,6 mg. Después se halla en la muestra un 1,5 % de boro, que queda en los insolubles en forma de B_2O_3 y se volatiliza en forma de BF_3. Calcular el porcentaje de SiO_2 en el mineral.

19-3 Un silicato cálcico magnésico, $(MgO)_x(CaO)_y(SiO_2)_z$, da en su análisis 17,48 % de magnesio, 9,60 % de calcio y 57,68 % de sílice. Calcular la fórmula del compuesto.

19-4 El mineral berilo tiene la composición $Be_3Al_2(SiO_3)_6$. Calcular el porcentaje de Be, Al y SiO_2 que contiene.

19-5 Una muestra de silicato que pesa 0,6500 g da un residuo insoluble de SiO_2 y Fe_2O_3 que pesa 0,1550 g. El análisis de este residuo indica que contiene 5,00 % de hierro. Calcular el porcentaje de SiO_2 en la muestra.

19-6 (*a*) ¿Qué volumen (CN) de SiF_4 puede obtenerse tratando 0,5000 g de SiO_2 puro con un exceso de ácido fluorhídrico?

(*b*) Si dicho SiF_4 se hidroliza:

$$3SiF_4 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SiF_6 + SiO_2$$

¿qué peso de H_2SiF_6 se obtendrá?

Hierro y aluminio

19-7 Una muestra de sal de Mohr, $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ se ensaya como patrón primario de hierro; 1,500 g de dicha muestra dan por calcinación un residuo de Fe_2O_3 que pesa 0,3016 g.

(*a*) Calcular en tanto por ciento la pureza de la muestra. *Resp.* 98,75

(*b*) Calcular el porcentaje de hierro que contiene. *Resp.* 14,064

(*c*) ¿Qué conclusión podría deducirse si el análisis diese una pureza superior al 100 %?

19-8 Una muestra de 0,2500 g que contiene aluminio da un precipitado de 8-quinolinato de aluminio, $Al(C_9H_6ON)_3$, que después de desecado pesa 0,0304 g. Calcular el porcentaje de Al_2O_3 en la muestra. *Resp.* 0,450

19-9 Calcular el peso de muestra de mineral de hierro que debería tomarse para el análisis de forma que

(*a*) cada 5,00 mg del Fe_2O_3 obtenido representen el 1,00 % de hierro.

(*b*) la quinta parte del número de miligramos de Fe_2O_3 represente el porcentaje de Fe_2O_3 en la muestra;

(*c*) el porcentaje de Fe_3O_4 sea la mitad del número de miligramos de Fe_2O_3 obtenidos.

19-10 Una muestra de mineral de hierro de 0,5000 g da por calcinación un residuo de óxido de hierro que pesa 0,1700 g. Se sospecha que este residuo ha sufrido al menos parcialmente, reducción a Fe_3O_4 en la calcinación; se redujo después el precipitado a hierro metálico, que pesa 0,1225 g.

(*a*) Calcular el porcentaje aparente de Fe en la muestra, basándonos en el peso del residuo de óxido.

(*b*) Calcular el porcentaje verdadero de Fe en la muestra. ¿Cuál es el tanto por ciento relativo de error respecto al resultado anterior?

(*c*) Calcular el peso de Fe_3O_4 que contiene el residuo. ¿Fue la reducción a Fe_3O_4 intensa?

19-11 Una muestra de 1 g de mineral de hierro da un residuo calcinado de R_2O_3 que pesa 0,2500 g. El análisis de este residuo indica que contiene 5,00 % de Al y 1,20 % de Ti. Calcular los porcentajes de Fe, Al y Ti en la muestra original.

19-12 Una mezcla de $Al_2(SO_4)_3$ y $Fe_2(SO_4)_3$ puros que pesa 0,5000 g se somete a una calcinación intensa para expulsar el SO_3; el residuo de Al_2O_3 y Fe_2O_3 pesa 0,1845 g. Calcular los porcentajes de Fe y Al en la mezcla original.

Calcio y magnesio

19-13 Una muestra de 0,6800 g da un residuo de $CaCO_3$ que pesa 0,2202 g. El análisis de este residuo indica que contiene 2,10 % de magnesio en forma de $MgCO_3$. Calcular el porcentaje de CaO en la muestra. *Resp.* 16,82

19-14 Se analiza el fósforo de una muestra de acero de 1 g en forma de precipitado amarillo; se obtienen 0,0639 g de $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$. Calcular los porcentajes de (*a*) fósforo; (*b*) P_2O_5. *Resp.* (*a*) 0,110. (*b*) 0,252

19-15 Un cierto mineral contiene 22,70 % de calcio. Si se determina el calcio en una muestra pesada de 0,6300 g, ¿qué peso de residuo se obtendrá si se pesa el calcio (*a*) como $CaCO_3$, (*b*) como CaO, (*c*) en forma de $CaSO_4$, (*d*) como CaF_2?

19-16 Una muestra que contiene solamente sílice y dolomita ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) pierde el 30,0 % de su peso por calcinación intensa. Calcular los porcentajes de CaO, MgO y SiO_2 en la muestra.

19-17 Una mezcla que pesa 0,4800 g y contiene solamente $CaCO_3$ y $MgCO_3$ se cal-

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST SAPIENTIA FUNDADA EN 1620 QUITO

cina fuertemente; el residuo pesa 0,2599 g. Calcular los porcentajes que contiene de Ca y Mg.

19-18 En una muestra de sal de Epsom, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, que pesa 0,5255 g, se analiza el magnesio, obteniéndose 0,2337 g de $Mg_2P_2O_7$. Calcular (*a*) su pureza en tanto por ciento; (*b*) el porcentaje de Mg; (*c*) el tanto por ciento de MgO.

19-19 El magnesio de una muestra de 1,2145 g de caliza da un precipitado de $Mg(C_9H_6ON)_2$ que pesa 0,0723 g. Calcular el porcentaje de MgO.

19-20 0,8000 g de un mineral fosfatado se disuelven en ácido; se separa el fósforo en forma de «precipitado amarillo», que luego se transforma en $MgNH_4PO_4$ y se calcina a $Mg_2P_2O_7$; este último pesa 0,2550 g.

(*a*) Calcular el porcentaje de P_2O_5 en la muestra.

(*b*) Si se calcinase el precipitado amarillo a $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$, ¿qué peso de este compuesto se obtendría?

19-21 (*a*) Una muestra de 1 g de metal Dow proporciona 0,0512 g de Al_2O_3; una muestra de 0,2000 g proporciona 0,8330 g de $Mg_2P_2O_7$. Calcular los porcentajes de Al y Mg en la muestra.

(*b*) Si el resto de la aleación está formado por manganeso, ¿qué peso de Mn_3O_4 se obtendría de una muestra de 5 g?

19-22 En un bronce fosforoso se analiza el fósforo, pesándolo en forma de $Mg_2P_2O_7$. ¿Qué peso de $Mg_2P_2O_7$ se obtiene de 1 g de bronce si contiene el 0,200 % de fósforo?

19-23 Calcular el porcentaje de cada uno de los metales de una soldadura de plata con los datos siguientes: una muestra de 0,4000 g da 0,1398 g de $Zn_2P_2O_7$; una muestra de 0,7600 g da 0,4040 g de AgCl; otra muestra de 0,4000 g da 0,2031 g de SnO_2; y una muestra de 0,6500 g deposita en un cátodo 0,0910 g de cobre.

Sodio y potasio

19-24 Cuando una muestra de NaCl puro se transforma en Na_2SO_4 sufre un aumento de peso de 0,2000 g. ¿Qué peso de NaCl se ha utilizado? *Resp.* 0,9290 g.

19-25 Una muestra de 2,250 g de roca silícea, analizada por el método de J. Lawrence Smith, forma 0,2468 g de $KClO_4$. Calcular en tanto por ciento su contenido en K_2O. *Resp.* 3,729.

19-26 ¿Qué peso de muestra de feldespato que contiene 6,6 % de K_2O debe tomarse para obtener un precipitado de $KClO_4$ que pese 0,4100 g?

19-27 Se separa en forma de K_2PtCl_6 el ion potasio de una muestra de 2,500 g de cierta roca; por calcinación se obtiene un residuo de platino metálico que pesa 0,1035 g. Calcular el porcentaje de K_2O en la muestra.

19-28 ¿Qué peso de muestra de una roca silícea deberá tomarse para que

(*a*) cada 5,0 mg de $KClO_4$ obtenido representen 0,100 % de K_2O;

(*b*) cada 10,0 mg de K_2PtCl_6 obtenido correspondan a 0,025 % de K_2O;

(*c*) el porcentaje de K_2O sea la quinta parte del peso en miligramos del platino metálico obtenido a partir del K_2PtCl_6?

19-29 ¿En qué relación ponderal deberán mezclarse KCl y K_2SO_4 puros para que la mezcla contenga 50,00 % de potasio?

19-30 Una muestra de 1,5600 g, que contiene potasio y sodio, da un residuo de KCl + NaCl que pesa 0,4545 g. La mezcla de cloruros se convierte en $K_2SO_4 + Na_2SO_4$, con un peso de 0,5382 g. Calcular los tantos por ciento de K_2O y Na_2O en la muestra.

19-31 ¿En qué relación ponderal deben mezclarse NaCl y RbCl puros para que la mezcla contenga el mismo porcentaje de cloro que el KCl puro?

19-32 ¿Qué peso de $KB(C_6H_5)_4$ debe obtenerse a partir de 0,7500 g de un feldespato que contiene 2,45 % de K_2O?

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR · QUITO · FUNDADA EN 1826 · POTENTIOR EST SAPIENTIA · OMNIUM

Parte III: Métodos volumétricos

20

LA MEDIDA DEL VOLUMEN

La unidad de volumen es el **litro**, que es el volumen ocupado por un kilogramo de agua a una atmósfera de presión y a la temperatura de su máxima densidad (3,98° C). Al establecerse los patrones métricos, se intentó que el kilogramo representase la masa de un decímetro cúbico (1.000 centímetros cúbicos) de agua con objeto de que hubiese una relación sencilla entre el patrón de masa y el patrón de longitud (el metro). A causa de pequeños errores cometidos en las medidas experimentales, no se consiguió esta relación sencilla y un kilogramo de agua a su temperatura de densidad máxima ocupa 1,000028 decímetros cúbicos o 1.000,028 cc. El mililitro, que es la milésima parte del litro, no es, por tanto, idéntico al centímetro cúbico, aunque la diferencia entre ambos es solo de unas tres partes por cien mil y no es significativa en el trabajo analítico ordinario.

La concentración de una disolución se expresa usualmente en forma de relación peso-volumen. Un método volumétrico de análisis implica la medida del volumen de una disolución de concentración conocida, necesario para completar una cierta reacción. Las muestras líquidas y las disoluciones se miden normalmente por su volumen. La medida exacta del volumen es, por tanto, una operación importante en análisis cuantitativo.

Material volumétrico

El material de laboratorio que se utiliza para la medida de los volúmenes de los líquidos está constituido por matraces volumétricos, pipetas y buretas. Todos estos aparatos están diseñados de forma que un pequeño incremento del volumen del líquido que contiene dé lugar a una variación grande en el nivel de dicho líquido. La superficie interna del material utilizado para *verter* un

volumen medido de líquido (buretas y pipetas, rara vez matraces volumétricos) debe estar perfectamente limpia de forma que la película de líquido no se interrumpa cuando el líquido vierte; una disolución templada (*no* caliente) de jabón detergente es normalmente adecuada para la limpieza.

El vidrio a la cal es adecuado para la fabricación de material volumétrico. Generalmente, las disoluciones no se conservan en él durante largos periodos de tiempo, por lo que su contaminación con sustancias procedentes del ataque del vidrio no es importante. Cuando se necesita evitar el ataque químico, se utilizan matraces volumétricos y buretas de vidrio al borosilicato.

Todo el material volumétrico está calibrado a una temperatura especificada, 20° C, y para utilizarse de una forma determinada. A causa de la modificación del volumen de los líquidos y del vidrio con los cambios de temperatura se deben volver a calibrar los aparatos volumétricos cuando vayan a utilizarse a temperaturas muy diferentes de aquella para la que fueron calibrados. La calibración hecha por el fabricante no debe tomarse por infalible, sino que debe ensayarse para tener la seguridad de que la graduación está dentro de las tolerancias exigidas para el trabajo a realizar. Aunque los fabricantes pongan gran cuidado en la calibración, está implicado un elemento humano y pueden cometerse errores.

En este capítulo se describe el material volumétrico y su calibración. Los detalles sobre la técnica de su utilización se dan en el Cap. 33.

MATRACES VOLUMETRICOS

Descripción

Los matraces volumétricos más comúnmente utilizados (véase la Fig. 20-1) tienen capacidades de 25, 50, 100, 250, 500 y 1.000 ml. Se calibran para *contener* (raramente para verter) el volumen de líquido especificado a 20° C cuando están llenos, de forma que el fondo, hasta el menisco, coincide con el trazo del cuello del matraz. El National Bureau of Standards, ha publicado especificaciones para los diferentes tipos de material volumétrico[1], que atañen a la construcción, forma, dimensiones, posición de los trazos de calibración, velocidades de vertido, etc. Para los matraces volumétricos están especificados el diámetro máximo y mínimo del cuello y los límites de la situación del trazo del cuello, así como la tolerancia para la capacidad indicada.

Calibración

Los matraces volumétricos pueden calibrarse por el peso de agua que contienen o utilizando las ampollas de calibración de Morse-Blalock. Es más conveniente el primer método si se va a calibrar uno o unos cuantos matraces solamente; el segundo método es más rápido y se utiliza cuando hay que calibrar

[1] *Testing of Glass Volumetric Apparatus*, National Bureau of Standards Circular 434 (1941).

Fig. 20-1 Matraz volumétrico.

un cierto número de matraces. En la calibración por peso pueden perseguirse dos objetivos: (1) establecer un trazo para la capacidad nominal a la temperatura de utilización o (2) determinar la capacidad del matraz hasta su trazo. Para los cálculos volumétricos, el primero es preferible; el segundo, precisa de una corrección para determinar el volumen real de la disolución o cualquier parte alícuota de ella.

Calibración por peso. Se pesa el matraz a calibrar en una balanza de capacidad de carga adecuada; se colocan después en el platillo las pesas que representen el peso del agua que corresponde a la capacidad nominal del matraz y se equilibran exactamente por adición de agua destilada al matraz. Debe tenerse cuidado de que no queden gotas adheridas al cuello del matraz por encima de la superficie del agua.

El litro es el volumen ocupado por 1 kilogramo (en el vacío) de agua a casi 4° C; el material volumétrico está calibrado a 20°; pero podría desearse utilizar dicho material a otra temperatura, por ejemplo, 25 o 30° C. Experimentalmente, es imposible pesar agua a 4° C en un matraz a 20 o 25° C y en el vacío; pero sí es posible calcular el peso de agua, contra pesas de latón, que debe tomarse a la temperatura de calibración para que su volumen sea el ocupado por 1 kilogramo de agua (o una fracción o múltiplo determinado que coincida con la capacidad nominal del matraz) a 4° C y en el vacío. Son necesarias tres correcciones.

1. *Corrección por la densidad del agua.* En la Tabla 20-1, la segunda columna da la densidad del agua en gramos (en vacío) por mililitro, para la temperatura que se indica en la primera columna. Por ejemplo, un matraz volumétrico de 1 litro necesitaría 1.000 × 0,99707 = 997,07 g (en el vacío) de agua para su calibración a 25° C, si no hubiese otras correcciones.

2. *Corrección por empuje.* El agua se pesa en el aire con pesas de latón y el efecto del empuje del aire es diferente para el agua (densidad, aproximada-

Tabla 20-1 Peso de 1 mililitro de agua a diversas temperaturas

Temp., °C	Peso en el vacío (Densidad), g	Peso aparente en el aire contra latón, g	Peso aparente corregido de la dilatación del vidrio
4	1,00000	0,99868	0,99843
10	0,99973	0,99808	0,99795
15	0,99913	0,99747	0,99782
16	0,99897	0,99732	0,99767
17	0,99880	0,99715	0,99752
18	0,99862	0,99757	0,99736
19	0,99843	0,99738	0,99718
20	0,99823	0,99718	0,99700
21	0,99802	0,99697	0,99680
22	0,99780	0,99675	0,99659
23	0,99756	0,99651	0,99637
24	0,99732	0,99627	0,99615
25	0,99707	0,99602	0,99591
26	0,99681	0,99576	0,99567
27	0,99654	0,99549	0,99541
28	0,99626	0,99521	0,99515
29	0,99597	0,99492	0,99488
30	0,99567	0,99462	0,99460
31	0,99537	0,99432	0,99430
32	0,99505	0,99400	0,99401
33	0,99473	0,99368	0,99370
34	0,99440	0,99335	0,99338
35	0,99406	0,99301	

mente, 1) y para el latón (densidad 8,4) y depende también de la densidad del aire, que varía con la temperatura, presión y humedad relativa. Un valor medio, para la densidad del aire, de 0,0012 g por ml es suficientemente exacto para el trabajo más refinado. El peso en el aire de 1 ml de agua a 25° C viene dado por

$$0{,}99707 = W_{\text{aire}}\left[1 + 0{,}0012\left(\frac{1}{0{,}997} - \frac{1}{8{,}4}\right)\right]$$

$$= W_{\text{aire}} \times 1{,}00106$$

$$W_{\text{aire}} = 0{,}99707/1{,}00106 = 0{,}99602$$

El efecto del empuje al pesar el agua en el aire contra pesas de latón es de 0,99707 − 0,99602 = 0,00105 g por ml, con lo que el peso en el aire es más pequeño que el peso en el vacío. Aunque la densidad del aire cambia un poco con la temperatura, este cambio no es significativo respecto a otros factores en la corrección por empuje y el peso en el aire por mililitro de agua se obtiene restando 0,00105

de la densidad (peso en el vacío) a cada temperatura. Estos *pesos aparentes* de 1 ml de agua se indican en la Tabla 20-1.

3. *Corrección por la expansión del vidrio.* Cuando se trabaja con el material volumétrico a una temperatura diferente a la calibración, de 20° C, debe efectuarse una corrección por la dilatación del vidrio a dicha temperatura. El valor medio del coeficiente de dilatación cúbica del vidrio es 0,000025 por grado. Por cada grado por debajo de 20° C esta corrección debe restarse y por cada grado por encima debe sumarse para dar el peso aparente del agua que a la temperatura dada ocuparía 1 ml a 20° C. Estos valores figuran en la última columna de la Tabla 20-1.

Con objeto de calibrar un matraz volumétrico, es necesario solamente observar la temperatura de trabajo y disponer de agua destilada a esta temperatura. El número que corresponda en la última columna de la Tabla 20-1 se multiplica por la capacidad nominal del matraz y se añade al matraz el peso de agua resultante. Por ejemplo, un matraz de 100 ml a 25° C necesita $100 \times 0,99615 = 99,615$ g de agua; un matraz de 500 ml a 30° C necesita $500 \times 0,99488 = 497,435$ g. Son suficientemente exactas pesadas con precisión de 10 mg (aproximadamente 0,01 ml de agua). Si el nivel del menisco no coincide con el trazo del fabricante en el cuello del matraz, se fija en este una estrecha tira de papel engomado, de forma que su borde superior indique el nuevo trazo. Si se desea, puede grabarse un trazo permanente por rayado con un lápiz vidriográfico o por corrosión con ácido fluorhídrico.

Otro método de calibración es la determinación del volumen hasta la señal de enrase, aun cuando la temperatura sea diferente de la de calibración de 20° C. Se aplica este método tal como se ilustra en los cálculos siguientes. Supongamos

Tabla 20-2 Adiciones al peso aparente de 1 litro de agua para obtener el volumen verdadero en mililitros

Temp., °C	Adición al peso aparente	Temp., °C	Adición al peso aparente
10	1,60	25	3,84
15	2,07	26	4,08
16	2,18	27	4,33
17	2,32	28	4,59
18	2,47	29	4,85
19	2,64	30	5,12
20	2,82	31	5,40
21	3,02	32	5,70
22	3,21	33	6,00
23	3,41	34	6,32
24	3,62	35	6,62

BIBLIOTECA CENTRAL DEL ECUADOR
POTENCIA Y CIENCIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

que un matraz volumétrico de 1 litro está graduado de forma que contenga exactamente 1.000,00 ml a 20° C. Debido a la dilatación del vidrio, el matraz contendrá a 30° C 1.000,00[1 + 10(0,000025)] = 1.000,25 ml. En la tercera columna de la Tabla 20-1, se encuentra que el peso aparente de este volumen de agua es 1.000,25 × 0,99462 = 994,88 g. La diferencia entre el volumen 1.000,00 y peso es 5,12. Por tanto, si se añade el número 5,12 al peso del agua a 30° C, contenido hasta el enrase en el matraz volumétrico de 1 litro, se obtiene el volumen correcto con una precisión de 0,01 ml. Este método es válido si el enrase en el matraz de 1 litro está a menos de 1 ml del volumen nominal. En la Tabla 20-2 se exponen valores similares, calculados para otras temperaturas; los valores de la tabla deben añadirse al peso del agua en gramos para obtener el volumen verdadero en mililitros contenido en un matraz de 1 litro hasta el enrase. Para los matraces volumétricos de otras capacidades, se utilizan las correspondientes partes proporcionales de los valores tabulados.

Supongamos, por ejemplo, que un matraz de 1 litro contiene 994,48 g de agua a 30° C cuando está lleno hasta el enrase; su volumen es 994,58 + 5,12 = 999,50 ml. Si se trata de un matraz a 500 ml, lleno de agua hasta el enrase, el volumen es 498,21 + 3,84/2 = 500,13 ml.

Debe insistirse en que este método es un *ensayo* de la calibración del fabricante. Si aparece algún error importante, deberá utilizarse en todos los cálculos el volumen *correcto* en lugar del nominal y esta corrección debe aplicarse también al tomar partes alícuotas por pipeteo. Lo mejor, por tanto, es calibrar el valor nominal a la temperatura de trabajo.

Calibración con el calibrador Morse-Blalock. En la Fig. 20-2 se representan algunos tipos de calibradores Morse-Blalock; utilizando calibradores múltiples empalmados, pueden calibrarse matraces con un intervalo amplio de capacidades. [El calibrador representado en la Fig. 20-2(*c*) se utiliza principalmente para la calibración de buretas.] El vástago del fondo del calibrador está ajustado en un tubo de tres bocas, una de las cuales va unida a un depósito de agua destilada en posición elevada. Cada una de las unidades está calibrada independientemente por pesada del agua que vierte y por conversión de este peso en volumen (Tabla 20-1, columna 3). La calibración de un matraz *seco* se reduce a verter en él el volumen correcto desde un calibrador y a señalar el nivel del menisco. Estos calibradores son muy convenientes para la calibración de varios matraces. La calibración de estos aparatos a una temperatura dada sirve para otras temperaturas, puesto que los cambios que origina la densidad del agua y la dilatación del vidrio son análogos para el calibrador y para los matraces que se calibran.

PIPETAS

Descripción

Los dos tipos de pipetas comúnmente utilizadas en química analítica se representan en la Fig. 20-3. Las pipetas que con más frecuencia se utilizan en

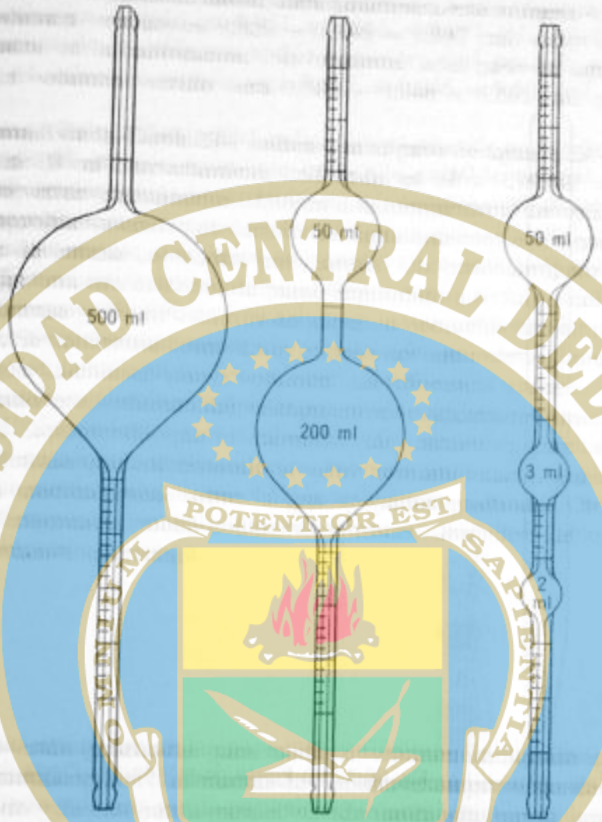


Fig. 20-2 Ampollas de calibración Morse-Blalock.

los laboratorios de alumnos son las de 5, 10, 25 y 50 ml. Para trabajos colorimétricos y espectrofotométricos son muy convenientes pipetas adicionales de 1, 2, 3 y 4 ml. Las especificaciones del National Bureau of Standards[2] para pipetas de vertido, estipulan diversas dimensiones de su longitud y diámetro, posición de la señal de enrase, forma de la punta y tiempo máximo de vertido. Para medir los volúmenes extremadamente pequeños de las muestras utilizadas en espectrometría de masas, en cromatografía gas-líquido y en análisis microquímico, se utilizan pipetas «lambda»; 1 λ (lambda) = 1 μl (microlitro).

Las pipetas de Mohr o graduadas más utilizadas son las de 1, 2, 5 y 10 ml, aunque existen también de otros tamaños. Las pipetas de Mohr de pequeña capacidad están con frecuencia graduadas en divisiones de 0,01 ml y pueden estimarse en ellas hasta 0,002 ml. Estas pipetas se utilizan para añadir volúmenes de reactivo medidos con más exactitud que con una probeta graduada, o cuando

[2] *Ibid.*

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1826

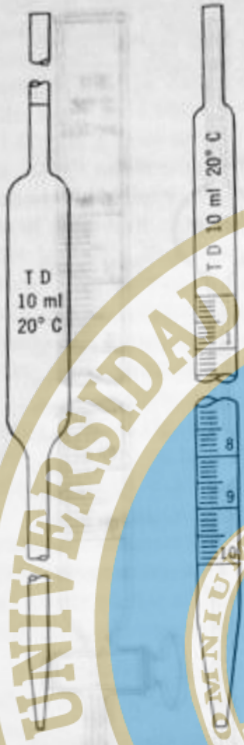


Fig. 20-3 (*a*) Pipeta de vertido. (*b*) Pipeta de Mohr.

el volumen a añadir no es un múltiplo entero de 1 ml (para cuyo caso pueden utilizarse pipetas de vertido).

Calibración

Se ensayan las pipetas de vertido mediante pesada del agua que vierten. La pipeta limpia se llena hasta el enrase con agua destilada a temperatura conocida. Cualquier gotita adherida a la parte extensa del vástago debe secarse en un paño o tejido absorbente limpio, dejando luego que el agua caiga por su propio peso desde la pipeta colocada verticalmente, a un matraz previamente pesado. Cuando el nivel del agua alcanza el extremo superior del vástago de salida, se pone la punta de la pipeta en contacto con la superficie húmeda del recipiente, donde se recoge el agua y se deja en esta posición hasta que el vertido sea completo. *No debe soplarse para expulsar el agua residual de la punta de la pipeta.* Con el peso del agua y la fracción apropiada del número que corresponda de la Tabla 20-2, puede calcularse la capacidad de la pipeta hasta el enrase. Supongamos que una pipeta de 10 ml vierte agua a 28° C, que pesa

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620 QUITO

9,951 g en el aire con pesas de latón; debe añadirse a este número 4,59 × 0,010 = 0,046; el volumen vertido es 9,951 + 0,046 = 9,997 ml, valor comprendido en la tolerancia de la calibración. No obstante, si el peso de agua vertida es de 9,905 g el volumen vertido será 9,905 + 0,046 = 9,951 ml, y el error de un 0,5 %.

La columna 3 de la Tabla 20-1 indica que el peso de agua a 28° C que vierte una pipeta de 10 ml correctamente calibrada es 10 × 0,99541 = 9,954 g. Si la pipeta debe verter exactamente 10,00 ml a la temperatura de trabajo de 28° C, se puede comprobar su error por vertido del agua que contiene a partir de trazos provisionales de enrase colocados por tanteo. Un procedimiento más rápido consiste en fijar una tira estrecha de papel engomado a lo largo del tubo en que se verifica el enrase y dividir esta tira de papel en pequeñas divisiones, por ejemplo, de 1 mm. Se determina como antes el peso del agua vertida desde un enrase provisional y se calcula el nuevo volumen. La diferencia entre el primer volumen y el segundo es el volumen del vástago entre los trazos de enrase permanente y provisional. Suponiendo que el diámetro del vástago es constante, la posición final del enrase que corresponde al valor nominal exacto, queda localizada mediante una medida lineal sobre la tira de papel graduada. Otra tira estrecha de papel engomado puede colocarse oblicuas alrededor del tubo para señalar la calibración correcta.

BURETAS

Descripción

Las buretas están graduadas para medir el volumen de líquido que vierten a través de una punta capilar. Las buretas de Geissler están provistas de una llave de vidrio esmerilado y de una punta para el vertido unida a la bureta, como indica la Fig. 20-4(*a*). Si se dejan disoluciones alcalinas en contacto con la bureta durante bastante tiempo se puede dar lugar a la obstrucción de la llave que hasta puede quedar adherida o inmovilizada; por esta causa, cuando se trabaja con disoluciones alcalinas se utilizan con frecuencia las buretas de Mohr, cuya parte inferior está unida con la punta mediante un tubo de goma. La salida de líquido se controla y regula con una pinza, o, mejor aún, con una válvula formada por una bolita de vidrio (colocada dentro del tubo de goma), como se indica en la Figura 20-4(*b*). También se utilizan a veces otros tipos de válvulas; actualmente se dispone, además, de llaves de paso de Teflon. En el trabajo volumétrico ordinario en escala macro se utilizan habitualmente buretas de 50 ml, graduadas en divisiones de 0,1 ml; para trabajos en escala micro se utilizan buretas de 5 ml o de capacidad menor.

Las especificaciones del National Bureau of Standards[3] para las buretas dicen, entre otras cosas, lo siguiente: Entre dos trazos adyacentes debe mediar al menos un espacio de 1 mm. Todos los trazos deben cubrir al menos la mitad

[3] *Op. cit.*

(a)

(b)

Fig. 20-4 (*a*) Bureta de Geissler. (*b*) Válvula de bola para la bureta de Mohr.

de la circunferencia de la sección plana de la bureta y cada intervalo de diez divisiones debe comenzar y terminar con trazos que cubran toda la circunferencia de dicha sección. (Muchas buretas no cumplen del todo con estas especificaciones.) La longitud de la parte graduada de la bureta no debe exceder de 70 cm. El tiempo de vertido no debe exceder de 3 minutos, ni ser inferior a los valores siguientes:

Longitud graduada, cm	20	30	40	50	60	70
Tiempo de vertido, seg	35	50	75	90	120	160

Las tolerancias en la calibración para las buretas de 5, 10, 25 y 50 ml son 0,01, 0,02, 0,03 y 0,05 ml, respectivamente.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620

Calibración

Una bureta puede calibrarse por pesada del agua vertida en intervalos definidos, de 5 ml, por ejemplo, hasta que se vacíe todo el tubo graduado. Hay quien prefiere calibrar partiendo siempre del trazo cero, es decir, de 0 a 5, de 0 a 10, de 0 a 15, etc. La pesadez de una calibración por pesada puede evitarse mediante la utilización de un calibrador de Morse-Blalock, del tipo que se indica en la Fig. 20-2(c), conectado a una llave de tres pasos, de forma que la bureta sirva como depósito para la eliminación del agua por incrementos, que corresponden a las capacidades de los calibradores pequeños, de 2, 3 o 5 ml.

En la Fig. 20-5 se representa un calibrador más manejable, simbiosis del de Morse-Blalock y de la pipeta de Ostwald. Los detalles del procedimiento de calibración, con cálculos ilustrativos, son proporcionados por el fabricante[4].

Fig. 20-5 Pipeta para la calibración de buretas.

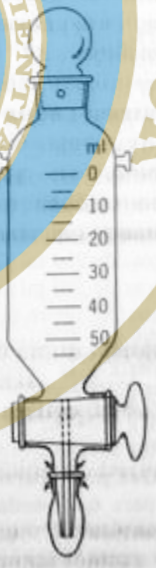


Fig. 20-6 Bureta de pesada.

[4] Tomado de The Kauffman-Lattimer Co., 42 C. Chestnut Street, Columbus Ohio.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Buretas de pesada

A veces es necesario tomar muestras de líquidos o disoluciones con exactitud mayor que la que pueden proporcionar las pipetas o buretas. En este caso se utilizan las buretas de pesada. Un volumen de 50 ml puede medirse en una bureta con una exactitud de unos 0,04 ml (errores de lectura y de drenaje), o sea una parte en 1.250. La pesada de la misma cantidad de líquido (suponiendo una densidad 1,0000), aun si se pesa solamente con precisión de un miligramo, tiene una exactitud de una parte en cincuenta mil. Otras ventajas son que no es necesaria ninguna calibración y que el peso es independiente de la temperatura. Sin embargo, para conseguir una exactitud elevada deben efectuarse cuidadosas correcciones del empuje del aire.

En la Fig. 20-6 se representa la bureta de pesada del tipo Friedman-LaMer. La bureta se suspende del estribo de la balanza mediante un gancho de alambre que la sujeta; una tapa sujeta con bandas de goma evita las pérdidas de líquido por evaporación. Las buretas de pesada se utilizan para medir muestras líquidas conociendo su masa; no constituye en realidad un aparato volumétrico en sentido estricto.

PROBLEMAS

20-1 ¿Qué peso aparente de agua (peso en el aire con pesas de latón, corregido de la dilatación del vidrio) ocupa el volumen que se indica?

(*a*) 500,0 ml a 28° C.
(*b*) 250,0 ml a 18° C.
(*c*) 250,0 ml a 33° C.
(*d*) 100,0 ml a 22° C.
(*e*) 5,00 ml a 27° C.

20-2 Un matraz volumétrico de la capacidad nominal que se indica contiene el peso aparente de agua dado. ¿Cuál es la capacidad verdadera del matraz? *Resp.* (*a*) 497,7 g.

(*a*) Matraz de 100 ml: 99,90 g de agua a 18° C.
(*b*) Matraz de 250 ml: 249,00 g de agua a 28° C.
(*c*) Matraz de 500 ml: 497,95 g de agua a 25° C.
(*d*) Un matraz de un litro: 995,15 g de agua a 30° C.

20-3 Calcular la capacidad verdadera de una pipeta a partir del peso aparente del agua que vierte a la temperatura que se indica. *Resp.* (*a*) 100,15 ml.

(*a*) 0,993 g a 30° C.
(*b*) 4,980 g a 24° C.
(*c*) 9,950 g a 25° C.
(*d*) 24,974 g a 18° C.
(*e*) 49,990 g a 15° C.

20-4 ¿Qué peso aparente de agua debe verter cada pipeta de las que a continuación se indican para que pueda decirse que está correctamente calibrada? *Resp.* (*a*) 0,998 ml.

(*a*) Una pipeta de 50 ml a 17° C.
(*b*) Una pipeta de 25 ml a 26° C.
(*c*) Una pipeta de 10 ml a 35° C.
(*d*) Una pipeta de 5 ml a 30° C.
(*e*) Una pipeta de 1 ml a 22° C.

20-5 Una bureta de 25 ml vierte a 25° C al vaciarse desde su enrase hasta el trazo del fondo 24,830 g de agua. ¿Está su calibración dentro de las tolerancias del National Bureau of Standards?

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST SAPIENTIA FUNDADA EN 1620 QUITO

21

FUNDAMENTOS DEL ANALISIS VOLUMETRICO (TITRIMETRICO)

En el análisis volumétrico la cantidad de sustancia que se busca se determina de forma indirecta midiendo el volumen de una disolución de concentración conocida, que se necesita para que reaccione con el constituyente que se analiza o con otra sustancia químicamente equivalente. El proceso de adición de un volumen medido de la disolución de concentración conocida para que reaccione con el constituyente buscado, se denomina **valoración**[1]. La disolución de concentración conocida es una **disolución patrón**, que puede prepararse de forma directa o por **normalización** mediante reacción con un **patrón primario**. El **punto final** de la valoración se aprecia por un cambio brusco de alguna propiedad del sistema reaccionante, estimado mediante un **indicador**; este cambio debería presentarse idealmente en el momento en que se haya añadido una cantidad de reactivo equivalente a la de sustancia buscada, es decir, en el punto **estequiométrico** de la reacción.

Requisitos fundamentales

Para que un proceso sea susceptible de ser aplicado en un método volumétrico debe cumplir con un cierto número de exigencias.

1. La reacción entre el constituyente buscado y el reactivo debe ser *sencilla*; la reacción sirve de base a los cálculos.
2. La reacción debe ser *estequiométrica*; los cálculos a efectuar con los datos exigen una reacción *definida*.
3. La reacción debe ser *rápida*, con objeto de que la valoración pueda realizarse en poco tiempo. La mayor parte de las reacciones iónicas son tan rá-

[1] Los métodos titrimétricos constituyen el llamado originalmente análisis «isolumétrico» y el término «isolumétrico» sigue utilizándose por muchos autores; volumétrico es un término genérico, mientras que «titrimétrico» es específico de todo método que implique un proceso de «titulación».

pidas, que pueden considerarse instantáneas; esto es exacto, especialmente en las metátesis iónicas. Algunas reacciones redox iónicas son lentas, pero pueden convertirse en suficientemente rápidas por catálisis. Ejemplos de ello son la reacción entre el arsenito y el cerio(IV), catalizada por el tetróxido de osmio o el monocloruro de yodo; y la oxidación del oxalato por el permanganato, autocatalizada por el manganeso(II).

4. La reacción debe ser *completa* en el momento que se han añadido cantidades equivalentes (estequiométricas) de las sustancias reaccionantes, lo cual permite que puedan realizarse cálculos.

5. Debe disponerse de una *disolución patrón* como reactivo valorante.

6. Debe existir un *indicador* que señale el punto final de la valoración.

7. Deben utilizarse aparatos de medida exactos (buretas, pipetas, balanza, etc.).

Disolución patrón

Cualquier disolución cuya concentración sea exactamente conocida es una disolución patrón. Pueden prepararse estas disoluciones por dos métodos distintos.

1. **Método directo.** Se disuelve una cantidad exactamente pesada de soluto, de composición definida y conocida, y se lleva la disolución a un volumen conocido en un matraz volumétrico; la concentración se calcula a partir del peso y volumen conocidos. Para que pueda aplicarse este método el soluto debe ser una sustancia patrón primaria (véase más adelante). Este método es especialmente adecuado para la preparación de disoluciones patrón de concentración predeterminada, como exactamente 0,1000 *N*, o disoluciones que tienen una equivalencia exacta expresada en términos de un constituyente determinado y especificado que se va a determinar, por ejemplo, una equivalencia en hierro de 5,00 mg por mililitro.

2. **Método indirecto.** Gran parte de los compuestos que se utilizan como reactivos valorantes no pueden considerarse como patrones primarios, por lo que sus disoluciones no pueden prepararse por el método directo. Por sus disoluciones se preparan medidas aproximadas del peso y del volumen y después se normalizan determinando el volumen exacto de disolución necesario para valorar una cantidad exactamente pesada de un patrón primario. La concentración exacta se determina luego a partir del volumen de disolución gastado del peso del patrón primario y del peso equivalente que corresponde a la reacción de valoración.

Patrones primarios

Para que una sustancia pueda considerarse como patrón primario debe cumplir ciertas condiciones.

1. Debe tener una pureza absoluta (100,00 %) o conocida (por ejemplo, 98,55 %) en componente activo. Estas sustancias pueden adquirirse en el mercado; también son suministradas por el National Bureau of Standards.

2. Cuando la sustancia no es absolutamente pura, todas sus impurezas deben ser inertes respecto a las sustancias que se ponen en juego en la reacción. Por ejemplo, un carbonato sódico del 98,25 % en Na_2CO_3 y con el 1,75 % de NaCl es perfectamente adecuado para la normalización de un ácido, que reacciona exclusivamente con el carbonato.

3. Las sustancias interferentes que acompañan como impurezas a un patrón primario deben ser susceptibles de identificar mediante ensayos sencillos de sensibilidad conocida.

4. Las sustancias patrón primario deben ser estables a las temperaturas necesarias para desecarse en la estufa. Por esta razón rara vez se utilizan como patrones primarios sustancias hidratadas, pues es difícil eliminar la humedad adsorbida sin dar lugar a una descomposición parcial del hidrato, que conduciría a un material de composición desconocida.

5. El patrón debe permanecer inalterable al aire durante la pesada, es decir, no debe ser higroscópico, ni reaccionar con el oxígeno ni el dióxido de carbono a la temperatura ambiente.

6. Debe reaccionar con la disolución que se normaliza cumpliendo con todos los requisitos expuestos para los métodos volumétricos. La mayor parte de estos requisitos se pueden resumir diciendo que la reacción debe ser «cuantitativa», lo cual quiere decir que la reacción es sencilla, rápida, completa y estequiométrica.

7. Es deseable que el patrón tenga un peso equivalente elevado, con objeto de que los errores cometidos en su pesada sean siempre inferiores a los errores de lectura y de drenaje de las buretas.

8. Un patrón primario debe ser fácil de adquirir y preferiblemente barato. Cuando se utiliza para la normalización de una disolución de otra sustancia, la cantidad de patrón que se consume es insignificante. Sin embargo, si se utiliza para la preparación de grandes volúmenes de disoluciones patrón por el método directo, su precio alcanza importancia considerable.

Cuando las circunstancias lo permiten, es ventajoso normalizar una disolución reactivo contra un patrón primario de la misma sustancia que después se vaya a determinar con el reactivo, o contra una muestra patrón que contenga el mismo constituyente buscado y de una composición lo más análoga posible a las muestras que se analizan. De esta forma se evita, en gran parte, los errores inherentes al método analítico, incluso los errores debidos al indicador. Por ejemplo, si un ácido clorhídrico va a utilizarse en la determinación de la alcalinidad de una sosa (carbonato sódico impuro), dicho ácido debe normalizarse con carbonato sódico patrón primario. Si «un permanganato» va a utilizarse en la determinación volumétrica del hierro en minerales de hierro, es conveniente su normalización con una muestra patrón de mineral de hierro, realizada con las mismas etapas analíticas que el análisis que ha de efectuarse.

Detección del punto final: indicadores

El punto final de una valoración se detecta mediante un cambio brusco de alguna propiedad de la mezcla reaccionante o de alguna sustancia que se

añade a dicha mezcla. Aunque el mecanismo de la acción de los indicadores se discute con detalle al hablar de las determinaciones a que se aplica, se resumen a continuación los métodos principales de indicación del punto final que, en general consisten en una observación visual del cambio o en la medida de alguna propiedad física del sistema.

1. Métodos visuales

(a) *El reactivo es autoindicador.* El permanganato potásico se reduce a ion manganeso(II) (casi) incoloro cuando se utiliza como reactivo volumétrico en medio ácido. Cuando se completa la reacción redox, la primera gota o fracción de gota de la disolución de permanganato que se añade comunica a la disolución un color rosado.

(b) *Indicadores ácido-base.* Los indicadores ácido-base son ácidos o bases débiles, cuyos aniones o cationes, respectivamente, tienen color diferente que las formas sin disociar. Los indicadores son ácidos o bases más débiles que los que se valoran o utilizan como valorantes, por tanto, dichos indicadores no reaccionan de forma permanente con el reactivo valorante hasta que la reacción principal no es completa. Deben escogerse en cada caso de forma que indiquen los cambios de *p*H en las cercanías del punto final de la reacción de neutralización principal.

(c) *Indicadores redox.* Estos indicadores son sustancias intensamente coloreadas capaces de sufrir oxidación o reducción a potenciales característicos, y deben elegirse de manera que estos potenciales sean muy cercanos a los valores de la fem del sistema principal, que reacciona en el punto estequiométrico, de forma que un débil exceso de reactivo reaccione con el indicador.

(d) *Formación de productos solubles de color diferente.* En el método de Valhard, para la determinación de plata, se utiliza como reactivo una disolución de tiocianato y como indicador una sal férrica. Cuando el ion plata está completamente precipitado en forma de AgCNS (blanco), la próxima gota de tiocianato origina un color rojo,

$$Fe^{+++} + CNS^- \rightarrow Fe(CNS)^{++} \quad \text{(disolución roja)}$$

(e) *Desaparición del color de la sustancia que se valora.* En la determinación de cobre por valoración de la disolución cúprica amoniacal con cianuro, el punto final se aprecia por la desaparición del color azul intenso del $Cu(NH_3)_4^{++}$; el producto de la reacción con cianuro es incoloro. La reacción es

$$2Cu(NH_3)_4^{++} + 7CN^- + H_2O \rightarrow$$
$$2Cu(CN)_3^{--} + CNO^- + 6NH_3 + 2NH_4^+$$

(f) *Formación de un segundo precipitado de color diferente a partir del precipitado principal.* En el método de Mohr para la valoración del cloruro se utiliza como indicador cromato potásico. Cuando es completa la precipitación del cloruro de plata (blanco) se forma cromato de plata con un pequeño exceso de la disolución reactivo nitrato de plata:

$$CrO_4^{--} + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2CrO_4 \quad \text{(precipitado rojo anaranjado)}$$

(g) *Valoración hasta aparición de turbidez*, como en el método de Liebig para la valoración de cianuro con ion plata:

$$2CN^- + Ag^+ \rightarrow Ag(CN)_2^- \quad \text{(soluble)}$$

$$Ag(CN)_2^- + Ag^+ \rightarrow AgAg(CN)_2 \quad \text{(o 2AgCN, precipitado blanco)}$$

El punto final coincide con la primera turbidez que se aprecie en la mezcla.

(h) *Terminación de la precipitación, o método del «punto claro»*. Si se forma un producto insoluble que se sedimenta dejando claro el líquido sobrenadante, debe añadirse reactivo hasta que la adición de una gota no da lugar a la aparición de nueva cantidad de precipitado o de turbidez en dicha disolución. El método es lento, pero ha encontrado aplicación en muchos casos, como en la valoración de cloruro con plata o en la valoración inversa.

(i) *Indicadores de adsorción*. Estos indicadores se utilizan en algunas valoraciones de precipitación. Según cuál sea la dirección de la valoración y, por tanto, el ion del precipitado que se adsorbe en primer lugar antes y después del punto estequiométrico la adsorción o desorción de los contraiones tiene lugar de forma inmediata con inversión de la carga de los iones adsorbidos por el precipitado. Estos procesos de adsorción o desorción van acompañados de alteraciones de la estructura del indicador, apreciables por cambios de color. Como la acción del indicador implica procesos de adsorción o desorción, debe mantenerse el precipitado disperso en la disolución en forma de pequeñas partículas, sin que tenga lugar su coagulación en las cercanías del punto estequiométrico; para conseguir esto se añaden a veces coloides protectores antes de comenzar la valoración. El método ha encontrado extensas aplicaciones en la precipitación volumétrica de los haluros de plata, utilizando fluoresceína y compuestos con ella relacionados; véase el método de Fajans para el cloruro, pág. 356.

Es un principio general que si se utiliza un indicador dentro de la mezcla en valoración (indicador interno), dicho indicador no debe reaccionar de forma permanente con la sustancia a valorar ni con los excesos locales de reactivo que se van añadiendo durante la valoración. Por ejemplo, en el método de Mohr para la determinación de cloruro, un pequeño exceso local de ion plata origina la formación de un poco de precipitado rojo anaranjado de cromato de plata; sin embargo, este precipitado desaparece por agitación al reaccionar el precipitado con el ion cloruro que aún no ha precipitado:

$$Ag_2CrO_4 + 2Cl^- \rightarrow CrO_4^{--} + 2AgCl$$

El mismo principio se aplica a otros sistemas indicadores, incluyendo a los indicadores ácido-base y redox. La aparición temporal del producto de reacción del indicador es una ventaja, ya que anuncia al analista las proximidades del punto final, pues la desaparición de dicho producto de reacción tiene lugar con mayor o menor lentitud a medida que la cantidad de sustancia problema sin reaccionar va disminuyendo.

Muchas reacciones que por naturaleza serían adecuadas para métodos volumétricos, no pueden utilizarse en ellos por no disponerse de un indicador conveniente. En algunos casos pueden utilizarse indicadores externos para poner de manifiesto el punto final. Su uso es poco adecuado y excesivamente pesado, y queda restringido a las valoraciones para las cuales no se dispone hasta el momento de indicadores internos.

2. Métodos eléctricos. Existen distintos métodos de indicación del punto final de las valoraciones por observación de los cambios en las propiedades eléctricas de la muestra. Las valoraciones electrométricas se discuten detalladamente en el Cap. 32. Aquí se indica solamente el fundamento de la detección del punto final y se deja constancia de que la mayor parte de este tipo de métodos implica el trazado de una curva, que indica la variación de una magnitud eléctrica en función de la cantidad de reactivo que se va añadiendo; el punto estequiométrico se pone de manifiesto en esta curva por una variación rápida de la propiedad eléctrica que se mide.

(a) *Potenciométrico.* Se mide la fem entre dos electrodos colocados en la disolución que se valora. En los alrededores del punto estequiométrico el potencial cambia rápidamente al añadir pequeñas porciones de reactivo valorante.

(b) *Conductométrico.* La eliminación de los iones de una disolución por neutralización, precipitación o complejación da lugar a cambios intensos del ritmo de variación de la conductancia de la disolución, en función de la cantidad de reactivo añadido en los alrededores del punto estequiométrico.

(c) *Amperométrico.* Se mide durante la valoración la corriente que pasa a través de una célula polarográfica (con electrodo de gotas de mercurio u otro electrodo indicador). Una alteración del ritmo de cambio de la corriente, en función de la cantidad añadida de reactivo, indica el punto estequiométrico. Las curvas amperométricas son análogas a las conductométricas, pero los principios utilizados en la medida son distintos en ambos casos.

(d) *Culombimétrico.* En estas valoraciones se mide la cantidad de electricidad necesaria para completar una reacción de electrólisis o la generación electrolítica de un reactivo que actúa como valorante. Una medida exacta de la corriente y del tiempo permite calcular el número de culombios que intervienen en el proceso y, con ello, el número de equivalentes que se busca.

Principios generales

En todo el análisis volumétrico, sea para la normalización de disoluciones o para el análisis de problemas desconocidos, deben observarse los siguientes principios generales.

1. La muestra tomada no debe ser demasiado pequeña, para que los errores de pesada, por ejemplo, 0,2 mg, den lugar a errores relativos pequeños ($< 1\ ‰$). Cuando la sustancia que se pesa tiene un peso equivalente pequeño, como el KIO_3 en métodos redox, debe pesarse una cantidad relativamente grande de muestra, disolverse en un volumen conocido y tomar de esta disolución partes

alícuotas para efectuar la valoración. Sin embargo, cualquier error accidental que surja en la preparación de la disolución no se podrá detectar después por falta de precisión en la valoración de las partes alícuotas.

2. El volumen consumido de reactivo no debe ser demasiado pequeño. Suponiendo errores de lectura de la bureta del orden de 0,02 ml y de drenaje de 0,02 ml, se obtiene en la medida del volumen un error total de 0,04 ml, que requiere utilizar 40 ml de disolución para que el error volumétrico relativo quede dentro del 1 ‰.

3. La muestra tomada no debe ser tan grande que dé lugar a que haya que volver a llenar la bureta para completar la valoración. Esto no solo es molesto, sino que implicaría errores adicionales de lectura y de drenaje.

4. La concentración del reactivo debe elegirse en concordancia con las condiciones 1 a 3. Es evidente que el tamaño de la muestra, la concentración del reactivo y su volumen están también relacionados con el porcentaje del componente activo presente en la muestra a valorar.

5. En general, debe efectuarse la valoración directa hasta el punto final; sobrepasar este punto y valorar por retroceso con otra disolución patrón es molesto y presenta más posibilidades de error. No obstante, en algunos métodos volumétricos es conveniente e incluso necesario por unas y otras razones añadir un exceso de disolución patrón y valorar el exceso por retroceso.

6. Cuando sea posible, deben efectuarse determinaciones en blanco con el indicador y restarse las cantidades de reactivo que en ellas se consume de la cantidad gastada en la valoración. Sin embargo, si el reactivo ha sido normalizado mediante la misma reacción que tiene lugar en el análisis de las muestras, el error de indicador queda automáticamente eliminado.

7. La normalización o el análisis deben fundamentarse en los resultados de al menos tres valoraciones en estrecha concordancia, preferiblemente con cantidades algo diferentes de muestra para evitar cualquier prejuicio personal en la detección del punto final. Para trabajos de la más elevada exactitud, o para la evaluación estadística de la veracidad de un método, deben valorarse muchas muestras repetidas.

Tipos de reacciones en volumetría

Son muchas las reacciones que cumplen las condiciones fundamentales para poderse aplicar en métodos volumétricos. Es adecuada la siguiente clasificación de las reacciones en tres grupos principales, sobre todo en cuanto a la definición de equivalencia.

1. Reacciones de neutralización. La reacción entre un ácido y una base se denomina **neutralización.** Los vocablos ácido y base se consideran en su sentido amplio; es decir, **un ácido es un donador de protones y una base un receptor de protones.**

Con frecuencia, los métodos volumétricos se distinguen por la clase de reactivo, e incluso por el propio reactivo que utilizan. Así, la **acidimetría** comprende todas las volumetrías de neutralización en que se determine la cantidad

de base de una muestra por valoración con un ácido patrón; la alcalimetría es la medida de la cantidad de ácido de una muestra por valoración con álcali patrón.

2. Formación de precipitados, ionógenos débiles o iones complejos. Estas reacciones llegan a ser completas debido a que los iones son eliminados de la disolución. Como ejemplos, vemos las siguientes ecuaciones:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \quad \text{(precipitado)}$$

$$2Cl^- + Hg^{++} \rightarrow HgCl_2 \quad \text{(ionógeno débil)}$$

$$2CN^- + Ag^+ \rightarrow Ag(CN)_2^- \quad \text{(ion complejo)}$$

$$Ca^{++} + H_2Y^{--}\,(EDTA) \rightarrow 2H^+ + CaY^{--} \quad \text{(ion complejo)}$$

Hay muchas reacciones de precipitación, complejación o formación de ionógenos débiles que aun satisfaciendo las condiciones necesarias para poder utilizar en análisis volumétricos, no se utilizan por no disponerse del indicador interno adecuado. En estos casos casi siempre puede utilizarse un método electrométrico indicador.

3. Reacciones de óxido-reducción o redox. Estas reacciones implican la transferencia de uno o más electrones desde el agente reductor (que se oxida) al oxidante (que se reduce). La fuerza (potencial) que representa la tendencia de las sustancias a perder o a ganar electrones determina si la reacción es o no posible, y en el primer caso, en qué extensión. La teoría electroquímica de las reacciones redox se trata en el Cap. 26. Las valoraciones redox más utilizadas en la práctica, y muy numerosas, se exponen en los Caps. 28, 29 y 30.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

22

CALCULOS EN ANALISIS VOLUMETRICO

La concentración de las disoluciones. La concentración de una disolución se indica estableciendo la cantidad de soluto presente en una cantidad determinada de disolvente o disolución. Las concentraciones expresadas en tanto por ciento en peso o en volumen tienen poca utilidad en análisis cuantitativo, excepto en procedimientos en que no son críticas cantidades exactas de sustancias reaccionantes. Las concentraciones expresadas en molaridad encuentran su principal aplicación en los cálculos que se efectúan mediante la ley de masas (K_{ps}, K_{iones}, etc.), pero no son adecuadas en volumetría; por ejemplo, la neutralización completa de un mol de un ácido mono, di o tribásico necesita 1, 2 y 3 moles de hidróxido sódico, respectivamente.

La forma más racional de expresar la concentración de las disoluciones en análisis volumétrico es mediante la **normalidad. Una disolución uno normal contiene un peso equivalente gramo de soluto por litro de disolución para un determinado tipo de reacción.** La normalidad de una disolución es, pues, un número que indica el de equivalentes o la fracción de equivalente de soluto por litro de disolución; por ejemplo, hidróxido sódico 2,0 *N* o ácido sulfúrico 0,1000 *N*. La definición de la disolución normal exige, naturalmente, una definición de peso equivalente que se dará en seguida. La ventaja de expresar las concentraciones basándose en el equivalente químico es la relación sencilla 1 : 1 implicada en reacciones del mismo tipo. Por ejemplo, un equivalente de hidróxido sódico reacciona con un equivalente ácido clorhídrico y con un equivalente de ácido sulfúrico o de *cualquier otro* ácido, independientemente del número de iones hidrógeno (protones) por molécula de ácido. Esta relación aparece claramente si las ecuaciones se escriben en forma iónica. El peso equivalente de una sustancia en una reacción determinada está en una relación definida con el peso fórmula, por lo que el peso equivalente gramo está relacionado de la misma forma con el peso fórmula gramo.

Equivalencia

A continuación se define e ilustra el peso equivalente en los diferentes tipos de reacciones.

1. Volumetrías de neutralización. El peso equivalente de una sustancia en volumetrías de neutralización es el **peso de la sustancia** que puede suministrar, **reaccionar con, o ser químicamente equivalente a un átomo gramo de protones (H^+) en la reacción que tiene lugar.** Así, el peso equivalente del HCl coincide con su peso molecular; el peso equivalente del H_2SO_4 es la mitad del peso molecular o $H_2SO_4/2$. El peso equivalente del ácido acético, HC_2H_3O o CH_3COOH coincide con su peso molecular; el hecho de que el ácido acético esté débilmente ionizado nada tiene que ver con la equivalencia, pues en su reacción con una base el ácido acético aporta a la reacción todo su contenido en protones. Las tres etapas de la ionización del ácido fosfórico, H_3PO_4, están representadas por las constantes de ionización K_1, K_2 y K_3, aproximadamente 10^{-2}, 10^{-7} y 10^{-13}, respectivamente. El ácido fosfórico puede proporcionar protones (o ser neutralizado) por etapas, en reacciones independientes con puntos finales propios. Por consiguiente, el ácido fosfórico tiene pesos equivalentes diferentes, representados por $H_3PO_4/1$, $H_3PO_4/2$ y $H_3PO_4/3$, según se neutralicen 1, 2 o sus 3 protones[1]. Es un principio universal que el **peso equivalente está determinado por la reacción que tenga lugar.**

El peso equivalente de una base es el peso de ella que reacciona con o acepta un átomo gramo de protones. Así, el peso equivalente del hidróxido sódico es NaOH/1; el del hidróxido bárico, $Ba(OH)_2/2$; el del carbonato sódico, $Na_2CO_3/1$ cuando pasa a HCO_3^-, y $Na_2CO_3/2$ cuando pasa a H_2CO_3.

Cuando se determina la fenilenodiamina, $C_6H_4(NH_2)_2$, por el método de Kjeldahl, los grupos $-NH_2$ pasan a NH_4^+, que se destila de una disolución de hidróxido sódico en forma de NH_3; el amoniaco se recoge en ácido patrón: $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$. El peso equivalente de la fenilenodiamina es, por tanto, $C_6H_4(NH_2)_2/2$, pues un mol del compuesto proporciona dos moles de NH_3, cada uno de los cuales se combina con un mol de protones. Este ejemplo ilustra la parte de la definición dada para el equivalente que establece «. . . o es químicamente equivalente a un protón gramo». También ilustra otro principio universal en volumetría en una secuencia o serie de reacciones: **el peso equivalente del constituyente que se analiza se deduce de la reacción en que se utiliza una sustancia patrón.** Después de deducir el equivalente de la sustancia que reacciona con la sustancia patrón, es una cuestión sencilla pasar de este equivalente al peso equivalente del constituyente que se analiza.

2. Formación de precipitados, complejos o ionógenos débiles. En este tipo de volumetrías, el peso equivalente de una sustancia es **el peso de la misma que proporciona, reacciona con, o es químicamente equivalente a un átomo gramo de un catión monovalente en el precipitado, complejo o ionógeno formado.** En la

[1] El tercer patrón del ácido fosfórico puede neutralizarse en presencia de ciertos cationes, que, como el Ca^{++}, precipitan al ion fosfato.

precipitación volumétrica del cloruro de plata, un mol de $AgNO_3$ contiene un equivalente, porque es la cantidad de dicha sustancia que aporta un átomo gramo de Ag^+, catión monovalente, en el precipitado. En la misma reacción el peso equivalente del KCl coincide con su peso molecular, pues dicho compuesto aporta la cantidad de ion cloruro que reacciona con un átomo gramo del catión monovalente Ag^+. En su precipitación en forma de AgCl, el peso equivalente del cloruro de bario es $BaCl_2/2$ (¿por qué?). Si se precipita en forma de $BaCrO_4$ el peso equivalente del K_2CrO_4 es $K_2CrO_4/2$, porque la mitad del peso molecular aporta una cantidad de ion cromato que reacciona con la mitad de un átomo gramo del catión divalente Ba^{++} para formar el precipitado de $BaCrO_4$. La mitad del átomo gramo de un catión divalente es equivalente a un átomo gramo de un catión monovalente.

En la reacción $2CN^- + Ag^+ \rightarrow Ag(CN)_2^-$, el peso equivalente del cianuro potásico es 2KCN, pues se necesitan $2CN^-$ para completar la reacción con un átomo gramo del catión monovalente Ag^+ en la formación del complejo. Obsérvese que la equivalencia del KCN se funda en su *reacción* con Ag^+, no en el ion potasio del KCN; el K^+ no juega ningún papel en la reacción. La equivalencia fundada en la monovalencia del potasio conduciría a una conclusión errónea. En la formación del ionógeno débil $HgCl_2$ el equivalente del NaCl coincide con el peso molecular; pero en la formación del complejo $HgCl_4^{--}$ el equivalente es 2NaCl. No puede darse un énfasis mayor a la afirmación de que **el equivalente se determina mediante la reacción que tiene lugar.**

3. **Rodoximetría.** En volumetrías redox, el peso equivalente de una sustancia es el peso de la misma que aporta, recibe (reacciona con) o es químicamente equivalente a un mol de electrones transferidos en la reacción que tenga lugar. La mejor forma de deducir el equivalente de una sustancia es escribir la ecuación de su semirreacción ion-electrón y observar el número de electrones necesarios por cada mol de la sustancia que interesa. De la misma forma que los ácidos polipróticos pueden tener varios pesos equivalentes diferentes, las sustancias que pueden sufrir varios cambios diferentes de electrones, tienen en cada cambio distinto peso equivalente. Por ejemplo, el peso equivalente del permanganato potásico es un peso molecular dividido por 5, 4, 3 o 1, según se reduzca a Mn^{++}, MnF_5^{--}, MnO_2 o MnO_4^-, respectivamente. (El alumno debe confirmar estas equivalencias escribiendo las ecuaciones de las semirreacciones.)

En la semirreacción

$$Cr_2O_7^{--} + 14H^+ + 6e \rightleftarrows 2Cr^{+++} + 7H_2O$$

el equivalente del dicromato potásico como oxidante es $K_2Cr_2O_7/6$; en la oxidación del cloruro de cromo(III) a dicromato, el peso equivalente es $CrCl_3/3$. En la serie de reacciones que tienen lugar al tratar de KIO_3 con exceso de yoduro y ácido

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3H_2O + 3I_2$$

y al valorar el yodo con tiosulfato sódico,

$$I_2 + 2S_2O_3^{--} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{--}$$

el peso equivalente del yodato potásico es $KIO_3/6$, pues cada mol de KIO_3 da tres moles de yodo, cada uno de los cuales tiene dos equivalentes en la *reacción de valoración* con tiosulfato sódico. El hecho de que cada molécula de KIO_3 gane cinco electrones en la reacción con yoduro y ácido es independiente de la equivalencia en el proceso total.

La importancia de la *reacción* en volumetría puede ilustrarse con otro ejemplo. Supongamos que nos preguntan: «¿Cuál es el peso equivalente del oxalato ácido de potasio, KHC_2O_4?» Esta pregunta no puede contestarse mientras no se nos especifique el tipo de reacción, pues el KHC_2O_4 puede reaccionar como ácido y como reductor. Como ácido, su equivalente es $KHC_2O_4/1$; pero como reductor (de CO_2 como producto de su oxidación), su equivalente es $KHC_2O_4/2$.

Uno de los principales fines del estudio del análisis volumétrico, como parte de la química analítica, es que el alumno adquiera un conocimiento de las *reacciones* mediante las cuales es posible efectuar una amplia gama de determinaciones, incluyendo la realización de los cálculos necesarios.

Cálculos

El litro, como unidad para expresar el volumen o capacidad en volumetría, es demasiado grande; se acostumbra a expresar los volúmenes en mililitros (1 ml = 0,001 litro). Una disolución normal contiene un peso *mili*equivalente gramo de soluto por *mili*litro de disolución. Las siguientes relaciones matemáticas, que sirven de base a los cálculos volumétricos, derivan directamente de la definición de una disolución normal.

1. El producto de la normalidad por el volumen en litros es el número de equivalentes gramo del soluto. Así, 2 litros de una disolución 1,5 *N* de un reactivo contienen un total de $2 \times 1,5 = 3$ equivalentes gramo de soluto. Medio litro de un reactivo 0,2 *N* contiene $0,5 \times 0,2 = 0,10$ equivalentes de soluto. Con unidades más pequeñas de peso y volumen, el producto de mililitros por normalidad es el número de *mili*equivalentes gramo (meg) de reactivo. Así, 50,0 ml de reactivo 0,120 *N* contienen $50,0 \times 0,120 = 6,00$ miliequivalentes gramo (meg) del reactivo.

2. El producto de mililitros por normalidad representa no solo el número de meg de soluto contenido en la disolución dada, sino también el número de meg de otra sustancia que *reaccione* con el primero, o que sea químicamente *equivalente* al primero. Estas relaciones pueden resumirse de la forma siguiente; los subíndices A y B indican diferentes sustancias:

$$ml_A \times N_A = \text{número de meg de A}$$
$$ml_B \times N_B = \text{número de meg de B}$$

Puesto que el equivalente, o su submúltiplo el miliequivalente, es la unidad

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1826
QUITO

reactiva en volumetría, el número de meg de A y B debe ser el mismo (en el mismo tipo de reacción). Por tanto,

$$ml_A \times N_A = ml_B \times N_B$$

Si se conocen tres términos de la igualdad, se puede calcular el cuarto.

Ejemplo 1

¿Cuántos mililitros de disolución 0,1200 *N* de un ácido se necesitan para neutralizar exactamente 32,00 ml de una disolución 0,1500 *N* de una base? No es preciso saber cuáles son el ácido y la base utilizados, pues las concentraciones de las disoluciones se dan en normalidad (equivalentes).

$$ml_A \times 0,1200 = 32,00 \times 0,1500$$

$$ml_A = 32,00 \times 0,1500/0,1200 = 40,00$$

Ejemplo 2

50,00 ml de ácido 0,1000 *N* se neutralizan exactamente con 40,00 ml de base. ¿Cuál es la normalidad de la base?

$$50,00 \times 0,1000 = 40,00 \times N_B$$

$$N_B = 50,00 \times 0,1000/40,00 = 0,1250$$

Ejemplo 3

¿Cuál debe ser la normalidad de una disolución de ácido clorhídrico para que 40,00 ml de la misma neutralicen la misma cantidad de base que 36,00 ml de ácido sulfúrico 0,1250 *N*?

$$40,00 \times N_{HCl} = 36,00 \times 0,1250$$

$$N_{HCl} = 36,00 \times 0,1250/40,00 = 0,1125$$

De lo dicho se deduce que para un tipo determinado de reacción o reactivo, los volúmenes son inversamente proporcionales a las normalidades. También, que volúmenes iguales de todas las disoluciones de la misma normalidad, para un tipo determinado de reacción, tienen el mismo número de meg de reactivo. Así, 50,00 ml de disoluciones 0,1000 *N* de HCl, H_2SO_4, $HC_2H_3O_2$ u otro ácido cualquiera, contienen 5,000 meg de ácido y neutralizan a 5,000 meg de base.

Los problemas de dilución se resuelven teniendo en cuenta la constancia del número de meg contenidos en la disolución que se diluye.

Ejemplo 4

¿Cuántos mililitros de agua deben añadirse a 250,0 ml de ácido 0,0955 *N* para que la nueva disolución sea exactamente 0,0900 *N*? Al diluir el número de meg de soluto permanece constante; el producto del nuevo volumen por su normalidad es igual al producto del volumen y la normalidad originales. Sea X = mililitros de agua añadidos.

$$250,0 \times 0,0955 = (250,0 + X) \times 0,0900$$

$$23,88 = 22,50 + 0,0900X$$

$$X = 1,38/0,0900 = 15,3$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FILOSOFÍA LETRAS Y CIENCIAS DE LA EDUCACIÓN
QUITO

Puede resolverse también este problema calculando el volumen final. Sea Y dicho volumen en ml. Se tendrá

$$250{,}0 \times 0{,}0955 = Y \times 0{,}0900$$

$$Y = 265{,}3$$

$$\text{ml de agua a añadir} = 265{,}3 - 250{,}0 = 15{,}3$$

Ejemplo 5

¿Cuál es la normalidad de una disolución de $KHC_8H_4O_4$ preparada por dilución de 200,0 ml de una disolución 0,0575 N con 25,0 ml de agua?

$$200{,}0 \times 0{,}0575 = (200{,}0 + 25{,}0) \times N$$

$$N = 200{,}0 \times 0{,}0575/225{,}0 = 0{,}0511$$

3. Los números de meg de las sustancias, para el mismo tipo de reacción, pueden sumarse y restarse, pues el meg es la unidad reaccionante.

Ejemplo 6

¿Cuál es la normalidad, como ácido, de una disolución preparada mezclando 25,00 ml de HCl 0,0800 N y 30,00 ml de H_2SO_4 0,1100 N? Para resolver este problema se supone que no se origina ningún cambio del volumen total al mezclar las disoluciones; esta suposición es correcta cuando las disoluciones son diluidas, como las que se utilizan comúnmente en volumetría.

ml	$\times$	N	= N.° de meg
25,00	$\times$	0,0800	= 2,000 meg de HCl
30,00	$\times$	0,1100	= 3,300 meg de H_2SO_4
55,00	$\times$	$N_{ácido}$	= 5,300 meg de ácido

$$N_{ácido} = 5{,}300/55{,}00 = 0{,}0963$$

Ejemplo 7

Se mezclan las siguientes disoluciones: 50,00 ml de NaOH 0,1450 N, 22,00 ml de H_2SO_4 0,1050 N y 40,00 ml de HCl 0,0950 N. ¿Es la disolución resultante ácida, alcalina o neutra? Si no es neutra, ¿cuál es su normalidad en ácido o en base?

ml	N	= N.° de meg de ácido	o de base
50,00	$\times$ 0,1450		7,250 NaOH
22,00	$\times$ 0,1050	= 2,310 H_2SO_4	
40,00	$\times$ 0,0950	= 3,800 HCl	
112,00	$\times N$	= N.° de meg de base en exceso = 1,140	= 6,110

$$N_{base} = 1{,}140/112{,}0 = 0{,}01018$$

4. El número de meg de un reactivo, multiplicado por el peso en gramos de 1 meg del mismo o de cualquier sustancia equivalente a él, es el número de gramos del reactivo (o de la sustancia equivalente). Por tanto,

$$\text{ml}_A \times N_A \times \text{meg}_A = \text{gramos}_A$$
$$\text{ml}_A \times N_A \times \text{meg}_B = \text{gramos}_B$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM SCIENTIAE PRINCIPIUM ET FINIS
FUNDADA EN 1620
QUITO

Ejemplo 8

Una disolución contiene 1,12 meg de hidróxido sódico. ¿Cuántos gramos de hidróxido sódico contiene? Como base (receptor de protones) el peso equivalente del NaOH coincide con su peso molecular, 40,00, y su meg es 40,00/1.000 = 0,04000. Por tanto,

$$1{,}12 \text{ meg} \times 0{,}0400 \text{ g NaOH/meg} = 0{,}0448 \text{ g NaOH}$$

Ejemplo 9

¿Cuántos gramos de ácido sulfúrico pueden neutralizarse con 44,00 ml de una disolución 0,1100 *N* de hidróxido sódico? El producto ml × *N* es el número de meg de hidróxido sódico, que debe coincidir con el número de meg de ácido sulfúrico neutralizados por él. El ácido sulfúrico aporta dos protones por molécula; su meg es, por tanto, $H_2SO_4/2.000 = 98{,}08/2.000 = 0{,}04904$. Luego

$$44{,}00 \times 0{,}1100 \times 0{,}04904 = 0{,}2375 \text{ g de } H_2SO_4$$

El problema de calcular el peso de un determinado soluto para preparar un volumen dado de disolución de una normalidad previamente establecida se resuelve exactamente de la misma forma que los ejemplos anteriores.

Es conveniente realizar los cálculos poniendo junto a su magnitud las unidades y dichas unidades se manejan matemáticamente como si fueran números. En el cálculo se anulan todas las unidades, excepto las que deben acompañar al resultado. En el último ejemplo, la unidad de normalidad es el «meg/ml» y

$$44{,}00 \text{ ml} \times 0{,}1100 \frac{\text{meg}}{\text{ml}} \times 0{,}04904 \frac{\text{g } H_2SO_4}{\text{meg}} = 0{,}2375 \text{ g } H_2SO_4$$

5. Los gramos de una sustancia divididos por el peso de su meg, dan el número de meg de dicha sustancia, o de cualquier otra que reaccione con ella o sea equivalente químicamente a ella.

Ejemplo 10

¿Cuántos meg de base representan 0,5000 g de $Ba(OH)_2$? Primeramente es preciso establecer el meg de $Ba(OH)_2$ como base. Una molécula de $Ba(OH)_2$ reacciona con dos protones, por lo que el meg será $Ba(OH)_2/2.000 = 171{,}36/2.000 = 0{,}08568$. Luego

$$\frac{0{,}5000 \text{ g de } Ba(OH)_2}{0{,}08568 \text{ g/meg}} = 5{,}836 \text{ meg de } Ba(OH)_2$$

La reacción matemática entre gramos, peso meg y número de meg puede deducirse también de las expresiones dadas anteriormente, obteniéndose

$$\text{ml}_A \times N_A = \text{N.º meg}_A = \text{N.º meg}_B = \frac{\text{g de B}}{\text{meg}_B}$$

Ejemplo 11

¿Cuál es la normalidad de una disolución de ácido si se necesitan 45,00 ml de la misma para transformar 0,5000 g de Na_2CO_3 puro en H_2CO_3? En la valoración del Na_2CO_3,

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR · DOMINUM MOTUS TERRA SIT TIBI SCIENTIA POTENTIOR EST · FUNDADA EN 1620 · QUITO

cada molécula de carbonato sódico (ion carbonato) acepta dos protones; el meg es, por tanto, $Na_2CO_3/2.000 = 105,99/2.000 = 0,05300$. Luego

$$N_{ácido}(\text{meg/mg}) = \frac{0,5000 \text{ g}}{45,00 \text{ ml} \times 0,05300 \text{ g/meg}} = 0,20964$$

Ejemplo 12

¿Cuántos gramos de ftalato ácido de potasio, $KHC_8H_4O_4$, deben tomarse para que en la normalización de un álcali 0,1000 *N* se gasten más de 40 ml y menos de 50 ml de disolución? Como ácido, una molécula de $KHC_8H_4O_4$ aporta un protón; un mol es, por consiguiente, un equivalente y el peso meg es $KHC_8H_4O_4/1.000 = 204,23/1.000 = 0,20423$. El peso mínimo a tomar de ftalato ácido de potasio es

$$40,00 \times 0,1000 \times 0,2042 = 0,8169 \text{ g}$$

y el peso máximo

$$50,00 \times 0,1000 \times 0,2042 = 1,021 \text{ g}$$

Desde un punto de vista práctico pueden tomarse unos 0,9 g de $KHC_8H_4O_4$ para la normalización de una base aproximadamente un décimo normal.

6. En el apartado 4 se indicó que

$$\text{ml}_A \times N_A \times \text{meg}_B = \text{gramos}_B$$

El tanto por ciento de B en una muestra se obtiene luego dividiendo por el peso de la muestra en gramos y multiplicando por 100. Todos los factores implicados en el cálculo del porcentaje del constituyente que se analiza en una muestra a partir de los datos obtenidos en la valoración pueden colocarse en una sola expresión

$$\% \text{ B} = \frac{\text{ml}_A \times N_A \times \text{meg}_B \times 100}{\text{g de muestra}}$$

Los subíndices A representan la disolución patrón utilizada en la valoración y los B al constituyente que se analiza, el cual reacciona con la disolución patrón o es equivalente a ella.

Ejemplo 13

Disuelta una muestra de mineral de hierro que pesa 1,1255 g, se reduce de hierro a Fe^{++} y se valora la disolución con $KMnO_4$ 0,1005 *N*, necesitándose 42,50 ml. Calcular el % de Fe_2O_3 en la muestra. En la reacción de valoración el ion Fe^{++} se oxida a Fe^{+++} por pérdida de un electrón. Cada átomo de hierro es un equivalente, de forma que el meg del constituyente que se analiza es $Fe_2O_3/2.000 = 159,69/2.000 = 0,07984$.

$$\%Fe_2O_3 = \frac{42,50 \times 0,1005 \times 0,07984 \times 100}{1,1255} = 30,31$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
OMNIUM LUMINUM
FUNDADA EN 1620
QUITO

La expresión general dada antes puede utilizarse para el cálculo de otro término cualquiera, o de dos términos que estén en una relación numérica fija, si los demás términos son conocidos.

Ejemplo 14

En la valoración de 0,2270 g de un ácido sólido puro de peso molecular 126,1 se consumen 45,00 ml de álcali 0,0800 *N*. ¿Cuántos protones por molécula aporta este ácido en la reacción de neutralización? El término desconocido es en este caso el meg del ácido.

$$100{,}0\ \% = \frac{45{,}000 \times 0{,}800}{\text{meg} \times 100} \times 0{,}2270$$

$$\text{meg} = \frac{100{,}0 \times 0{,}2270}{45{,}00 \times 0{,}0800 \times 100} = 0{,}06306$$

El peso equivalente del ácido es 63,06 y el número de equivalentes (protones) por molécula es 126,1/63,06 = 2.

El método indirecto puede aplicarse al cálculo de la composición de una mezcla de dos componentes cada uno de los cuales reacciona con un determinado reactivo valorante.

Ejemplo 15

0,5000 g de una mezcla de KCl y KBr puros consumen 58,03 ml de $AgNO_3$ 0,1000 *N* para precipitar en forma de haluros, AgCl y AgBr. Calcular el peso de cada sal en la muestra. El peso en gramos de KCl dividido por su peso meg es el número de meg; del mismo modo, el peso de KBr dividido por su peso meg es el número de meg de KBr. La suma del número de meg de los dos haluros debe ser igual al número de meg de $AgNO_3$ consumidos en su precipitación volumétrica que viene dado por ml × *N* del $AgNO_3$. Los meg son: KCl 1.000 = 0,07456; KBr 1.000 = 0,11901.

Sea *X* el número de g de KCl en la muestra; 0,5000 − *X* = g de KBr en la muestra;

$$\frac{X}{0{,}07456} + \frac{(0{,}5000 - X)}{0{,}11901} = 58{,}03 \times 0{,}1000$$

de donde $X = 0{,}3206$ = g KCl, y g KBr = 0,5000 − 0,3206 = 0,1794.

Cálculo mediante el título. Los cálculos volumétricos pueden efectuarse también mediante el título de la disolución patrón, que es el peso de una sustancia dada que puede ser valorada con 1 mililitro de una disolución patrón determinada. Designando por *ca* el constituyente que se analiza y por *T* el título, se tiene la relación siguiente:

$$N_{dp} \times \text{meg} = T_{ca} \text{ de la disolución patrón dada}$$
$$T_{ca}/\text{meg}_{ca} = N_{dp}$$

Ejemplo 16

¿Cuál es el título en hidróxido sódico del ácido sulfúrico 0,0500 *N*? $\text{meg}_{NaOH} = 0{,}04000$. Título en NaOH de este ácido sulfúrico = 0,0500 × 0,04000 = 0,002000.

Ejemplo 17

¿Cuál es la normalidad de una disolución de ácido sulfúrico que tiene un título en hidróxido sódico de 0,00600?

$$N_{H_2SO_4} = 0{,}00600/0{,}04000 = 0{,}1500.$$

Este método de cálculo es cómodo en aquellos casos que pueden prestarse a ambigüedades en la deducción de los pesos equivalentes. Por ejemplo, la valoración de una disolución cúprica amoniacal con cianuro,

$$2Cu(NH_3)_4^{++} + 7CN^- + H_2O \rightarrow 2Cu(CN)_3^{--} + CNO^- + 2NH_4^+ + 6NH_3$$

implica no solo una descomposición y una formación de complejos, sino también un proceso redox; ¿cómo se calcula en este caso la equivalencia del cobre? (La cuestión es aún más difícil para el cianuro.) Si el KCN reactivo se normaliza contra cobre o un compuesto de cobre, su concentración puede expresarse como título en cobre.

Ejemplo 18

Una muestra de 0,6000 g de un mineral de cobre, que se determina por el método del cianuro consume 32,25 ml de un KCN que tiene un título en cobre de 0,001500. Calcular el porcentaje de cobre en la muestra.

$$\% \text{ Cu} = \frac{32{,}25 \times 0{,}001500 \times 100}{0{,}6000} = 8{,}062$$

El método de la normalidad puede utilizarse para este tipo de problemas si la «normalidad» del reactivo está determinada mediante la misma reacción que se utiliza en el análisis; cualquier error en el peso equivalente adoptado en la normalización queda anulado al adoptar el mismo valor en el análisis.

PROBLEMAS

22-1 ¿Cuál es el peso miliequivalente gramo de la sustancia dada, en el proceso que se indica? Escribir las ecuaciones iónicas que correspondan.

(*a*) CaO en su neutralización completa. *Resp.* 0,028040.
(*b*) $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ en su neutralización completa. *Resp.* 0,063035.
(*c*) $K_2Cr_2O_7$ en su reducción a Cr^{+++}. *Resp.* 0,049033.
(*d*) $Ca(OH)_2$ en su neutralización completa.
(*e*) $BaCO_3$ en su neutralización completa.
(*f*) H_3PO_4 en su neutralización a Na_2HPO_4.
(*g*) MgI_2 en su precipitación con $AgNO_3$.
(*h*) K_2HPO_4 en su precipitación en forma de Ag_3PO_4.
(*i*) $K_2Cr_2O_7$ en su paso a K_2CrO_4.
(*j*) NH_3 en una reacción de neutralización.
(*k*) KCN en la formación de $Ag(CN)_2^-$.
(*l*) $NiCl_2$ para pasar a $Ni(CN)_4^{--}$.

(*m*) $Na_2S_2O_3$ en su oxidación a $Na_2S_4O_6$.
(*n*) HVO_3 en su reducción a VO^{++}

22-2 ¿Qué peso de soluto se necesita para preparar la disolución que se indica?
(*a*) 100,0 ml de H_2SO_4 0,5500 *N*. *Resp.* 2,697 g.
(*b*) 250,0 ml de $AgNO_3$ 0,0865 *N*. *Resp.* 3,674 g.
(*c*) Un litro de $Cr_2O_7K_2$ 0,1000 *N* para utilizarlo como oxidante (se reduce a Cr^{+++}). *Resp.* 4,903 g.
(*d*) 500,0 ml de $BaCl_2$ 0,0890 *N*, para precipitar en forma de AgCl.
(*e*) 250,0 ml de $Ba(CNS)_2$ 0,1000 *N*, para precipitar en forma de AgCNS.
(*f*) 100,0 ml de $NaHCO_3$ 0,0500 *N*, para reaccionar con HCl.
(*g*) Un litro de KCN 0,05000 *N*, para formar $Ag(CN)_2^-$.
(*h*) 600,0 ml de $KMnO_4$ 0,1100 *N*, para reducirse a Mn^{++}.
(*i*) 200,0 ml de $Ce(SO_4)_2$ 0,0950 *N*, para reducirse a Ce^{+++}.
(*j*) 150,0 ml de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,1250 *N*, para oxidarse a Fe^{+++}.
(*k*) Un litro de $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 0,05000 *N*, para neutralización completa.
(*l*) Un litro de $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 0,05000 *N*, para oxidación a CO_2.
(*m*) 400,0 ml de KI 0,08000 *N*, para oxidación a IO_3^-.

22-3 ¿Cuántos mililitros de ácido 0,1100 *N* se necesitan para completar la neutralización de la sustancia que se indica?
(*a*) 32,50 ml de NaOH 0,1010 *N*. *Resp.* 29,84.
(*b*) 43,75 ml de $Ba(OH)_2$ 0,1255 *N*. *Resp.* 49,91.
(*c*) 43,75 ml de $Ba(OH)_2$ 0,1255 *M*.
(*d*) 44,02 ml de NH_3 0,0570 *N*.
(*e*) 25,00 ml de Na_2CO_3 0,1110 *M*.

22-4 ¿Qué volumen de agua debe añadirse a 225,0 ml de ácido 0,1080 *N* para hacerlo exactamente 0,1000 *N*? *Resp.* 18,0 ml.

22-5 ¿Qué peso de muestra de sosa (Na_2CO_3 impuro) deberá tomarse para el análisis de modo que cuando se neutralice completamente con ácido 0,1450 *N*, cada mililitro del ácido utilizado represente el 1,000 % de Na_2CO_3 en la muestra? *Resp.* 0,7685 g.

22-6 Una muestra de un elemento puro, M, que pesa 0,1358 g, se disuelve en ácido para formar M^{++}, que se valora a MO_3^- gastando 40,00 ml de oxidante 0,2000 *N*. Calcular el peso atómico del elemento M. *Resp.* 50,92.

22-7 (*a*) 32,40 ml de un ácido 0,0880 *N* se mezclan con 46,60 ml de ácido 0,1100 *N*; ¿cuál es la normalidad de la mezcla? (*b*) Si la disolución (*a*) se diluye a 100,0 ml con agua, ¿cuál es la normalidad de la disolución de ácido? *Resp.* (*a*) 0,1010. (*b*) 0,07977.

22-8 35,20 ml de ácido 0,0800 *N* se mezclan con 44,80 ml de ácido 0,1200 *N* y después se diluye con agua a 100,0 ml. ¿Cuál es la normalidad (*a*) de la disolución antes de añadir el agua y (*b*) de la disolución final?

22-9 Se mezclan 35,00 ml de NaOH 0,1100 *N* y 50,00 ml de $Ba(OH)_2$ de normalidad desconocida y se diluye a 100,0 ml; se neutraliza exactamente la disolución con 42,50 ml de HCl 0,1800 *N*. ¿Cuál es la normalidad
(*a*) de la mezcla alcalina antes de la dilución,
(*b*) de la mezcla alcalina diluida,
(*c*) de la disolución de $Ba(OH)_2$ utilizada?

22-10 ¿Qué volumen de ácido sulfúrico 0,5000 *N* debe añadirse a 200,0 ml de ácido sulfúrico 0,1500 *N* para que después de la dilución a 500,0 ml la disolución quede exactamente 0,1000 *N*?

22-11 ¿Qué peso de muestra de ácido fosfórico impuro deberá tomarse para el análisis de modo que cuando se neutralice completamente con NaOH 0,1250 *N*, cada mililitro

de álcali utilizado represente (*a*) 0,500 % de H_3PO_4 en la muestra; (*b*) 1,000 % de P_2O_5 en la muestra?

22-12 ¿Cuál debe ser la normalidad de una disolución de nitrato de plata para que en la valoración de muestras de 0,5000 g de cloruro sódico impuro, el porcentaje de NaCl sea el doble del número de mililitros de nitrato de plata utilizados?

22-13 ¿Cuál es el peso máximo de ácido oxálico dihidratado puro que puede tomarse para que al normalizarlo con álcali 0,1050 *N* no se tenga que volver a llenar la bureta de 50 ml?

22-14 ¿Qué peso de $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ sólido puro debe añadirse a 250,0 ml de álcali 0,0900 *N* para hacerlo exactamente décimo normal?

22-15 Una muestra de metal vanadio puro, que pesó 0,1612 g, se disolvió en ácido y se llevó a un estado de oxidación intermedio. La disolución de vanadio consume 42,20 ml de un oxidante 0,1500 *N* para pasar a VO_3^-. ¿Cuál es el estado de oxidación del vanadio antes de la valoración.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
QUITO
FUNDADA EN 1622

23

TEORIA DE LA NEUTRALIZACION

Los diferentes ácidos y bases varían considerablemente en la extensión de su ionización o energía con que un protón puede ser cedido y aceptado por la base; es decir, varían estos cuerpos en su *fuerza* ácida o básica y, por tanto, en la extensión de su interacción. El alumno debe recordar los principios que rigen los equilibrios ácido-base con objeto de comprender qué valoraciones ácido-base son realizables y de entender el porqué de las modificaciones del *p*H a lo largo de la valoración. Es especialmente importante conocer el *p*H en el punto estequiométrico, pues este conocimiento permite elegir el indicador adecuado.

Como la fuerza de los ácidos y las bases varía en un amplio intervalo, pueden tener lugar varios tipos de valoraciones por neutralización; dichos tipos se tratarán con cierto detalle a continuación. Las distintas ecuaciones matemáticas en los cálculos de $[H^+]$ y/o *p*H han sido expuestas en el Cap. 5, cuyo contenido debe tenerse presente al iniciar el estudio de este capítulo.

Valoración de un ácido fuerte con una base fuerte

Este tipo de neutralización se ilustra con la valoración del ácido clorhídrico con hidróxido sódico. La reacción es sencillamente

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

y a medida que la valoración progresa, va decreciendo la concentración de ion hidrógeno (aumentando el *p*H). Cerca del punto estequiométrico la variación de *p*H se hace muy rápida y precisamente esta variación sirve de base para la detección del punto final de la valoración. La variación del *p*H durante la valoración se representa mediante curvas en que el *p*H va representado en función

del volumen añadido de reactivo valorante. La medida experimental del *p*H a lo largo de la valoración se efectúa con un *p*H-metro o un potenciómetro. Los valores que va adoptando el *p*H pueden calcularse como se explica a continuación.

Ejemplo 1

50,00 ml de HCl 0,1000 *N* se valoran con NaOH 0,1000 *N*; calcular el *p*H en diversos momentos de la valoración.

(*a*) Antes de añadir base, el *p*H corresponde al de una disolución 0,1000 *N* de HCl (que es también 0,1000 *M*). Desde un punto de vista práctico, puede admitirse que el HCl está completamente ionizado, por lo que $[H^+] = 0{,}1000$ y $pH = 1{,}00$. (Se acostumbra a escribir los valores de *p*H solamente con dos decimales.)

(*b*) Cuando se hayan añadido 10,00 ml de NaOH 0,1000 *N* se habrá neutralizado una cantidad equivalente de HCl, quedando sin neutralizar el ácido contenido en 40,00 ml de la disolución original; el volumen total de la disolución es en este momento de 60,00 ml; de donde $[H^+] = 0{,}1000 \times 40{,}00/60{,}00 = 0{,}0667$ y $pH = 1{,}18$.

De forma análoga, cuando se hayan añadido 20,00 ml de NaOH, $[H^+] = 0{,}1000 \times 30{,}00/70{,}00 = 0{,}0427$ y $pH = 1{,}37$. De la misma forma pueden obtenerse otros valores cualesquiera de *p*H *antes del punto estequiométrico*. Solamente cuando la concentración de ácido sin neutralizar es inferior a unas cinco veces la $[H^+]$ procedente del agua (cuando se hayan añadido, en este caso, 49,9995 ml de NaOH, valor que está fuera de la precisión de la bureta) es preciso usar el cálculo exacto utilizando la ecuación (5-32). Aun para $C_A = 5 \times 10^{-7}$, la diferencia entre el valor aproximado calculado ($pH = 6{,}30$) y el valor calculado con exactitud ($pH = 6{,}28$) es muy pequeña.

(*c*) En el punto estequiométrico (50,00 ml de NaOH añadido) el sistema es sencillamente una disolución de cloruro sódico; su *p*H es, pues, el del agua.

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = \sqrt{1{,}0 \times 10^{-14}} = 1{,}0 \times 10^{-7}$$

y $pH = 7{,}00$.

(*d*) Después de pasado el punto de equivalencia hay iones OH^- en exceso y el *p*H se calcula a partir de $[OH^-]$ y K_{H_2O}. Solo cuando existe un exceso de base excesivamente pequeño hay diferencia entre los cálculos aproximados y los exactos con la ecuación (5-33). Cuando se han añadido 50,10 ml de NaOH existen 0,10 ml de NaOH 0,1000 *N* en exceso en un volumen total de 100,10 ml.

$$[OH^-] = 0{,}1000 \times 0{,}10/100{,}00 = 0{,}00010 = 1{,}0 \times 10^{-4}$$

$$[H^+] = K_{H_2O}/[OH^-] = (1{,}0 \times 10^{-14})/(1{,}0 \times 10^{-4}) = 1{,}0 \times 10^{-10}$$

y $pH = 10{,}00$. $[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-4}$, $pOH = 4{,}00$ y $pH = 14{,}00 - 4{,}00 = 10{,}00$. Cálculos análogos pueden realizarse para nuevos incrementos de NaOH después del punto de equivalencia.

Los cálculos relativos a esta valoración se resumen en la Tabla 23-1. La curva *A* de la Fig. 23-1 representa el *p*H en función del volumen de la disolución de hidróxido sódico. Desde el punto anterior en 0,10 ml al punto estequiométrico (49,90 ml de NaOH) hasta el punto posterior en 0,10 ml a dicho punto (50,10 ml de NaOH) el *p*H varía de 4 a 10. Este cambio de *p*H tan rápido hace

Tabla 23-1 Valoración de 50,00 ml de HCl 0,1000 *N* con NaOH 0,1000 *N*

NaOH añadido, ml	HCl sin neutralizar, ml equiv.	Volumen total de disolución, ml	$[H^+]$	*p*H
0,0	50,00	50,00	0,1000	1,00
10,00	40,00	60,00	0,0667	1,18
20,00	30,00	70,00	0,0427	1,37
30,00	20,00	80,00	0,0250	1,60
40,00	10,00	90,00	0,0111	1,96
45,00	5,00	95,00	0,0054	2,27
49,00	1,00	99,00	0,0010	3,00
49,90	0,10	99,90	0,00010	4,00
49,99	0,01	99,99	0,00001	5,00
50,00	0,00	100,00	$1,0 \times 10^{-7}$	7,00
	Exceso de NaOH, ml		$[OH^-]$	
50,01	0,01	100,01	0,00001	9,00
50,10	0,10	100,10	0,00010	10,00
51,00	1,00	101,00	0,0010	11,00
55,00	5,00	105,00	0,0048	11,68
60,00	10,00	110,00	0,0091	11,96

posible la determinación del punto final de la valoración, mediante un indicador que modifique su color con este cambio de *p*H. El cambio de color de la mayor parte de los indicadores bicolores corresponde a un cambio de *p*H de 2 unidades. Como al punto estequiométrico de esta valoración corresponde un *p*H 7,00, serán apropiados indicadores que, como el azul de bromotimol o el rojo de fenol cambien de color para valores de *p*H cercanos a 7, con lo que el punto final (experimental en que cambia de color el indicador) coincida con el estequiométrico o de equivalencia.

En la práctica, cualquier indicador que vire en un intervalo de *p*H de 4 a 10 sería adecuado para esta valoración. Por ejemplo, el punto medio del intervalo de viraje de anaranjado de metilo corresponde a un *p*H aproximado 3,8. En esta región la adición de una gota (unos 0,05 ml o menos) de álcali es suficiente para hacer variar el *p*H en unas 1,5 unidades y dar lugar a que el anaranjado de metilo vire de su forma roja a su forma amarilla. De forma análoga, inmediatamente después del punto de equivalencia, una sola gota de álcali diluido hará variar el *p*H sobrepasando el intervalo de viraje de la fenolftaleína (con un punto medio hacia *p*H 8,8) y haciéndola pasar de incolora a rosa. En un volumen total de 50 ml de reactivo valorante, un error de una gota representa solo un error de una parte por mil, que es tolerable en las aplicaciones analíticas comunes.

Los cálculos antes indicados resultaron muy sencillos debido al hecho de que el ácido a valorar y el álcali reactivo tenían la misma normalidad, por lo

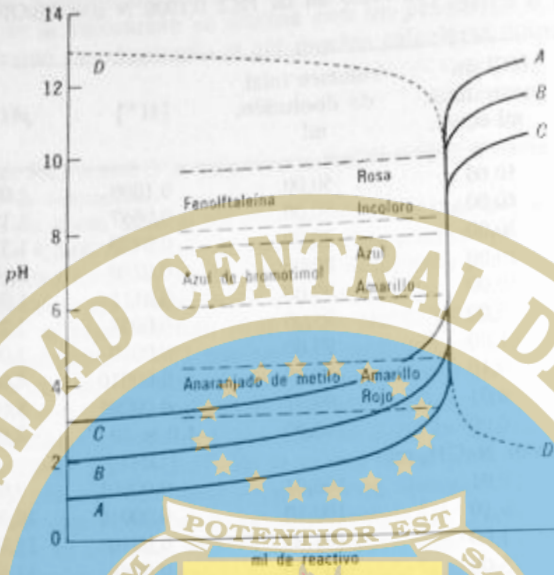


Fig. 23-1 Curvas de valoración. Ácido clorhídrico valorado con hidróxido sódico equivalente: *A*, 0,1 *N*; *B*, 0,01 *N*; *C*, 0,001 *N*; *D*, hidróxido sódico 0,1 *N* valorado con ácido clorhídrico 0,1 *N*.

que reaccionaban en relación 1 : 1 en volumen. Cuando, después de medir su volumen, se diluye la primera disolución antes de comenzar la valoración, o cuando las dos disoluciones tienen diferentes normalidades, o se procede a la valoración de una cantidad pesada de un ácido en estado sólido disuelto en agua, se realizan mejor los cálculos teniendo en cuenta el número de meg de ácido que van quedando después de añadir cada porción de álcali y el volumen total que va tomando la disolución.

Ejemplo 2

50,00 ml de HCl 0,1000 *N*, diluidos a 100,0 ml, se valoran con NaOH 0,1250 *N*.

(*a*) 50,00 ml de HCl 0,10000 *N* = 5,000 meg de HCl. Por dilución de esta disolución a 100,0 ml de su concentración se convertirá en 5,000/100,0 = 0,05000 *N*; $[H^+] = 0{,}05000$ y *p*H = 1,30.

(*b*) Al añadir 10,00 ml de NaOH 0,1250 *N* se adicionan 10,00 × 0,1250 = 1,250 meg de NaOH, neutralizándose 1,250 meg de ácido. La cantidad de ácido que queda es por tanto, 5,000 − 1,250 = 3,750 meg, que ocupan 110,0 ml de disolución; $[H^+] = 3{,}750/110{,}0 = 0{,}0341$ y *p*H = 1,47. Cálculos análogos se pueden hacer en diversos momentos a lo largo de toda la valoración. El alumno debe completar los cálculos, tabular los resultados y representar la curva de valoración. Un punto importante es el estequiométrico, en que se ha añadido el volumen de álcali exactamente necesario para la neutralización.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Ejemplo 3

0,4375 g de ácido sulfámico, NH_2SO_3H, ácido fuerte monoprótico, se disuelve en 75,00 ml de agua y se valora con álcali 0,1100 *N*.

(*a*) El ácido sulfámico es un ácido monoprótico; su meq es $NH_2SO_3H/1.000 = 97,09/1.000 = 0,09709$. El peso del ácido tomado es $0,4375/0,09709 = 4,506$ meq, y la normalidad de la disolución es $4,506/75,00 = 0,06000$. $[H^+] = 0,06000$ y $pH = 1,22$.

(*b*) Después de la adición de 10,00 ml de álcali 0,1100 *N* la concentración de ácido sin neutralizar es

$$[4,506 - (10,00 \times 0,1100)]/85,00 = 0,04007$$

y el $pH = 1,40$. El alumno debe realizar cálculos análogos para otros puntos de la valoración, incluyendo el cálculo del volumen de álcali necesario para la neutralización exacta.

Mediante los métodos de cálculo expuestos es posible, además, calcular el volumen de álcali necesario para que la disolución alcance un *p*H determinado. En el Ejemplo 3, ¿qué volumen de álcali había de añadirse para que la disolución tenga un *p*H de 2,70? Al *p*H 2,70 corresponde $[H^+] = 0,0020$; concentración del ácido sin neutralizar. Si hacemos X = ml de álcali 0,1100 *N* necesario,

$$\frac{4,506 - (X \times 0,1100)}{75,00 + X} = 0,0020$$

de donde $X = 38,90$ ml.

Posibilidad de una valoración. Se dice que es **posible** una valoración si el cambio observado que indica el final, tiene lugar por adición de un volumen de reactivo valorante que pueda medirse con un error, relativo al volumen total de reactivo utilizado, admisible para el propósito que se persigue. Puesto que los indicadores presentan un cambio de color detectable al cambiar el *p*H de la disolución en dos unidades de *p*H, es posible la valoración de neutralización si esta modificación de *p*H se consigue por adición de un incremento de volumen del reactivo valorante que quede comprendido dentro del margen de error admisible en el análisis. Si este error admisible es solo de una parte por mil, el viraje del indicador deberá tener lugar por adición de una pequeña gota de reactivo valorante cuando se utiliza un volumen total de 50 ml, como se ilustra en el Ejemplo 1. Si puede tolerarse un error de dos por mil, es permisible un viraje obtenido con dos gotas, y así sucesivamente.

Efecto de la concentración. Si se valora HCl 0,0100 *N* con NaOH 0,0100 *N*, el *p*H inicial es 2,00 y la curva valoración de *p*H en función del volumen del álcali está situada una unidad de *p*H más arriba que la del Ejemplo 1 antes del punto estequiométrico, y una unidad de *p*H más abajo después del punto estequiométrico, tal como indica la curva *B* de la Fig. 23-1; el punto estequiométrico sigue siendo el de *p*H 7,00. En este caso el *p*H pasa de 5 a 9 desde 49,9 a 50,1 ml de base. En la valoración de disoluciones 0,0010 *N* (curva *C* de la Figura 23-1) el mismo incremento de volumen da lugar a una modificación de *p*H

desde 6 a 8; en este caso, el anaranjado de metilo virará demasiado pronto y la fenolftaleína demasiado tarde y convendría elegir para obtener resultados adecuados otro indicador cuyo viraje esté más cerca de *p*H 7, tal como azul de bromotinol o rojo de fenol. Una concentración 0,001 *N* de ácido o de base fuerte es, por tanto, el límite inferior de concentración para el que es realizable la valoración.

Valoración de una base fuerte con un ácido fuerte

Esta valoración es enteramente análoga a la de un ácido fuerte con una base fuerte, excepto en el sentido de la variación. Al comienzo (disolución alcalina), la disolución tiene una elevada concentración de OH^- y, por tanto, un *p*H alto. El *p*H decrece gradualmente al principio, después rápidamente en las proximidades del punto estequiométrico y de nuevo gradualmente después de dicho punto.

Ejemplo 4

Se valoran 50,00 ml de NaOH 0,1000 *N* con HCl 0,1000 *N*.

(*a*) Antes de añadir ácido $[OH^-] = 0,1000$, $pOH = 1,00$ y $pH = 13,00$.

(*b*) Después de añadir 10,00 ml de ácido $[OH^-] = (0,1000 \times 40,00)/60,00 = 0,0667$, $pOH = 1,18$ y $pH = 12,82$. Del mismo modo pueden calcularse todos los puntos anteriores al estequiométrico.

(*c*) En el punto estequiométrico $pH = 7,00$.

(*d*) Después del punto estequiométrico, se calcula la $[H^+]$ a partir del exceso de ácido y del volumen total de la disolución. Por ejemplo, cuando se hayan añadido 51,00 ml de ácido, hay un exceso de 1,00 ml de ácido 0,1000 *N* en un volumen total de 101,00 ml. $[H^+] = 0,1000 \times 1,00/101,00 = 0,00100$ y $pH = 3,00$.

La curva de valoración correspondiente es la curva *D* de la Fig. 23-4. Obsérvese que esta curva es la recíproca de la curva de valoración de un ácido fuerte 0,1000 *N* con una base fuerte 0,1000 *N*. Las mismas consideraciones que se hicieron en dicha valoración respecto a la elección de indicador, efecto de la concentración y posibilidad de la valoración, son aplicables en este caso.

Valoración de un ácido débil con una base fuerte

Este tipo de valoración puede representarse por la ecuación general

$$HA + OH^- \rightarrow H_2O + A^-$$

en que HA indica un ácido débil monoprótico, y A^- su acción (sal). Este caso difiere de la valoración ácido fuerte en cuatro aspectos importantes: (1) La concentración de ion hidrógeno al comienzo es considerablemente más pequeña (*p*H más grande) que para el ácido fuerte. (2) En los primeros momentos de la valoración el *p*H de la disolución aumenta con relativa rapidez debido a que la ionización del ácido débil está restringida por efecto del ion común del anión (sal altamente ionizada) formado en la neutralización; véase al respecto las

págs. 71-74. (3) Para zonas distanciadas del punto de semineutralización y a ambos lados de él (es decir, entre 10 y 90 % o entre 20 y 80 % del reactivo total necesario para la neutralización, según el valor de K_a del ácido), la curva de valoración es aproximadamente lineal debido a que representa una *región tamponada* (véanse las págs. 74 y 88). (4) El punto estequiométrico no corresponde a un *p*H 7,00, pues la reacción inversa según la cual el anión A^- (base conjugada de HA) toma cierto número de protones del agua, hace a la disolución ligeramente alcalina.

Ejemplo 5

Se valoran con NaOH 0,1000 *N* 50,00 ml de ácido acético, HAc, 0,1000 *N*; para HAc, $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$. Calcular los valores del *p*H para construir la curva de valoración.

(a) En la disolución de ácido acético y antes de añadir álcali $[H^+] = [Ac^-]$ y $[HAc] = 0{,}1000$ (aproximadamente); realmente [HAc] es un poco menor de 0,1000, pero la pequeña cantidad de HAc que está ionizada puede despreciarse sin error apreciable (véase la página 69).

$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]}$$

de donde

$$[H^+] = \sqrt{K_a[HAc]} = \sqrt{(1{,}8 \times 10^{-5})(0{,}100)}$$

$$= \sqrt{1{,}8 \times 10^{-6}} = 1{,}34 \times 10^{-3}$$

y *p*H = 2,87. A efectos comparativos, obsérvese que la disolución 0,100 *N* de HCl tiene un *p*H 1,00.

(b) Al añadir hidróxido sódico, se van neutralizando cantidades equivalentes de ácido acético y formando cantidades equivalentes de ion acetato, entrando en juego el efecto del ion común, y el cálculo de la concentración de iones hidrógeno debe realizarse teniendo en cuenta este efecto.

$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} \qquad \text{y} \qquad [H^+] = K_a \frac{[HAc]}{[Ac^-]}$$

La adición de 1,00 ml de NaOH 0,1000 *N* (equivalente a 0,100 meg de NaOH) neutraliza 0,100 meg de HAc, quedando 5,000 − 0,100 = 4,900 meg de HAc y formándose 0,100 meg de Ac^-, en un volumen total de 51,00 ml.

$$[HAc] = 4{,}900/51.00 = 0{,}0961 \qquad \text{y} \qquad [Ac^-] = 0.100/51.00 = 0{,}00196$$

$$[H^+] = 1{,}8 \times 10^{-5} \times 0{,}096/0{,}00196 = 8{,}8 \times 10^{-4}$$

y *p*H = 3,05.

El cálculo anterior mediante la ecuación de Henderson (5-45) es aproximado y válido en la región tampón de la valoración. En las cercanías del comienzo de la valoración, en que $[Ac^-] \ll [HAc]$, y del punto estequiométrico, en que $[Ac^-] \gg [HAc]$, debe utilizarse el método exacto, según la ecuación (5-44). En el ejemplo anterior,

$$[H^+] = (1{,}8 \times 10^{-5})(0{,}096 - [H^+])/(0{,}00196 + [H^+])$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR · POTENTIOR EST OMNIUM SCIENTIA · FUNDADA EN 1826 · QUITO

Resolviendo la ecuación de segundo grado, $[H^+] = 6{,}5 \times 10^{-4}$ y $pH = 3{,}19$, valor un poco distinto del calculado antes. Cuanto más cercano esté el punto calculado al inicial o al estequiométrico y cuanto más pequeño sea el valor de K_a, mayor será la diferencia entre los cálculos aproximados y exactos.

Como las disoluciones reaccionantes de este ejemplo son de la misma concentración y el ácido acético sin neutralizar queda en la misma disolución junto al acetato formado por neutralización, no es necesario en los cálculos aproximados, utilizar concentraciones molares actuales de las sustancias. Es más conveniente utilizar los «volúmenes equivalentes» de HAc y Ac^- que están en la misma relación que sus concentraciones molares; es decir, en los cálculos de $[H^+]$ a partir de la expresión de K_a puede prescindirse de la concentración original y del volumen final. Por ejemplo, la adición de 1,00 ml de NaOH 0,1000 N puede considerarse como la neutralización de 1,00 ml de HAc 0,1000 N, que deja sin neutralizar 49,00 ml de ácido y da lugar a la formación de 1,00 ml de Ac^- 0,1000 N. De esto se deduce

$$[H^+] = 1{,}8 \times 10^{-5} \times 49{,}00/1{,}00 = 8{,}8 \times 10^{-4} \quad \text{y} \quad pH = 3{,}05$$

valor idéntico al calculado antes a partir de las concentraciones molares actuales de HAc y Ac^-.

Se observa en este ejemplo que la adición de solo 1 ml de la disolución de NaOH modifica el pH en 0,18 unidades, desde 2,87 a 3,05 (o en 0,32 unidades, desde 2,87 a 3,19, si se realizan cálculos exactos). Esta modificación de pH es mayor que la que tiene lugar por adición de 10 ml de álcali en la valoración de HCl 0,1000 N (ejemplo 1), y hace resaltar de forma sorprendente la influencia del ion acetato, aun en cantidades pequeñas, en la disminución de la ionización del ácido acético. Estos cálculos indican también que la disolución de ácido acético presenta una capacidad tampón relativamente pequeña.

Si se añaden 10,00 ml de NaOH,

$$[H^+] = 1{,}8 \times 10^{-5} \times 40{,}00/10{,}00 = 7{,}2 \times 10^{-5} \quad \text{y} \quad pH = 4{,}14$$

Cuando se han añadido 25,00 ml de álcali,

$$[H^+] = 1{,}8 \times 10^{-5} \times 25{,}00/25{,}00 = 1{,}8 \times 10^{-5} \quad \text{y} \quad pH = 4{,}74$$

Para todos los ácidos monopróticos débiles, en el punto de semineutralización $[HA] = [A^-]$, $[H^+] = K_a$ y $pH = pK_a$.

Otros puntos situados antes del estequiométrico pueden calcularse por el procedimiento que antes se ha expuesto.

(*c*) En el punto estequiométrico el sistema es una disolución acuosa de acetato sódico. El ion acetato es la base conjugada del ácido acético:

$$Ac^- + H_2O \rightleftharpoons HAc + OH^-$$

y la disolución en este punto no es neutra, sino débilmente alcalina. La concentración de ion hidroxilo de la disolución depende del valor del K_a del ácido acético, de la concentración de ion acetato y de K_{H_2O}, y se calcula mediante la ecuación (5-21) o (5-39) como se dedujo en el Cap. 5:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}[Ac^-]}{K_a}}$$

Sustituyendo en la expresión anterior dichas magnitudes por sus valores numéricos puede calcularse $[OH^-]$, y pasar de este valor a pH de la forma usual teniendo en cuenta K_{H_2O} o pK_{H_2O}. Sin embargo, puesto que las relaciones encontradas para el ácido acético son aplicables de forma general a las bases conjugadas de ácidos débiles y usualmente se utiliza el pH de las disoluciones en la representación de las curvas de valoración y en la elección de indicadores, es conveniente modificar la expresión anterior de la forma siguiente:

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} = \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_{H_2O}[A^-]/K_a}} = \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_{H_2O}/K_a}\sqrt{[A^-]}} = \frac{\sqrt{K_a}}{\sqrt{K_{H_2O}[A^-]}} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}{}^2 K_a}{K_{H_2O}[A^-]}} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}K_a}{[A^-]}}$$

Tomando logaritmos en esta expresión

$$\log [H^+] = \tfrac{1}{2}(\log K_{H_2O} + \log K_a - \log [A^-])$$

Cambiando los signos

$$-\log [H^+] = \tfrac{1}{2}(-\log K_{H_2O} - \log K_a + \log [A^-])$$

Como $-\log [H^+] = p\text{H}$, $-\log K_{H_2O} = pK_{H_2O}$ y $\log K_a = pK_a$

$$p\text{H} = \tfrac{1}{2}(pK_{H_2O} + pK_a + \log (A^-))$$

Tabla 23-2 Valoración de 50,00 ml de ácido acético 0,1000 *N* con hidróxido sódico 0,1000 *N*

NaOH añadido, ml	HAc sin neutralizar, ml equiv.	Ac^- formado, ml equiv.	Volumen total, ml	$[H^+]$	pH
0,00	50,00	0,00	50,00	$1,34 \times 10^{-3}$	2,87
1,00	49,00	1,00	51,00	$8,8 \times 10^{-4}$	3,05
5,00	45,00	5,00	55,00	$1,62 \times 10^{-4}$	3,79
10,00	40,00	10,00	60,00	$7,2 \times 10^{-5}$	4,14
20,00	30,00	20,00	70,00	$2,7 \times 10^{-5}$	4,57
25,00	25,00	25,00	75,00	$1,8 \times 10^{-5}$	4,74
30,00	20,00	30,00	80,00	$1,20 \times 10^{-5}$	4,92
40,00	10,00	40,00	90,00	$4,5 \times 10^{-6}$	5,35
45,00	5,00	45,00	95,00	$2,0 \times 10^{-6}$	5,70
49,00	1,00	49,00	99,00	$3,7 \times 10^{-7}$	6,43
49,90	0,10	49,90	99,90	$3,6 \times 10^{-8}$	7,44
49,99	0,01	49,99	99,99	$3,6 \times 10^{-9}$	8,44
50,00	0,00	50,00	100,00	$1,9 \times 10^{-9}$	8,72
	Exceso de NaOH, ml			$[OH^-]$	
50,01	0,01		100,01	$1,0 \times 10^{-5}$	9,00
50,10	0,10		100,10	$1,0 \times 10^{-4}$	10,00
51,00	1,00		101,00	$1,0 \times 10^{-3}$	11,00
55,00	5,00		105,00	$4,8 \times 10^{-3}$	11,68
60,00	10,00		110,00	$9,1 \times 10^{-3}$	11,96

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

$[A^-]$ es la concentración del anión (sal) en moles por litro en el punto estequiométrico; a 25° C $pK_{H_2O} = 14{,}00$.

En este ejemplo se neutralizan $50{,}00 \times 0{,}1000 = 5{,}000$ meq de HAc y el volumen en el punto estequiométrico es de 100,00 ml. Por tanto, $[Ac^-] = 0{,}05000$ y $\log 0{,}050 = 0{,}70 - 2 = -1{,}30$. $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$ y $pK_a = 4{,}74$. Luego

$$pH = \tfrac{1}{2}(14{,}00 + 4{,}74 - 1{,}30) = 8{,}72$$

y al punto estequiométrico de la valoración corresponde una disolución débilmente alcalina.

(*d*) Después del punto estequiométrico se calcula el *p*H a partir del exceso de álcali y del volumen total de la disolución, de forma exactamente análoga a las valoraciones ácido fuerte-base fuerte. El ion acetato presente en la disolución no ejerce influencia sobre la ionización de la base fuerte.

En la Tabla 23-2 se indican los valores calculados de *p*H para distintos momentos de esta valoración y en la Fig. 23-2 se representa la curva de valoración. Las diferencias entre la valoración de un ácido débil y la de un ácido fuerte, indicadas en las págs. 304-305, aparecen ahora con toda claridad. La disolución alcanza la neutralidad (*p*H = 7,00) con unos 49,7 ml de NaOH, un 0,6 % antes del punto estequiométrico. La fenolftaleína tiene el punto medio del intervalo de viraje a *p*H 8,8 y es, por ello, un indicador adecuado; el anaranjado de metilo, aunque adecuado para la valoración de HCl 0,1 *N*, es totalmente inadecuado para la valoración del ácido acético; con un punto medio en su intervalo de viraje a *p*H 3,8, daría lugar a una modificación de color muy lenta y estaría ya en su mayor parte en su forma alcalina cuando se hubiese neutralizado solo un 10 % del ácido acético.

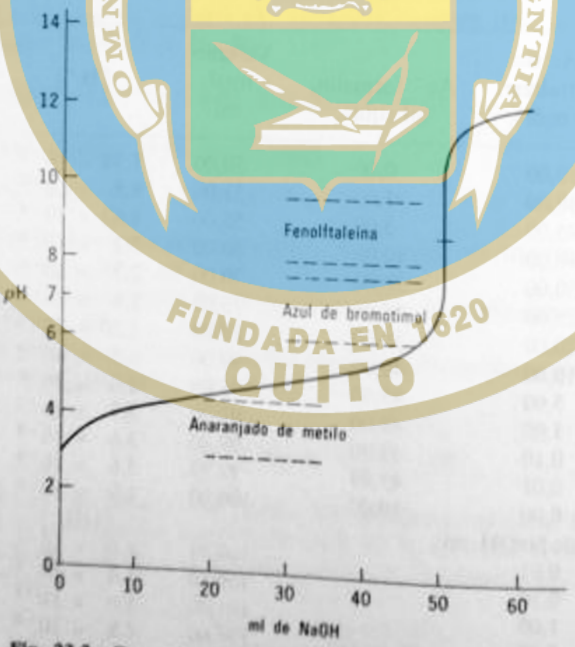


Fig. 23-2 Curva de valoración. 50,0 ml de ácido acético 0,100 *N* valorados con hidróxido sódico 0,100 *N*.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIS HUMANI SCIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Todas las variaciones estudiadas en la valoración de ácidos fuertes (dilución antes de la valoración, utilización de disoluciones de normalidades diferentes o de cantidades pesadas de ácidos débiles en estado sólido disueltos en volúmenes conocidos de agua) pueden ser aplicadas a la valoración de ácidos débiles expresando las concentraciones de HA y de A^- en milimoles (calculados a partir de los miliequivalentes) en cada punto de la valoración, calculándose $[H^+]$ y el *p*H mediante la constante K_a del ácido que se valora.

Ejemplo 6

50,0 ml de HAc 0,100 *N* se diluyen a 75,0 ml y se valoran con NaOH 0,125 *N*.

(*a*) Al principio en 75,0 ml de disolución están contenidos $50,0 \times 0,100 = 5,00$ meq (y también milimoles) de HAc.

$$[HAc] = 5,00/75,0 = 0,0667$$

$$[H^+] = \sqrt{(1,8 \times 10^{-5})(0,067)} = 1,10 \times 10^{-3}$$

y *p*H = 2,96.

(*b*) Después de añadido 1,0 ml de NaOH 0,125 *N* (= 0,125 meq), se ha neutralizado una cantidad equivalente de HAc y se ha formado una cantidad equivalente de Ac^-, en un volumen total de 76,00 ml.

$$[HAc] = (5,00 - 0,125)/76,0 = 0,0642$$

$$[Ac^-] = 0,125/76,0 = 0,00164$$

$$[H^+] = \frac{(1,8 \times 10^{-5})(6,4 \times 10^{-2})}{1,64 \times 10^{-3}} = 7,0 \times 10^{-4}$$

y *p*H = 3,15. De la misma forma pueden calcularse otros puntos.

(*c*) El volumen de NaOH necesario para alcanzar el punto estequiométrico es $50,0 \times 0,100/0,125 = 40,0$ ml y el volumen total de disolución en ese punto es de 115,0 ml. Esta disolución contiene 5,00 meq de Ac^-, y $[Ac^-] = 5,00/115,0 = 0,0435$; $\log 0,0435 = -1,36$. *p*H = ½(14,00 + 4,74 − 1,36) = 8,69.

(*d*) Después del punto estequiométrico, el *p*H se calcula a partir del exceso de álcali añadido y del volumen de la disolución, igual que en ejemplos anteriores.

A partir de la constante de ionización del ácido débil que se valora, es posible calcular el error que se originaría si la valoración se detuviese a un *p*H diferente del *p*H del punto estequiométrico.

Ejemplo 7

Calcular el tanto por ciento de error que se obtendría utilizando como indicador púrpura de bromocresol (intervalo de viraje *p*H 5,2 − 6,8) en la valoración de 50,0 ml de HAc 0,100 *N* con NaOH 0,100 *N*. El punto medio del intervalo de viraje del indicador es un *p*H 6,0. Supongamos que la valoración se suspende a este *p*H y calculemos la relación $[HAc]/[Ac^-]$ que corresponde a $[H^+] = 1,0 \times 10^{-6}$.

$$\frac{[HAc]}{[Ac^-]} = \frac{[H^+]}{K_a} = \frac{1,0 \times 10^{-6}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-2}$$

Esto es, quedan sin neutralizar 0,056 moles de HAc por cada mol de Ac^- que se ha formado

y por cada mol de HAc que se ha neutralizado; dicho de otra forma, si se hubiesen tomado 1,056 moles de HAc, al llegar a *p*H 6,0 se habrían valorado 1,00 moles y quedarían sin valorar 0,056. Por tanto,

$$\% \text{ de error} = \frac{0{,}056}{1{,}056} \times 100 = 5{,}3$$

y un error tan grande resulta intolerable.

Efecto de la concentración del ácido débil. Si se valora ácido acético de menor concentración, por ejemplo, HAc 0,010 *N* con NaOH 0,010 *N*, prevalecerán respecto a las disoluciones más concentradas las siguientes condiciones: (1) El *p*H antes y después de comenzada la valoración será *ligeramente* inferior. (2) En los puntos intermedios el *p*H será aproximadamente el mismo, pues $[H^+]$ viene determinado por la *relación* $[HAc]/[Ac^-]$. (3) El *p*H del punto estequiométrico será ligeramente inferior a causa de una concentración de anión más pequeña. (4) El *p*H después del punto estequiométrico adoptará valores bastante inferiores, debido a la concentración más pequeña del exceso de álcali añadido. Como consecuencia de las condiciones (3) y (4), el ritmo de variación del *p*H en función del reactivo añadido en las proximidades del punto de equivalencia será más gradual y el punto final, apreciado por el viraje del indicador, no será tan neto como en la valoración con disoluciones más concentradas. El límite práctico de posibilidad de valoración de ácido acético es alrededor de 0,010 *N*, a menos que se admitan errores del orden del 1 %.

Efecto de la fuerza del ácido. Para una normalidad determinada del ácido a valores, se observan los siguientes efectos a medida que el ácido es más débil (K_a más pequeña): (1) El *p*H inicial es más elevado y el ritmo de variación del *p*H en los primeros momentos de la valoración es más alto; cuando K_a es del orden de 10^{-10} (ácido bórico, por ejemplo), o inferior, el ritmo de variación del *p*H más grande aparece al comienzo de la valoración. (2) El ritmo de variación del *p*H cerca del punto estequiométrico es más gradual. (3) La reacción inversa se realiza en mayor extensión, por lo que el punto estequiométrico corresponde a un *p*H más elevado y la variación del *p*H con el exceso de álcalis es menos pronunciada. Estos factores, ilustrados en la Fig. 23-3, dan lugar a un punto final no apreciable (cambio gradual del color del indicador), con lo que la valoración no da resultados veraces. Esta situación es la que tiene lugar en la valoración de disoluciones 0,10 *N* de ácidos cuya K_a es inferior a 10^{-7}.

Combinando el efecto de la concentración de la disolución con el de la constante del ácido débil, puede establecerse que si el producto $K_a[HA]$ es menor de 10^{-8}, la valoración no es posible.

Valoración de una base débil con un ácido fuerte

Todos los aspectos de este tipo de valoración son análogos, en principio, a los de la valoración anterior.

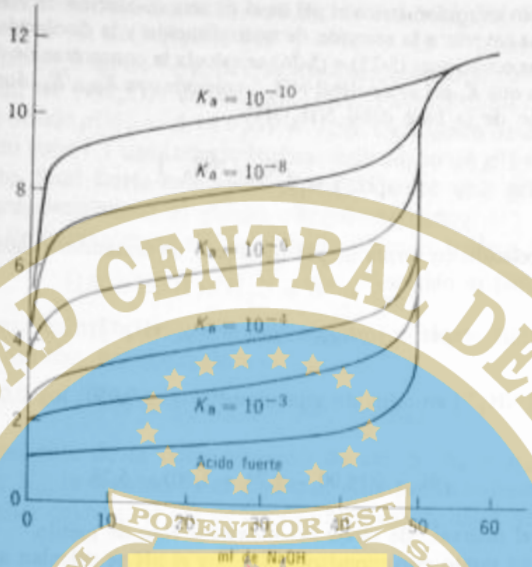


Fig. 23-3 Curvas de valoración: 50,0 ml de HA 0,100 *N* de fuerza variable valorados con hidróxido sódico 0,100 *N*.

Ejemplo 8

Calcular el *p*H a lo largo de la valoración de 50,0 ml de NH_4OH 0,100 *N* con HCl 0,100 *N*. $K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$.

(*a*) Inicialmente $[OH^-] = [NH_4^+]$ y $[NH_4OH] = 0{,}100\ N$

$$[OH^-] = \sqrt{(1{,}8 \times 10^{-5})(0{,}100)} = 1{,}34 \times 10^{-3}$$

$$pOH = 2{,}87 \qquad y \qquad pH = 11{,}13$$

(*b*) La reacción de valoración es

$$NH_4OH + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O$$

A lo largo de la valoración, el NH_4^+ formado retrasa la ionización del NH_4OH y

$$[OH^-] = K_b \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]}$$

Para 5,00 ml de HCl añadidos,

$$[OH^-] = (1{,}8 \times 10^{-5}) \times 45{,}0/5{,}00 = 1{,}62 \times 10^{-4}$$

de donde $pOH = 3{,}79$ y $pH = 10{,}21$. De forma análoga se calculan otros puntos. En el punto medio de la valoración,

$$[NH_4OH] = [NH_4^+], \quad [OH^-] = K_b, \quad y \quad pOH = pK_b$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
OMNIUM
FUNDADA EN 1620
QUITO

(*c*) En el punto estequiométrico el *p*H es el de una disolución de NH_4^+ 0,050 *N*, que reacciona de forma inversa a la reacción de neutralización y la disolución será débilmente ácida. Mediante las ecuaciones (5-23) o (5-36) se calcula la concentración de ion hidrógeno, teniendo en cuenta que K_a del ácido débil NH_4^+ coincide con K_{H_2O}/K_b, donde K_b es la constante de ionización de la base débil NH_4OH:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}[NH_4^+]}{K_b}}$$

Expresando esta relación en forma de *p*H (mediante un tratamiento análogo al indicado en las págs. 307-308) se obtiene

$$pH = \tfrac{1}{2}(pK_{H_2O} - pK_b - \log[NH_4^+])$$

En este ejemplo, $[NH_4^+]$ en el punto estequiométrico es 0,050; $\log 0{,}050 = -1{,}30$; por tanto,

$$pH = \tfrac{1}{2}(14{,}00 - 4{,}74 + 1{,}30) = 5{,}28$$

valor que cae en el intervalo de viraje del indicador rojo de metilo.

(*d*) Después del punto estequiométrico, $[H^+]$ y el *p*H se calculan a partir del exceso de ácido añadido y del volumen total de la disolución. Por ejemplo, con 0,10 ml de HCl 0,100 *N* en exceso, el volumen total es 100,1 ml, $[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-4}$ y $pH = 4{,}00$.

Todas las variaciones por dilución antes de la valoración, utilización de un reactivo de distinta normalidad que el ácido a valorar, etc., se calculan por aplicación de los mismos principios anteriormente expuestos. Los efectos de la concentración y de la magnitud de K_b y la posibilidad de la valoración son también análogos a los indicados en la valoración de ácidos débiles.

Reacción ácido débil-base débil

La valoración de un ácido débil con una base débil (o la valoración inversa) utilizando indicadores para detectar el punto final no es realizable. Cerca del punto de equivalencia el ritmo de variación del *p*H por adición de pequeños incrementos de reactivo diluido es muy pequeño y el cambio de color del indicador es, por tanto, tan lento, que resulta imposible decidir la localización del punto final, incluso operando por comparación con una disolución de referencia que contenga la sal y el indicador. Este comportamiento es una consecuencia de la naturaleza de la disolución en las proximidades y a ambos lados del punto de equivalencia. Consideremos, por ejemplo, la valoración de HAc ($K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$) con NH_4OH ($K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$):

$$HAc + NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + Ac^- + H_2O$$

La variación del *p*H a lo largo de la valoración antes del punto de equivalencia es análoga a la que tiene lugar en la valoración de HAc con NaOH. Por ejem-

plo, en la valoración de 50,0 ml de HAc 0,100 *N* con NH_4OH 0,100 *N*, cuando se han añadido 49,0 ml de NH_4OH $[H^+] = 3{,}7 \times 10^{-7}$ y $pH = 6{,}43$. Cuando se han añadido 51,0 ml de NH_4OH, la disolución contiene 50,0 ml de NH_4^+ 0,100 *N* y 1,0 ml de NH_4OH en exceso. $[OH^-] = (1{,}8 \times 10^{-5}) \times 1{,}0/50{,}0 = 3{,}6 \times 10^{-7}$ y de donde $pOH = 6{,}44$ y $pH = 7{,}56$. La adición de 2 ml de NH_4OH modifica el *p*H en solo 1,1 unidades [1]. Incluso utilizando un *p*H metro, la localización del punto final haría necesaria probablemente una gráfica derivativa de los datos para determinar el punto estequiométrico.

En el punto de equivalencia de la reacción entre el ácido y la base débiles,

$$HA + BOH \rightleftharpoons H_2O + B^+ + A^-$$

la reacción inversa es apreciable. Para disoluciones de este tipo puede demostrarse que, con mucha aproximación,

$$pH = \tfrac{1}{2}(pK_{H_2O} + pK_a - pK_b)$$

el *p*H es independiente de la concentración de sal. Si $K_a > K_b$, la disolución es ácida; si $K_a < K_b$, la disolución es alcalina. Aunque la valoración no resulte posible, es útil saber calcular el *p*H de las disoluciones de sales de ácidos y bases débiles.

Valoración de ácido poliprótico con una base fuerte

Un ácido poliprótico contiene dos o más protones por molécula. En todos los casos, la ionización de ácidos prolipróticos tiene lugar en etapas sucesivas, cada una con su constante característica. Así, para el ácido diprótico H_2A [2]

$$H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^-, \qquad K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} \tag{23-1}$$

$$HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{--}, \qquad K_2 = \frac{[H^+][A^{--}]}{[HA^-]} \tag{23-2}$$

K_2 es siempre menor que K_1. El ácido puede valorarse en etapas con álcali suponiendo que (1) K_1 y K_2 sean lo suficiente grandes para que el producto de K por la concentración del ácido sea mayor de 10^{-8} (véase pág. 310); y (2) la relación K_1/K_2 sea al menos igual a 10^4, de forma que aparezcan dos saltos de *p*H bien separados al pasar de la primera a la segunda etapa de la valoración. Si K_1/K_2 es menor de 10^4, las inflexiones de la curva de valoración quedan

[1] Los cálculos que se indican son solo aproximados. Cálculos más exactos implican considerar la extensión de la hidrólisis del catión y del anión de la sal en los alrededores del punto de equivalencia, y la influencia de estas hidrólisis en el *p*H. Para realizar estos cálculos exactos véase I. M. Kolthoff y V. A. Stenger, *Volumetric Analysis*, 2.ª ed., New York, Interscience, 1942, vol. I, páginas 24-25.

[2] En esta sección se omite el subíndice *a* para designar un ácido por comodidad en la escritura de las constantes de ácidos polipróticos.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR · POTENTIOR EST SAPIENTIA · FUNDADA EN 1620 · QUITO

juntas y solo se observa un salto de pH, que corresponde a la neutralización de los dos protones.

Inicialmente, el pH se calcula a partir de la relación $[H^+] = \sqrt{K_1[H_2A]}$ A lo largo de la valoración en la primera etapa,

$$H_2A + OH^- \rightarrow H_2O + HA^- \tag{23-3}$$

$[H^+] = K_1[H_2A]/[HA^-]$, igual que en la valoración de cualquier ácido débil. En el punto estequiométrico de la primera reacción, la disolución contiene la sal alcalina de HA^-. El anión HA^- es un anfólito y puede ceder protones: $HA^- \rightarrow H^+ + A^{--}$ o reaccionar con los protones: $HA^- + H^+ \rightarrow H_2A$. En esta disolución la concentración de ion hidrógeno se calcula de la forma que se indica en el Cap. 5, ecuaciones (5-66) a (5-75). En el caso usual,

$$[H^+] = \sqrt{K_1K_2} \qquad \text{y} \qquad pH = \tfrac{1}{2}(pK_1 + pK_2) \tag{23-4}$$

Debe elegirse para esta primera neutralización un indicador que corresponda a este valor de pH.

En la segunda etapa de la valoración, la reacción es

$$HA^- + OH^- \rightarrow H_2O + A^{--} \tag{23-5}$$

y el pH a lo largo de la valoración antes del segundo punto estequiométrico se calcula de la forma usual a partir de K_2; es decir, $[H^+] = K_2[HA^-]/[A^{--}]$. En el segundo punto estequiométrico la disolución contiene solamente la sal alcalina de A^{--} y agua. Su pH se calcula como se ha indicado antes para la valoración ácido débil-base fuerte:

$$pH = \tfrac{1}{2}(pK_{H_2O} + pK_2 + \log[A^{--}]) \tag{23-6}$$

y el indicador se selecciona de acuerdo con este valor.

En la valoración de un ácido triprótico, H_3A, los datos de la primera etapa de la valoración se calculan como antes a partir de K_1 y el pH del primer punto estequiométrico viene dado por la ecuación (23-4). A lo largo de la segunda etapa de la valoración se calcula el pH a partir de K_2 de la forma habitual. Por un razonamiento enteramente análogo al dado en el Cap. 5, puede demostrarse que en el segundo punto estequiométrico,

$$pH = \tfrac{1}{2}(pK_2 + pK_3) \tag{23-7}$$

La tercera ionización de un ácido triprótico es casi siempre tan débil (K_3 es muy pequeña) que el tercer protón no puede valorarse directamente a menos que el anión, A^{---}, sea eliminado de la disolución por precipitación para evitar su hidrólisis. Este mismo principio se aplica también para la valoración de ácidos mono o dipróticos cuya constante de ionización es demasiado pequeña. A medida

que K_a se hace más pequeña y se aproxima al valor de K_{H_2O}, la reacción inversa es más extensa y el punto de *equilibrio* de la reacción se separa más y más del punto *estequiométrico*.

Los ejemplos siguientes ilustran estos principios para ácidos polipróticos; la detección del punto final se realiza con indicadores coloreados o por medida del *p*H.

Acido sulfúrico. Incluso la segunda ionización del ácido sulfúrico es relativamente fuerte:

$$HSO_4^- \rightarrow H^+ + SO_4^{--}, \qquad K_2 = 1,0 \times 10^{-2}, \qquad pK_2 = 2,00$$

El ácido sulfúrico se valora, pues, de forma directa como ácido diprótico, no pudiendo valorarse en etapas.

Acido oxálico. Las etapas de ionización y las constantes son:

$$H_2C_2O_4 \rightleftarrows H^+ + HC_2O_4^-, \qquad K_1 = 5,6 \times 10^{-2}, \qquad pK_1 = 1,25$$

$$HC_2O_4^- \rightleftarrows H^+ + C_2O_4^{--}, \qquad K_2 = 5,2 \times 10^{-5}, \qquad pK_2 = 4,28$$

Aunque es posible la valoración del segundo patrón, el ácido oxálico no puede valorarse en etapas porque $K_1/K_2 = 1,1 \times 10^3$, valor inferior a 10^4, por lo que no aparecen suficientemente separados los dos saltos de *p*H. La curva de valoración presenta solo una leve inflexión en el primer punto estequiométrico.

Acido sulfuroso. Las etapas de ionización y las constantes son:

$$H_2SO_3 \rightleftarrows H^+ + HSO_3^-, \qquad K_1 = 1,3 \times 10^{-2}, \qquad pK_1 = 1,89$$

$$HSO_3^- \rightleftarrows H^+ + SO_3^{--}, \qquad K_2 = 6,3 \times 10^{-8}, \qquad pK_2 = 7,20$$

El segundo protón puede ser valorado, si la concentración de ácido es 0,2 *M* o mayor para que el producto $K_2[HSO_3^-]$ resulte mayor de 10^{-8}. La valoración puede realizarse en etapas con una buena separación entre los dos saltos de *p*H, pues $K_1/K_2 > 10^4$. En el primer punto estequiométrico, $pH = \frac{1}{2}(1,89 + 7,20) = 4,55$. En el segundo punto estequiométrico, si se supone que $[SO_3^{--}] = 0,10$, $pH = \frac{1}{2}(14,00 + 7,20 - 1,00) = 10,10$. El segundo punto final no es muy neto, pues K_2 tiene un valor que corresponde al límite inferior de la posibilidad de valoración.

Acido carbónico. Las etapas y constantes de ionización son:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-, \qquad K_1 = 4,6 \times 10^{-7}, \qquad pK_1 = 6,34$$

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{--}, \qquad K_2 = 5,6 \times 10^{-11}, \qquad pK_2 = 10,25$$

Puede valorarse el primer protón si la concentración de ácido carbónico es del orden de 0,1 *M* o mayor; el punto estequiométrico se presenta a $pH = \frac{1}{2}(6,34 +$

10,25) = 8,30. El punto final no es neto, pues K_1 no está muy alejado del límite inferior para el que la valoración es realizable. El segundo protón no puede valorarse directamente. Sin embargo, si se añade Ba^{++} para eliminar CO_3^{--} por precipitación en forma de $BaCO_3$, el segundo protón queda liberado y es posible su valoración. La determinación volumétrica de H_2CO_3 y de HCO_3^- se realiza en mejores condiciones añadiendo una cantidad total conocida y en exceso de disolución patrón de $Ba(OH)_2$:

$$CO_3^{--} + Ba^{++} \rightarrow BaCO_3$$

$$HCO_3^- + Ba^{++} + OH^- \rightarrow BaCO_3 + H_2O$$

y valorando por retroceso el exceso de hidróxido bárico (base fuerte) con ácido clorhídrico patrón, utilizado como indicador fenolftaleína.

Acido fosfórico. Las etapas y constantes de ionización son:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-, \qquad K_1 = 7{,}5 \times 10^{-3}, \qquad pK_1 = 2{,}12$$

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{--}, \qquad K_2 = 6{,}2 \times 10^{-8}, \qquad pK_2 = 7{,}21$$

$$HPO_4^{--} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{---}, \qquad K_3 = 4{,}7 \times 10^{-13}, \qquad pK_3 = 12{,}33$$

$K_1/K_2 > 10^4$, con lo que es posible la valoración en etapas. El primer punto estequiométrico coincide con $pH = \frac{1}{2}(2{,}12 + 7{,}21) = 4{,}67$, y pueden utilizarse como indicadores anaranjado de metilo o verde de bromocresol. La segunda etapa de la valoración exige una concentración de ácido ($H_2PO_4^-$) mayor de 0,2 M y el punto estequiométrico tiene lugar a $pH = \frac{1}{2}(7{,}21 + 12{,}33) = 9{,}77$; como indicador, es adecuado la timolftaleína. El segundo punto final no es muy neto, pues K_2 es cercana al valor límite que permite la valoración, y la disolución está moderadamente tamponada por el HPO_4^{--} presente. El tercer protón no puede valorarse directamente, aunque puede liberarse por eliminación del fosfato por precipitación con ion calcio. Las dos etapas de la valoración directa del ácido fosfórico se representa en la curva de valoración de la Fig. 23-4.

Valoración de una mezcla de ácido fuerte y débil

Este caso no es esencialmente diferente de la valoración de un ácido diprótico en que K_1 y K_2 adoptan valores que hacen posible la valoración sucesiva de los dos protones. Tal ácido diprótico reacciona con el álcali como si se tratase de una mezcla de dos ácidos de diferente fuerza; la fuente de los protones que se neutralizan carece de importancia. Por ejemplo, una mezcla de ácido clorhídrico (fuerte) y de ácido acético (débil) puede valorarse en etapas con una disolución de hidróxido sódico. El ion hidrógeno procedente del ácido clorhídrico impide la ionización del ácido acético por efecto del ion común y el hidróxido sódico neutraliza en primer lugar al ácido clorhídrico. Cuando

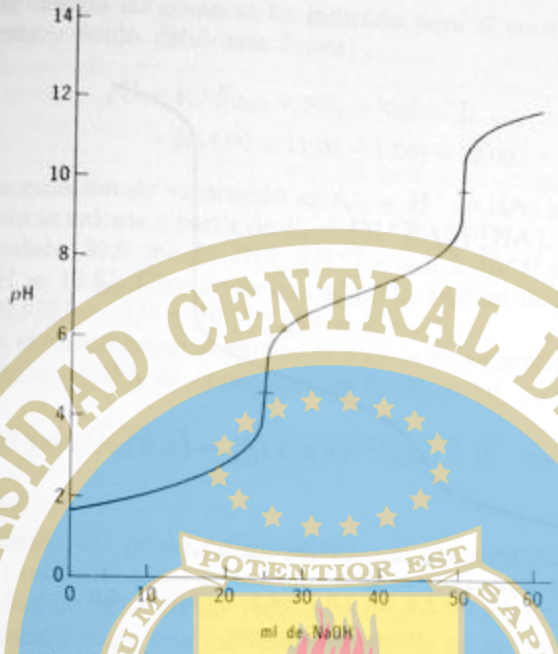


Fig. 23-4. Curva de valoración. 25,0 ml de ácido fosfórico 0,100 *M* valorados con hidróxido sódico 0,100 *M*(N.

se completa esta reacción, el *p*H corresponde al de una disolución de ácido acético, que se valora a continuación como anteriormente se ha expuesto. La Fig. 23-5 muestra una curva de valoración de una mezcla de ácidos clorhídrico y acético valorada con hidróxido sódico. El salto de *p*H en el primer punto estequiométrico no es muy pronunciado y el punto final determinado con indicadores no será muy neto. Una evaluación gráfica de los datos obtenidos en una valoración potenciométrica (págs. 535-511) permitirá la localización exacta de este punto estequiométrico.

Valoración de una mezcla de base fuerte y débil

La valoración acidimétrica sucesiva de una mezcla de bases solubles, fuerte como hidróxido sódico y débil como el amoníaco o la hidracina, (N_2H_4), descansa en principios análogos a los expuestos en el apartado anterior.

Los hidróxidos de la mayor parte de los cationes polivalentes, excepto los de los elementos alcalinotérreos (calcio, estroncio y bario) están débilmente ionizados. Aunque sus etapas de ionización pueden considerarse análogas a las de los ácidos polipróticos, la situación es en este caso más complicada por el hecho de que tales hidróxidos son poco solubles en agua. La valoración directa de estos hidróxidos y de los compuestos insolubles en general, se realiza en ocasiones debido al establecimiento lento de un nuevo equilibrio de solubilidad cuando se añade el reactivo valorante. Las sustancias de este tipo se determi-

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIUM
FUNDADA EN 1620
QUITO

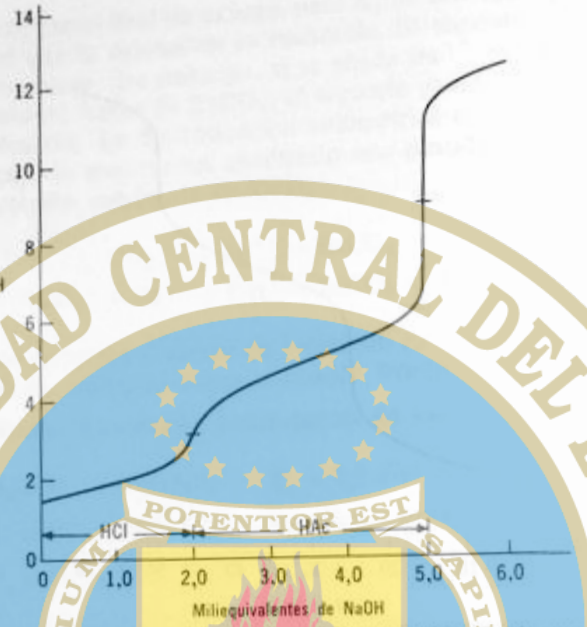


Fig. 23-5 Curva de valoración. 50,0 ml de una disolución que contiene 2,0 miliequivalentes de ácido clorhídrico (fuerte) y 3,0 miliequivalentes de ácido acético (débil) valorados con hidróxido sódico.

nan, cuando es necesario, por adición de una cantidad conocida de ácido patrón en exceso respecto al necesario para la reacción total y valorando por retroceso el exceso de ácido. El mismo método se utiliza generalmente también para la determinación de bases nitrogenadas orgánicas débiles que, como la anilina, ($C_6H_5NH_2$), y la fenilhidrosina, ($C_6H_5NHNH_2$) son débilmente solubles en agua. En muchas ocasiones se recurre a la valoración de estas sustancias en disoluciones no acuosas.

Valoración del anión de un ácido débil con un ácido fuerte

El anión de un ácido muy débil es una base fuerte, es decir, presenta una elevada afinidad por el protón; su reacción con el ion hidrógeno es, por consiguiente, extensa y su valoración con un ácido fuerte es posible. Los aspectos esenciales de este tipo de valoración se exponen a continuación mediante un tratamiento generalizado, seguido de una enumeración de ejemplos específicos.

Consideremos la valoración de la sal alcalina del anión A^- del ácido muy débil HA, cuya $K_a = 1{,}0 \times 10^{-11}$. Supongamos que se valoran con HCl 0,100 *M* 50,0 ml de una disolución de A^- 0,100 *M*.

(*a*) La disolución original es francamente alcalina,

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

y su *p*H se calcula tal como se ha indicado para el punto estequiométrico en una valoración ácido débil-base fuerte:

$$pH = \tfrac{1}{2}(pK_{H_2O} + pK_a + \log[A^-])$$
$$= \tfrac{1}{2}(14{,}00 + 11{,}00 - 1{,}00) = 12{,}00$$

(*b*) La reacción de valoración es $A^- + H^+ \rightleftharpoons HA$, y el *p*H a lo largo de la valoración se calcula a partir de $K_a = [H^+][A^-]/[HA]$. Por ejemplo, cuando se han añadido 30,0 ml de HCl, $[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-11} \times 30{,}0/20{,}0 = 1{,}5 \times 10^{-11}$ y *p*H = 10,82. Cuando se han añadido 49,9 ml de HCl, $[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-11} \times 49{,}9/0{,}1 = 5{,}0 \times 10^{-9}$ y *p*H = 8,30.

(*c*) En el punto estequiométrico la mezcla de valoración está formada por una disolución de HA de concentración 0,050 *M* en equilibrio con sus iones

$$[H^+] = \sqrt{K_a[HA]} = \sqrt{(1{,}0 \times 10^{-11})(5{,}0 \times 10^{-2})} = 7{,}1 \times 10^{-7}$$

y *p*H = 6,15.

(*d*) Después del punto estequiométrico el *p*H se calcula a partir del volumen de HCl en exceso y del volumen total de la disolución. En este caso, cuando se hayan añadido 0,10 ml de HCl en exceso, *p*H = 4,00.

La disolución sufre una modificación rápida de *p*H muy cercana al punto estequiométrico y la valoración es posible. Puede utilizarse un indicador como el rojo de clorofenol (intervalo de viraje, *p*H 6,8 a 5,4).

Anteriormente se ha establecido que si $K_a[HA]$ es menor de 10^{-8}, la valoración de HA con una base fuerte no es posible. Ahora puede hacerse la generalización de que si la valoración de HA con base fuerte no es posible, la valoración de su anión A^-, por un ácido fuerte sí es posible. La afirmación inversa es también cierta; es decir, cuando la valoración de un ácido débil en una base fuerte es posible, la valoración de su base conjugada con ácido fuerte no lo es. Por ejemplo, la valoración de ácido acético ($K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$) es posible; la valoración del ion acetato con un ácido fuerte es irrealizable. La valoración del ácido bórico ($K_a = 6{,}0 \times 10^{-10}$) no es realizable; la del ion borato con ácido fuerte sí es posible. La valoración directa de HPO_4^{--} ($K_3 = 4{,}70 \times 10^{-13}$) con NaOH no es posible; la valoración de PO_4^{---} a HPO_4^{--} con HCl es posible. La valoración de $H_2PO_4^-$ ($K_2 = 6{,}2 \times 10^{-8}$) con NaOH se encuentra en los límites de las posibilidades y el punto final no es muy neto; lo mismo sucede en la valoración de HPO_4^{--} a $H_2PO_4^-$ con ácido clorhídrico.

De la misma forma que los ácidos polipróticos pueden ser valorados en etapas con álcali, si las diferentes constantes de ionización tienen valores apropiados, también los aniones tri y divalentes de ácidos polipróticos muy débiles pueden valorarse en etapas con ácidos fuertes.

Valoración de carbonato alcalino. Las dos constantes de ionización del H_2CO_3 son $K_1 = 4{,}6 \times 10^{-7}$ ($pK_1 = 6{,}34$) y $K_2 = 5{,}6 \times 10^{-11}$ ($pK_2 = 10{,}25$). Supongamos que se valoran con HCl 0,100 *M* (*N*) 50,0 ml de Na_2CO_3 0,100 *M*.

En la reacción $CO_3^{--} + H^+ \rightarrow HCO_3^-$, el peso equivalente del Na_2CO_3 coincide con el peso molecular, por lo que la disolución es 0,100 *N* en esta reacción. La disolución de carbonato sódico es alcalina y para una disolución 0,100 *M* el $pH = \frac{1}{2}(14,00 + 10,25 - 1,00) = 11,62$. A lo largo de la primera etapa de la valoración con HCl, $[H^+] = K_2[HCO_3^-]/[CO_3^{--}]$. Cuando se han añadido 25,0 ml de HCl (punto de semivaloración), $[HCO_3^-] = [CO_3^{--}]$ y $pH = pK_2 = 10,25$. Cuando se va alcanzando el primer punto estequiométrico, $[HCO_3^-]$ se hace mayor y $[CO_3^{--}]$ menor. Esto da lugar a un aumento de $[H^+]$ y a una disminución del *p*H. En el primer punto estequiométrico $[H^+] = \sqrt{K_1K_2}$ y $pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = \frac{1}{2}(6,34 + 10,25) = 8,30$. La fenolftaleína o el azul de timol son indicadores adecuados. El punto final de la primera etapa de la valoración es, no obstante, poco pronunciado. Esta situación es general para la valoración de aniones di o trivalentes de ácidos muy débiles di o tripróticos.

En el primer punto estequiométrico la disolución contiene 5,00 meq de HCO_3^- en 100 ml y $[HCO_3^-] = 0,050$. En la segunda etapa de la valoración se calcula el *p*H a partir de la primera constante de ionización, $[H^+] = K_1[H_2CO_3]/[HCO_3^-]$. Por ejemplo, después de añadidos 40,0 ml más de HCl 0,100 *N*, $[H^+] = 4,6 \times 10^{-7} \times 40,0/10,0 = 1,84 \times 10^{-6}$ y $pH = 5,74$. En el segundo punto estequiométrico la disolución contiene H_2CO_3 en concentración 0,033 *M*, suponiendo que el ácido no se descompone ni se volatiliza en parte en forma de CO_2. $[H^+] = \sqrt{K_1[H_2CO_3]} = \sqrt{(4,6 \times 10^{-7})(3,3 \times 10^{-2})} = 1,23 \times 10^{-4}$ y $pH = 3,91$, valor que viene a caer en el punto medio del intervalo de viraje del anaranjado de metilo. El punto final de esta valoración puede exaltarse considerablemente por ebullición de la disolución para descomponer el H_2CO_3 con desprendimiento de CO_2; la disolución queda entonces prácticamente neutra y la adición de una o dos gotas de ácido diluido da lugar a una variación grande de *p*H que se pone de manifiesto por una transición intensa al color del indicador en su forma ácida.

En la Fig. 23-6 se representa una curva de valoración de carbonato sódico.

Valoración de fosfatos. La tercera ionización del ácido fosfórico es muy débil ($K_3 = 4,2 \times 10^{-13}$); el ion fosfato, PO_4^{---}, es, por tanto, una base fuerte y puede valorarse a HPO_4^{--} con un ácido fuerte. La segunda ionización es también débil y el HPO_4^{--} es un poco más fuerte como base ($K_b = K_{H_2O}/K_2 = 1,6 \times 10^{-7}$) que el $H_2PO_4^-$ como ácido ($K_2 = 6,2 \times 10^{-8}$); el HPO_4^{--} puede, por tanto, valorarse a $H_2PO_4^-$ con un ácido fuerte. Así, la valoración por fases del PO_4^{---} con ácido es posible. Los cálculos de *p*H en las dos etapas de la valoración del ion fosfato son análogos a los indicados para el carbonato. La valoración en etapas del PO_4^{---} con ácido y del H_3PO_4 con álcali hacen posible la determinación volumétrica de mezclas compatibles de especies fosfatadas, como se explica en el Cap. 24.

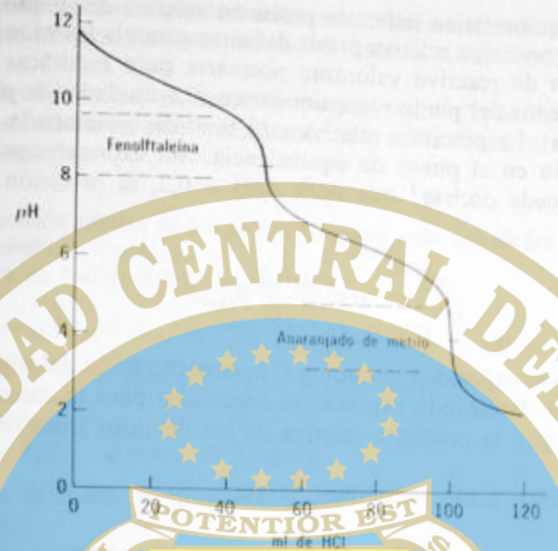


Fig. 23-6 Curva de valoración 50,0 ml de disolución de carbonato sódico 0,100 *M* valorados con ácido clorhídrico 0,100 *M* (*N*).

Valoración del catión de una base débil con una base fuerte

Los mismos principios enumerados en la valoración del anión de un ácido débil son aplicables a este caso. La valoración de NH_4OH ($K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$) con ácido fuerte es realizable; por tanto, la valoración de NH_4^+ con base fuerte no es posible. La valoración de la base extremadamente débil hidroxilamina, NH_2OH ($K_b = 6{,}6 \times 10^{-9}$) no es posible; en cambio, la de su ácido conjugado, el catión NH_3OH^+ con álcali sí lo es. El *p*H en los distintos momentos de la valoración puede calcularse haciendo uso de los mismos principios indicados en el apartado anterior. Los cationes de los metales pesados pueden también valorarse con base fuerte, pues los hidróxidos de dichos metales están muy poco ionizados. Esta valoración es complicada por el hecho de que los hidróxidos de los metales pesados son insolubles y altamente hidrofílicos y sus precipitados gelatinosos pueden adsorber durante la valoración cantidades considerables de los cationes existentes en la disolución. El punto final aparece de forma transitoria y resulta difícil la localización del punto estequiométrico.

PRECISION RELATIVA DEL PUNTO FINAL

En el punto estequiométrico de una valoración ácido-base la curva *p*H en función del reactivo presenta su máxima pendiente —la disolución tiene una capacidad tampón mínima— y la inclinación de la curva en los alrededores

del punto estequiométrico indica la precisión relativa del punto final. Cuantitativamente, la precisión relativa puede definirse como la fracción de la cantidad estequiométrica de reactivo valorante necesaria para modificar el *p*H en 0,2 unidades alrededor del punto estequiométrico (0,1 unidades de *p*H a cada lado de dicho punto). La precisión relativa está también relacionada con la capacidad del tampón en el punto de equivalencia. Sin exponer aquí la deducción matemática, puede decirse[3] que para $\Delta p\mathrm{H} = 0{,}2$, la precisión relativa viene dada por

$$\text{p.r.} = \frac{0{,}2}{C}\,\beta_{\text{equiv}}$$

en que β_{equiv} es la capacidad tampón y C la concentración del soluto en el punto de equivalencia. Utilizando expresiones adecuadas para la capacidad tampón[4] (véase la pág. 90), la precisión relativa de los distintos tipos de valoración es la siguiente:

1. Valoración ácido fuerte-base fuerte:

$$\text{p.r.} = \frac{0{,}2}{C} \times 2{,}3 \times 2\sqrt{K_{H_2O}} \cong \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{C}}$$

2. Valoración ácido débil-base fuerte:

$$\text{p.r.} = \frac{0{,}2}{C} \times 2{,}3 \times 2\sqrt{\frac{K_{H_2O}C}{K_a}} \cong \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_aC}}$$

3. Valoración base débil-ácido fuerte:

$$\text{p.r.} = \frac{0{,}2}{C} \times 2{,}3 \times 2\sqrt{\frac{K_{H_2O}C}{K_b}} \cong \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_bC}}$$

4. Puntos finales intermedios en la valoración de ácidos polipróticos:

$$\text{p.r.} = \frac{0{,}2}{C} \times 2{,}3 \times 2C\sqrt{K_2/K_1} \cong \sqrt{K_2/K_1}$$

De forma análoga para un segundo punto final intermedio en la valoración de un ácido triprótico p.r. $\cong \sqrt{K_3/K_2}$. La precisión relativa del punto final se calcula como para un ácido débil monoprótico, utilizando la última constante de ionización del ácido; es decir, p.r. $\cong \sqrt{K_{H_2O}/(K_nC)}$, en que n representa la última etapa de la ionización. En la valoración de las sales alcalinas

[3] H. A. Laitinen, *Chemical Analysis*, New York, McGraw-Hill, 1960, págs. 41-43.
[4] J. E. Ricci, *Hydrogen Ion Concentration*, Princeton, N. J., Princeton Univ. Press, 1952.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

de los ácidos polipróticos se pueden utilizar las mismas fórmulas para calcular los puntos finales intermedios, pero en orden inverso, si existe más de un punto intermedio.

Al aplicar las fórmulas, se sustituye normalmente C por la concentración inicial de la sustancia a valorar, prescindiéndose de la dilución a que da lugar la adición del reactivo.

Ejemplo 9

Calcular la precisión relativa de los puntos finales en cada una de las valoraciones siguientes (despreciando la dilución):

(*a*) Valoración de NaOH 0,0010 M con HCl.

$$\text{p.r.} = \sqrt{K_{H_2O}/C} = \sqrt{10^{-14}/10^{-3}} = 10^{-4} \quad \text{o} \quad 0,01\ \%$$

(*b*) Valoración de ácido benzoico 0,0010 M con NaOH.

$$\text{p.r.} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a C}} = \sqrt{\frac{1,0 \times 10^{-14}}{(6,6 \times 10^{-5})(10^{-3})}} = 4 \times 10^{-4} \quad \text{o} \quad 0,04\ \%$$

(*c*) Valoración de H_2SO_3 0,010 M con NaOH.

Primer punto final:

$$\text{p.r.} = \sqrt{K_2/K_1} = \sqrt{(6,3 \times 10^{-8})/(1,3 \times 10^{-2})} = 2,2 \times 10^{-3} \quad \text{o} \quad 0,2\ \%$$

Segundo punto final:

$$\text{p.r.} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_2 C}} = \sqrt{\frac{1,0 \times 10^{-14}}{(6,3 \times 10^{-8})(10^{-2})}} = 4 \times 10^{-3} \quad \text{o} \quad 0,4\ \%$$

Ejemplo 10

Demostrar que no es realizable la tercera etapa de la valoración del ion fosfato 0,1 M con un ácido fuerte.

$$K_b, \text{ para el ion fosfato} = K_{H_2O}/K_{a_1} = (1,0 \times 10^{-14})/(7,5 \times 10^{-3})$$

$$= 1,3 \times 10^{-12}$$

$$\text{p.r.} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_b C}} = \sqrt{\frac{1,0 \times 10^{-14}}{(1,3 \times 10^{-12})(10^{-1})}} = 0,28 \quad \text{o} \quad 28\ \%.$$

Un método *ad hoc* para el cálculo de errores de punto final es dado por Walton[5].

INDICADORES ACIDO-BASE

Las sustancias utilizadas como indicadores en las valoraciones de neutralización son ácidos o bases débiles, cuyos iones tienen un color diferente del de

[5] H. F. Walton, *Principles and Methods of Chemical Analysis*, 2.ª ed., Englewood Cliffs, N. J., Prentice-Hall, 1964, págs. 266-268.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

las formas sin disociar. Sus equilibrios en disolución pueden tratarse matemáticamente lo mismo que los de cualquier otro ionógeno débil.

Para un indicador ácido, representado para simplificar por HIn,

$$\underset{\text{Forma «ácida»}}{HIn} \rightleftarrows H^+ + \underset{\text{Forma «alcalina»}}{In^-} \tag{23-7}$$

$$K_a = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]} \quad \text{y} \quad \frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{K_a}{[H^+]} \tag{23-8}$$

El color observado, es decir, la relación $[In^-]/[HIn]$ depende de $[H^+]$; a elevada $[H^+]$, esta relación es pequeña y el indicador presenta su color ácido; a baja $[H^+]$, la relación es grande y el indicador manifiesta su color alcalino.

Para un indicador ácido-base, representado por InOH,

$$\underset{\text{Forma «alcalina»}}{InOH} \rightleftarrows \underset{\text{Forma «ácida»}}{In^+} + OH^- \tag{23-9}$$

$$K_b = \frac{[In^+][OH^-]}{[InOH]} \quad \text{y} \quad \frac{[In^+]}{[InOH]} = \frac{K_b}{[OH^-]} \tag{23-10}$$

Para valores bajos de $[OH^-]$, la relación $[In^+]/[InOH]$ es grande y se aprecia el color ácido; para valores altos de $[OH^-]$, en que la relación anterior es pequeña, se aprecia el color alcalino.

Experimentando con observadores de visión normal, se ha demostrado que en un sistema de dos colores, un color puede ser detectado en presencia del otro cuando la relación de la intensidad del primero a la del segundo es alrededor de 1/10. Así, al pasar de la forma ácida de un indicador o su forma alcalina puede apreciarse el caucho de color cuando [forma alcalina]/[forma ácida] es de 1/10; en dirección contraria se observa el primer cambio de color cuando la relación es de 10/1. Poniendo la ecuación (23-8) en forma logarítmica, se tiene

$$pH = pK_a + \log([In^-]/[HIn]) \tag{23-11}$$

El intervalo de viraje del color expresado en pH es, pues,

$$pH = pK_a \pm \log(1/10) = pK_a \pm 1$$

Experimentalmente, el intervalo de viraje de la mayor parte de los indicadores es aproximadamente de 1,6 unidades de pH. Cuando la mitad del indicador puesto está en cada una de sus formas $[In^-] = [HIn]$ y $pH = pK_a$. Como los colores se basan en su percepción subjetiva por el observador y el ojo presenta distinta sensibilidad para los diferentes colores, los valores límite del intervalo de viraje son solo aproximados y pueden no ser simétricos respecto al valor de pK_a del indicador (véase la Tabla 23-3).

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR ESTUDIUM APPRENDI
FUNDADA EN 1620
QUITO

Tabla 23-3 Indicadores ácido-base

Nombre usual	Nombre químico	pK_{ind}[a]	Intervalo de *p*H	Color	
				Acido	Alcalino
Rojo de cresol[b]	*o*-Cresolsulfolftaleína		0,2- 1,8	Rojo	Amarillo
Azul de timol[b]	Timolsulfolftaleína	1,6	1,2- 2,8	Rojo	Amarillo
Tropeolina 00	Difenilamino *p*-benceno sulfonato sódico		1,3- 3,0	Rojo	Amarillo
Amarillo de metilo	Dimetilaminoazobenceno	3,3	2,8- 4,0	Rojo	Amarillo
Azul bromofenol	Tetrabromofenolsulfolftaleína	3,8	3,0- 4,6	Amarillo	Purpúreo
Anaranjado de metilo	Dimetilaminoazobenceno sulfonato sódico	3,5	3,1- 4,4	Rojo	Amarillo
Verde de bromocresol	Tetrabromofenol *m*-cresolsulfolftaleína	4,7	3,8- 5,4	Amarillo	Azul
Rojo de metilo	Dimetilaminoazobenceno carbonato sódico	5,0	4,2- 6,2	Rojo	Amarillo
Rojo de clorofenol	Diclorosulfolftaleína	6,0	4,8- 6,4	Amarillo	Rojo
Púrpura de bromocresol	Dibromo *o*-cresolsulfolftaleína	6,1	5,2- 6,8	Amarillo	Purpúreo
Azul de bromotimol	Dibromotimolsulfolftaleína	7,1	6,0- 7,6	Amarillo	Azul
Rojo de fenol	Fenolsulfolftaleína	7,8	6,4- 8,0	Amarillo	Rojo
Rojo neutro	Cloruro de dimetil-diaminofenacina	6,8	6,8- 8,0	Rojo	Pardo amarillento
Rojo de cresol[c]	*o*-Cresolsulfolftaleína	8,1	7,2- 8,8	Amarillo	Rojo
Púrpura de cresol[c]	*m*-Cresolsulfolftaleína	8,3	7,4- 9,0	Amarillo	Purpúreo
Azul de timol[c]	Timolsulfolftaleína	8,9	8,0- 9,6	Amarillo	Azul
Fenolftaleína	Fenolftaleína	9,3	8,0- 9,8	Incoloro	Rojo violeta
Timolftaleína	Timolftaleína		9,3-10,5	Incoloro	Azul
Amarillo de alizarina	*p*-Nitroanilina azosalicilato sódico		10,1-12,0	Amarillo	Violeta

[a] pK_{ind} se da solo con una cifra decimal que equivale a una cifra significativa en K_{ind}.
[b] Zona ácida; el indicador tiene dos intervalos de viraje.
[c] Zona alcalina; el indicador tiene dos intervalos de viraje.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Para un indicador básico, $[OH^-] = K_b[InOH]/[In^+]$; sustituyendo este valor de $[OH^-]$ en la expresión de la constante del agua se obtiene,

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{K_b \dfrac{[InOH]}{[In^+]}} = \frac{K_{H_2O}}{K_b} \cdot \frac{[In^+]}{[InOH]}$$

K_{H_2O}/K_b es una constante que puede denominarse K_{ind}. Por tanto,

$$pH = pK_{ind} + \log([InOH]/[In^+]) \qquad (23\text{-}12)$$

Las ecuaciones (23-11) y (23-12) presentan la misma forma general y en ambas figura la relación [forma alcalina]/[forma ácida]. Puede, pues, escribirse de una forma general

$$pH = pK_{ind} + \log[\text{forma alcalina}]/[\text{forma ácida}] \qquad (23\text{-}13)$$

Si el indicador es un ácido, $K_{ind} = K_a$; si es una base $K_{ind} = K_b$ o K_a. Las tablas de indicadores contienen generalmente los valores numéricos de K_{ind} y pK_{ind}, de forma que no es imprescindible saber si el indicador es un ácido o una base para aplicar su constante según la ecuación (23-13).

La Tabla 23-3 enumera los indicadores ácido-base más comunes.

En la utilización de los indicadores ácido-base son importantes diversas condiciones.

1. El indicador utilizado debe tener un intervalo de viraje que coincida con, o comprenda al *p*H del punto estequiométrico de la valoración. Si el indicador elegido se aparta demasiado de esta condición, el punto final observado no coincidirá con el punto estequiométrico y se obtendrá un error importante.

2. Debe utilizarse una cantidad pequeña de indicador. Los colores de los indicadores son tan intensos, que para 100 ml de disolución bastan dos gotas de una disolución muy diluida (0,1 %, por ejemplo) de indicador. La cantidad de reactivo necesaria para reaccionar con el indicador debe ser despreciable frente al volumen total de reactivo necesario para alcanzar el punto final.

3. *El primer cambio de color detectable* del indicador debe ser tomado como punto final. Una vez que la pequeña cantidad puesta de indicador haya pasado en un 90 % a su segunda forma coloreada, el color que se observa no se modifica de forma apreciable por adición de más reactivo. Es frecuente que los alumnos presenten a su profesor de laboratorio un vaso en que verifican una valoración preguntando «¿es éste el punto final?» El juicio instantáneo de una coloración, así como la memoria de los colores son muy poco dignos de crédito, pero los *cambios* de color, aunque sean débiles, son fáciles de percibir. El juicio más exacto sobre un punto final es el del operador que realiza la valoración y observa el *cambio* de color.

Ceguera a los colores. La facilidad para detectar y diferenciar los colores varía ampliamente de unos individuos a otros, desde una agudeza débilmente de-

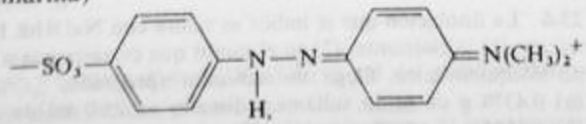
ficiente para la visión del color hasta una ceguera completa a los colores. Incluso en algunos casos transcurren muchos años antes de que una persona se dé cuenta de que su percepción de los colores presenta deficiencias. La ceguera a los colores es mucho más frecuente de lo que se piensa; se estima que el 1 % de las mujeres y el 8 o 10 % de los hombres no perciben los colores rojo y verde[6]. Un alumno que sepa que su percepción de color es defectuosa o que descubra este hecho trabajando en el laboratorio, debe ponerlo en conocimiento del profesor. El alumno que no distinga con claridad los colores rojo y verde encontraría difícil o imposible la detección correcta de los puntos finales en las valoraciones que se utilice anaranjado de metilo (amarillo-rojo), anaranjado de metilo modificado (verde-rojo) y fenolftaleína (incoloro-rosado). La ceguera al color amarillo-azul es menos común que al rojo-verde; el alumno que padezca el defecto de no percibir los colores rojo-verde, debe utilizar azul de bromofenol (*p*H 3,0-4,6, amarillo-purpúreo), azul de bromotimol (*p*H 6,0-7,6, amarillo-azul) y timolftaleína (*p*H 9,3-10,5, incoloro-azul) para las distintas zonas de *p*H del punto final.

Modificaciones estructurales en la acción indicadora ácido-base. La mayor parte de los indicadores ácido-base son compuestos orgánicos aromáticos que contienen dos o más anillos bencénicos unidos mediante uno o más átomos de carbono o de nitrógeno. En la reacción con el ácido o la base, una estructura de tipo **bencenoide** pasa a otra de tipo **quinoideo:**

Bencenoide Quinoide

La estructura quinoide es normalmente coloreada (existen también otros grupos cromóferos). Las modificaciones estructurales que sufre el anaranjado de metilo son

Forma alcalina
(amarilla)



Forma ácida
(roja)

[6] R. L. Clark y R. W. Cumley, *The Book of Health*, Houston, Texas, Elsevier, 1953, pág. 510.

PROBLEMAS

Véanse las constantes de ionización necesarias en los Apéndices II y III.

23-1 Se valoran 50,0 ml de ácido acético 0,250 *M* con hidróxido sódico 0,250 *M*. Calcular el *p*H de la disolución cuando se haya añadido un volumen de hidróxido sódico de (*a*) 0,0 ml, (*b*) 5,0 ml, (*c*) 25,0 ml, (*d*) 49,0 ml, (*e*) 50,0 ml, (*f*) 50,1 ml, (*g*) 51,0 ml.

Resp. (*a*) 2,68, (*b*) 3,79, (*c*) 4,74, (*d*) 6,43, (*e*) 8,92, (*f*) 10,40, (*g*) 11,39.

23-2 Se valoran 40,0 ml de hidróxido amónico (NH_3) 0,1500 *N* con ácido clorhídrico 0,1200 *N*. Calcular el *p*H de la disolución cuando el volumen añadido de ácido clorhídrico sea de (*a*) 0,0 ml, (*b*) 10,0 ml, (*c*) 24,0 ml, (*d*) 49,0 ml, (*e*) 50,0 ml, (*f*) 52,0 ml.

Resp. (*a*) 11,21, (*b*) 9,86, (*c*) 9,29, (*d*) 7,57, (*e*) 5,22, (*f*) 2,58.

23-3 Calcular el *p*H de una disolución que contiene como indicador azul de bromotimol ($pK_{ind} = 7{,}0$) cuando están en forma alcalina los siguientes porcentajes de indicador: 1, 25, 60, 90, 99.

Resp. 5,0, 6,5, 7,2, 8,0, 9,0.

23-4 Para la valoración que se indica, calcular el *p*H después de añadido el tanto por ciento siguiente respecto a la cantidad estequiométrica de reactivo: 0 (punto inicial), 10, 50, 90, 95, 99, 100 (punto estequiométrico) 101, 105, 110. Construir la curva de valoración representando el *p*H en función de dicho tanto por ciento. Decidir si será o no posible la valoración; en los casos en que sea posible, seleccionar un indicador adecuado.

Disolución a valorar	Reactivo
(*a*) 50,0 ml de HCl 0,0100 *N*	NaOH 0,0100 *N*
(*b*) 50,0 ml de HCl 0,00100 *N*	NaOH 0,00100 *N*
(*c*) 40,0 ml NaOH 0,0500 *N*	H_2SO_4 0,0500 *N*
(*d*) 100,0 ml NaOH 0,0100 *N*	HCl 0,100 *N*
(*e*) 50,0 ml $HC_2H_3O_2$ 0,200 *N*	NaOH 0,200 *N*
(*f*) 50,0 ml $HC_2H_3O_2$ 0,0200 *N*	NaOH 0,0200 *N*
(*g*) 200,0 ml NH_4OH (NH_3) 0,0250 *N*	HCl 0,250 *N*
(*h*) 50,0 ml NH_2OH 0,500 *N*	HCl 0,500 *N*
(*i*) 100 ml HBO_2 0,100 *N*	NaOH 0,200 *N*
(*j*) 40,0 ml KCN 0,100 *N*	HCl 0,100 *N*
(*k*) 40,0 ml $C_6H_5NH_3Cl$ 0,0200 *N*	NaOH 0,0200 *N*
(*l*) 50,0 ml $NaBO_2$ 0,200 *N*	HCl 0,400 *N*

23-5 Para cada una de las valoraciones del Problema 23-4, calcular la capacidad tampón de todos los puntos especificados; calcular también la precisión relativa del punto final.

23-6 La disolución que se indica se valora con NaOH 0,1000 *N*. Calentar el *p*H de la disolución (1) inicialmente, (2) en el punto que corresponde a la semivaloración, (3) en el punto estequiométrico. Elegir un indicador apropiado.

(*a*) 0,4370 g de ácido sulfámico disuelto en 75,0 ml de agua.
(*b*) 0,6105 g de ácido benzoico disueltos en 100,0 ml de agua.
(*c*) 0,2741 g de clorhidrato de hidracina (N_2H_5Cl) disueltos en 40,0 ml de agua.
(*d*) 2,300 g de disolución de ácido fórmico que contienen el 40,0 % en peso de HCOOH, diluidos a 100 ml.
(*e*) 0,4000 de fluoruro de hidrógeno disueltos en 100 ml de agua.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST SAPIENTIA FUNDADA EN 1620 QUITO

23-7 En cada uno de los apartados del Problema 23-6 calcular la capacidad tampón de la disolución en los tres puntos que se indican; calcular también la precisión relativa del punto final.

23-8 En cada una de las valoraciones del Problema 23-6 ¿qué tanto por ciento del ácido original queda sin neutralizar a *p*H 4,00, 6,00 y 7,00?

23-9 Para la valoración que se indica, realizada con NaOH 0,200 *N*, calcular (1) el *p*H del punto estequiométrico, (2) la precisión relativa del punto final, (3) el tanto por ciento del ácido original que queda sin neutralizar en el momento en que el indicador rojo de clorofenol se ha transformado en un 50 %.

(*a*) 40,0 ml de ácido acético 0,250 *N*.
(*b*) 100,0 ml de ácido acético 0,0800 *N*.
(*c*) 50,0 ml de ácido fórmico 0,0800 *N*.
(*d*) 40,0 ml de ácido fluorhídrico 0,150 *N*.
(*e*) 80,0 ml de ácido benzoico 0,0400 *N*.

23-10 La disolución especificada se valora con ácido sulfúrico 0,1000 *N*. Calcular el *p*H de la disolución (1) en el momento inicial, (2) en el punto de semivaloración, (3) en el punto estequiométrico. Elegir el indicador apropiado.

(*a*) 20,0 ml de NH_4OH (NH_3) 0,250 *N*.
(*b*) 25,0 ml de etilamina $C_2H_5NH_2$ 0,1000 *N*.
(*c*) 100,0 ml de metilamina, CH_3NH_2 0,150 *N*.
(*d*) 50,0 ml de hidracina, H_2H_4, 0,0600 *N*.
(*e*) 40,0 ml de trietilamina, $(C_2H_5)_3N$, 0,125 *N*.

23-11 En cada una de las valoraciones del Problema 23-10, calcular la capacidad tampón en cada uno de los puntos que se indican; calcular también la precisión relativa del punto final.

23-12 En cada una de las valoraciones del Problema 23-10 ¿qué tanto por ciento de la base original queda sin neutralizar a *p*H 9,40, 8,30 y 7,00?

23-13 La disolución que se indica se valora con NaOH o con HCl, según convenga, de la misma concentración molar que el soluto que se valora. Calcular el *p*H en los puntos siguientes: (1) inicialmente, (2) punto medio de la primera etapa, (3) primer punto estequiométrico, (4) punto medio de la segunda etapa, (5) segundo punto estequiométrico. Elegir un indicador para cada punto. ¿Es realizable la valoración *en etapas*? (Considérese cada una de las etapas.) Justificar la respuesta.

(*a*) Acido oxálico 0,300 *M*.
(*b*) Acido tartárico 0,200 *M*.
(*c*) Acido sulfuroso 0,0600 *M*.
(*d*) Acido ftálico 0,333 *M*.
(*e*) Acido sulfhídrico (H_2S) 0,0500 *M*.
(*f*) Acido fosfórico 1,50 *M*. Calcular también el *p*H del punto medio y del punto estequiométrico de la tercera etapa.
(*g*) Carbonato sódico 0,210 *M*.
(*h*) Sulfuro sódico 0,180 *M*.
(*i*) Sulfito sódico 0,240 *M*.
(*j*) Fosfato sódico, Na_3PO_4, 1,00 *M*. Calcular también el *p*H del punto medio y del punto estequiométrico de la tercera etapa.

23-14 Calcular la precisión relativa de los puntos finales en cada una de las valoraciones del Problema 23-13.

23-15 ¿Cuántos gramos de cada soluto (supuesto sal de potasio, K_3PO_4, K_2CO_3, etc.) existen por litro en la disolución que se indica?

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
QUITO FUNDADA EN 1620

(*a*) Disolución de *p*H 1,65, en que el fosfato total es 0,40 *M*.
(*b*) Disolución de *p*H 2,60, en que el fosfato total es 0,40 *M*.
(*c*) Disolución de *p*H 6,51, en que el fosfato total es 0,30 *M*.
(*d*) Disolución de *p*H 7,89, en que el fosfato total es 0,24 *M*.
(*e*) Disolución de *p*H 11,30, en que el fosfato total es 0,36 *M*.
(*f*) Disolución de *p*H 10,92, en que el carbonato total es 0,50 *M*.
(*g*) Disolución de *p*H 10,02, en que el carbonato total es 0,60 *M*.

23-16 Calcular la capacidad tampón de cada una de las disoluciones del Problema 23-15.

23-17 ¿Qué peso de NaOH sólido debe añadirse a la disolución que se indica para obtener el *p*H que se pide?
(*a*) Un litro de H_3PO_4 0,100 *M* para dar una disolución de *p*H 2,60.
(*b*) 500 ml de H_3PO_4 0,100 *M* para dar una disolución de *p*H 7,51.
(*c*) 200 ml de H_3PO_4 0,100 *M* para dar una disolución de *p*H 11,00.
(*d*) Un litro de $H_2C_2O_4$ 0,0800 *M* para dar una disolución de *p*H 2,02.
(*e*) 250 ml de $H_2C_2O_4$ 0,0800 *M* para dar una disolución de *p*H 4,30.

23-18 Calcular la capacidad tampón de cada una de las disoluciones del Problema 23-17.

23-19 Calcular el *p*H de una disolución que contiene indicador rojo de fenol ($pK_{ind} = 7,8$) cuando están en forma alcalina los siguientes porcentajes del indicador puesto: 1, 10, 25, 50, 75, 90, 99.

23-20 pK_{ind} del rojo del metilo = 5,0.
(*a*) Calcular la relación de la concentración de la forma alcalina a la forma ácida del indicador a los siguientes valores de *p*H: 3,0, 4,0, 5,5, 6,0, 6,5 y 7,0.
(*b*) Representan los valores de dicha relación en función del *p*H.
(*c*) Representan el logaritmo de las relaciones en función del *p*H.

23-21 Calcular la K_a del ácido débil o la K_b de la base débil, según el caso, a partir de los datos siguientes.
(*a*) Una disolución de un ácido débil necesita 40,0 ml de álcali para alcanzar el punto estequiométrico; después de añadir 30,0 ml de álcali el *p*H de la disolución es 4,70.
(*b*) El *p*H de la disolución es 5,15 cuando el 30 % del ácido ha sido valorado.
(*c*) Una disolución 0,100 *N* del ácido, valorada con NaOH 0,100 *N* tiene el punto de equivalencia a *p*H 9,55.
(*d*) Una disolución de la base débil tiene un *p*H 8,20 cuando se han añadido 22,0 ml de ácido; para alcanzar el punto estequiométrico deben añadirse 33,0 ml de ácido.
(*e*) El *p*H de la disolución es 11,30 cuando se ha valorado el 20,0 % de la base.
(*f*) La base débil, MOH, se valora con HCl; en el punto estequiométrico $[M^+] = 0,500$ y el *p*H de la disolución es 4,00.

23-22 Para valorar 50,0 ml de una disolución de un ácido débil, HA ($K_a = 1,0 \times 10^{-6}$) con fenolftaleína (*p*H del punto final 9) se necesitan 50,0 ml de NaOH. ¿Cuál es la concentración molar de la disolución ácida original?

23-23 Una muestra de 0,500 g que contiene Na_2CO_3 y $NaHCO_3$ se disuelve en 50,00 ml de agua; el *p*H de la disolución es 9,70. Calcular el % de Na_2CO_3 en la muestra.

23-24 50,0 ml de una disolución de carbonato sódico se valoran con HCl 0,100 *N*, necesitándose 52,5 ml del ácido para alcanzar el punto final con rojo de metilo, *b* un *p*H 5,50. ¿Cuál es la concentración molar del carbonato sódico en la disolución original?

23-25 La décima parte de un mol de H_3PO_4 se disuelve en agua y se añade NaOH hasta *p*H 8,16, siendo el volumen final de un litro. Enumerar en orden decreciente de con-

centración molar las fórmulas de todos los iones y moléculas (excepto la del agua) presentes en la disolución.

23-26 Al valorar con NaOH 0,100 *N* 25,00 ml de una disolución que contiene una cantidad desconocida de ácidos clorhídrico y acético, se obtienen los siguientes datos:

ml de NaOH añadidos:	11,35	20,00	32,00	40,00
*p*H de la disolución:	2,00	4,27	5,50	11,88

Calcular la concentración molar de HCl y de $HC_2H_3O_2$ en la disolución original.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1622
QUITO

24

METODOS DE NEUTRALIZACION

Disoluciones de reactivos

Idealmente, los solutos utilizados como reactivos en volumetrías ácido-base deben estar altamente ionizados y no ser volátiles ni oxidantes, ser estables a la luz y al aire y no formar sales insolubles en la valoración. (El alumno debe considerar los motivos de cada una de estas exigencias.)

Ácidos. A continuación se exponen las ventajas relativas de los ácidos más utilizados como reactivos.

El *ácido clorhídrico* es un ácido fuerte, no oxidante. El soluto no es volátil en las concentraciones que se utiliza en acidimetría (del orden de 0,1 a 0,2 *N*); la mayor parte de sus sales son solubles. Normalmente, se prepara una disolución de concentración aproximada y después se normaliza. Cuando se somete a destilación un ácido diluido o concentrado, se llega a una mezcla de punto de ebullición constante que contiene 20,24 % de HCl en peso (aproximadamente 6 *N*) cuando la destilación se realiza a 760 mm de presión. Las composiciones a las distintas presiones de destilación se encuentran recopiladas en manuales de laboratorio. La disolución de punto de ebullición constante puede medirse en una bureta de pesada y diluirse a un volumen conocido para preparar así de forma directa una disolución patrón.

El *ácido sulfúrico* es un ácido fuerte no volátil. A las concentraciones utilizadas en acidometría no es oxidante. Normalmente, se preparan disoluciones de concentraciones aproximadas de ácido y después se normalizan.

El *ácido perclórico* es un ácido fuerte, no volátil y no oxidante en disoluciones frías o diluidas. Es especialmente adecuado para las valoraciones en disolventes no acuosos.

El *ácido oxálico* es adecuado solo para la valoración de bases fuertes. Su principal ventaja es que su disolución patrón se prepara de forma directa a partir del $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ sólido puro.

El *ácido nítrico* se utiliza rara vez como reactivo valorante. Destruye el color de algunos indicadores por oxidación y su disolución no es muy estable al calor y a la luz.

Bases. En alcalimetría se utilizan las bases siguientes.

El *hidróxido sódico* es una base fuerte, cuyas sales son solubles. El reactivo sólido contiene siempre en mayor o menor proporción carbonato, lo cual es una desventaja para su utilización en la valoración de ácidos débiles. Cuando se necesita un álcali exento de carbonato, puede obtenerse preparando una disolución de hidróxido sódico al 50 %, en la cual el carbonato sódico es insoluble; se separa el carbonato por filtración (en crisol de Gooch) o se decanta el líquido transparente y se diluye la disolución hasta la concentración necesaria con agua hervida para que esté exenta de dióxido de carbono. La disolución se conserva en un frasco de sifón protegiendo la entrada de aire con un tubo de cal sodada para evitar la contaminación con el dióxido de carbono del aire. Las disoluciones del hidróxido sódico, aunque sean diluidas, atacan lentamente al vidrio y se contaminan con silicato.

El *hidróxido potásico*, base fuerte, se utiliza poco, debido a su precio, más elevado que el del hidróxido sódico.

El *hidróxido bárico*, base fuerte, presenta el inconveniente de que la mayor parte de las sales de bario son insolubles en agua y en disoluciones alcalinas. Su principal ventaja es que la disolución está siempre exenta de carbonato. Al disolver en agua el producto sólido, el dióxido de carbono presente queda precipitado en forma de carbonato bárico, que se separa por filtración antes de normalizar la disolución. Si esta disolución absorbe dióxido de carbono, se origina un enturbiamiento, que indica al analista que la disolución debe filtrarse y normalizarse de nuevo.

El *carbonato sódico* puede utilizarse solamente en la valoración de ácidos fuertes. Su principal ventaja deriva del hecho de que su disolución patrón puede prepararse directamente.

El hidróxido amónico *no* se utiliza como reactivo valorante, debido a la volatilidad del amoniaco, aun en disoluciones diluidas.

Patrones primarios

El primero de los compuestos que se enumeran a continuación es el que en cada caso se acepta como el mejor patrón primario. Los demás, si bien pueden presentar ventajas en algún aspecto, tienen también sus inconvenientes. El alumno debe deducir el peso equivalente del patrón a partir del peso fórmula dado entre paréntesis.

Patrones primarios alcalinos

Carbonato sódico, Na_2CO_3 (105,99). La valoración del carbonato sódico a bicarbonato no puede realizarse con la exactitud que exige una normalización; por ello se valora siempre el segundo equivalente de hidrógeno, utilizando un indicador apropiado, como anaranjado de metilo. El carbonato sódico es muy poco higroscópico.

El *bicarbonato potásico*, $KHCO_3$ (100,12) y el *carbonato talioso*, Tl_2CO_3 (468,75) no son higroscópicos; este último tiene un peso equivalente singularmente elevado.

El *tetraborato sódico decahidratado (bórax)*, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (381,37) se valora de acuerdo con la ecuación

$$B_4O_7^{--} + 2H^+ + 5H_2O \rightarrow 4H_3BO_3$$

o

$$B_4O_7^{--} + 2H^+ + H_2O \rightarrow 4HBO_2$$

utilizando como indicador anaranjado de metilo. Comparado con el carbonato sódico, el bórax presenta un punto final más neto y tiene un peso equivalente mucho mayor.

El *oxalato sódico*, $Na_2C_2O_4$ (134,00) forma carbonato por calentamiento hasta fusión incipiente:

$$Na_2C_2O_4 \rightarrow CO + Na_2CO_3$$

y el carbonato formado se valora después con el ácido a normalizar.

El *yodato potásico*, KIO_3 (214,00) y el *yodato ácido de potasio*, $KH(IO_3)_2$ (389,91), son excelentes patrones primarios para las disoluciones de tiosulfato sódico, con el que se valora el yodo originado en la reacción

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3H_2O + 3I_2$$

Esta reacción es cuantitativa para cualquiera de las tres sustancias reaccionantes cuando las otras dos están presentes en exceso. Si una disolución que contiene una cantidad pesada de yodato (o de yodato ácido) de potasio y un exceso de yoduro potásico se valora con un ácido fuerte no se pone ácida hasta que haya reaccionado todo el yodato. El color del yodo liberado podría enmascarar el viraje de los indicadores ácido-base. Para evitarlo, se añade tiosulfato sódico en exceso respecto al yodato presente, que reduce de nuevo el yodo a yoduro (incoloro). El primer exceso de ácido da lugar en estas condiciones al viraje del indicador. La desventaja más importante de la utilización de estos compuestos es su peso equivalente bajo.

Normalización gravimétrica. La normalización de ácidos por precipitación gravimétrica es indirecta en cuanto al ion hidrógeno. Se precipita el anión de

un volumen medido de ácido y se pesa el producto de la reacción. El ácido clorhídrico se normaliza pesando en forma de cloruro de plata; el ácido sulfúrico, en forma de sulfato de bario.

El «método del residuo» para normalizar un ácido (o una base) consiste en la neutralización exacta de un volumen conocido de disolución con una base (o un ácido) y en la evaporación a sequedad y calcinación de la sal hasta peso constante.

Patrones primarios ácidos

El *ftalato ácido de potasio*, $KHC_8H_4O_4$ o $C_6H_4(COOK)COOH$ (204,23), de calidad patrón primario tiene normalmente una pureza del 99,95 a 100,05 %. Debe desecarse a temperatura inferior a 125°, pues a temperatura superior puede volatilizarse algo de anhidrido ftálico. Se utiliza como indicador fenolftaleína. La reacción de neutralización es

$$HC_8H_4O_4^- + OH^- \rightarrow C_8H_4O_4^{--} + H_2O$$

El *ácido oxálico dihidratado*, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (126,07), puede utilizarse no solo para la normalización de álcalis, sino también para normalizar disoluciones de permanganato. El producto cristalizado se calienta para eliminar el agua ocluida y el polvo resultante se expone a una atmósfera de un 60 % de humedad relativa (por ejemplo, en un desecador, sobre disolución saturada de bromuro sódico) para que tome la composición del dihidrato. Se valora como ácido diprótico con fenolftaleína o azul de timol como indicador. El *tetraoxalato potásico dihidratado*, $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (245,20), es un poco menos estable que el ácido oxálico respecto a la composición del hidrato. El *oxalato ácido de potasio*, KHC_2O_4 (128,13), aunque anhidro, es algo difícil de preparar.

El *ácido benzoico*, $HC_7H_5O_2$ o C_6H_5COOH (122,12) es muy ligero y difícil de manipular en la pesada; por esto se funde en un crisol de platino y se pulveriza la masa obtenida después del enfriamiento en un mortero de ágata. El ácido es escasamente soluble en agua; la muestra pesada se disuelve primero en una pequeña cantidad de alcohol y después se diluye con agua exenta de carbonato y se valora con álcali hasta el viraje de la fenolftaleína. Debe hacerse siempre una prueba en blanco con la disolución alcohol-agua.

El *ácido sulfámico*, NH_2SO_3H (97,09), sólido cristalino fácilmente soluble en agua es un ácido monoprótico fuerte. Aunque se hidroliza un poco en disolución,

$$NH_2SO_3H + H_2O \rightarrow NH_4^+ + H^+ + SO_4^{--}$$

este fenómeno no modifica su peso equivalente.

El *yodato ácido de potasio*, $KH(IO_3)_2$ (389,91), es estable y no higroscópico; es un ácido fuerte de peso equivalente muy alto.

El *sulfato de hidracina*, $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ (130,12), se utiliza después de recristalizado en agua y desecado a 140-150° C. Con rojo de metilo se valora como ácido monoprótico:

$$2N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + 2OH^- \rightarrow (N_2H_4)_2 \cdot H_2SO_4 + SO_4^{--} + 2H_2O$$

El *ácido 2,4,6-trinitrobenzoico*, $C_6H_2(NO_2)_3COOH$ (257,12), ácido fuerte sólido, es autoindicador en su valoración con hidróxido sódico, virando de incoloro a rojo.

El $C_6H_3(NO_2)_2COOK$, $C_6H_3(NO_2)_2COOH$ (462,23), *3,5-dinitrobenzoato ácido de potasio*, es un ácido fuerte monoprótico; en su valoración con álcali se utiliza azul de timol como indicador. Obsérvese lo elevado que es su peso equivalente.

El *malato ácido de calcio hexahidratado*, $CaC_4H_4O_5 \cdot H_2C_4H_2O_5 \cdot 6H_2O$ (414,33), ha sido propuesto[1] como patrón primario de grandes posibilidades. Se prepara a partir de desperdicios de la industria del azúcar de arce. Su disolución saturada a 25° C tiene un *p*H 3,66 y se ha propuesto para la calibración de *p*H-metros. Por calcinación en platino se convierte el producto en óxido cálcico, que puede utilizarse como patrón para disoluciones ácidas. También puede utilizarse como material de referencia respecto a su contenido en calcio para la normalización de disoluciones de AEDT. Teniendo en cuenta su contenido en agua de hidratación, se ha sugerido su posible aplicación como patrón primario de agua para la normalización del reactivo de Karl Fischer, utilizado en la determinación de agua en sustancias orgánicas.

APLICACIONES

Las aplicaciones analíticas de las volumetrías de neutralización son tan numerosas y variadas, que no puede hacerse una discusión específica de muchas determinaciones individuales. Sus aplicaciones se extienden a muchas ramas de la química, así como a los programas de investigación en química, biología, medicina y otras ciencias.

El hidróxido sódico comercial contiene siempre cantidades variables de carbonato sódico y de humedad, debido a la absorción de dióxido de carbono y vapor de agua de la atmósfera; también puede contener materia inerte. El carbonato sódico se prepara comercialmente por descomposición térmica del bicarbonato sódico. Como el carbonato y el bicarbonato sódicos tienen equivalencias diferentes en su neutralización completa, la composición del carbonato es de una gran importancia. La dureza del agua por su contenido en carbonato y bicarbonato es de interés en muchas aplicaciones industriales, por lo que es importante la determinación de estos componentes en el agua. El análisis de muestras que contienen diversos fosfatos alcalinos constituyen productos comerciales muy utilizados; aislados o formando determinadas mez-

[1] A. C. Shead, *Anal. Chem.*, **24**, 1415 (1952).

clas, ofrecen una aplicación interesante del uso de distintos indicadores; más adelante se expone esta cuestión con detalle.

Análisis de mezclas de carbonatos

En las mezclas compatibles de NaOH, Na_2CO_3 y $NaHCO_3$ los constituyentes presentes pueden determinarse por valoraciones que implican la utilización de dos indicadores (y por otros métodos especiales). La posibilidad de estas valoraciones descansa en las consideraciones siguientes.

(*a*) El color alcalino (rosado) de la fenolftaleína aparece a *p*H igual o superior a 9 y su color ácido (incoloro) a *p*H inferior a 9.

(*b*) El color alcalino del anaranjado de metilo (amarillo) aparece a *p*H superior a 4 y su color ácido (rojo) a *p*H inferior a 4.

(*c*) Cuando se valora con HCl patrón (en disolución no demasiado diluida) una disolución de NaOH, se necesita prácticamente el mismo volumen de HCl utilizando como indicador fenolftaleína que si se utiliza anaranjado de metilo, pues una cantidad muy pequeña de reactivo modifica el *p*H en los alrededores del punto de equivalencia en varias unidades (*p*H 9 a *p*H 4).

(*d*) El carbonato sódico en disolución diluida es alcalina a la fenolftaleína. Al valorar con HCl, el indicador se decolora al *p*H que corresponde a la conversión de CO_3^{--} en HCO_3^- (designado normalmente como «semivaloración del carbonato»). Si se añade en este momento anaranjado de metilo, aparece su color alcalino (amarillo). Continuando la valoración con HCl, el anaranjado de metilo vira a su color ácido (rojo), el *p*H que corresponde a la conversión de HCO_3^- en H_2CO_3, que representa la «segunda mitad» de la valoración de CO_3^{--} a H_2CO_3.

(*e*) El bicarbonato sódico no es alcalino a la fenolftaleína, es decir, el *p*H de la disolución es ligeramente inferior a 9, por lo que no es preciso añadir nada de HCl para «alcanzar el punto final de la fenolftaleína». Si se añade a la disolución anaranjado de metilo, la valoración con HCl produce un cambio de color cuando el HCO_3^- ha pasado a H_2CO_3, lo mismo que en la segunda mitad de la valoración del carbonato, expuesta en (*d*).

Valorando con HCl una mezcla que contenga los álcalis antes mencionados, utilizando sucesivamente los dos indicadores, la cantidad de HCl utilizada con cada uno de los indicadores hasta su punto final no solamente establece la *identidad* del constituyente o constituyentes alcalinos, sino que, además, sirve de base al cálculo de la *cantidad* de cada constituyente. Pueden presentarse los casos siguientes.

1. *NaOH como único constituyente alcalino.* Al valorar con HCl, se necesita el mismo volumen con el indicador fenolftaleína que en la segunda mitad de la valoración con anaranjado de metilo.

2. *Na_2CO_3 como único constituyente alcalino.* Al valorar con HCl la cantidad *adicional* de ácido para alcanzar el segundo punto final (anaranjado de metilo) es exactamente igual que la necesaria para alcanzar el primer punto final (fenolftaleína).

3. *$NaHCO_3$ como único constituyente alcalino.* No es preciso añadir

nada de HCl para el viraje de la fenolftaleína (la disolución es incolora). Valorando con HCl en presencia de anaranjado de metilo, el HCO_3^- pasa a H_2CO_3.

4. *Mezcla de NaOH y Na_2CO_3.* De las consideraciones anteriores se deduce que, si

T ml = ácido necesario para el punto final de Fen

y t ml = ácido *adicional* necesario para el punto final del A.M.

Entonces, $(T - t)$ ml = ácido equivalente a NaOH

$2t$ ml = ácido equivalente a la conversión de Na_2CO_3 en H_2CO_3

5. *Mezcla de Na_2CO_3 y $NaHCO_3$.* A partir de esto, si

V ml = ácido necesario para el punto final de la Fen

y v ml = ácido adicional para el punto final del A.M.

Entonces, $2V$ ml = ácido equivalente a la conversión de Na_2CO_3 en H_2CO_3

$(v - V)$ ml = ácido equivalente a la conversión del $NaHCO_3$ *original* en H_2CO_3

6. *Mezcla de NaOH y $NaHCO_3$.* Aunque las mezclas de estas dos bases pueden existir en estado sólido, son incompatibles en presencia de humedad o en disolución:

$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{=} + H_2O$$

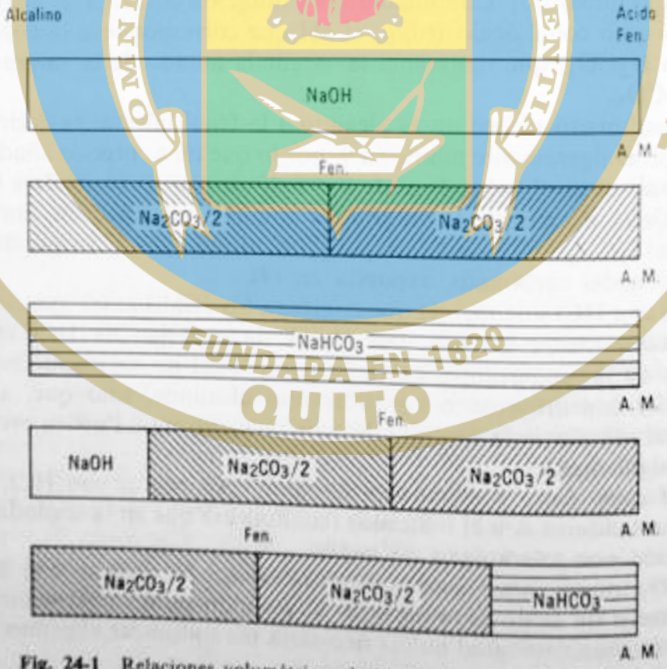


Fig. 24-1 Relaciones volumétricas de los álcalis y mezclas de álcali en la valoración con ácido clorhídrico y dos indicadores.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

La disolución se comporta como una mezcla de NaOH y Na_2CO_3, o de $NaHCO_3$ y Na_2CO_3, según que el NaOH o el $NaHCO_3$ estén presentes en cantidad superior a la equivalente.

Las relaciones volumétricas indicadas para las distintas bases y sus mezclas, así como el empleo de los indicadores adecuados, se ilustra en la Fig. 24-1. La distancia horizontal de izquierda a derecha indica el volumen relativo de ácido que equivale a los distintos constituyentes.

En lugar de valorar la muestra sucesivamente hasta los dos puntos finales que se han indicado, pueden realizar valoraciones en dos muestras separadas (de preferencia en cantidades idénticas para simplificar los cálculos), utilizando en una fenolftaleína y en la otra anaranjado de metilo. La última valoración indica la alcalinidad total y la primera el NaOH o/y el Na_2CO_3.

La valoración de carbonato a bicarbonato no es demasiado correcta; cerca del punto estequiométrico el ritmo de variación del *p*H por adición de pequeñas cantidades de ácido no es muy pronunciado, por lo que el cambio de color del indicador no es neto. En la determinación de mezclas de estas bases, esta dificultad puede valorarse por los métodos que se indican a continuación. En estos métodos se simplifican los cálculos si se parte de una muestra relativamente grande (se lleva a un volumen conocido) tomando alícuotas idénticas en las dos fases del análisis.

4b. Mezcla de NaOH y Na_2CO_3.

(1) Se determina la alcalinidad total por valoración con ácido patrón, utilizando como indicador anaranjado de metilo.

(2) Se añade a la otra muestra idéntica (alícuota) un exceso de cloruro bárico, que precipita al ion carbonato en forma de $BaCO_3$, dejando al hidróxido en disolución. Se valora el hidróxido con HCl patrón y fenolftaleína (*no* anaranjado de metilo). Debe añadirse el ácido lentamente y agitando intensamente para que no sufra ataque el carbonato bárico.

Si X ml = ácido que corresponde a la alcalinidad total (1)

y x ml = ácido correspondiente a NaOH (2),

$(X - x)$ ml = ácido correspondiente a la neutralización completa del Na_2CO_3

5b. Mezcla de Na_2CO_3 y $NaHCO_3$.

(1) Se determina la alcalinidad total con ácido patrón y anaranjado de metilo.

(2) Se añade a la otra muestra idéntica (alícuota) un volumen medido de disolución patrón de NaOH, en exceso respecto a la reacción

$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow H_2O + CO_3^{--}$$

El carbonato original no reacciona con NaOH. Después se añade un exceso de cloruro bárico para precipitar, en forma de $BaCO_3$, *todo el carbonato presente* y se valora por retroceso el exceso de OH^- con HCl patrón [como se indicó en 4*b* (2)] y fenolftaleína, para determinar la cantidad neta de OH^- que ha dado lugar a la conversión de HCO_3^- en CO_3^{--}.

Si Y ml = ácido equivalente a la alcalinidad total
y y ml = ácido equivalente al NaOH que reaccionó con HCO_3^- (= cantidad añadida de NaOH —cantidad de NaOH encontrada en la valoración por retroceso).
$(Y - y)$ ml = ácido necesario para completar la neutralización del Na_2CO_3.

Determinación del ácido fosfórico y de los fosfatos

En el Cap. 23 se expuso cómo puede valorarse con álcali por etapas el ácido fosfórico hasta el segundo punto de equivalencia y cómo el ion fosfato puede valorarse por etapas con ácido hasta el segundo punto de equivalencia. Los puntos finales que esencialmente son independientes de la concentración, se presentan a *p*H 4,7 y 9,8, valores que corresponden al viraje del verde de bromocresol (VBC) y de la timolftaleína (TF), respectivamente. Los valores *pK* del ácido fosfórico impiden que puedan coexistir en disolución a no ser especies fosfatadas adyacentes. Por ejemplo, PO_4^{---} (base fuerte) y $H_2PO_4^-$ (ácido débil) no pueden coexistir en disolución:

$$PO_4^{---} + H_2PO_4^- \rightarrow 2HPO_4^{--}$$

y en la valoración la disolución reaccionará como si fuese una mezcla de HPO_4^{--} y PO_4^{---} o $H_2PO_4^-$, según el ion que exista en la mezcla en mayor proporción (expresada en equivalentes).

Los hechos anteriores sirven de base a la determinación volumétrica de mezclas *compatibles* de especies fosfatadas, incluso en presencia de ácidos o base fuertes, que son compatibles con algunas especies fosfatadas. Las disoluciones alcalinas que se valoran con HCl pueden valorarse en etapas en la misma disolución puesto que la forma ácida de la timolftaleína es incolora y no interfiere en el viraje del verde de bromocresol; también pueden valorarse separadamente dos muestras, una con cada indicador. La Fig. 24-2 indica las relaciones de los distintos componentes en valoraciones con HCl o con NaOH. Suponiendo que el ácido y la base son de la misma normalidad, las relaciones en volumen dadas a continuación se refieren a la valoración de *muestras separadas* e indican la composición cualitativa de la disolución; el alumno debe deducir la cantidad de reactivo valorante equivalente a cada uno de los componentes de las mezclas, así como las relaciones en volumen que tienen lugar en la valoración de disoluciones alcalinas con ácidos en etapas con indicador doble.

1. H_3PO_4 *solamente*: ml de NaOH con TF = 2(ml de NaOH con VBC).
2. H_3PO_4 *y ácido fuerte*: ml de NaOH con TF < 2(ml de NaOH con VBC).
3. H_3PO_4 y $H_2PO_4^-$: ml de NaOH con TF > 2(ml de NaOH con VBC).
4. $H_2PO_4^-$ *solamente*: ya «alcalino» al VBC; se valora con NaOH hasta el viraje de TF.
5. HPO_4^{--} *solamente*: ya «ácido» a la TF; se valora con HCl hasta el viraje del VBC.

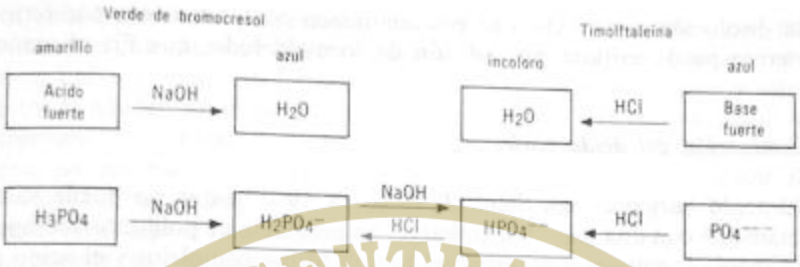


Fig. 24-2 Diagrama representativo de la valoración de las especies del fosfato en disolución con dos indicadores.

6. $H_2PO_4^-$ y HPO_4^{--}: se valora una muestra con NaOH como en 4 y otra con HCl como en 5. También puede valorarse una muestra con NaOH y TF hasta el color azul del indicador, añadiendo después VBC y valorando con HCl hasta viraje a amarillo.
7. PO_4^{---} *solamente*: ml de HCl con VBC = 2(ml de HCl con TF).
8. PO_4^{---} *y* HPO_4^{--}: ml de HCl con VBC = 2(ml de HCl con TF).
9. PO_4^{---} *y base fuerte*: ml de HCl con VBC = 2(ml de HCl con TF).

Ejemplo 1

Una disolución ácida que contiene fosfato necesita 12,25 ml de NaOH 0,1000 *N* en su valoración hasta el viraje del verde de bromocresol; otra muestra idéntica gasta 33,75 ml del mismo NaOH hasta el punto final de la timolftaleína. Calcular los gramos presentes de cada fosfato (supóngase que están en forma de sales sódicas). Como el número de ml de NaOH consumidos hasta el viraje de la TF es superior al doble del número de ml consumidos hasta el viraje del VBC, los componentes son H_3PO_4 y NaH_2PO_4.

$$\text{g de } H_3PO_4 = 12{,}25 \times 0{,}1000 \times 0{,}09800 = 0{,}1200$$
$$\text{g de } NaH_2PO_4 = (33{,}75 - 24{,}50) \times 0{,}100 \times 0{,}1200 = 0{,}1110$$

También puede determinarse el ortofosfato precipitándolo con molibdato amónico en disolución de ácido nítrico, disolviendo a continuación el precipitado amarillo en una cantidad conocida y en exceso de hidróxido sódico patrón; exceso que se valora por retroceso con ácido patrón y fenolftaleína. Teóricamente,

$$(NH_4)_3P(Mo_3O_{10})_4 + 23OH^- \rightarrow 12MoO_4^{--} + HPO_4^{--} + 3NH_4^+ + 11H_2O$$

En la práctica, se obtienen a veces relaciones base a fosfato superiores a 23 : 1, pues el precipitado amarillo contiene normalmente un poco de ácido nítrico (véase la pág. 257), y algo de fosfato puede quedar en forma de PO_4^{---} en lugar de HPO_4^{--}. Además, puede perderse amoniaco debido a la alcalinidad

de la disolución o no valorarse este amoniaco completamente por retroceso; este error puede evitarse por adición de formaldehído, que fija el amoniaco.

Determinación del ácido bórico

El ácido bórico es tan débil ($K_a = 6{,}0 \times 10^{-10}$), que no puede valorarse directamente con una base. Sin embargo, en presencia de polihidroxicompuestos como manitol, glucosa o glicerina, el borato forma complejos y el ácido puede valorarse con una base y fenolftaleína, actuando como ácido monoprótico.

Determinación de nitrógeno por el método de Kjeldahl

Muchos compuestos nitrogenados, calentados con ácido sulfúrico concentrado a elevadas temperaturas y en presencia de un catalizador, se descomponen con formación de amoniaco, que es fijado por el ácido en forma de ion amonio. Se alcaliniza la mezcla fuertemente con hidróxido sódico y se calienta a ebullición; el amoniaco que destila se recoge en un exceso de ácido patrón. Valorando por retroceso con base patrón se obtiene la cantidad de amoniaco y de ésta el contenido de la muestra. La determinación consta de tres etapas.

1. **Digestión.** Se calienta el compuesto nitrogenado con ácido sulfúrico concentrado, al que normalmente se añade sulfato potásico para elevar su punto de ebullición y conseguir una descomposición más rápida de la muestra. Se necesita un catalizador; como tal, se han utilizado óxido de cobre, mercurio, óxido mercúrico, selenio y selenito de cobre. Se lleva a cabo la operación en matraces de cuello largo (matraces Kjeldahl). El abundante desprendimiento de dióxido y trióxido de azufre exige efectuar el proceso en vitrina. Se continúa la digestión hasta que la masa reaccionante sea completamente incolora y luego durante unos cuantos minutos más.

Aunque no se conoce con detalle el mecanismo de la digestión, son evidentes algunas de las reacciones que tienen lugar. Los compuestos orgánicos se carbonizan por la acción del ácido sulfúrico concentrado. A la temperatura elevada a que se opera, el carbono se va oxidando lentamente a dióxido de carbono por acción del ácido sulfúrico, que se reduce a dióxido de azufre. Este es un reductor fuerte, capaz de hacer pasar el nitrógeno a su estado más bajo de oxidación (−3), NH_3, que en el medio ácido se transforma en NH_4^+. Las bases orgánicas nitrogenadas, como, por ejemplo, las aminas primarias, secundarias y terciarias, RNH_2, R_2NH y R_3N, pueden ser consideradas como amoniaco en que uno o más átomos de hidrógeno ha sido sustituido por el radical orgánico R. En estos compuestos el nitrógeno se encuentra ya en su estado inferior de oxidación por lo que, en general, en estos compuestos el nitrógeno pasa a NH_4^+ con facilidad en el proceso de digestión. Algunos tipos de compuestos deben someterse a un tratamiento preliminar anterior al método

de Kjeldahl. Los azocompuestos y los derivados de la hidracina se reducen previamente mediante reductores, como cloruro estannoso, formaldehído o cinc en polvo y ácido clorhídrico. En el caso de algunos nitratos y nitrocompuestos se añaden ácido salicílico o tiosulfato sódico a la mezcla que se somete a digestión. Los nitratos inorgánicos se transforman normalmente de forma directa en amoniaco con disolución de hidróxido sódico y aleación elevada (Al, Zn, Cu); el amoniaco se destila y se prosigue el análisis. Naturalmente, no es preciso digerir con ácido sulfúrico las sales amónicas; puede comenzarse directamente su determinación por la etapa de destilación.

2. Destilación. Después de dejar enfriar la masa sometida a digestión, se añade un exceso de hidróxido sódico concentrado (o hidróxido sódico en lentejas) (¡precaución!) y se conecta inmediatamente el matraz a un refrigerante cuya salida se sumerge bajo la superficie de un volumen medido de ácido patrón en exceso. Se destila la mezcla del matraz hasta que haya pasado al menos una tercera parte de su volumen, lo cual asegura la volatilización completa del amoniaco. Para evitar la proyección del líquido se añaden al matraz trocitos de plato poroso y para impedir el arrastre de gotas alcalinas al refrigerante se emplea un sifón adecuado.

3. Valoración. El exceso de ácido se valora con disolución de exceso de hidróxido sódico. Aunque en esta valoración reaccionan un ácido y una base fuertes, la disolución no es neutra en el punto estequiométrico, debido a la presencia de ion amonio, que se hidroliza dando una disolución ligeramente ácida. Se utiliza como indicador rojo de metilo.

Se suele someter a todas las etapas del procedimiento una disolución en blanco, utilizando sacarosa como compuesto orgánico en la digestión.

Es muy conveniente la utilización de un equipo semimicro con matraces de digestión de 100 ml; tubos Hengar[2] para absorber el trióxido de azufre y como refrigerante de aire sencillamente un tubo de gran diámetro en forma de U invertida. El ácido y la base utilizados en este método semimicro tienen una concentración del orden de 0,02 *N*.

La *modificación del ácido bórico* del método de Kjeldahl presenta la ventaja sobre el método clásico de que solo se necesita una disolución patrón de ácido. El amoniaco es absorbido en una disolución de ácido bórico al 4 % en exceso, cuya concentración no es crítica, pues lo que se valora es el ion borato formado en la reacción

$$NH_3 + HBO_2 \rightarrow NH_4^+ + BO_2^-$$

con una disolución patrón de ácido:

$$BO_2^- + H^+ \rightarrow HBO_2$$

[2] El tubo de Hengar es una especie de dedal de arcilla porosa que se coloca en el cuello del matraz de digestión. El trióxido de azufre queda retenido en los poros del tubo, que se regenera por calentamiento al rojo para expulsar el SO_3. Estos tubos y el material complementario pueden adquirirse en Henger Company, 1833 Chestnut Street, Philadelphia, Pa.

El ácido consumido en esta valoración es equivalente al amoniaco obtenido y al contenido en nitrógeno de la muestra.

Valoraciones ácido-base en disolventes no acuosos

La valoración de los ácidos y bases orgánicos en medio acuoso es de aplicación muy limitada debido a la escasa solubilidad en agua de la mayor parte de estos compuestos, por lo que la fuerza ácida o básica es tan pequeña, que no es posible conseguir puntos finales netos. A partir de 1927 han aparecido métodos para llevar a cabo estas valoraciones en disolventes no acuosos[3] y gracias a esta técnica se pueden valorar actualmente muchos compuestos orgánicos, que, aunque en medio acuoso presentan débil fuerza ácida o básica, se comportan como ácidos o bases fuertes en disolventes como ácido acético glacial, dioxano, acetonitrilo, mezcla (1 : 1) de etilenglicol e isopropanol, benceno, cloroformo, acetato de etilo y otros compuestos.

En la valoración de bases se utilizan profusamente como disolventes ácido acético glacial y etilenglicol-isopropanol (1:1). Se utiliza a veces como reactivo valorante cloruro de hidrógeno gaseoso disuelto en el disolvente orgánico, pero el reactivo más adecuado es la disolución de ácido perclórico en el disolvente. En algunas ocasiones debe trabajarse en ausencia total de agua; en este caso, el 28 o 30 % de agua que acompaña al ácido perclórico se elimina por adición de anhídrido acético, que reacciona con ella dando ácido acético glacial. Este método se utiliza en la valoración de aminas, aminoácidos y sales alcalinas de ácidos carboxílicos débiles. Una gran cantidad de sales *inorgánicas* pueden valorarse como bases si se disuelven en ácido acético glacial. Los indicadores normalmente utilizados son rojo de metilo, anaranjado de metilo modificado, violeta de metilo y violeta cristal.

Los ácidos carboxílicos, sulfonamidas, alcoholes, fenoles y sales de bases débiles se determinan por valoración como ácidos en disolventes como benceno, etilendiamina, butilamina y dimetilformamida, utilizando como reactivo metóxido sódico, CH_3ONa. Los indicadores utilizados son fenolftaleína, timolftaleína, azul de timol y azovioleta. El sodio trifenilmetano es también una base fuerte en los disolventes citados; su color rojo intenso puede servir como autoindicador, pero el compuesto es muy inestable frente al oxígeno y al agua.

En muchos casos el viraje de los indicadores en disolventes no acuosos es más pronunciado que en disoluciones acuosas. También pueden seguirse las valoraciones en medios no acuosos mediante métodos potenciométricos indicadores.

[3] J. S. Fritz, *Acid-Base Titrations in Nonaqueous Solvents*, Columbus, Ohio, G. Frederick Smith Chemical Co., 1952.

PROBLEMAS

24-1 Calcular la normalidad de la disolución que se indica para volumetrías ácido-base; supóngase una neutralización completa.

(*a*) 2,882 g de ácido acético en 400,0 ml. *Resp.* 0,11997.
(*b*) 4,500 g de hidróxido potásico en 500,0 ml. *Resp.* 0,16040.
(*c*) 0,5000 g de ácido benzoico en 250,0 ml. *Resp.* 0,16377.
(*d*) 0,3236 g de trióxido de azufre en un litro.
(*e*) 0,4320 g de óxido de calcio en 250,0 ml.
(*f*) 1,000 g de ácido oxálico dihidratado en 300,0 ml.
(*g*) 6,500 g de carbonato sódico en 400,0 ml.
(*h*) 5,000 g de borax en dos litros.
(*i*) 2,500 g de hidróxido sódico en 400,0 ml.
(*j*) 8,000 g de dióxido de azufre de un litro.

24-2 ¿Cuántos gramos de soluto existen en la disolución que se indica? Supóngase una neutralización completa.

(*a*) 150,0 ml de $Ba(OH)_2$ 0,07750 *N*. *Resp.* 0,9962.
(*b*) 45,58 ml de H_2SO_4 0,1188 *N*. *Resp.* 0,2657.
(*c*) 400,0 ml de NH_2SO_3H (ácido sulfámico) 0,1250 *N*. *Resp.* 6,020.
(*d*) 500,0 ml de Na_2CO_3 0,1530 *N*.
(*e*) 200,0 ml de $Be(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 0,0625 *N*.
(*f*) 42,25 ml de H_2SO_4 0,1220 *N*.
(*g*) 150,0 ml de KOH 0,2345 *N*.
(*h*) 50,0 ml de NH_3 0,0775 *N*.
(*i*) 400,0 ml de NH_2SO_3H 0,2121 *N*.
(*j*) 500,0 ml de $KHC_8H_4O_4$ (ftalato ácido de potasio) 0,5480 *N*.

24-3 Calcular la normalidad y la molaridad de la disolución que se indica; supóngase una neutralización completa. [Las partes de (*a*) a (*f*) se refieren a los reactivos más usuales en el laboratorio.]

Soluto	Peso específico	% en peso	
(*a*) HCl	1,179	36,0	*Resp.* 11,64 *N*, 11,64 *M*.
(*b*) H_2SO_4	1,835	96,0	*Resp.* 35,92 *N*, 17,96 *M*.
(*c*) HNO_3	1,405	68,0	
(*d*) $HClO_4$	1,670	70,0	
(*e*) $HC_2H_3O_2$	1,051	99,5	
(*f*) NH_3	0,898	28,0	
(*g*) NaOH	1,043	4,00	
(*h*) Na_2CO_3	1,040	4,00	
(*i*) H_3PO_4	1,042	8,00	
(*j*) $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	1,035	10,00	

24-4 A partir del peso del patrón primario y del volumen gastado para su neutralización completa, calcular la normalidad.

(*a*) 0,2588 g de Na_2CO_3, 41,52 ml de HCl. *Resp.* 0,11761 *N*.
(*b*) 1,0655 g de $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, 39,46 ml de H_2SO_4. *Resp.* 0,14160 *N*.
(*c*) 0,2586 g de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, 38,85 ml de NaOH.
(*d*) 0,9757 g de $KHC_8H_4O_4$, 46,26 ml de KOH.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

(*e*) 1,3360 g de AgCl obtenidos a partir de 50,00 ml de HCl.
(*f*) 0,5045 de $BaSO_4$ obtenidos a partir de 40,00 ml de H_2SO_4.
(*g*) 0,3987 g de $KHCO_3$, 40,00 ml de $HClO_4$.
(*h*) 0,4224 g de $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, 39,46 ml de NaOH.
(*i*) 1,3300 g de $KH(IO_3)_2$, 37,50 ml de NaOH.
(*j*) 0,6147 g de C_6H_5COOH, 41,42 ml de NaOH.
(*k*) 0,4850 g de NH_2SO_3H, 43,05 ml de NaOH.

24-5 ¿Cuántos mililitros de disolución 0,1065 *N* de NaOH deben añadirse a un litro de disolución 0,1090 *N* de HCl para que, después de homogeneizarse la mezcla, la disolución ácida alcance la misma normalidad que la disolución alcalina?

Resp. 11,7.

24-6 Una muestra pura de un ácido orgánico diprótico, que pesa 0,4526 g consume en su neutralización completa 39,80 ml de base 0,1515 *N*. Calcular el peso molecular del ácido. *Resp.* 150,1.

24-7 ¿Cuál deberá ser la normalidad de una disolución de ácido clorhídrico para que si se toma una muestra de 0,5000 g de óxido mercúrico impuro, cada mililitro del ácido gastado represente un 2,000 % de HgO en la muestra. *Resp.* 0,09234.

24-8 Una muestra de carbonato cálcico impuro, que pesa 0,3448 g se trata con 50,00 ml de ácido clorhídrico 0,1363 *N*. Después de expulsar por ebullición el dióxido de carbono, el exceso de ácido gasta 4,45 ml de base en la valoración por retroceso. La relación en volumen de ácido/base es 4,060. Calcular el porcentaje de (*a*) $CaCO_3$; (*b*) CaO; (*c*) Ca. *Resp.* (*a*) 89,58; (*b*) 50,19; (*c*) 35,86.

24-9 Una muestra de 1,000 g que puede contener NaOH, $NaHCO_3$ y/o Na_2CO_3, aislados o mezclados, consumen 15,00 ml de HCl 0,1100 *N* en su valoración con fenolftaleína y una cantidad adicional de 50,00 ml de dicho ácido para alcanzar el punto final del anaranjado de metilo. Calcular el porcentaje de cada uno de los componentes alcalinos presentes. *Resp.* 17,49 % de Na_2CO_3, 32,35 % de $NaHCO_3$.

24-10 Una muestra de 0,5000 g que contiene solamente CaO y MgO se disuelve en 50,00 ml de ácido 0,5000 *N*, cuyo exceso gasta 16,20 ml de base 0,4000 *N* en la valoración por retraso. Calcular los porcentajes de Ca y Mg en la muestra.

Resp. 64,40 % de Ca, 5,97 % de Mg.

24-11 Una muestra de ácido clorhídrico de punto de ebullición constante preparada por destilación a 760 mm de presión, tiene un peso específico 1,1016 y contiene 20,24 % en peso de HCl. Mediante una bureta de pesada se toman 18,750 g de este ácido y se diluyen exactamente a un litro. Calcular la normalidad del ácido diluido.

24-12 Calcular la normalidad como ácido o como base, de la mezcla que se indica. Supóngase una neutralización completa de los ácidos polipróticos o de sus bases conjugadas.

(*a*) 35,50 ml de ácido 0,0800 *N* + 46,50 ml de ácido 0,1200 *N*.
(*b*) 2,00 g de NaOH + 2,00 g de KOH en 1 litro de disolución.
(*c*) 3,500 g de $N_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ + 4,200 g de $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ en 500,0 ml de disolución.
(*d*) 35,00 ml de HCl 0,0906 *N* + 25,00 ml de H_2SO_4 0,1414 *N* + 60,0 ml de KOH 0,1010 *N*.
(*e*) 40,00 ml de ácido 0,1256 *N* + 30,00 ml de base 0,1333 *N*.
(*f*) 1,166 g de NaOH + 2,025 g de Na_2CO_3 en 400,0 ml de disolución.

24-13 ¿Cuántos mililitros de agua deben añadirse a la disolución que se indica para hacerla exactamente décimonormal?

(*a*) 185,0 ml de ácido 0,1065 *N*.
(*b*) 50,0 ml de ácido 0,2250 *N*.
(*c*) 75,0 ml de HCl 0,1667 *N* + 35,0 ml de H_2SO_4 0,0800 *N*.
(*d*) 3,600 g de NaOH en 400,0 ml de disolución.
(*e*) 8,000 g de $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ en 300,0 ml de disolución.

24-14 ¿Qué volumen de agua deberá evaporarse de 200,0 ml de ácido sulfúrico 0,1500 *N* para que la concentración pase a 0,1750 *N*?

24-15 ¿Qué volumen de NaOH 0,4500 *N* deberá añadirse a 500,0 ml de NaOH 0,2000 *N* para que la disolución quede 0,2500 *N*?

24-16 ¿Qué volumen de ácido 0,2025 *N* deberá añadirse a 150,0 ml de ácido 0,1225 *N* para que la disolución quede 0,1500 *N*?

24-17 ¿Qué volumen de NaOH 0,1065 *N* debe añadirse a 500,0 ml de HCl 0,1120 *N*, para que, después de mezclar la disolución ácida, tenga la misma normalidad que la disolución alcalina?

24-18 ¿Qué volumen de ácido 0,0903 *N* debe añadirse a 200,0 ml de base 0,1033 *N* para que las dos disoluciones queden con la misma normalidad?

24-19 ¿Qué volumen de HCl 0,500 *M* debe añadirse a 500 ml de Na_2CO_3 0,100 *M* para obtener una disolución de *p*H 10,92?

24-20 ¿Qué volumen de NaOH 1,00 *M* debe añadirse a 200 ml de $NaHCO_3$ 0,200 *M* para obtener una disolución de *p*H 10,14?

24-21 ¿Qué volumen de NaOH 5,00 *M* debe añadirse a 350 ml de H_3PO_4 1,00 *M* para obtener una disolución de *p*H 2,52, 4,67, 7,51?

24-22 ¿Qué volumen de HCl 1,50 *M* debe añadirse a 300 ml de Na_3PO_4 0,300 *M* para obtener una disolución de *p*H 11,70, 9,60, 6,51?

24-23 ¿Qué peso de muestra de sosa (carbonato sódico) debe tomarse para el análisis de modo que cuando se valore la décima parte de su disolución en presencia de anaranjado de metilo cada mililitro de HCl 0,1120 *N* pastado represente un 2,000 % de Na_2CO_3 en la muestra?

24-24 Calcular el porcentaje de la sustancia que se pide a partir de los datos de valoración que se indican. Supóngase una neutralización completa.

Sustancia	Muestra g	Valoración
(*a*) C_6H_5COOH	0,6140	40,04 ml de NaOH 0,1224 *N*
(*b*) CH_3COOH	5,030	46,58 ml de NaOH 0,922 *N*
(*c*) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	0,8234	39,90 ml de H_2SO_4 0,1006 *N*
(*d*) Na_2CO_3	0,3802	45,36 ml de HCl 0,1104 *N*
(*e*) BaO	0,6000	47,75 ml de HCl 0,1220 *N*
(*f*) $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	0,7575	44,42 ml de NaOH 0,1115 *N*

24-25 Una muestra de 0,4500 g de un ácido puro de peso molecular aproximado 75, consume en su neutralización 42,50 ml de NaOH 0,1422 *N*. ¿Cuántos protones por molécula puede proporcionar?

24-26 Una muestra de un ácido diprótico puro que pesa 0,5246 g consume en su neutralización completa 44,00 ml 0,1360 *N*. Calcular el peso molecular del ácido.

24-27 Una muestra de carbonato cálcico impuro, que pesa 0,4348 g se trata con 50,00 ml de ácido clorhídrico 0,1326 *N*. Después de expulsado por ebullición el dióxido de carbono, el exceso de ácido consume 5,45 ml de base en su valoración por retroceso. La relación en volumen ácido/base es 1,050. Calcular el porcentaje de (*a*) $CaCO_3$, (*b*) CaO, (*c*) Ca, (*d*) CO_2.

24-28 Una muestra de 0,7500 g de crémor tártaro (tartrato ácido de potasio) se disuelve en 40,00 ml de base 0,1010 *N*, cuyo exceso consume 8,75 ml de ácido 0,1140 *N* en su valoración por retroceso. Calcular el porcentaje de $KHC_4H_4O_6$ en la muestra.

24-29 Una muestra de sosa (carbonato sódico) de 0,4800 g consume 30,00 ml de ácido clorhídrico para su neutralización completa. 35,00 ml de la disolución de HCl equivalen a 42,00 ml de una disolución de hidróxido sódico, 45,00 ml de la cual neutralizan a 0,2553 g del patrón primario $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Calcular el porcentaje de Na_2CO_3 en la muestra.

24-30 Una muestra de 1,0000 g que puede contener NaOH, $NaHCO_3$ y/o Na_2CO_3, aislados o formando mezclas compatibles, consume 28,46 ml de HCl 0,1205 *N* en su valoración en presencia de fenolftaleína y 43,18 ml más para obtener el viraje del anaranjado de metilo. Calcular el tanto por ciento de cada uno de los componentes presentes.

24-31 Una muestra de 0,5445 g formada por una mezcla de álcalis consume 36,75 ml de ácido 0,1357 *N* en presencia de fenolftaleína y 10,45 más hasta el viraje del anaranjado de metilo. Calcular el porcentaje de los componentes de la muestra (supóngase en forma de sales sódicas).

24-32 Una muestra de 0,7500 g formada por una mezcla de álcalis consume 35,52 ml de HCl 0,2000 *N* en su neutralización completa. Otra muestra idéntica se trata con 25,00 ml de disolución de hidróxido sódico 0,0810 *N*. Después de añadir cloruro bárico para precipitar el carbonato bárico, la mezcla consume 5,40 ml del mismo ácido con fenolftaleína como indicador. Calcular el porcentaje de cada componente alcalino en la muestra (en forma de compuestos sódicos).

24-33 Una muestra de leche desecada que pesa exactamente un gramo se analiza por el método de Kjeldahl. El amoniaco recogido en 50,00 ml de HCl 0,1220 *N*. El exceso de ácido gasta 20,70 ml de NaOH 0,1450 *N*. El factor de conversión del nitrógeno en proteínas es 6,38. Calcular el tanto por ciento de proteínas en la muestra.

24-34 Una muestra de 1,000 g de un fertilizante comercial se analiza por el método de Kjeldahl. Se recoge el amoniaco que destila en 100,0 ml de ácido bórico al 4 %, que después consume 45,32 ml de ácido clorhídrico 0,0980 *N*. Calcular el porcentaje de nitrógeno en el abono.

24-35 Un determinado cereal contiene 26,0 % de proteínas. Calcular el peso máximo de dicho cereal que debe tomarse como muestra de análisis para que si se trata por el método de Kjeldahl del ácido bórico se utilicen en la valoración como máximo 50,0 ml ácido clorhídrico 0,0250 *N*. El factor de conversión de nitrógeno en proteínas en los cereales es 5,70.

24-36 Calcular el tanto por ciento de azufre en un acero con los datos siguientes: el SO_3 formado por oxidación de una muestra de 2,5000 g de acero se absorbe en 50,00 ml de NaOH 0,03000 *N*. El exceso de álcali consume 35,70 ml de ácido 0,02500 *N* en la valoración por retroceso.

24-37 El ácido sulfúrico fumante (oleum) es una disolución de SO_3 en H_2SO_4; cuando se le añade agua, el SO_3 forma con ella H_2SO_4. En la valoración con una base, el ácido sulfúrico fumante reacciona como si fuese ácido sulfúrico de más del 100 % de concentración o como una mezcla de dos ácidos puros dipróticos. Una muestra de 0,5000 g de ácido gastó 26,75 ml de NaOH 0,4000 *N*.

(*a*) Calcular la acidez expresada en tanto por ciento de H_2SO_4.

(*b*) Calcular los porcentajes de SO_3 y H_2SO_4 en la muestra.

24-38 Calcular el volumen de base 0,6000 *N* necesario para la valoración de una muestra de 1,0000 g de ácido sulfúrico fumante que contiene el 10,00 % de SO_3 en peso.

24-39 Una muestra de 1 gramo que contiene solamente $CaCO_3$ y $BaCO_3$ consume 47,54 ml de HCl 0,4000 *N* en su neutralización. Calcular los porcentajes de CaO y BaO en la muestra.

24-40 Una muestra de 0,5000 g que contiene solamente CaO y MgO se disuelve en 70,00 ml de ácido 0,4000 *N*, consumiendo el exceso de ácido en su valoración por retroceso 25,83 ml de base 0,3500 *N*. Calcular el porcentaje de Ca y Mg en la muestra.

24-41 Una muestra de 0,5000 g que contiene solamente $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ y C_6H_5COOH gasta 42,12 ml de álcali 0,1200 *N* en su neutralización completa. Calcular el porcentaje de cada uno de los ácidos presentes.

24-42 Una muestra de 0,6000 g que contiene solamente $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ y $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ gasta en su neutralización completa 41,58 ml de NaOH 0,1800 *N*. Calcular el porcentaje de cada uno de los ácidos que la forman.

24-43 Se sabe que una muestra de 2,000 g contiene Na_3PO_4, Na_2HPO_4, NaH_2PO_4, o mezclas compatibles de estas sales (con materia inerte) y gasta 35,00 ml de NaOH 0,1000 *N*, con indicador timolftaleína. Otra muestra idéntica gasta 40,00 ml de HCl 0,1500 *N* con indicador verde de bromocresol. Calcular el porcentaje de cada uno de los componentes fosfatados.

24-44 En cada uno de los apartados siguientes, la disolución contiene H_3PO_4, NaH_2PO_4, Na_2HPO_4 aislados en mezclas compatibles. Se valora primeramente la muestra con NaOH 0,8000 *N* y timolftaleína la disolución resultante se valora después con HCl 0,4000 *N* y verde de bromocresol. Calcular los gramos de cada componente existentes en la muestra.

	ml de NaOH gastados	ml de HCl gastados
(*a*)	15,80	37,50
(*b*)	28,00	40,40
(*c*)	24,50	49,00
(*d*)	23,24	23,24

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

25

VOLUMETRIAS DE PRECIPITACION Y DE FORMACION DE COMPLEJOS O IONOGENOS DEBILES

Gran parte de las reacciones de precipitación, complejación y formación de ionógenos débiles satisfacen las exigencias necesarias para poderse aplicar en volumetría, si bien en muchos casos no se dispone de un indicador visual adecuado para poner de manifiesto su punto final. Los métodos potenciométricos, conductométrico o amperométrico son, en general, idóneos para todas las valoraciones de este tipo. La discusión que se hace aquí se limita, no obstante, a métodos en que se emplean indicadores visuales[1].

En este tipo de volumetrías el peso equivalente es el peso de sustancia que puede proporcionar o reaccionar con, o es químicamente equivalente a un átomo gramo de un catión monovalente en el precipitado, complejo o ionógeno débil que se forma en la reacción.

Reactivos valorantes y patrones

Los reactivos valorantes y los patrones se exponen de forma resumida en la Tabla 25-1, con sus aplicaciones más importantes, que luego se discuten con cierto detalle.

PRECIPITACION

Determinación de plata

1. Método de Volhard. La reacción es

$$Ag^+ + CNS^- \rightarrow AgCNS \quad \text{(precipitado blanco)}$$

[1] Se recomienda un repaso de los Caps. 6 y 7.

Tabla 25-1 Reactivos, patrones y usos

Reactivo	Método de normalización	Uso
$AgNO_3$	1. Pesada directa de $AgNO_3$	Valoración de Cl^-, Br^-, CN^- y algunas de sus mezclas
	2. Directa de Ag + HNO_3	
	3. Contra KCl o NaCl	
KCNS	1. Contra $AgNO_3$	Valoración de Ag^+, Hg^{++}
	2. Contra Hg o HgO disueltos en HNO_3	
KCN[a]	Contra Cu disuelto en HNO_3; añadir NH_3	Valoración de Cu^{++}, Ni^{++}
$Hg(NO_3)_2$, $Hg(ClO_4)_2$	Contra KCl, NaCl o KCNS	Valoración de Cl^-, Br^-, CNS^-
KCl, NaCl	1. Preparación directa	Valoración de Ag^+
	2. Contra $AgNO_3$	
$K_4Fe(CN)_6$	Contra Zn o ZnO disueltos en H_2SO_4	Valoración de Zn^{++}
$(NH_4)_2MoO_4$	Contra $PbSO_4$ disuelto en NH_4Ac	Valoración de Pb^{++}
AEDT	1. Preparación directa	Valoración directa e indirecta de muchos cationes
	2. Contra $CaCO_3$ disuelto en HCl y tamponado a *p*H 10	

[a] Los cianuros metálicos y el gas HCN liberado en su reacción con los ácidos son venenos poderosos; utilícense solamente en disolución alcalina y en vitrina bien ventilada y con mucho cuidado.

Cuando esta reacción es completa, la primera porción de tiocianato añadida da lugar a la aparición de un color rojo con disolución de alumbre férrico (sulfato férrico amónico) utilizada como indicador:

$$Fe^{+++} + CNS^- \rightarrow Fe(CNS)^{++} \quad \text{(disolución roja}^2\text{)}$$

El indicador alumbre férrico se utiliza en concentración elevada (unos 5 ml de disolución saturada por cada 100 ml de disolución a valorar) para garantizar la formación inmediata de una cantidad detectable de complejo rojo al añadir el primer exceso de tiocianato después del punto estequiométrico de la reacción de precipitación. En el punto estequiométrico,

$$[Ag^+] = [CNS^-] = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1{,}0 \times 10^{-12}} = 1{,}0 \times 10^{-6}$$

La cantidad de ion plata que queda sin precipitar es, por consiguiente, despreciable. Al añadir un pequeño exceso de tiocianato, la solubilidad del AgCNS es aún menor por el efecto del ion común.

[2] El color rojo que aparece en esta reacción se ha atribuido frecuentemente al $Fe(CNS)_3$, débilmente ionizado, o al ion complejo $Fe(CNS)_6^{---}$. Estudios espectrofotométricos de esta reacción han demostrado que el color rojo es el resultado de la reacción del Fe^{+++} con CNS^- en la relación molar 1 : 1, con formación de $Fe(CNS)^{++}$.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

El método de Volhard es especialmente útil porque su punto final es muy neto y porque la valoración se verifica en medio nítrico, mientras que en otros métodos para la valoración del ion plata se debe trabajar en disolución próximamente neutra. El ácido nítrico evita la hidrólisis del Fe^{+++} que da lugar a sales básicas insolubles; además, elimina el color del ion férrico la disolución indicadora, con lo que el punto final es más pronunciado. El ácido nítrico utilizado en la preparación de la disolución indicadora y en la disolución de las muestras a valorar debe estar exento de ion cloruro. La mayoría de los cationes comunes no interfieren; una excepción importante es el mercurio(II), que impide la formación del complejo férrico rojo, pues el $Hg(CNS)_2$ está menos ionizado que $FeCNS^{++}$. Los aniones como el fosfato y el carbonato, cuyas sales de plata son insolubles en agua, pero solubles en ácido nítrico, no interfieren si se añade suficiente ácido nítrico.

2. Método del cloruro. Aunque el ion plata puede determinarse por valoración con una disolución patrón de cloruro, algunos indicadores (como el cromato en el método de Mohr) no actúan de forma satisfactoria cuando la valoración se efectúa en esta dirección. La valoración de ion cloruro con nitrato de plata patrón, en cambio, es un método que ha encontrado una gran aplicabilidad entre los métodos volumétricos de precipitación.

Determinación de cloruro

Las diversas modalidades que adopta esta valoración derivan de los métodos de detectar el punto final. Como esta valoración se utiliza con mucha profusión, parece adecuada una breve discusión de los equilibrios en que se funda. La reacción es

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \quad \text{(precipitado blanco)}$$

Para el cloruro de plata, $K_{ps} = 1{,}8 \times 10^{-10}$. A partir de esta relación puede calcularse la concentración de ion cloruro en cualquier momento de la valoración y representarse la evaluación de $[Cl^-]$ gráficamente mediante una curva de valoración análoga en todo a la curva de valoración de un ácido fuerte con una base fuerte. Supongamos, por ejemplo, que se valoran con una disolución de $AgNO_3$ 0,100 *N* 50,0 ml de disolución de cloruro 0,100 *N* (también 0,100 *M*). Antes de comenzar la valoración $[Cl^-] = 0{,}100$. Cuando se alcance el punto estequiométrico, la concentración del ion cloruro habrá descendido en varios órdenes de magnitud; por ello, es conveniente expresar la concentración de ion cloruro en la disolución de una forma logarítmica similar a la escala de *p*H, mediante la definición $pCl = -\log[Cl^-]$. Así, antes de comenzar la valoración, $[Cl^-] = 0{,}100$ y $pCl = 1{,}00$.

Por adición de nitrato de plata, por ejemplo, 5 ml, va precipitando una cantidad equivalente de ion cloruro en forma de cloruro de plata; la disolución contendrá $(50{,}0 \times 0{,}100) - (5{,}0 \times 0{,}100) = 4{,}50$ meq de ion cloruro en un

volumen de 55,0 ml. $[Cl^-] = 4,50/55,0 = 0,082$ y $pCl = 1,09$. Cuando se hayan añadido 25,0 ml de nitrato de plata, quedará sin precipitar 2,50 meq de cloruro en un volumen total de 75,0 ml; $[Cl^-] = 2,50/75,0 = 0,033$ y $pCl = 1,48$. Cálculos similares se pueden verificar hasta que se alcance el punto de equivalencia, suponiendo que tiene lugar una reacción completa entre el ion plata añadido y el ion cloruro. Esta suposición está justificada no solo por la pequeña solubilidad del cloruro de plata en agua, sino, además, por el hecho de que su solubilidad en una disolución, que contiene ion cloruro, está disminuida a valores aún más pequeños por efecto del ion común.

Tabla 25-2 Valoración de 50,0 ml de Cl^- 0,100 *N* con Ag^+ 0,100 *N*

$AgNO_3$ añadido ml	$[Cl^-]$ en disolución	*p*Cl
0,0	$1,0 \times 10^{-1}$	1,00
5,0	$8,2 \times 10^{-2}$	1,09
10,0	$6,7 \times 10^{-2}$	1,17
25,0	$3,3 \times 10^{-2}$	1,48
45,0	$5,3 \times 10^{-3}$	2,28
49,0	$1,1 \times 10^{-3}$	2,96
49,5	$5,2 \times 10^{-4}$	3,28
49,9	$1,0 \times 10^{-4}$	4,00
50,0	$1,3 \times 10^{-5}$	4,87
50,5	$5,0 \times 10^{-7}$	6,44
51,0	$1,8 \times 10^{-7}$	6,47
55,0	$3,8 \times 10^{-8}$	7,42

En el punto estequiométrico, $[Cl^-] = [Ag^+] = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,8 \times 10^{-10}} = 1,34 \times 10^{-5}$ y $pCl = 4,87$. Después del punto estequiométrico, la concentración de ion cloruro disminuye a causa del efecto del ion común provocado por el exceso de ion plata. La concentración de ion cloruro se calcula mediante la igualdad $[Cl^-] = K_{ps}/[Ag^+]$. Para 1,00 ml de nitrato de plata en exceso, $[Ag^+] = (1,00 \times 0,100)/101,0 = 9,9 \times 10^{-4}$ $[Cl^-] = (1,8 \times 10^{-10})/(9,9 \times 10^{-4}) = 1,8 \times 10^{-7}$ y $pCl = 6,74$. La Tabla 25-2 indica los valores de *p*Cl a lo largo de la valoración; el alumno debe confirmar los cálculos. La curva de valoración, *p*Cl en función del volumen de nitrato de plata, se presenta en la Fig. 25-1.

En el punto estequiométrico de la valoración, el precipitado de cloruro de plata presenta su solubilidad máxima, siendo su concentración molar la raíz cuadrada de su K_{ps}. A ambos lados del punto estequiométrico, es decir, en presencia de exceso de Cl^- o de Ag^+, la solubilidad del cloruro de plata disminuye por el efecto del ion común a que da lugar el exceso del ion presente; la solubilidad molar puede calcularse a partir de K_{ps} y de la concentración del

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SCIENTIA
FUNDADA EN 1826
QUITO

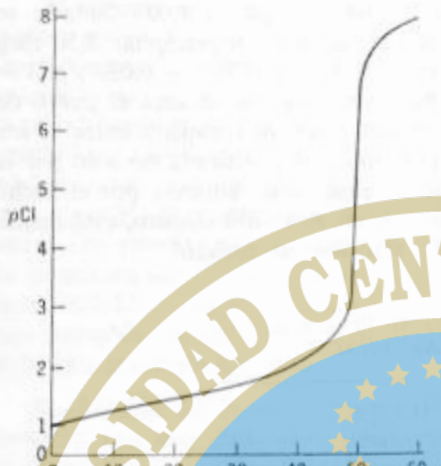


Fig. 25-1 Curva de valoración. 50,0 ml de disolución de cloruro 0,100 *N* valorados con nitrato de plata 0,100 *N*.

ion que esté en exceso. La Fig. 25-2 muestra la forma en que se va modificando la solubilidad del cloruro de plata en una disolución que contiene un pequeño exceso de alguno de los iones[3].

En la determinación de ion cloruro por valoración con ion plata (o a la inversa) el punto final del indicador debe presentarse cuando la concentración del ion que se valora ha descendido a $1{,}34 \times 10^{-5}$, o cuando la concentración del ion del reactivo valorante es ligeramente superior a $1{,}34 \times 10^{-5}$.

1. **Método de Mohr: Indicador cromato.** El punto final en este método está determinado por la primera formación de un precipitado rojo anaranjado de cromato de plata que aparece cuando la precipitación de cloruro de plata es completa; el indicador es una disolución de cromato potásico.

$$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl \quad \text{(precipitado blanco)}$$

$$CrO_4^{--} + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2CrO_4 \quad \text{(precipitado rojo anaranjado)}$$

El cloruro de plata es menos soluble que el cromato de plata; este último no puede formarse de forma permanente en la mezcla hasta que la precipitación del ion cloruro con forma de cloruro de plata haya reducido la concentración de ion cloruro a un valor muy pequeño. Cualquier porción de cromato de plata

[3] Los valores calculados en que se basa la Fig. 25-2 no son rigurosamente correctos debido a la presencia de otros iones, como K^+ y NO_3^- que contribuyen a la fuerza iónica de la disolución y modifican las actividades de los iones plata y cloruro. La diferencia entre los valores aproximados y los exactos no es significativa excepto a concentraciones relativamente elevadas de los diversos iones. En disoluciones de plata aumenta además por formación de cloro complejos, como $AgCl_2^-$ y $AgCl_3^{--}$.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
FUNDADA EN 1620
QUITO

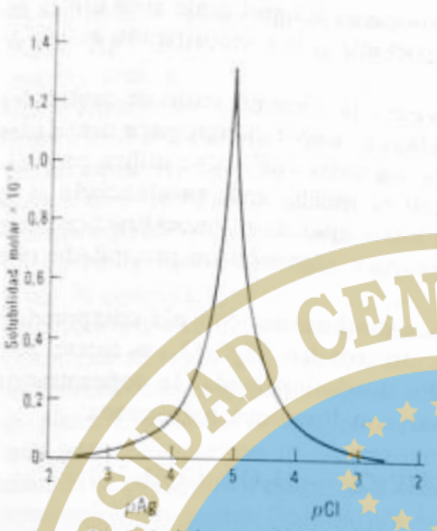


Fig. 25-2 Solubilidad del cloruro de plata en exceso de ion plata o de ion cloruro.

que se forme temporalmente, debido a un exceso local de ion plata al ir añadiendo el reactivo valorante a la mezcla, se transforma por reacción con el cloruro de la disolución en cloruro de plata:

$$Ag_2CrO_4 + 2Cl^- \rightarrow CrO_4^{--} + 2AgCl$$

A partir de los productos de solubilidad del AgCl y del Ag_2CrO_4 es posible calcular la concentración de ion cromato que hará aparecer el punto final en el punto estequiométrico de la reacción de valoración. Ya se ha dicho que en el punto estequiométrico $[Ag^+] = [Cl^-] = 1{,}34 \times 10^{-5}$. Para el cromato de plata, $K_{ps} = [Ag^+]^2[CrO_4^{--}] = 1{,}3 \times 10^{-12}$. La $[CrO_4^{--}]$ en equilibrio con Ag^+ $1{,}34 \times 10^{-5}$ M viene dada por

$$[CrO_4^{--}] = \frac{K_{ps}}{[Ag^+]^2} = \frac{1{,}3 \times 10^{-12}}{(1{,}34 \times 10^{-5})^2} = 7{,}2 \times 10^{-3}$$

Según estos cálculos, la concentración de ion cromato debe ser ligeramente superior a 0,007 M para que se forme Ag_2CrO_4 en el punto estequiométrico de la valoración de cloruro con ion plata. En la práctica, se toma una concentración de cromato 0,005 M. La $[Ag^+]$ en equilibrio con esta concentración de cromato es $1{,}6 \times 10^{-5}$, cantidad que satura exactamente la disolución de cromato de plata y se necesita una débil concentración adicional de ion plata para dar lugar a la precipitación de una cantidad visible de cromato de plata para dar lugar a la precipitación de una cantidad visible de cromato de plata rojo anaranjado. El punto final se presenta, pues, inmediatamente después del punto estequiométrico de la precipitación del cloruro. Un ensayo en blanco con el indicador, en ausencia de cloruro, indica la corrección que debe aplicarse

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SCIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

a los resultados de la valoración. La corrección es insignificante si se utiliza en la valoración disolución 0,1 *N*, pero es importante si la concentración es 0,01 *N* o inferior.

Se utiliza el método de Mohr no solo para la determinación de cantidades relativamente grandes de cloruro en disolución, sino también para cantidades pequeñas, como las contenidas en el agua, en cuyo análisis se utiliza profusamente. El punto final de la determinación es mucho más pronunciado si se opera bajo luz amarilla: la disolución de cromato aparece entonces prácticamente incolora y se observa perfectamente la primera aparición de precipitado rojo anaranjado.

El método de Mohr es aplicable solo a disoluciones con *p*H comprendido entre 7 y 10. La primera ionización del ácido crómico, H_2CrO_4, es fuerte, pero la segunda es débil, $K_2 = 3{,}2 \times 10^{-7}$. En disolución ácida la concentración de ion cromato disminuye por reaccionar con los iones hidrógenos:

$$CrO_4^{=} + H^+ \rightarrow HCrO_4^- \qquad (2HCrO_4^- \rightarrow H_2O + Cr_2O_7^{=})$$

y el cromato de plata no precipita hasta que se haya añadido ion plata en gran exceso respecto a la cantidad estequiométrica para la precipitación del cloruro. La precipitación de cromato de plata se puede impedir por completo con suficiente ácido. Si la disolución a valorar estuviese alcalina, podría precipitar hidróxido de plata ($K_{ps} = 2{,}6 \times 10^{-8}$) antes que el cromato de plata.

La valoración del bromuro por el método de Mohr es satisfactoria, pero el método no es aplicable a la valoración del yoduro ni del tiocianato, debido a la extensa adsorción de estos iones sobre el precipitado de plata. La valoración de ion plata con cloruro con cromato como indicador hasta desaparición del cromato de plata, tampoco es satisfactoria.

2. Método de Fajans: Indicador de adsorción. Fajans y sus colaboradores encontraron que algunos iones orgánicos son fuertemente adsorbidos sobre ciertos precipitados, dando lugar a un cambio de color que permite determinar el punto final de la valoración por precipitación. Entre los indicadores que actúan de esta forma citaremos la fluorescencia y sus derivados. El mecanismo de la acción indicadora en la precipitación de cloruro de plata es el siguiente. Cuando se añade una pequeña cantidad de nitrato de plata a una disolución de cloruro, el ion cloruro se adsorbe fuertemente sobre las partículas de cloruro de plata coloidal formadas, y los cationes forman la capa contraión. Pueden representarse las partículas por $AgCl \cdot Cl^- \,|\, K^+$. En presencia de un exceso de iones plata, por adición de un exceso de Ag^+ después del punto estequiométrico en la valoración de cloruro o al comienzo de la valoración de Ag^+ con Cl^-, el ion plata es el ion primeramente adsorbido y los aniones forman la capa contraión: $AgCl \cdot Ag^+ \,|\, NO_3^-$. Cuando se realiza la valoración de cloruro con ion plata en presencia de fluoresceína (ácido débil) los iones cloruro adsorbidos en el precipitado atraen solamente a los cationes, como se dijo antes. Pero después de alcanzado el punto estequiométrico, el primer exceso de Ag^+

es adsorbido sobre el precipitado y atrae al anión de la fluoresceína, $AgCl \cdot Ag^+ : Fluor^-$. En este proceso el ion fluoresceinato sufre una deformación o cambio de estructura, dando lugar a una modificación del color de verde amarillento a rosado. Cuando se valora ion plata con cloruro, el precipitado está coloreado en rosa al principio. La adición de ion cloruro da lugar inmediatamente después del punto estequiométrico a una inversión de la adsorción iónica, siendo desplazado el ion fluoresceinato, que pasa a la disolución, desapareciendo el color rosado del precipitado.

Como la acción indicadora es un fenómeno de adsorción, es necesario impedir la coagulación del precipitado para que presente una elevada superficie específica en contacto con la disolución. La estabilización de las partículas coloidales se logra por adición de un coloide protector, como la dextrina. La valoración debe efectuarse con luz difusa debido a la fotosensibilidad del haluro de plata. La acción fotoquímica es especialmente intensa sobre las partículas muy pequeñas que son necesarias para que tenga acción el indicador de adsorción. Si el precipitado empieza a volverse gris durante la valoración, no puede conseguirse un punto final satisfactorio.

La fluoresceína y sus derivados son ácidos débiles de fuerzas diferentes. Su acción está influenciada, pues, por la concentración de ion hidrógeno en la disolución. En la valoración de cloruro con fluoresceína como indicador, el *p*H debe estar comprendido entre 7 y 10. La diclorofluoresceína es un ácido más fuerte que la fluoresceína y puede por ello utilizarse en disoluciones débilmente ácidas. La tetrabromofluoresceína (eosina), ácido aún más fuerte, puede utilizarse en disoluciones de hasta *p*H 2, pero se adsorbe sobre el cloruro de plata con tanta fuerza, que presenta demasiado pronto el punto final cuando se valora cloruro y demasiado tarde cuando se valora ión plata. Sin embargo, la eosina es adecuada para la valoración de bromuro, yoduro y tiocianato con ion plata.

Se han descubierto indicadores de adsorción para otras muchas valoraciones de precipitación.

3. Método de Gay-Lussac: Término de la precipitación o método del punto claro. Aunque el precipitado coloidal de cloruro de plata está bien estabilizado durante la valoración mientras haya exceso de ion plata o cloruro en la disolución, en las proximidades del punto estequiométrico el ion estabilizante se separa por precipitación y el precipitado se coagula y se sedimenta. La valoración se completa por adición del reactivo valorante gota a gota hasta que no aparezca más precipitado o turbidez. Aunque el método es algo tedioso, es susceptible de una buena exactitud.

4. Método de Mulder: Turbideces iguales. En el punto estequiométrico de la valoración del ion cloruro con ion plata (o de la valoración inversa), los iones Ag^+ y Cl^- se encuentran en concentraciones molares exactamente iguales, que son las cantidades en equilibrio en la disolución saturada. Cuando dos porciones iguales de disolución por separado, la una por adición de cierta cantidad de ion cloruro y la otra por adición de la misma cantidad de ion plata, dan

lugar a turbideces iguales por precipitación de cantidades análogas de cloruro de plata por efecto del ion común, la disolución que se ensaya se encuentran en el punto estequiométrico. Para llevar a la práctica este método debe tenerse en cuenta la cantidad de sustancia sin reaccionar que existe en las disoluciones de ensayo antes de alcanzarse el punto estequiométrico. Aunque el método es pesado, es en realidad el método más exacto para establecer la relación de plata a cloruro en la formación de cloruro de plata. Este método se ha utilizado extensamente para determinar el peso atómico de los elementos haciendo reaccionar el cloruro puro del elemento con ion plata. Las comparaciones de turbidez se verifican con el nefelómetro, instrumento originalmente diseñado con esta finalidad. La valoración inversa (ion plata con cloruro) se utiliza para el análisis de la plata en los laboratorios de la casa de la moneda del gobierno.

5. Método de Volhard. Es éste un método indirecto para el cloruro, en que se añade un volumen medido de disolución de nitrato de plata en exceso respecto a la cantidad de cloruro presente. El exceso de ion plata se valora por retroceso con disolución patrón de tiocianato potásico y alumbre férrico como indicador. El nombre del método proviene pues de la valoración por retroceso y su especial utilidad del punto final muy pronunciado de la valoración con tiocianato. Si el exceso de ion plata se valora con tiocianato en presencia del cloruro de plata precipitado, un poco de éste puede transformarse en tiocianato de plata menos soluble:

$$AgCl + CNS^- \rightarrow AgCNS + Cl^-$$

Esta lenta transformación da lugar a un punto final transitorio; la cantidad de tiocianato gastada en la valoración por retroceso es demasiado grande y la cantidad de cloruro que a partir de ella se calcula es demasiado baja. El error puede suprimirse separando por filtración el cloruro de plata y valorando el filtrado y las aguas de lavado con tiocianato.

En la *modificación de Caldwell* del método de Volhard, se evita la filtración del cloruro de plata añadiendo una pequeña cantidad de nitrobenceno a la suspensión. Las partículas de cloruro de plata se recubren en una película de nitrobenceno líquido y quedan protegidas de la acción del tiocianato en la valoración por retroceso.

La determinación de cloruro por el método de Volhard ha sido estudiada de nuevo por Schulek[4], quien ha demostrado que la lentitud del punto final no es debida a la diferencia de solubilidad del AgCl y del AgCNS y a la transformación lenta del primero en el segundo, sino a que el ion plata es adsorbido por el precipitado de cloruro de plata. Por calentamiento de la suspensión de cloruro de plata con una disolución de nitrato potásico, el ion plata adsorbido es remplazado por ion potasio. La valoración del exceso de ion plata con tiocia-

[4] E. Schulek, E. Pungor y J. Kéthelyi, *Anal. Chim. Acta*, **8**, 229 (1953).

nato da entonces un punto final pronunciado y resultados exactos para el análisis del cloruro.

El método de Volhard puede utilizarse para la determinación de bromuro, yoduro y tiocianato. En estos casos, es innecesaria la filtración o la protección del precipitado principal, debido a su pequeña solubilidad. En la determinación de yoduro no se añade alumbre férrico hasta después de la precipitación del yoduro de plata; pues, en caso contrario, el yoduro puede ser oxidado a yodo por el ion férrico.

Determinación de las formas oxidadas de los halógenos

Las formas oxidadas de los halógenos, sean elementos libres u oxianiones ClO_4^-, ClO_3^-, ClO^- y BrO_3^-, pueden reducirse al correspondiente haluro por tratamiento con sulfato o nitrito, como se indicó en la pág. 231, valorando después el haluro con ion plata de la forma usual. Rara vez se valora el yoduro con ion plata, debido a la intensa coprecipitación que tiene lugar sobre el yoduro de plata; existen otros métodos más adecuados para la determinación del yoduro. Tampoco se aplica casi nunca el método a la determinación de halógenos libres, que puede realizarse del mismo modo por mejores procedimientos.

Otras aplicaciones de la precipitación con ion plata

Los aniones de ácidos débiles que forman sales de plata insolubles en disolución neutra, pero que son solubles en ácido nítrico, pueden determinarse por el método de Volhard. El anión en cuestión se precipita por adición de un exceso de nitrato de plata. Se separa por filtración el precipitado y se lava para eliminar el exceso de ion plata, disolviéndolo después en ácido nítrico diluido. El ion plata de esta disolución se valora con disolución patrón de tiocianato potásico. También puede precipitarse el anión por adición de un volumen conocido de nitrato de plata patrón en exceso y, después de filtrar y lavar el precipitado, determinar el exceso de ion plata en la disolución y aguas de lavado. El método es aplicable a la determinación de bastantes aniones PO_4^{---}, AsO_4^{---}, AsO_3^{---}, CrO_4^{--}, IO_3^-, CO_3^{--}, S^{--}, SO_3^{--}, NoO_4^{---}, $Fe(CN)_6^{---}$ y $Fe(CN)_6^{4-}$.

Métodos de precipitación diversos

Determinación de cinc con ferrocianuro (hexacianoferrato(II)). La reacción correspondiente es

$$3Zn^{++} + 2K^+ + 2Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$$

La disolución de ion cinc debe ser de 0,5 a 1,4 *N* en ácido sulfúrico y la valoración

debe efectuarse a unos 60° C. Aunque el reactivo valorante puede prepararse de forma directa a partir de $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, es preferible normalizar la disolución contra cinc puro u óxido de cinc disueltos en ácido sulfúrico, utilizando una cantidad de cinc que se aproxime a la que contiene la muestra.

El punto final de la valoración se determinaba utilizando acetato de uranilo como indicador externo (placa de gotas); cuando la precipitación del cinc es completa, el primer exceso de ferrocianuro origina un color pardo en la disolución de uranilo, debido al $K_2(UO_2)Fe(CN)_6$ insoluble. Los indicadores redox internos que actualmente se utilizan en esta valoración están relacionados con las propiedades del par ferricianuro-ferrocianuro. Se añade a la disolución de cinc una pequeña cantidad de difenilamina o de difenilbencidina y ferricianuro potásico; este ferricianuro oxida al indicador a un producto de color azul purpúreo intenso. Cuando ha precipitado todo el cinc, el primer exceso de ferrocianuro reduce el indicador oxidado a su forma incolora. Más recientemente se han utilizado como indicadores en esta valoración naftidina y sus derivados con los mejores resultados; sus formas oxidadas presentan coloración roja a roja purpúrea.

Determinación de plomo con molibdato. El ion plomo en disolución puede determinarse volumétricamente con disolución de molibdato amónico, con el que da lugar a un precipitado de molibdato de plomo, $PbMoO_4$. El punto final puede detectarse con disolución de tanino (ácido tánico) como indicador externo y viene marcado por la primera tonalidad amarilla debida al más leve exceso de molibdato. Diversos colorantes, como eosina, eritrosina y rojo solocromo B pueden utilizarse como indicadores internos de adsorción.

FORMACION DE IONOGENOS DEBILES

Gran parte de los compuestos solubles del mercurio(II) están débilmente ionizados y, además, muchos aniones forman complejos con mercurio(II). El nitrato, $Hg(NO_3)_2$, o el perclorato, $Hg(ClO_4)_2$, fuertemente ionizados, pueden utilizarse como reactivos para la determinación volumétrica de los aniones que originen con mercurio(II) sales débilmente ionizadas o iones complejos. Las disoluciones de mercurio(II) se normalizan contra cloruro sódico o potásico puros, de la misma forma que se explica en la determinación siguiente.

Determinación de cloruro

El reactivo valorante, mercurio(II), se añade a la disolución de cloruro,

$$2Cl^- + Hg^{++} \rightarrow HgCl_2 \qquad \text{(débilmente ionizado)}$$

en presencia de nitroprusiato sódico, $Na_2Fe(CN)_5NO$, hasta aparición de turbidez blanca:

$$Fe(CN)_5NO^{--} + Hg^{++} \rightarrow HgFe(CN)_5NO \qquad \text{(insoluble, blanco)}$$

Surge un pequeño error de punto final debido a la reacción

$$HgCl_2 + Hg^{++} \rightarrow 2HgCl^+$$

Debe hacerse una corrección en blanco con una disolución que contenga aproximadamente la misma cantidad de $HgCl_2$ que la disolución de la muestra en el punto final.

Es este método especialmente adecuado para la determinación de cloruro en disolución ácida y para la determinación de cantidades muy pequeñas de cloruro. El punto final es mucho más pronunciado que en el método de Mohr para el cloruro. Los cationes Cd^{++}, Cu^{++}, Co^{++} y Ni^{++} interfieren, por formar nitroprusiatos poco solubles.

También pueden utilizarse como indicadores difenilcarbacida y difenilcarbazona; estos compuestos forman con Hg^{++} productos violetas intensamente coloreados. Es preciso fijar el *p*H entre 1,5 y 2,0 para asegurar la coincidencia de los puntos final y estequiométrico.

Determinación de bromuro

De la misma forma que el cloruro, el bromuro puede determinarse volumétricamente con disolución patrón de mercurio(II).

Determinación de yoduro

La adición de una disolución de mercurio(II) a un yoduro[5] da lugar en primer término a un complejo soluble incoloro:

$$4I^- + Hg^{++} \rightarrow HgI_4^{--}$$

Cerca del punto de equivalencia de la reacción comienza a precipitar yoduro mercúrico:

$$HgI_4^{--} + Hg^{++} \rightarrow 2HgI_2 \quad \text{(precipitado rojo)}$$

El yoduro mercúrico aparece primeramente en su variedad amarilla, pero se transforma rápidamente en la forma roja. El punto final de la valoración es la primera turbidez permanente. Los cálculos realizados a partir de la constante de formación del complejo HgI_4^{--} y del producto de solubilidad del HgI_2 indican que el punto final que se percibe tiene lugar un poco antes del punto

[5] Este método es realmente un ejemplo de complejación análogo al método de Liebig para el cianuro, pág. 363; se trata aquí, por conveniencia en la discusión, de la utilización del mercurio(II) como reactivo valorante.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNE M SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

estequiométrico de la primera reacción. Puede calcularse la corrección del punto final o puede determinarse experimentalmente. Para disoluciones muy diluidas de yoduro, se utilizan normalmente como indicadores difenilcarbacida o difenilcarbazona.

Determinación de tiocianato

La disolución de tiocianato, que contiene como indicador alumbre férrico (que da lugar a la formación de $Fe(CNS)^{++}$ rojo) se trata con mercurio(II)

$$2CNS^- + Hg^{++} \rightarrow Hg(CNS)_2 \qquad \text{(débilmente ionizados)}$$

hasta desaparición del color rojo:

$$2Fe(CNS)^{++} + Hg^{++} \rightarrow 2Fe^{+++} + Hg(CNS)_2$$

La reacción entre los iones mercurio(II) y tiocianato puede utilizarse también en la valoración inversa, es decir, en la determinación de mercurio(II) en medio nítrico con una disolución patrón de tiocianato potásico en presencia de alumbre férrico. Esta última valoración es análoga a la de Volhard para la plata. No obstante, el punto final no es demasiado pronunciado, pues el $Hg(CNS)_2$ puede formar complejos con cualquiera de sus iones:

$$Hg(CNS)_2 + Hg^{++} \rightarrow 2Hg(CNS)^+$$

$$Hg(CNS)_2 + 2CNS^- \rightarrow Hg(CNS)_4^{--}$$

Por consiguiente, la concentración de ion tiocianato no aumenta con rapidez inmediatamente después del punto de equivalencia. El $Hg(CNS)_2$ no es muy soluble y puede precipitar.

Determinación de cianuro

La determinación de cianuro consiste en un método indirecto análogo al de Volhard para el cloruro. Se añade un exceso de disolución patrón de mercurio(II)

$$2CN^- + Hg^{++} \rightarrow Hg(CN)_2 \qquad \text{(débilmente ionizado)}$$

y este exceso, Hg^{++}, se valora por retroceso con disolución patrón de tiocianato y alumbre férrico como indicador. La presencia de $Hg(CN)_2$ en disolución no interfiere, pues está bastante menos ionizado que el $Hg(CNS)_2$.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SCIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

FORMACION DE COMPLEJOS

Determinación de cianuro

1. Método de Liebig. Cuando se valora una disolución de cianuro con nitrato de plata, se forma el ion dicianoargentato(I):

$$2CN^- + Ag^+ \rightarrow Ag(CN)_2^-$$

El valor elevado de la constante de formación del $Ag(CN)_2^-$ ($K_f = 7{,}1 \times 10^{19}$) indica que la reacción es muy completa. Después de añadida la cantidad estequiométrica de ion plata, el primer exceso de ion plata da lugar a una turbidez permanente por formación de dicianoargentato(I) de plata, poco soluble:

$$Ag(CN)_2^- + Ag^+ \rightarrow Ag[Ag(CN)_2] \quad \text{(precipitado blanco)}$$

(Con frecuencia se considera este precipitado sencillamente como cianuro de plata, formándose en tal caso dos moles de dicho compuesto en la reacción.) A partir de la constante de formación del complejo y del K_{ps} del cianuro de plata ($1{,}6 \times 10^{-14}$) puede demostrarse que en la valoración de una disolución 0,1 *M* de cianuro, el punto estequiométrico de la formación del complejo coincide prácticamente con el comienzo de la reacción de precipitación. El precipitado que se forma por un exceso localizado de ion plata se redisuelve con lentitud al irse aproximando el punto estequiométrico, por lo que debe cuidarse de no tomar un punto final prematuro.

El método de Liebig puede llevarse a cabo en disoluciones alcalinas de hidróxido *sódico* hasta 0,1 *M*. El hidróxido *amónico* (NH_3) interfiere, pues reacciona con el cianuro de plata dando $Ag(NH_3)_2^+$ ($K_f = 1{,}1 \times 10^7$):

$$AgCN + 2NH_3 \rightarrow CN^- + Ag(NH_3)_2^+$$

Según la concentración que alcance el NH_3, el cianuro de plata precipitará demasiado tarde o incluso no precipitará.

2. Método de Liebig-Denigès. En este método, la valoración se verifica en medio amoniacal con yoduro potásico como indicador. El amoniaco evita la precipitación del cianuro de plata, como se indicó antes, por formación del complejo amoniacal, $Ag(NH_3)_2^+$. La solubilidad del yoduro de plata ($K_{ps} = 8{,}3 \times 10^{-17}$) es mucho más pequeña que la del cianuro de plata ($K_{ps} = 1{,}6 \times 10^{-14}$). En presencia de amoniaco e ion yoduro, la adición de un pequeño exceso de ion plata después del punto estequiométrico de la reacción principal origina una turbidez por precipitación de yoduro de plata. El punto final es mucho más neto que en el método original de Liebig. Es muy crítica la concentración de amoniaco que debe utilizarse. Si se emplea poco amoniaco el punto final es demasiado prematuro y en presencia de una gran cantidad de amoniaco

dicho punto aparece demasiado tarde. También es importante la concentración de ion yoduro en orden a conseguir un punto final coincidente con el punto estequiométrico. Se obtienen buenos resultados en disoluciones 0,3 *M* en amoniaco y con 0,2 g de yoduro potásico por 100 ml de disolución.

Determinación de cianuro y cloruro en la misma muestra

Mediante una combinación de los métodos de Liebig y de Volhard, pueden determinarse cianuro y cloruro en la misma disolución, valorando con disolución patrón de nitrato de plata.

$$2CN^- + Ag^+ \rightarrow Ag(CN)_2^-$$

hasta aparición de turbidez, que indica la terminación de la reacción anterior y el comienzo de la precipitación de cianuro de plata (método de Liebig). Se añade entonces una cantidad adicional de la disolución patrón de nitrato de plata, en exceso respecto a la cantidad necesaria para *completar* la precipitación del cianuro de plata y del cloruro de plata:

$$Ag(CN)_2^- + Ag^+ \rightarrow Ag[Ag(CN)_2] \qquad o \qquad 2AgCN$$

$$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl$$

Se separan los precipitados por filtración, se lavan bien, y se determina el exceso de ion plata en el filtrado y aguas de lavado valorando por retroceso con una disolución patrón de tiocianato potásico y alumbre férrico como indicador (método de Volhard). El contenido de cianuro en la muestra se calcula a partir del número de meg de Ag^+ consumidos hasta la aparición de turbidez. Debe recordarse que en esta reacción $2CN^-$ constituye un equivalente. Si se necesitan *X* meg de Ag^+ para dar lugar a la aparición de turbidez, se necesitarán también *X* meg para precipitar el cianuro de plata del complejo. Si el ion Ag^+ adicional añadido después de la aparición de turbidez es *W* meg, $(W - X)$ meg representa la cantidad de Ag^+ necesaria para precipitar el cloruro de plata y para que exista un exceso de Ag^+. Si en la valoración por retroceso se gastan *Y* meg de tiocianato habrá en la disolución *Y* meg de Ag^+ en exceso. Por consiguiente, *Z* meg de cloruro = $(W - X - Y)$.

El método puede aplicarse también a mezclas de cianuro y bromuro, cianuro y yoduro y cianuro con tiocianato.

Determinación de cobre con cianuro

El cobre(II) valora en disolución amoniacal con disolución patrón de cianuro potásico.

$$2Cu(NH_3)_4^{++} + 7CN^- + H_2O \rightarrow 2Cu(CN)_3^{--} + CNO^- + 2NH_4^+ + 6NH_3$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST SAPIENTIA QUITO FUNDADA EN 1826

hasta desaparición del color azul característico del complejo amoniacal (todos los productos que se forman son incoloros). La cantidad de cianuro potásico que se gasta depende algo de la temperatura, concentración de amoniaco y cantidad de sal amónico presente. La disolución de cianuro debe normalizarse de preferencia contra cobre puro, disuelto en forma de Cu^{++}, en las mismas condiciones en que se efectúa el análisis. Los cálculos se verifican habitualmente por el método del título (véanse las págs. 295-296).

Determinación de níquel con cianuro

La reacción de valoración,

$$Ni(NH_3)_4^{++} + 4CN^- \rightarrow Ni(CN)_4^{--} + 4NH_3$$

es similar a la del cobre, excepto por los hechos de que en este caso no tiene lugar ninguna reacción redox y de que es preciso otro método para indicar el punto final. (El color azulado purpúreo del $Ni(NH_3)_4^{++}$ no es sensible y el $Ni(CN)_4^{--}$ es amarillo.) La detección del punto final es análoga a la del método de Liebig-Denigès para el cianuro. Se añade a la disolución de $Ni(NH_3)_4^{++}$, una pequeña cantidad de yoduro potásico y una cantidad pequeña y medida (por ejemplo, 0,5 ml) de nitrato de plata patrón para obtener una suspensión de yoduro de plata. La mezcla se valora con cianuro potásico hasta la desaparición del yoduro de plata: $AgI + 2CN^- \rightarrow Ag(CN)_2^- + I^-$. Se añade entonces más cantidad de nitrato de plata patrón hasta aparición de turbidez de yoduro de plata. Se corrige el volumen total de la disolución de cianuro en la cantidad equivalente al ion plata añadido, obteniéndose así la cantidad neta necesaria para la reacción con el níquel.

El método puede aplicarse a la determinación de níquel en aceros sin necesidad de eliminar los otros cationes de la disolución. El acero se disuelve en ácido, se oxidan el cromo y el manganeso con peroxidisulfato (perosulfato) a sus respectivos oxianiones y se añade ácido cítrico para complejar el hierro(III) y evitar así su precipitación en disolución amoniacal. La valoración se efectúa tal como se ha descrito en el párrafo anterior.

Valoraciones con AEDT

En el Cap. 7 se expresó una breve discusión sobre el ácido etilendiaminotetracético (AEDT). Dicho compuesto, $(HOOC{-}CH_2)_2N{-}CH_2{-}CH_2{-}N(CH_2COOH)_2$, es un ácido tetraprótico, que se representa convencionalmente por H_4Y[6-8]. El

[6] F. J. Welcher, *The Analytical Uses of Ethylenediaminetetraacetic Acid*, Princeton, N. J., Van Nostrand, 1958.
[7] R. Pribil, *Chelometry*, Prague, Czechoslovakia, Chemapol, 1961.
[8] G. Schwarzenback y H. Flaschka, *Die komplexometrische Titration*, Stuttgart, Ferdinand Enke, 1965.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN 1620 QUITO

ácido es poco soluble en agua, pero su sal disódica es moderadamente soluble; a menos que se indique lo contrario, la abreviatura AEDT significará en esta exposición la sal disódica, Na_2H_2Y.

El AEDT es el único ligando que forma con todos los cationes complejos 1 : 1, independientemente de la carga iónica y del número de coordinación del catión:

$$M^{+} + H_2Y^{--} \rightarrow MY^{---} + 2H^{+}$$

$$M^{++} + H_2Y^{--} \rightarrow MY^{--} + 2H^{+}$$

$$M^{+++} + H_2Y^{--} \rightarrow MY^{-} + 2H^{+}$$

$$M^{++++} + H_2Y^{--} \rightarrow MY + 2H^{+}$$

Los distintos complejos metal-AEDT presentan estabilidades que varían en un amplio margen (véase la tabla de constantes de formación en el Apéndice IV); en general, los cationes de elevada carga iónica forman los complejos más estables y tienen existencia en disoluciones más ácidas (de *p*H más bajo).

La estructura tridimensional de los complejos metal-AEDT, Fig. 25-3, indica que el AEDT es un ligando hexadentado. La presencia simultánea de cinco anillos fuertemente quelatantes es un factor importante en la gran estabilidad de los complejos AEDT respecto a los complejos formados por ligandos monodentados como el CN^{-} y el NH_3.

Indicadores. Los indicadores visuales utilizados son diversos compuestos orgánicos que forman complejos fuertemente coloreados con los iones metálicos. Los complejos ion metálico-indicador deben ser estables, pero menos que los correspondientes complejos metal-AEDT, con objeto que pueda observarse un cambio de color notable por desplazamiento del ligando del complejo metal-indicador:

$$M\text{-Ind} + AEDT \rightarrow M\text{-AEDT} + Ind$$

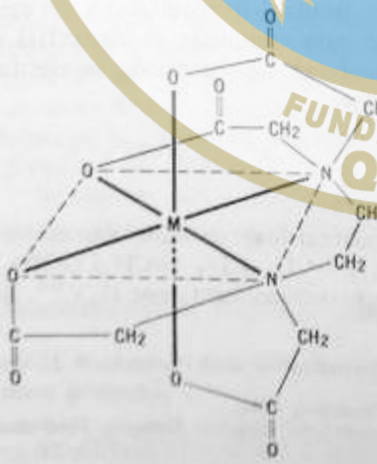


Fig. 25-3 Estructura tridimensional de los complejos metal AEDT.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTESTAS SCIENTIAE
FUNDADA EN 1620
QUITO

Para conseguir un punto final satisfactorio la relación $K_{M\text{-}AEDT}/K_{M\text{-}Ind}$ debe alcanzar como mínimo un valor 10^4. Los compuestos utilizados como indicadores metalocrómicos son en su mayor parte colorantes azoicos y derivados del trifenilmetano; algunos indicadores redox y ácido-base tienen también en este caso aplicación limitada. Uno de los indicadores primeramente utilizados, que aún se usa profusamente, es el 1-(1-hidroxi-2-naftilazo)-6-nitro-2-naftol-4-sulfonato, conocido con el nombre de negro eriocromo T (NET).

También puede determinarse el punto final de las valoraciones con AEDT por valoración potenciométrica, utilizando un electrodo de mercurio-mercurio-AEDT o un electrodo inerte (platino) que indique la modificación del potencial redox, causada por la estabilización preferente con AEDT de uno de los estados de oxidación del metal; por valoración conductométrica, por valoración amperométrica y por valoración cronopotenciométrica. La cantidad de ion metálico puede determinarse, además, por valoración del ion hidrógeno liberado con una base utilizando indicadores ácido-base ordinarios. Los colores de muchos complejos metal-AEDT son más intensos que los colores de los correspondientes acuocomplejos; en estos casos es posible la detección espectrofotométrica del punto final.

Métodos. Debido al amplio intervalo de estabilidades de los diversos complejos metal-indicador y metal-AEDT, a la influencia del *p*H sobre la ionización del AEDT y a la regulación de las concentraciones de los iones metálicos mediante distintos agentes enmascarantes (como fluoruro, cianuro, fosfato, etc.) son posibles bastantes métodos.

1. *Valoración directa.* Se añade un indicador del ion metálico a la disolución a valorar tamponada a un *p*H adecuado (con frecuencia a *p*H 10, con amoniaco-cloruro amónico) y se valora con AEDT hasta viraje. Por ejemplo,

$$\underset{\text{(rojo vivo)}}{\text{Mg-NET}} + H_2Y^{--} + 2NH_3 \rightarrow MgY^{--} + 2NH_4^+ + \underset{\text{(azul cielo en disolución alcalina)}}{\text{NET}}$$

2. *Valoración por retroceso.* Los metales que forman complejos AEDT con lentitud o precipitan al *p*H que exige la valoración o no reaccionan con los indicadores se determinan por adición de una cantidad medida en exceso de AEDT patrón, valorando luego por retroceso el exceso de AEDT con disolución patrón de Mg^{++} o Zn^{++} hasta la aparición del complejo coloreado metal-indicador. Por ejemplo:

Reacción principal: $Co^{++} + H_2Y^{--} \rightarrow CoY^{--} + 2H^+$ (en disolución ácida)

Valoración por retroceso: $H_2Y^{--} + Mg^{++} \rightarrow MgY^{--} + 2H^+$ (se elimina con NH_3)

Reacción indicadora: NET (azul) + $Mg^{++} \rightarrow$ Mg-NET (rojo)

Las sales insolubles también pueden determinarse por este método. Por ejemplo,

$$PbSO_4 + H_2Y^{--} \rightarrow PbY^{--} + SO_4^{--} + 2H^+$$

El exceso de AEDT se valora por retroceso como antes se indicó.

3. *Desplazamiento del ion metálico.* Si una disolución de un ion metálico que forma con AEDT un complejo más estable que el de magnesio o cinc se trata con una disolución del último, tiene lugar una sustitución y los iones magnesio o cinc pueden valorarse después con AEDT patrón. Por ejemplo,

$$Fe^{+++} + ZnY^{--} \rightarrow FeY^- + Zn^{++}$$

El Zn^{++} liberado, que es de forma indirecta equivalente a la cantidad de Fe^{+++}, se valora con AEDT y NET (u otro) como indicador. Una variación de este método consiste en utilizar otros complejos distintos de los AEDT, de los que se libera el catión, que después se valora con AEDT. Por ejemplo, el ion plata no se valora directamente con AEDT, pero desplaza al ion níquel del tetracianoniquelato(II):

$$2Ag^+ + Ni(CN)_4^{--} \rightarrow 2Ag(CN)_2^- + Ni^{++}$$

El Ni^{++} se valora con AEDT, determinándose así la cantidad de Ag^+.

4. *Valoración del ion hidrógeno liberado.* La reacción del AEDT con dos iones metálicos libera dos iones hidrógeno por cada ion metálico reaccionante (véase la pág. 366). El ion hidrógeno puede valorarse con hidróxido sódico, proporcionándonos de forma indirecta la cantidad de catión. Además, el $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ puro puede servir como patrón primario ácido para la normalización de las bases.

5. *Determinación de aniones.* Algunos aniones que forman sales insolubles o complejos estables con los cationes pueden determinarse por adición de una cantidad medida de disolución patrón del catión en exceso, valorando luego el catión sin reaccionar con AEDT. Por ejemplo,

$$SO_4^{--} + Ba^{++} \text{ (exceso)} \rightarrow BaSO_4$$
$$Ba^{++} + H_2Y^{--} \rightarrow BaY^{--} + 2H^+$$

Otra posibilidad, en el caso de que el catión no pueda valorarse directamente con AEDT, es el desplazamiento de un catión que pueda valorarse:

$$I^- + Ag^+ \rightarrow AgI$$
$$2AgI + Ni(CN)_4^{--} \rightarrow 2Ag(CN)_2^- + 2I^- + Ni^{++}$$

El Ni^{++} se valora después con AEDT.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Aplicaciones. Las aplicaciones volumétricas del AEDT son numerosas y variadas, como puede deducirse de la variedad de métodos enumerados. El AEDT se utiliza profusamente en la determinación volumétrica de magnesio y calcio, para los cuales no se conocen otros métodos volumétricos directos sencillos.

1. *Determinación del magnesio.* La disolución que contiene ion magnesio se trata con una disolución reguladora (*p*H 10) de amoniaco-cloruro amónico y unas gotas de indicador NET (al 0,4 % en alcohol). Se valora con disolución patrón de AEDT hasta que el color rojo vinoso (del complejo Mg-NET) vira al azul propio de indicador libre en disolución alcalina.

2. *Determinación del calcio.*

(*a*) La disolución de la muestra que contiene Ca^{++} (y no Mg^{++}) se alcaliniza con el tampón, se le añade NET y se valora con disolución de AEDT a la que se ha añadido una pequeña cantidad conocida de ion magnesio para crear la acción indicadora. El complejo CaY^{--} es más estable que el MgY^{--}, por lo que el Ca^{++} reacciona no solamente con el AEDT, sino también con la pequeña cantidad de MgY^{--} del reactivo valorante:

$$Ca^{++} + MgY^{--} \rightarrow CaY^{--} + Mg^{++}$$

El Mg^{++} forma el complejo indicador rojo, Mg-NET, que reacciona con el primer exceso de AEDT dejando en estado libre al colorante (azul). El AEDT gastado se corrige en lo que corresponda al Mg^{++} que se le añadió, obteniéndose la cantidad neta que consume el calcio.

(*b*) La disolución que contiene la muestra se alcaliniza (*p*H 12) con hidróxido sódico; se añade como indicador murexida (sal amónica de la purpurina) y se valora con AEDT hasta viraje de anaranjado a violeta. (Las disoluciones de murexida no son estables; el indicador utilizado es una mezcla sólida 1 : 100 de murexida y cloruro sódico.) Cantidades moderadas de magnesio y aluminio no interfieren. También puede utilizarse como indicador calceína ácido fluoresceiniminodiacético)[9] que vira de verde amarillento a pardo.

3. *Determinación de calcio y magnesio en la misma muestra.* Esta determinación, que tiene muchas aplicaciones, constituye un procedimiento normalizado para la determinación de la dureza del agua. La valoración directa con AEDT a *p*H 10 con indicador NET da la suma de calcio y magnesio (dureza total). Una segunda muestra, acidulada con ácido clorhídrico, se trata con un exceso de oxalato amónico y después se neutraliza poco a poco con amoniaco hasta el viraje del rojo de metilo. Después de media hora se separa por filtración y se lava el oxalato de calcio precipitado; se tamponan filtrado y aguas de lavado a *p*H 10 y se valora la disolución con AEDT y NET como indicador. (Si se realiza con rapidez la valoración del magnesio, no es preciso filtrar el oxalato cálcico.)

[9] H. Diehl y J. L. Ellingboe, *Anal. Chem.*, **28**, 882 (1956).

La dureza correspondiente al magnesio se resta de la dureza total obteniéndose la dureza que corresponde al calcio.

Entre otras complexonas o quelones, similares al AEDT, se han estudiado detalladamente el ácido aminodiacético, $HN(CH_2COOH)_2$, y sus metil y fenil derivados, y el ácido nitrilotriacético, $N(CH_2COOH)_3$.

PROBLEMAS

25-1 Calcular la normalidad de la disolución de nitrato de plata a partir de los datos siguientes.

(*a*) 3,3977 g de $AgNO_3$ puro en 250,0 ml de disolución.

(*b*) 2,5000 g de plata pura, disueltos en ácido nítrico y diluidos a 500,0 ml.

(*c*) 40,00 ml de disolución dan 0,4468 g de AgCl.

(*d*) 0,3000 g de KCNS puro equivalen a 30,00 ml de $AgNO_3$.

(*e*) 0,2265 g de NaCl puro se disuelven en agua; se añaden 50,00 ml de disolución de $AgNO_3$ y se filtra el AgCl; el filtrado gasta 4,60 ml de KCNS. La relación en volumen de KCNS/$AgNO_3$ es 1,150. Calcular también la normalidad de la disolución de KCNS.

(*f*) 5,948 g de $AgNO_3$ puro en 500,0 ml de disolución.

(*g*) 39,38 ml de disolución de $AgNO_3$ equivalen a 41,46 ml de disolución 0,1425 *N* de KCl.

(*h*) 1,000 ml de disolución de $AgNO_3$ equivalen a 7,856 mg de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

(*i*) 46,21 ml de $AgNO_3$ consumen 42,74 ml de una disolución de KCNS que contiene 1,4578 g de KCNS puro en 250,0 ml.

(*j*) 0,3507 g de NaCl puro se tratan con 100,0 ml de disolución de $AgNO_3$, cuyo exceso gasta 32,00 ml de KCNS 0,0800 *N* en su valoración por retroceso.

Resp. (*a*) 0,08000. (*b*) 0,04635. (*c*) 0,0794.

25-2 Una muestra de 0,6000 g, que contiene solamente $BaCl_2$ y KBr gasta 46,20 ml de $AgNO_3$ 0,1200 *N* para la precipitación de los haluros en forma de AgCl y de AgBr. Calcular el tanto por ciento de $BaCl_2$ en la mezcla. *Resp.* 69,6.

25-3 Una muestra de 0,2500 g que contiene As_2O_3, se disuelve en una base; la disolución se trata, después de neutralizada, con 50,00 ml de $AgNO_3$ 0,2000 *N*. El precipitado de Ag_3AsO_3 se separa por filtración y se lava; el filtrado y las aguas de lavado gastan 21,15 ml de KCNS 0,1500 *N* en su valoración (método de Volhard). El precipitado de Ag_3AsO_3 se disuelve en ácido nítrico y gasta en su valoración 45,55 ml de la misma disolución de KCNS. Calcular el tanto por ciento de As_2O_3 en la muestra (*a*) a partir de la valoración del exceso de ion plata en el filtrado y (*b*) a partir de la valoración de la disolución de Ag_3AsO_3 en ácido nítrico. *Resp.* (*a*) 90,06. (*b*) 90,12.

25-4 Si, en el Problema 25-3, la muestra contuviese también 2,50 % de NaCl ¿qué volumen de KCNS se habría gastado (*a*) para valorar el exceso de ion plata en el filtrado, y (*b*) para valorar la disolución del precipitado en ácido nítrico?

25-5 Una muestra de 0,3533 g que contiene solamente NaCl, NaBr y NaI gasta 45,00 ml de $AgNO_3$ 0,1000 *N* para precipitar la totalidad de los haluros en forma de sales de plata. Otra muestra idéntica de la mezcla se trata con dicromato en disolución ácida para oxidar el bromuro y el yoduro a bromo y yodo, respectivamente, que se expulsan por ebullición. La disolución resultante gasta 30,00 ml de la misma disolución de $AgNO_3$ para la precipitación del cloruro. Calcular los porcentajes de NaCl, NaBr y NaI en la muestra.

Resp. 49,61 % de NaCl; 29,04 % de NaBr, 21,34 % de NaI.

25-6 Una muestra de 0,2500 g que contiene Na_3PO_4 y NaCl (y materia inerte) se disuelve en agua y se la añaden 40,00 ml de $AgNO_3$ 0,1250 *N*. Las sales de plata precipitadas se separan por filtración y se lavan. El filtrado y las aguas de lavado se tratan con 45,00 ml de una disolución 0,1000 *N* de KCN, el exceso de la cual gasta 20,00 ml de $AgNO_3$ 0,1250 *N* hasta aparición de turbidez. La mezcla de Ag_3PO_4 y AgCl precipitados se trata con ácido nítrico diluido (que disuelve solamente al Ag_3PO_4); la disolución gasta 50,00 ml de KCNS 0,05000 *N*. Calcular los porcentajes de Na_3PO_4 y NaCl en la muestra.

Resp. 54,65 % de Na_3PO_4, 11,69 % de NaCl.

25-7 Una muestra de 0,7500 g, que contiene $KClO_3$ y materia inerte, se reduce a cloruro. Operando según el método de Volhard, se añaden 50,00 ml de $AgNO_3$ 0,1225 *N* y se gastan 9,60 ml de KCNS 0,1080 *N* en la valoración por retroceso. Calcular el porcentaje de $KClO_3$ en la muestra.

Resp. 83,14.

25-8 La disolución de 0,6000 g de una muestra que contiene cianuro, cloruro y materia inerte gasta 27,50 ml de una disolución de $AgNO_3$ en su valoración hasta aparición de turbidez (método de Liebig). Se añaden 70,00 ml más de la misma disolución de $AgNO_3$, se separa por filtración el precipitado argéntico y el filtrado consume 17,00 ml de KCNS 0,1200 *N* (método de Volhard). La disolución de nitrato de plata contiene 3,398 g de $AgNO_3$ puro en 250,0 ml. Calcular el tanto por ciento de KCN y KCl en la muestra.

Resp. 47,76 % de KCN, 16,91 % de KCl.

25-9 Cierta moneda que pesa 3,05 g se disuelve en ácido nítrico llevando la disolución a 250,0 ml. Una fracción de 25,00 ml de esta disolución gasta en su valoración 41,00 ml de KCNS 0,05100 *N*. Calcular el tanto por ciento de plata en la moneda.

Resp. 90,07.

25-10 Una muestra de 1,000 g de un mineral de níquel se disuelve en ácido nítrico. Se pone la disolución amoniacal y se añaden 0,50 ml de $AgNO_3$ 0,1000 *N* y 0,2 g de KI. La disolución, que contiene $Ni(NH_3)_4^{++}$ y AgI en suspensión se valora con 45,00 ml de KCN 0,1000 *M*, quedando un ligero exceso de reactivo sobre la cantidad necesaria para reaccionar con el níquel y disolver el AgI. En la valoración por retroceso del cianuro en exceso se gastan 1,50 ml de $AgNO_3$ 0,1000 *N* hasta aparición de turbidez. Calcular el tanto por ciento de níquel en el mineral.

Resp. 6,020.

25-11 50,00 ml de disolución de cloruro 0,1000 *M*, se valoran por el método de Mohr (indicador cromato) con disolución de nitrato de plata 0,1000 *M*. Calcular el error de la valoración en tanto por ciento si la concentración final de CrO_4^{--} es 0,0020 *M*.

Resp. +0,037.

25-12 Una muestra de 1,0000 g, que contiene el componente que se indica y materia inerte, se valora con disolución de nitrato de plata de la concentración especifica. Calcular el tanto por ciento del componente correspondiente.

(*a*) KCl: 46,24 ml de $AgNO_3$ 0,1172 *N*.
(*b*) $BaCl_2 \cdot 2H_2O$: 38,67 ml de $AgNO_3$ 0,08852 *N*.
(*c*) NaBr: 41,58 ml de $AgNO_3$ 0,1008 *N*.
(*d*) $Ba(CNS)_2$: 43,22 ml de $AgNO_3$ 0,06990 *N*.
(*e*) NH_4Cl: 45,75 ml de $AgNO_3$ 0,2000 *N*.

25-13 Una muestra de 0,6000 g que contiene $KClO_4$, KCl y materia inerte gasta 16,10 ml de $AgNO_3$ 0,01000 *N* en la valoración del cloruro. Una muestra de 0,2000 g del mismo material se reduce con nitrito y se valora en ella el cloruro total, gastándose 36,00 ml de $AgNO_3$ 0,04000 *N*. Calcular los tantos por ciento de KCl y $KClO_4$ en la muestra.

25-14 Una muestra de 0,5000 g formada por fosfato trixódico (e impurezas inertes) se disuelve y se neutraliza. Después de añadir 50,00 ml de nitrato de plata 0,2000 *N*, se se-

para por filtración el fosfato de plata y se lava. El filtrado y las aguas de lavado gastan por el método de Volhard 22,75 ml de KCNS 0,1500 *N*. Se disuelve en ácido nítrico el precipitado de fosfato de plata; en la valoración de esta disolución se gastan 43,85 ml de la misma disolución de KCNS. Calcular el tanto por ciento de P_2O_5 en la muestra (*a*) a partir de la valoración del exceso de Ag^+ en el filtrado y (*b*) a partir del resultado de la valoración del precipitado disuelto en ácido nítrico.

25-15 Si la muestra del Problema 25-14 hubiese contenido además 2,00 % de NaCl, ¿qué volumen de disolución de KCNS se habría gastado para valorar (*a*) el exceso de Ag^+ en el filtrado y (*b*) la disolución del precipitado en ácido nítrico?

25-16 En cada parte de las que se comenta, la sustancia buscada se convierte en un anión, que luego se precipita en disolución neutra como sal de plata. El precipitado lavado se disuelve en ácido nítrico y el ion plata de esta disolución se valora con KCNS 0,1000 *N*. Calcular el tanto por ciento del componente buscado.

	Muestra, g	Sal de plata precipitada	KCNS gastado, ml	Sustancia buscada, %
(*a*)	0,2500	Ag_3AsO_4	43,62	As
(*b*)	0,6135	Ag_2CrO_4	38,86	Cr_2O_3
(*c*)	0,8000	$AgIO_3$	42,10	KI
(*d*)	0,9950	Ag_2MoO_4	36,72	Mo_2O_3
(*e*)	0,3222	$Ag_4Fe(CN)_6$	28,54	Fe_2O_3
(*f*)	0,2000	Ag_2SO_3	45,00	FeS_2

25-17 La muestra que se indica en cada apartado es una mezcla de los componentes puros dados (sin materia inerte). Cada una de las muestras se valora con $AgNO_3$ 0,1000 *N* para precipitar la sal de plata. Calcular la composición porcentual de la muestra.

	Muestra, g	Composición	ml de $AgNO_3$
(*a*)	0,2600	LiCl + KCl	43,45
(*b*)	0,4356	KCl + KBr	45,00
(*c*)	0,4000	NaCl + KCNS	48,66
(*d*)	0,2450	$BaBr_2$ + LiCl	40,80
(*e*)	0,5942	$Ba(CNS)_2$ + KCNS	50,00

25-18 Una muestra de 0,4000 g que contiene solamente NaCl, NaBr y NaI gasta 44,32 ml de $AgNO_3$ 0,1250 *N* en la precipitación de los haluros de plata. Otra muestra idéntica se trata con dicromato y ácido para oxidar el bromuro y el yoduro a bromo y yodo, respectivamente, que se expulsan por ebullición. La disolución resultante consume 32,85 ml de la misma disolución de $AgNO_3$ para la precipitación del cloruro. Calcular los porcentajes de NaCl, NaBr y NaI.

25-19 Exactamente un gramo de un cloruro puro de un metal trivalente, MCl_3, gasta 35,84 ml de $AgNO_3$ 0,4000 *N*. Calcular el peso atómico del elemento M e identificar el elemento con ayuda de la tabla de pesos atómicos.

25-20 Una disolución de nitrato de plata contiene 2,1576 g de plata en 200,0 ml. 50,00 ml de cierta disolución de cianuro gastan 36,00 ml de la disolución de nitrato de plata hasta aparición de turbidez (método de Liebig). ¿Cuántos gramos de KCN están contenidos en un litro de la disolución de cianuro?

25-21 50,00 ml de cierta disolución de KCN gastan 44,46 ml de una disolución de $AgNO_3$ hasta aparición de turbidez. La disolución de $AgNO_3$ contiene 1,2500 g de plata en 250,0 ml. Calcular la normalidad y la molaridad de la disolución de KCN.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR · OMNIUM SCIENTIARUM PRINCIPIUM · SAPIENTIAM AUTEM NON VINCET MALITIA · QUITO 1826

25-22 La disolución de una muestra de 0,5000 g que contiene cianuro, cloruro y materia inerte gasta 32,50 ml de disolución de $AgNO_3$ hasta aparición de turbidez. Se añaden después 75,00 ml más de la misma disolución de $AgNO_3$, se separa por filtración el precipitado argéntico y el filtrado se valora con KCNS 0,1200 *N*, gastándose 20,33 ml. La disolución de nitrato de plata contiene 3,398 g de $AgNO_3$ puro en 250,0 ml. Calcular los porcentajes de KCN y KCl en la muestra.

25-23 Una muestra de 0,6000 g que contiene 80,00 % de KCN, 10,00 % de KCl y materia inerte se analiza por el método de Liebig-Volhard.

(*a*) ¿Qué volumen de $AgNO_3$ 0,1080 *N* se gasta en la valoración de Liebig?

(*b*) ¿Qué volumen adicional de dicha disolución de $AgNO_3$ debe añadirse para que el exceso de ion plata consuma 19,90 ml de KCNS 0,1000 *N* en la valoración de Volhard?

25-24 Una muestra de 0,7500 g que contiene KCN, KCl, KCNS y materia inerte se disuelve en agua y se analiza de la forma siguiente. En su valoración hasta aparición de turbidez se gastan 20,00 ml de $AgNO_3$ 0,1100 *N*. Se añaden después 30,00 ml más de la misma disolución de $AgNO_3$, se separa por filtración el precipitado y se lava. El exceso de ion plata del filtrado y de las aguas de lavado gasta 40,00 ml de KCNS 0,09000 *N* (métodos de Volhard). El precipitado de sales de plata se hierve con ácido nítrico, que descompone al AgCNS y AgCN, liberando Ag^+ y deja un residuo de AgCl. El AgCl se separa por filtración y el filtrado se valora con KCNS 0,09000 *N*, gastándose 50,00 ml. Calcular los porcentajes de KCN, KCl y KCNS en la muestra.

25-25 50,0 ml de KCN 0,100 *M* se valoran con $AgNO_3$ 0,0500 *N* por el método de Liebig. Utilizando el producto de solubilidad del AgCN y la constante de formación del $Ag(CN)_2^-$, calcular si cuando aparece la turbidez de AgCN se habrá o no añadido el 99,5 % de la cantidad estequiométrica de $AgNO_3$.

25-26 Se valora yoduro potásico 0,100 *M* con $Hg(NO_3)_2$ 0,025 0 *M* según la ecuación: $4I^- + Hg^{++} \rightarrow HgI_4^{--}$. Mediante los cálculos y explicaciones necesarias indicar si puede o no formarse algo de HgI_2 precipitado ($HgI_4^{--} + Hg^{++} \rightarrow 2HgI_2$) en el punto estequiométrico de la primera reacción. (Despréciese la dilución de la disolución por adición del reactivo valorante.)

25-27 Calcular el error en tanto por ciento de la valoración de 50,0 ml de disolución de cloruro 0,100 *M* con disolución 0,100 *M* de nitrato de plata por el método de Mohr, expresándolos en volumen de la disolución de ion plata, en cada uno de los casos siguientes.

(*a*) 1,00 milimol de K_2CrO_4 en disolución.

(*b*) Concentración final de $CrO_4^{--} = 0{,}100\ M$.

(*c*) 1,00 milimol de K_2CrO_4, disolución a *p*H 4,00.

25-28 Calcular la concentración molar de ion cromato que se necesita en la disolución de modo que en la valoración de Mohr de Br^- con Ag^+ el punto final coincida con el punto estequiométrico. Coméntense los aspectos prácticos de esta valoración.

25-29 El color rojo de $FeCNS^{++}$ que indica el punto final de la valoración de Volhard es detectable cuando su concentración alcanza un valor $6{,}4 \times 10^{-6}\ M$. Calcular la concentración del indicador de Fe^{+++}, que debe existir en la disolución, para que el punto final de la valoración de Volhard coincida con el punto estequiométrico de la precipitación del cloruro de plata, sin separar por filtración el AgCl antes de efectuar la valoración del exceso de ion plata con tiocianato. (*Sugerencia*: para evitar en absoluto el error, deben cumplirse las condiciones siguientes: $[Ag^+] = [Cl^-] + [CNS^-] + [FeCNS^{++}]$.)

25-30 Durante la Segunda Guerra Mundial, cuando las disponibilidades de níquel eran escasas en U.S.A., se acuñaban las monedas de cinco centavos partiendo de una aleación de plata, cobre y manganeso. Un peso de 4,865 g de dicha aleación se disolvió en ácido nítrico llevando la disolución a 250,0 ml.

(*a*) 50,00 ml de dicha disolución gastaron 21,05 ml de KCNS 0,1500 *N* en la valoración por el método de Volhard. Calcular el tanto por ciento de Ag.

(*b*) El ion plata de una fracción de 25,00 ml fue precipitado por adición de ion cloruro, reparándose por filtración y lavándose el AgCl. El filtrado, que contenía el cobre, se puso en medio amoniacal y se gastó en su valoración 34,10 ml de una disolución de KCN con un título en cobre de 8 mg/ml. Calcular el tanto por ciento de Cu.

25-31 Una muestra de 4,000 g de soldadura de plata se disolvió en ácido nítrico diluyéndose a 250,0 ml.

(*a*) Una fracción de 25,00 ml de la disolución se valora con KCNS 0,06000 *N*, consumiendo 38,95 ml. Calcular el tanto por ciento de Ag.

(*b*) Después de eliminar el ion plata por filtración del AgCl obtenido en 50,00 ml de la disolución, se alcalina un amoniaco y se valora con disolución de KCN, gastándose 36,95 ml. En la normalización de la disolución de KCN, se gastaron 43,07 ml de esta disolución para reaccionar con una disolución de 0,2800 g de cobre puro. Calcular el porcentaje de Cu en la soldadura.

25-32 1,2500 g de HgO puro se disolvieron en ácido nítrico y se llevaron a 500,0 ml.

(*a*) Calcular la normalidad de la disolución de mercurio(II).

(*b*) Una muestra de 1,5000 g de nitrato sódico, contaminado de haluro alcalino, se disolvió y se valoró con la disolución anterior de mercurio(II) en presencia de nitroprusiato sódico como indicador, gastándose 20,20 ml hasta la aparición de turbidez. Calcular las impurezas expresadas en tanto por ciento de NaCl.

(*c*) En un análisis aparte se encuentra que la muestra contiene 0,600 % de NaBr, que también resultó valorado con mercurio(II). ¿Cuál es el porcentaje verdadero de NaCl en la muestra?

25-33 Se prepara una disolución patrón de $Hg(ClO_4)_2$ disolviendo 1,1033 g de mercurio puro en ácido perclórico y diluyendo la disolución a un litro. Una muestra de agua de 100,0 ml valorada con esta disolución (en presencia de nitroprusiato sódico como indicador) gastó 32,00 ml. Calcular el contenido de cloruro en el agua en partes por millón.

25-34 Una muestra de mineral de níquel que pesa 1,1000 g se disuelve en ácido nítrico. Se alcalina con amoniaco y se añaden 0,50 ml de $AgNO_3$ 0,1000 *N* y 0,2 g de KI. Se añaden a la disolución de $Ni(NH_3)_4^{++}$ con AgI en suspensión 48,00 ml de KCN 0,0900 *M*, que queda en ligero exceso respecto a la cantidad necesaria para reaccionar con el níquel y disolver el AgI. La valoración por retroceso del exceso de cianuro gasta 2,50 ml de $AgNO_3$ 0,1000 *N* hasta aparición de turbidez. Calcular el porcentaje de Ni en el mineral.

25-35 Se disuelven diez gramos exactos de $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ en agua y se enrasa a un litro.

(*a*) Si la reacción con Zn^{++} es estequiométrica con formación de $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, ¿cuál es el título en cinc de la disolución de ferrocianuro?

(*b*) Un mineral carbonatado de cinc que pesa 1,000 g se disuelve en ácido sulfúrico y gasta 44,20 ml de la disolución de ferrocianuro. Calcular el contenido de cinc del mineral (1) en porcentaje de Zn, (2) en porcentaje de ZnO.

25-36 Calcular la normalidad de una disolución de molibdato para la precipitación de $PbMoO_4$, en cada uno de los apartados siguientes.

(*a*) Disolución que contiene 7,550 g de MoO_3 por litro.

(*b*) 0,3525 g de plomo puro gastan en su valoración 41,50 ml de disolución de molibdato.

(*c*) 0,5840 g de $PbSO_4$ puro, disuelto en acetato amónico, gasta 32,10 ml de disolución de molibdato.

25-37 Se disuelve en ácido nítrico una muestra de 1,2000 g de mineral de plomo; se evapora la disolución con ácido sulfúrico y se separa por filtración el $PbSO_4$, lavándose

el precipitado y disolviéndolo después en una disolución de acetato amónico. Se gastan en su valoración 38,80 ml de una disolución de molibdato que contiene 1,8000 g de MoO_3 en 500,0 ml. Calcular el porcentaje de Pb en el mineral.

25-38 Una disolución patrón de AEDT preparada por disolución de 10,000 g de $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$ y enrase a 500,0 ml., se utiliza en las valoraciones siguientes. La muestra problema se disuelve en agua o en ácido, se tampona a *p*H 10 y se valora con la disolución de AEDT, utilizando un indicador apropiado.

(*a*) Calcular la concentración molar de la disolución de AEDT.

(*b*) Una muestra de 0,2500 g de carbonato cálcico impuro gasta 40,00 ml de AEDT patrón. Calcular el porcentaje de $CaCO_3$.

(*c*) Una muestra de sal de Epsom ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), que pesa 0,4500 g gasta 32,40 ml de la disolución de AEDT. Calcular su pureza en tanto por ciento.

(*d*) 100,0 ml de agua del grifo, tamponada a *p*H 10, gastan 35,00 ml de una disolución de AEDT preparada por disolución 1:10 de la disolución patrón, en la valoración de la suma de Ca^{++} y Mg^{++}. Otra muestra de 100,0 ml de agua se trata con oxalato amónico para precipitar el calcio en forma de oxalato. El filtrado del oxalato cálcico gasta 10,00 ml de la disolución patrón de AEDT diluida (1:10) en la valoración del Mg^{++}. Calcular (1) la dureza total expresada en ppm de calcio; (2) la dureza cálcica en ppm; (3) la dureza magnésica en ppm.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SCIENTIA
FUNDADA EN 1620

26

TEORIA REDOX

Definiciones. Las reacciones en que se transfieren electrones de un átomo, ion o molécula a otro se llaman reacciones de **oxidación-reducción** o **redox.** La **oxidación** es el proceso en que un átomo, ion o molécula **pierde** uno o más electrones; la **reducción** implica **ganancia** de uno o más electrones por parte de un átomo, ion o molécula. **Un agente reductor** es una sustancia que **pierde** uno o más electrones y en este proceso se **oxida;** un **agente oxidante** gana uno o más electrones y con ello se **reduce.** Dicho de otra forma, **un reductor es un donador de electrones y un oxidante es un receptor de electrones.**

La oxidación y la reducción no pueden tener lugar de forma independiente, sino simultánea por transferencia de electrones desde el donador al receptor. No obstante, es conveniente considerar los procesos de oxidación y de reducción por separado, expresándolos mediante semirreacciones representada cada una de ellas por la ecuación de la semirreacción ion-electrón. Véanse los siguientes ejemplos.

1. Semirreacciones de oxidación:

$$Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e$$

$$Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++} + e$$

$$SO_3^{--} + H_2O \rightarrow SO_4^{--} + 2H^+ + 2e$$

2. Semirreacciones de reducción:

$$I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$$

$$Ce^{4+} + e \rightarrow Ce^{+++}$$

$$Cr_2O_7^{--} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{+++} + 7H_2O$$

Estas semirreacciones son reversibles; en 1 las semirreacciones representan una reducción si se escriben en dirección opuesta; en 2 las semirreacciones son de oxidación en dirección opuesta. El fenómeno puede representarse de una forma general mediante la relación general

$$\text{Ox} + ne \rightleftarrows \text{Red}$$

en que Ox representa la forma oxidada y Red la forma reducida de la sustancia que se transforma y n el número de electrones implicados en la semirreacción.

Combinando las ecuaciones de las semirreacciones ion-electrón separados se obtiene la ecuación de la reacción redox total. El alumno debe repasar el ajuste de ecuaciones redox, estudiado en el Cap. 3.

La transferencia de electrones de un lugar a otro constituye un flujo de corriente eléctrica. Para generar corriente eléctrica puede utilizarse una combinación adecuada de reacciones químicas (células galvánicas). A la inversa, la corriente eléctrica puede aplicarse a originar reacciones químicas (electrólisis) en los electrodos de una célula electrolítica. Hay dos aspectos de las reacciones redox del máximo interés en análisis cuantitativo: (1) la cantidad de electricidad asociada con las reacciones químicas que tienen lugar; (2) la fuerza o potencial con que los electrones son transferidos.

Equivalencia en las reacciones redox

La ley de Faraday dice que una cantidad definida de electricidad (96, 492 culombios o un faraday) está asociada con la reacción de un peso equivalente gramo de una sustancia. Por tanto, un faraday de electricidad está asociado a la transferencia de un átomo gramo o mol de electrones, y sobre esta base se define el peso equivalente de una sustancia en redoximetría. **El peso equivalente es el peso de sustancia que proporciona, reacciona con o es equivalente a un átomo gramo o mol de electrones transferidos en la reacción de que se trate.** Varios ejemplos ilustrativos se expusieron en el Cap. 22; otros se darán en la discusión de métodos redox específicos.

El potencial en las reacciones redox

Semicélulas (electrodos sencillos, pares redox). Si un trocito de un metal, por ejemplo, cinc, se coloca en agua o en una disolución diluida de iones cinc, el cinc presenta tendencia a perder electrones y a convertirse en ion cinc. Este fenómeno continuará hasta que la concentración de ion cinc en la disolución alcance un valor tal que se establezca un equilibrio entre el metal y sus iones:

$$\text{Zn} \rightleftarrows \text{Zn}^{++} + 2e$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM SCIENTIARUM PRINCIPIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Una situación similar se produce para los demás metales en contacto con disoluciones de sus iones, como

$$Cu \rightleftarrows Cu^{++} + 2e$$

Cada semirreacción está caracterizada por un cierto potencial de semicélula o de electrodo, que representa la tendencia del metal a oxidarse formando iones, o la tendencia de estos iones a reducirse dando el metal.

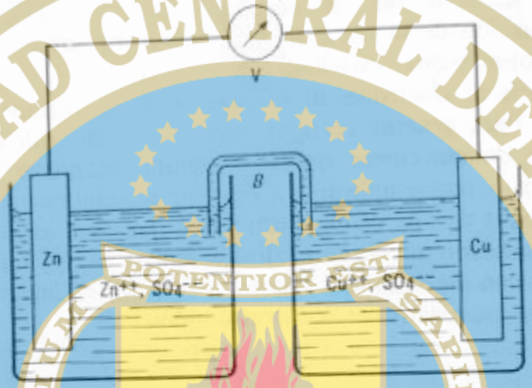


Fig. 26-1 Célula galvánica.

El potencial de un electrodo no puede medirse de forma directa. No obstante, si se conectan dos semicélulas puede medirse la fuerza electromotriz (fem) de la célula. La Fig. 26-1 representa una célula galvánica. Dicha célula está constituida por un electrodo de cinc sumergido en una disolución de sulfato de cinc y un electrodo de cobre sumergido en una disolución de sulfato de cobre. Los electrodos están conectados por el exterior mediante un conductor (alambre) y el circuito se completa mediante un puente salino, B, que contiene una disolución conductora, como cloruro potásico, que une eléctricamente a las dos semicélulas. El voltímetro, V, mide la fem total. Si a una de las semicélulas se le asigna arbitrariamente un potencial de valor cero, la fem medida representa el potencial de la otra semicélula.

Convenios. En la literatura electroquímica se han adoptado distintos acuerdos sobre el signo de los potenciales de electrodo, la dirección en que deben escribirse las semirreacciones y la forma de expresar la ecuación de Nernst (pág. 383). Según uno de estos criterios, las semirreacciones deben escribirse en la dirección en que tiene lugar la reducción y el signo del potencial normal de electrodo, E (pág. 384) es invariable y corresponde a la carga electrostática del metal. Por ejemplo,

$$Zn^{++} + 2e \rightleftarrows Zn \qquad E^\circ = -0{,}763 \text{ v}$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Según otro criterio, el signo del potencial es variable y depende de la dirección en que se escriba la semirreacción. Por ejemplo,

$$Zn^{++} + 2e \rightleftarrows Zn \qquad E^\circ = -0{,}763 \text{ v} \tag{26-1}$$

$$Zn \rightleftarrows Zn^{++} + 2e \qquad E^\circ = +0{,}763 \text{ v} \tag{26-2}$$

E° se llama en este caso «potencial normal de reducción» en la ecuación (26-1) y «potencial normal de oxidación» en la ecuación (26-2); este convenio se ha utilizado mucho, especialmente en los Estados Unidos, por gran número de químicos físicos y de químicos analíticos y se utiliza en una importante obra de consulta[1]. Según el convenio utilizado, el signo del segundo término de la ecuación de Nernst es positivo o negativo.

En un esfuerzo para llegar a un acuerdo constante respecto a los potenciales de electrodos, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) adoptó un informe de la Comisión de Electroquímica y de la Comisión de Símbolos, Terminología Fisicoquímica, titulado «Acuerdo relativo a los signos de las fuerzas electromotrices y potenciales de electrodo»[2]. Los principales aspectos del informe de la IUPAC se resumen a continuación.

Una célula galvánica (voltaica) debe representarse mediante un diagrama; por ejemplo, la célula que se representa en la Fig. 26-1 se indica así:

$$Zn \mid Zn^{++} \parallel Cu^{++} \mid Cu$$

en que el signo | indica una separación de fases y el signo $\parallel$ un puente salino. La fem de la célula es igual en magnitud y signo al potencial eléctrico del conductor metálico de la derecha cuando el de un conductor metálico similar a la izquierda se toma como cero estando la célula en circuito abierto. Según la formulación anterior de la célula, la reacción de la célula

$$Zn + Cu^{++} \rightleftarrows Zn^{++} + Cu$$

es espontánea de izquierda a derecha cuando se cierra el circuito y la fem es positiva. Si la célula se formula en dirección inversa, es decir,

$$Cu \mid Cu^{++} \parallel Zn^{++} \mid Zn$$

la ecuación correspondiente es

$$Cu + Zn^{++} \rightleftarrows Cu^{++} + Zn$$

La reacción de la célula es espontánea de derecha a izquierda y la fem es negativa. En cualquier caso, la reacción consiste en la reducción del Cu^{++} por el Zn.

[1] W. M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions*, 2.ª ed., Englewood Cliffs, N. J., Prentice-Hall, 1952.

[2] Véase el texto del informe de la IUPAC en T. S. Licht y A. J. de Béthune, *J. Chem. Educ.*, **34**, 433 (1957).

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN 1620 QUITO

La fem de una semicélula, por ejemplo, Zn^{++}, Zn, es la fem de una célula formada por el electrodo normal de hidrógeno situado a la izquierda y la semicélula que se considera a la derecha; así,

$$Pt \mid H_2\,(1\ atm) \mid H^+(a = 1) \parallel Zn^{++} \mid Zn$$

para la que la reacción en la célula es

$$H_2 + Zn^{++} \rightleftarrows 2H^+ + Zn$$

Según el criterio anterior, esta reacción tiene lugar de derecha a izquierda y la fem de la célula es negativa, y si Zn^{++} y Zn presentan actividad unida, la fem es $-0{,}763$ v; este valor, con su signo, es el **potencial normal** de la semicélula Zn^{++}, Zn.

La semicélula representada por Zn, Zn^{++} implica la existencia de una célula cuyo electrodo de la derecha es el electrodo normal de hidrógeno y la fem es $+0{,}763$ v, pero esta fuerza electromotriz no representa el potencial del electrodo, sino la *fem de la semicélula*. La IUPAC respeta, pues, la existencia de signos contrarios para la fem y la posibilidad de que la semirreacción se verifique en dos direcciones, pero reserva la denominación de *potencial* para la fem de la reacción de la semicélula escrita en la dirección de la reducción, entendiéndose que la semicélula en cuestión contiene el electrodo de la derecha de una célula cuyo electrodo de la izquierda es el electrodo normal de hidrógeno. En este texto se utilizará el convenio de Estocolmo (IUPAC), mediante la aplicación de las «reglas» siguientes.

1. Todos los potenciales de semicélula se referirán al electrodo normal de hidrógeno, al que se asigna arbitrariamente un potencial cero a cualquier temperatura; en este punto todos los criterios están de acuerdo.

2. Las ecuaciones de las reacciones de semicélula deben escribirse en la forma general

$$Ox + ne \rightleftarrows Red$$

en que Ox y Red representan, respectivamente, las especies oxidada y reducida del sistema que se considere.

3. El potencial de semicélula es *positivo* si la forma reducida del sistema es un reductor más fuerte que el hidrógeno. Por ejemplo, la semicélula Zn^{++}, Zn tiene un potencial normal $E^\circ = -0{,}763$ v; el cinc metálico es un reductor más fuerte que el hidrógeno y el potencial será negativo. A la semicélula Cu^{++}, Cu corresponde $E^\circ = +0{,}337$ v; el Cu^{++} es un oxidante más fuerte que el ion H^+ y el potencial es positivo. En las semicélulas ion metálico-metal el signo del potencial corresponde a la carga electrostática del metal y a la polaridad de la semicélula respecto al electrodo normal de hidrógeno. En el Apéndice V se da una tabla de potenciales normales de electrodo.

4. La fem de una célula está relacionada con su representación y con los correspondientes potenciales de semicélula y, teniendo en cuenta la dirección

de la reacción espontánea que tiene lugar en la célula, puede obtenerse algunas conclusiones. Estas deducciones exigen también la adopción de reglas especificadas:

(*a*) La célula debe representarse mediante un diagrama. Por ejemplo, suponiendo a los iones en estado patrón (actividad unidad), la célula representada en la Fig. 26-1 debe representarse por el diagrama

$$Zn\,|\,Zn^{++}\,(1\,M)\,\|\,Cu^{++}\,(1\,M)\,|\,Cu$$

(*b*) La ecuación ion-electrón que tiene lugar en la semicélula de la derecha debe escribirse en primer lugar, en la forma convenida, juntamente con su potencial, E. (Si todas las sustancias se encuentran en estado patrón, o sea tienen actividad unidad, el potencial es el potencial normal, E°.)

(*c*) La ecuación ion electrón de la semicélula de la izquierda debe escribirse en segundo lugar, también en la forma convenida y juntamente con su potencial, E.

(*d*) La segunda ecuación (semicélula de la izquierda) deberá restarse de la primera (semicélula de la derecha) transponiendo las sustancias que en ella figuran a miembros opuestos de la ecuación para evitar signos negativos en la ecuación final que representa la reacción total de la célula. Esta ecuación total debe quedar ajustada en cuanto a los electrones intercambiados.

(*e*) El segundo valor E se restará del primero para obtener el voltaje de la célula, $E_{célula}$. *Nota*: Aunque una o las dos ecuaciones ion-electrón tengan que multiplicarse por un número entero para conseguir la igualación del número de electrones puestos en juego en ambas semirreacciones, los valores de E *no* se multiplican por dichos enteros, sino que quedan con sus valores originales; el valor de E para una semicélula determinada es independiente de cualquier otra semicélula con que la primera se combine.

(*f*) El signo (+ o −) de $E_{célula}$ es la polaridad del electrodo de la derecha en el diagrama de la célula.

(*g*) Si $E_{célula}$ es positivo, la reacción representada por la célula es espontánea en la dirección de izquierda a derecha si la ecuación se escribe según la norma (*d*); si $E_{célula}$ es negativo, la reacción es espontánea de derecha a izquierda.

Ejemplo 1

Sea la célula $Zn\,|\,Zn^{++}\,(1\,M)\,\|\,Cu^{++}\,(1\,M)\,|\,Cu$

$E^\circ = -0{,}763$ v $\quad E^\circ = +0{,}337$ v

(Si los solutos se encuentran en estado patrón actividad unidad, es decir, las dos semicélulas están formadas por metales puros y disoluciones 1 M de sus iones, los potenciales de los electrodos son sus potenciales normales, E°.)

(1)	$Cu^{++} + 2e \rightleftarrows Cu$	$E^\circ_1 = +0{,}337$ v
(2)	$Zn^{++} + 2e \rightleftarrows Zn$	$E^\circ_2 = -0{,}763$ v
(1) − (2):	$Cu^{++} + Zn \rightleftarrows Zn^{++} + Cu$	$E^\circ_{est} = +1{,}100$ v

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN 1620 QUITO

Como $E^\circ_{\text{célula}}$ es positivo, se deduce que el electrodo de la derecha es el electrodo positivo y que la reacción de la célula es espontánea de izquierda a derecha, tal como se escribe la ecuación. Si la célula se hubiese esquematizado invirtiendo el orden de las semicélulas, con las mismas normas indicadas se obtendría la expresión final

$$Zn^{++} + Cu \rightleftarrows Cu^{++} + Zn \qquad E^\circ_{\text{cel}} = -1{,}100 \text{ v}$$

En cualquier caso se concluye que el metal cobre sumergido en la disolución de Cu^{++} es el electrodo positivo y que la reacción espontánea correspondiente es la reducción del Cu^{++} por el Zn y la oxidación del Zn por el Cu^{++}. Una de las ventajas del convenio de la IUPAC es que la polaridad de un electrodo de una célula galvánica tiene el mismo signo que el potencial de semicélula de dicho electrodo bajo las condiciones (concentración, etc.) especificadas en el esquema de la célula.

Si se conocen de antemano los valores de los potenciales de semicélula (a partir de los valores E° tabulados y de las concentraciones), escribiendo el esquema de la célula con la semicélula más positiva a la derecha se obtiene siempre un valor positivo para $E_{\text{célula}}$ y la reacción transcurre de izquierda a derecha.

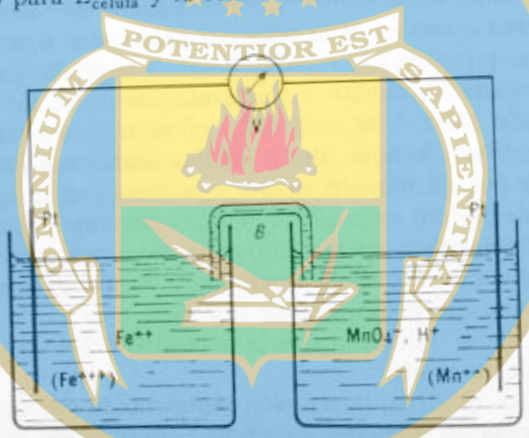


Fig. 26-2 Oxidación del hierro(II) con permanganato en una célula galvánica.

Las semicélulas no quedan limitadas al caso de un metal en contacto con sus iones; *cualquier* semirreacción ion-electrón puede tener lugar en una semicélula. Si la reacción de la semicélula implica dos estados diferentes de oxidación de un elemento en disolución, se utiliza un electrodo inerte, de platino o carbono, por ejemplo, para recoger los electrones del reductor y suministrarlos al oxidante. La Fig. 26-2 representa una célula de este tipo formada por las semicélulas Fe^{+++}, Fe^{++} y MnO_4^--Mn^{++}, H^+. Cuando se conectan los electrodos y las disoluciones, el voltímetro indica la existencia de una fem y poca corriente por el circuito. Esta célula proporciona un medio sencillo para demostrar que las reacciones redox consisten en intercambios de electrones. En el compartimiento de la izquierda se coloca una disolución ácida de una

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST SAPIENTIUM FUNDADA EN 1620 QUITO

sal ferrosa, por ejemplo, $FeSO_4$ y en el compartimiento de la derecha se pone una disolución ácida de $KMnO_4$. Si se añade un poco de tiocianato potásico a esta disolución, se observará cómo la disolución se pone roja en los alrededores del electrodo de platino al cerrar el circuito, demostrándose la formación de Fe^{+++} por oxidación de Fe^{++}. En el compartimiento de la derecha tiene lugar una decoloración de la disolución en los alrededores del electrodo debido a la reducción del MnO_4^- a Mn^{++} incoloro. Aunque las disoluciones no están en contacto físico, tiene lugar la misma reacción que cuando se mezclan en medio ácido disoluciones de sulfurosa y permanganato.

El diagrama de la célula de la Fig. 26-2 es

$$Pt|Fe^{+++}, Fe^{++}\|MnO_4^-, Mn^{++}, H^+|Pt$$

Siguiendo las normas antes establecidas y suponiendo que todos los solutos tienen actividad unidad (1 *M*), se deducen la reacción y la fem:

$$(1)\quad MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{++} + 4H_2O \qquad E^\circ_1 = +1{,}51\ v$$

$$(2)\quad Fe^{+++} + e \rightleftarrows Fe^{++} \qquad E^\circ_2 = +0{,}77\ v$$

$$(1)-(2):\ 5Fe^{++} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftarrows 5Fe^{+++} + Mn^{++} + 4H_2O \qquad E^\circ_{cel} = +0{,}74\ v$$

Relación entre potencial y concentración: Ecuación de Nernst

En 1889 Nernst formuló una expresión que relaciona el potencial de una semicélula con las concentraciones que contiene. Para el caso general,

$$Ox + ne \rightleftarrows Red \tag{26-3}$$

la ecuación de Nernst es

$$E = \text{Constante} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red]}{[Ox]} \tag{26-4}$$

E es el potencial de semicélula, R es una constante que tiene el valor 8,314 julios por grado, T es la temperatura absoluta, n el número de electrones que intervienen en la reacción de la semicélula, F el faraday (96.493 culombios) y [Red] y [Ox] las concentraciones molares (más exactamente, las actividades) de las formas reducida y oxidada del sistema implicado en la semirreacción. Para una temperatura de 25° C (298° K) y utilizando el factor 2,303 de conversión de logaritmos naturales en decimales, la ecuación de Nernst se convierte en

$$E = \text{Constante} - \frac{2{,}303 \times 8{,}314 \times 298}{n \times 96.493} \log \frac{[Red]}{[Ox]}$$

$$= \text{Constante} - \frac{0{,}0591}{n} \log \frac{[Red]}{[Ox]} \tag{26-5}$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Potenciales normales. Como el potencial de un electrodo varía con las concentraciones de las sustancias que reaccionan, para disponer de una base de comparación entre los distintos potenciales de semicélula, es necesario definir un «estado patrón» en que todas las sustancias intervengan con actividad unidad en la reacción.

1. Un líquido o un sólido puros están en su estado patrón o de actividad unidad. Por ejemplo, en la semicélula Zn^{++}, Zn, el cinc metálico tiene actividad unidad.

2. Un gas se encuentra en estado normal cuando su presión es de 760 mm de mercurio (una atmósfera) a 0° C.

3. Un soluto, por ejemplo, un ión, está en estado normal cuando su actividad es la unidad. La actividad, a, viene dada por la relación $a = C \cdot f$, siendo C la concentración molar y f el coeficiente de actividad, que depende de la fuerza iónica de la disolución (véase el Cap. 4). Debido a ciertas reacciones, como la hidrólisis y la formación de complejos, gran parte de los iones metálicos sencillos no tienen existencia en medio acuoso cuando su actividad alcanza el valor 1. En algunos casos se miden «potenciales formales»; esto significa que el soluto está en concentración 1 F («uno formal»), es decir, existe en disolución un peso fórmula por litro. Esta forma de expresar la concentración no indica nada sobre la naturaleza o la distribución de las distintas especies en equilibrio que puedan existir de forma real en la disolución. Excepto en los cálculos más rigurosos, supondremos que las concentraciones molares son proporcionales a las actividades y que el estado normal de un soluto viene representado por una concentración 1 M. Se utilizará esta aproximación en los cálculos basados en la ecuación de Nernst.

4. Un soluto poco soluble, como AgCl, está en estado patrón cuando su concentración en la disolución es su solubilidad, es decir, cuando su disolución está saturada.

5. Un gas disuelto está en estado normal cuando su concentración en la disolución es su solubilidad a una atmósfera de presión y 0° C.

Volviendo a la ecuación de Nernst (26-5), cuando los reactivos se encuentran en estado patrón o actividad unidad la relación [Red]/[Ox] = 1/1, y su logaritmo es cero. Entonces, E es igual a la constante de la ecuación de Nernst. Esta constante, que se designa con el símbolo E°, es el potencial normal de la semicélula. La ecuación de Nernst puede escribirse en la forma

$$E = E^\circ - \frac{0{,}0591}{n} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \qquad (26\text{-}6)$$

Para las semicélulas formadas por un metal en contacto con una disolución de sus iones,

$$M^{n+} + ne \rightleftarrows M \qquad E = E^\circ - \frac{0{,}0591}{n} \log \frac{1}{[M^{n+}]}$$

$$= E^\circ + \frac{0{,}0591}{n} \log [M^{n+}]$$

pues el metal presenta actividad unidad; el potencial depende solamente de la concentración del ion metálico en la disolución. Como el potencial depende de las condiciones, es importante al formular las células indicar dichas condiciones. Por ejemplo,

$$Zn\,|\,Zn^{++}\,(0{,}10\ M)\,\|\,H^{+}\,(1\ M)\,|\,H_2\,(1\ atm)\,|\,Pt$$

$$Pt\,|\,Fe^{++}(1\ M),\ Fe^{+++}\,(0{,}1\ M)\,\|\,Mn^{++}\,(1\ M),\ MnO_4^{-}\,(0{,}1\ M),\ H^{+}\,(1\ M)\,|\,Pt$$

Cálculo del potencial y de la fem en condiciones no normales

Cuando las sustancias no se encuentran en estado normal o actividad unidad, el potencial de semicélula se calcula con la ecuación de Nernst, utilizando el potencial normal y las concentraciones; el $E_{célula}$ es entonces la diferencia entre los potenciales de semicélula.

Ejemplo.

Sea la célula:

$$Pt\,|\,Cr^{++}(0{,}001\ M),\ Cr^{+++}(1\ M)\,\|\,V^{+++}(0{,}01\ M),\ V^{++}(1\ M)\,|\,Pt$$

$$E^{\circ} = -0{,}41\ v \qquad E^{\circ} = -0{,}26\ v$$

Para la semicélula de la derecha,

$$E_1 = E^{\circ}_1 - \frac{0{,}0591}{n}\log\frac{[V^{++}]}{[V^{+++}]} = -0{,}26 - 0{,}0591\log 1/0{,}01$$

$$= -0{,}26 - (0{,}0591 \times 2) = -0{,}26 - 0{,}12 = -0{,}38\ v$$

Para la semicélula de la izquierda,

$$E_2 = E^{\circ}_2 - \frac{0{,}0591}{n}\log\frac{[Cr^{++}]}{[Cr^{+++}]} = -0{,}41 - 0{,}0591\log 0{,}001/1$$

$$= -0{,}41 - (0{,}0591 \times -3) = -0{,}41 + 0{,}18 = -0{,}23\ v$$

Por tanto,

(1)	$V^{+++} + e \rightleftarrows V^{++}$	$E_1 = -0{,}38\ v$
(2)	$Cr^{+++} + e \rightleftarrows Cr^{++}$	$E_2 = -0{,}23\ v$
(1) − (2):	$V^{+++} + Cr^{++} \rightleftarrows V^{++} + Cr^{+++}$	$E_{cel} = -0{,}15\ v$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA OMNIUM
FUNDADA EN 1620
QUITO

La fem de la célula puede calcularse de una forma un poco distinta, aunque fundamentalmente idéntica a los cálculos anteriores.

$$E_1 = E^\circ_1 - \frac{0{,}0591}{n} \log \frac{[V^{++}]}{[V^{+++}]} \qquad E_2 = E^\circ_2 - \frac{0{,}0591}{n} \log \frac{[Cr^{++}]}{[Cr^{+++}]}$$

$$E_{cel} = E_1 - E_2 = \left(E^\circ_1 - \frac{0{,}0591}{n} \log \frac{[V^{++}]}{[V^{+++}]}\right) - \left(E^\circ_2 - \frac{0{,}0591}{n} \log \frac{[Cr^{++}]}{[Cr^{+++}]}\right)$$

$$= E^\circ_1 - E^\circ_2 - \frac{0{,}0591}{n} \log \frac{[V^{++}][Cr^{+++}]}{[V^{+++}][Cr^{++}]}$$

$$= -0{,}26 - (-0{,}41) - 0{,}0591 \log \left(\frac{1 \times 1}{0{,}01 \times 0{,}001}\right)$$

$$= -0{,}26 + 0{,}41 - 0{,}0591 \log 10^5$$

$$= +0{,}15 - (0{,}0591 \times 5) = -0{,}15 \text{ v}$$

Como $E_{célula}$ es negativo, la reacción de la célula es espontánea de derecha a izquierda; es decir, el Cr^{++} es reducido por el V^{+++} en las condiciones dadas de concentración. El electrodo de platino sumergido en la disolución de vanadio actúa como negativo. Por el contrario, obsérvese que cuando todas las sustancias se encuentran en estado normal, $E^\circ_{célula} = -0{,}26 - (-0{,}41) = +0.15$ v; el Cr^{++} reduce al V^{+++} y el electrodo sumergido en la disolución de vanadio es el positivo.

En la práctica, los potenciales de semicélula son muy diferentes de los que corresponden a los valores de sus estados normales por utilizarse un gran exceso de uno de los componentes de la reacción de semicélula, haciéndose descender la concentración de uno de los iones a un valor muy pequeño por precipitación o formación de un complejo, o por modificación del *p*H si en la reacción intervienen los iones H^+ u OH^-. Estos métodos pueden aprovecharse para conseguir que las reacciones sean más o menos completas, y en algunos casos para modificar el sentido de la reacción.

Modificación de la fem a lo largo de una valoración redox

En las valoraciones redox la fem antes del punto estequiométrico se calcula a partir de E° de la semirreacción de la sustancia que se valora. Después del punto estequiométrico la fem se calcula a partir del valor de E° de la semirreacción en que interviene la sustancia valorante. En el punto estequiométrico se deben tener en cuenta los valores de E° de ambas reacciones. En los ejemplos siguientes se supone que la valoración se lleva a cabo en una célula en que el electrodo de referencia es un electrodo normal de hidrógeno, para el cual E° = 0,00 v, y el electrodo indicador es un alambre de platino (inerte) sumergido en la disolución. La fem medida en la célula corresponde al potencial de la semirreacción de los sistemas implicados en la reacción de valoración. (Otros tipos de elec-

trodos de referencia e indicadores, así como la determinación potenciométrica del punto final se discute más extensamente en el Cap. 32.)

Ejemplo 3

Se valoran con disolución 0,100 *N* de Ce^{4+} 50,0 ml de una disolución 0,100 *N* de Fe^{++}. Para el sistema Fe^{+++}, Fe^{++} $E^\circ = +0{,}77$ v; para Ce^{4+}, Ce^{+++} $E^\circ = +1{,}61$ v. Calcular los valores de fem necesarios para construir la curva de valoración. (Para las sustancias dadas, un equivalente coincide con un mol; cada semirreacción pone en juego un electrón.) Para simplificar se utiliza el valor 0,059 en la ecuación de Nernst.

(*a*) Inicialmente, es decir, antes de comenzar la adición de Ce^{4+}, la disolución contiene a efectos prácticos exclusivamente Fe^{++}. Si $[Fe^{+++}]$ es cero, E debería valer menos infinito; este potencial representa un reductor infinitamente fuerte, que, por ello, origina la reducción de algún componente de la disolución con formación de un poco de Fe^{+++}. Además, el Fe^{++} se oxida fácilmente al aire. Debido a estos hechos existe en la disolución una cantidad finita, pero variable de Fe^{+++} y el valor de E no queda definido de forma exacta.

(*b*) Durante la valoración E_1 viene determinado por la relación $[Fe^{++}]/[Fe^{+++}]$ en la disolución. Como las disoluciones reaccionantes son de la misma normalidad (y molaridad) pueden utilizarse los volúmenes en los cálculos en lugar de las concentraciones molares.

(1) Cuando se ha añadido 1,0 ml de Ce^{4+}, $[Fe^{++}]/[Fe^{+++}] = 49{,}0/1{,}0$ y

$$E_1 = 0{,}77 - 0{,}059 \log (49{,}0/1{,}0) = 0{,}77 - (0{,}059 \times 1{,}69)$$
$$= 0{,}77 - 0{,}10 = 0{,}67 \text{ v}$$

(2) Después de añadidos 5,0 ml de Ce^{4+}, $[Fe^{++}]/[Fe^{+++}] = 45{,}0/5{,}0$ y

$$E_1 = 0{,}77 + 0{,}059 \log (45{,}0/5{,}0) = 0{,}77 - 0{,}059(0{,}96)$$
$$= 0{,}77 - 0{,}06 = 0{,}71 \text{ v}$$

(3) Después de añadidos 25,0 ml de Ce^{4+} (punto de semivaloración) $[Fe^{++}]/[Fe^{+++}] = 25{,}0/25{,}0 = 1$, cuyo logaritmo es cero. Por tanto, $E_1 = 0{,}77$ v. En todo caso en la semivaloración $E_1 = E^\circ_1$.

(4) Con 49,0 ml de Ce^{4+} añadidos, $[Fe^{++}]/[Fe^{+++}] = 1{,}0/49{,}0$ y

$$E_1 = 0{,}77 + 0{,}059 \log (1{,}0/49{,}0) = 0{,}87 \text{ v}$$

(5) Cuando se hayan añadido 49,9 ml de Ce^{4+}, $[Fe^{++}]/[Fe^{+++}] = 0{,}1/49{,}9$ y

$$E_1 = 0{,}77 - 0{,}059 \log (0{,}1/49{,}9) = 0{,}93 \text{ v}$$

(*c*) En el punto estequiométrico de la reacción,

$$Fe^{++} + Ce^{4+} \rightleftarrows Fe^{+++} + Ce^{+++}$$

suponiendo que la reacción es suficientemente completa como para poderse utilizar en análisis volumétrico, prácticamente todo el Fe^{++} original ha pasado a Fe^{+++}, habiendo aparecido una cantidad equivalente de Ce^{+++} en la disolución, procedente de la reducción de Ce^{4+}. $[Fe^{++}]$ y $[Ce^{4+}]$ son valores finitos, pero muy pequeños. A lo largo de la valora-

ción de fem se ha ido haciendo más y más positiva a medida que ha ido aumentando $[Fe^{+++}]$ a expensas de $[Fe^{++}]$. Se ha alcanzado un momento en que la fem debida al pequeño valor de la relación $[Fe^{++}]/[Fe^{+++}]$ es igual a la fem debida al elevado valor de la relación $[Ce^{+++}]/[Ce^{4+}]$. Esta igualdad de los potenciales de semirreacción tiene lugar en el punto de equivalencia de la reacción, cuando los cuerpos reaccionantes alcanzan su equilibrio estequiométrico. Escribiendo de nuevo las expresiones de Nernst para las dos semirreacciones,

$$E_1 = E^\circ_1 - 0{,}059 \log ([Fe^{++}]/[Fe^{+++}])$$

$$E_2 = E^\circ_2 - 0{,}059 \log ([Ce^{+++}]/[Ce^{4+}])$$

y sumando ambas ecuaciones, resulta

$$E_1 + E_2 = E^\circ_1 + E^\circ_2 - 0{,}059 \log \frac{[Fe^{++}][Ce^{+++}]}{[Fe^{+++}][Ce^{4+}]}$$

Pero en el punto estequiométrico $[Fe^{+++}] = [Ce^{+++}]$ y $[Fe^{++}] = [Ce^{4+}]$ por lo que el término que contiene las concentraciones es igual a 1, cuyo logaritmo es cero. En este punto $E_1 = E_2 = E_{eq}$, fem del punto de equivalencia; por tanto, $2E_{eq} = E^\circ_1 + E^\circ_2$ y $E_{eq} = (E^\circ_1 + E^\circ_2)/2$. En la valoración estudiada $E_{eq} = (0{,}77 + 1{,}61)/2 = 1{,}19$ v.

(*d*) Después del punto estequiométrico, la fem se calcula aplicando la ecuación de Nernst al reactivo valorante, Ce^{4+}. En el caso que nos ocupa, en el punto de equivalencia 50,0 ml de Fe^{++} 0,100 *N* necesita 50,0 ml de Ce^{4+} 0,100 *N* y el volumen total será entonces de 100,0 ml, que contienen al Ce^{+++} originado por reducción.

(1) Para 1,0 ml de Ce^{4+} en exceso, $[Ce^{4+}] = 0{,}100 \times 1{,}0/101{,}0 = 0{,}0010$ y $[Ce^{+++}] = 0{,}100 \times 50{,}0/101{,}0 = 0{,}050$. Por tanto,

$$E_2 = E^\circ_2 - 0{,}059 \log ([Ce^{+++}]/[Ce^{4+}])$$

$$= 1{,}61 - 0{,}059 \log (0{,}050/0{,}0010) = 1{,}61 - 0{,}10 = 1{,}51 \text{ v}$$

Tabla 26-1 Valoración de 50,0 ml de Fe^{++} 0,100 *N* con Ce^{4+} 0,100 *N*

Ce^{4+} añadido, ml	*E*, v
0,0	
5,0	0,67
10,0	0,71
25,0	0,73
45,0	0,77
49,0	0,83
49,9	0,87
50,0	0,93
50,1	1,19
51,0	1,45
60,0	1,51
100,0	1,57
	1,61

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

O bien, operando con volúmenes equivalentes, $[Ce^{+++}]/[Ce^{4+}] = 50/1,0$ y $E_2 = 1,51$ v.

(2) Con un exceso de Ce^{4+} de 10,0 ml, $[Ce^{4+}] = 0,100 \times 10,0/110 = 0,009$ y $[Ce^{+++}] = 0,100 \times 50,0/110 = 0,045$; entonces,

$$E_2 = E^\circ_2 - 0,059 \log (0,045/0,009) = 1,61 - 0,04 = 1,57 \text{ v}$$

El mismo valor se obtiene utilizando los volúmenes equivalentes, $[Ce^{+++}]/[Ce^{4+}] = 50,0/10,0$.

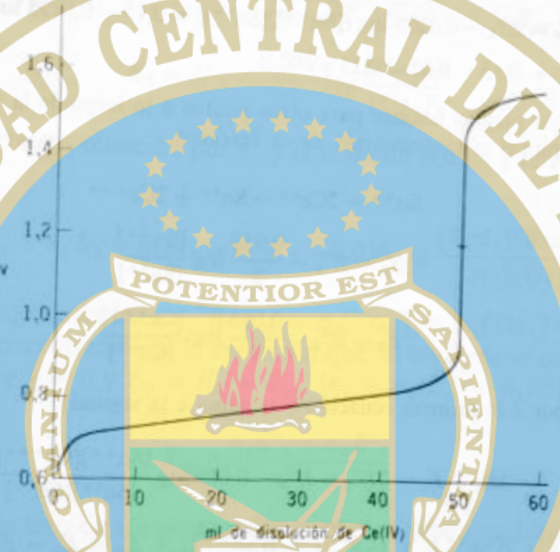


Fig. 26-3 Curva de valoración. 50,0 ml de disolución 0,100 *N* de hierro(II) valorados con cerio(IV) 0,100 *N*.

Por el procedimiento indicado pueden calcularse más puntos durante la valoración o después del punto estequiométrico. La Tabla 26-1 da varios valores, además de los calculados en este ejemplo. La modificación de la fem en función del reactivo valorante añadido puede representarse gráficamente, obteniéndose una curva de valoración como se indica en la Fig. 26-3.

En los casos en que cada una de las semirreacciones implicadas pone en juego un número de electrones diferente, es preciso introducir pequeñas modificaciones en los cálculos.

Ejemplo 4

Se valoran 50,0 ml de Sn^{++} 0,100 *N* con disolución 0,100 *N* de Ce^{4+}. Para Sn^{4+}, Sn^{++}, $E^\circ = +0,15$ v. Para Ce^{4+}, Ce^{+++}, $E^\circ = +1,61$ v. Calcular los valores de la fem para continuar la curva de valoración.

(*a*) Inicialmente *E* es indeterminado como se ha explicado en el ejemplo precedente.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

(*b*) Durante la valoración, el método de cálculo es análogo también al explicado en el ejemplo anterior, excepto que en este caso se ponen en juego dos electrones en la semirreacción, lo cual conduce al factor 0,059/2 = 0,0295 en la ecuación de Nernst. Aunque una disolución 0,100 *N* de Sn^{++} es 0,050 *M* en esta reacción, el término logarítmico de la ecuación de Nernst es la relación de las concentraciones molares de Sn^{++} y Sn^{4+}; la relación entre las molaridades es la misma que la que existe entre las normalidades. Por tanto, pueden utilizarse, como se hizo antes, los «volúmenes equivalentes» de los dos estados de oxidación. Por ejemplo, cuando se han añadido 10,0 ml de Ce^{4+}, la relación $[Sn^{++}]/[Sn^{4+}] = 40,0/10,0$ y

$$E_1 = E^\circ_1 - 0,0295 \log ([Sn^{++}]/[Sn^{4+}]) = 0,15 - 0,0295 \log 4,00$$
$$= 0,15 - 0,02 = 0,13 \text{ v}$$

Cálculos análogos pueden hacerse para otros puntos a lo largo de la valoración.

(*c*) En el punto estequiométrico de la reacción,

$$Sn^{++} + 2Ce^{4+} \rightarrow Sn^{4+} + 2Ce^{+++}$$

$$E_1 = E^\circ_1 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[Sn^{++}]}{[Sn^{4+}]}$$

$$E_2 = E^\circ_2 - \frac{0,059}{1} \log \frac{[Ce^{+++}]}{[Ce^{4+}]}$$

Se multiplica por 2 la primera ecuación y se suma a la segunda:

$$2E_1 + E_2 = 2E^\circ_1 + E^\circ_2 - 0,059 \log \frac{[Sn^{++}][Ce^{+++}]}{[Sn^{4+}][Ce^{4+}]}$$

Pero $[Ce^{+++}] = 2[Sn^{4+}]$ y $[Ce^{4+}] = 2[Sn^{++}]$; y $E_1 = E_2 = E_{eq}$. Sustituyendo las concentraciones, el término que las contiene se reduce a la unidad y $3E_{eq} = 2E^\circ_1 + E^\circ_2$, o

$$E_{eq} = \frac{2E^\circ_1 + E^\circ_2}{3}$$

Para este caso,

$$E_{eq} = \frac{2(0,15) + 1,61}{3} = 0,64 \text{ v}$$

(*d*) Después del punto de equivalencia o estequiométrico el potencial se calcula de la forma indicada en el ejemplo anterior.

A continuación se expone el caso general para el cálculo de la fem en el punto estequiométrico. Los subíndices sirven para identificar las sustancias reaccionantes y las semirreacciones 1 y 2. Las semirreacciones son:

$$(1)\quad Ox_1 + n_1 e \rightleftarrows Red_1$$

$$(2)\quad Ox_2 + n_2 e \rightleftarrows Red_2$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
OMNIUM
FUNDADA EN 1620
QUITO

Se obtiene la ecuación ajustada de la reacción multiplicando la primera ecuación por n_2 y la segunda por n_1 y restando después la segunda ecuación de la primera:

$$n_2 \text{Ox}_1 + n_1 \text{Red}_2 \rightleftarrows n_2 \text{Red}_1 + n_1 \text{Ox}_2 \tag{26-7}$$

La ecuación de Nernst, aplicada a cada uno de los sistemas da:

$$E_1 = E^\circ_1 - \frac{0{,}059}{n_1} \log \frac{[\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1]} \tag{26-8}$$

$$E_2 = E^\circ_2 - \frac{0{,}059}{n_2} \log \frac{[\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_2]} \tag{26-9}$$

Se multiplica la primera ecuación por n_1 y la segunda por n_2 y se suman las dos ecuaciones:

$$n_1 E_1 + n_2 E_2 = n_1 E^\circ_1 + n_2 E^\circ_2 - 0{,}059 \log \frac{[\text{Red}_1][\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_1][\text{Ox}_2]} \tag{26-10}$$

En el punto estequiométrico, $n_1[\text{Red}_1] = n_2[\text{Ox}_2]$ y $n_1[\text{Ox}_1] = n_2[\text{Red}_2]$. Sustituyendo las concentraciones, la expresión que las contiene se convierte en la unidad y, como $\log 1 = 0$ y $E_1 = E_2 = E_{eq}$, $(n_1 + n_2)E_{eq} = n_1 E^\circ_1 + n_2 E^\circ_2$, y

$$E_{eq} = \frac{n_1 E^\circ_1 + n_2 E^\circ_2}{n_1 + n_2} \tag{26-11}$$

Obsérvese que cada uno de los potenciales normales queda multiplicado por el número de *electrones que intervienen en la semirreacción a que corresponde*. La suma de estos productos se divide después por la suma de los números de electrones que corresponden a las dos semirreacciones para obtener la fem en el punto de equivalencia. En otras palabras, la fem en el punto de equivalencia es una *media ponderada* de los potenciales normales de las dos semirreacciones, siendo los factores de ponderación los números de electrones de las semirreacciones respectivas[3].

INDICADORES EN LAS VALORACIONES REDOX

Sustancias reaccionantes coloreadas como autoindicadores

Si el reactivo valorante es fuertemente coloreado y los productos de la reacción son incoloros o poco coloreados, el primer pequeño exceso de reactivo

[3] En las reacciones en que los coeficientes de la forma reducida y oxidada de un reactivo no coinciden, como en

$$6Fe^{++} + Cr_2O_7^{--} + 14H^+ \rightarrow 6Fe^{+++} + 2Cr^{+++} + 7H_2O$$

el tratamiento matemático es un poco más complejo. Puede verse un tratamiento completo generalizado en A. J. Bard y S. H. Simonsen, *J. Chem. Ed.*, **37**, 364 (1960).

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
FUNDADA EN 1620
QUITO

puede servir como autoindicador; éste es el caso de las valoraciones con permanganato en disolución ácida. El punto final viene indicado por la primera tonalidad rosácea a que da lugar un pequeño exceso de permanganato.

El cerio(IV), bien se encuentre en forma de catión o de complejos aniónicos como $Ce(NO_3)_6^{--}$, es amarillo anaranjado y el producto de su reducción, Ce^{+++}, es incoloro. La primera tonalidad amarilla a que dé lugar un pequeño exceso de cerio(IV) en disolución indica el punto final. Sin embargo, pueden obtenerse puntos finales más pronunciados utilizando ciertos indicadores redox.

En el Cap. 29 se discute el color del yodo libre como autoindicador, en medio acuoso o en extractos de ciertos disolventes orgánicos.

Agotamiento de la sustancia que se valora

En la reducción de hierro(III) con titanio(III),

$$Fe^{+++} + Ti^{+++} \rightarrow Fe^{++} + Ti^{4+}$$

En presencia de tiocianato, el color rojo del $Fe(CNS)^{++}$ persiste hasta que todo el hierro(III) haya sido reducido; el punto final coincide con la desaparición del color rojo de la disolución.

Indicadores redox

Algunos compuestos orgánicos presentan la propiedad de oxidarse o reducirse modificando su color. Estos indicadores son sistemas redox típicos que pueden representarse por la semiecuación general

$$In_{ox} + ne \rightleftarrows In_{red}$$

La semirreacción del indicador está caracterizada por un potencial normal definido. Para cada valoración debe elegirse un indicador cuyo potencial coincida o sea suficientemente próximo a la fem del punto de equivalencia del sistema que se valora. Es tolerable una diferencia moderada, debido a que la fem del sistema se modifica con gran rapidez en los alrededores del punto estequiométrico.

En la Tabla 26-2 se indican los colores y los potenciales normales de algunos indicadores redox. Algunas de las semirreacciones de los indicadores involucran al ion hidrógeno y los potenciales están en ellas influenciados por el *p*H; los valores E° de la tabla se refieren a disoluciones 1 *M* de H^+. A continuación se describen con más detalle unos cuantos indicadores.

Difenilamina y compuestos relacionados. En 1923, Knop encontró que la difenilamina podrá aplicarse como indicador reversible en la determinación

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR OMNIUM SCIENTIAE PRINCEPS EUROPA EN 1620 QUITO

Tabla 26-2 Indicadores redox

Indicador	Color		E°, v
	Reducido	Oxidado	
Tripiridina dicloruro de rutenio[a]	Incoloro	Amarillo	+1,33
5-Nitro-1,10-fenantrolina ferrosa (nitroferroína)	Rojo	Azul	1,25
p-Nitrofenilamina	Incoloro	Violeta	1,06
1,10-Fenantrolina ferrosa (ferroína)	Rojo	Azul	1,06
5-Metil-1,10-fenantrolina sulfonato ferroso	Rojo	Azul	1,02
Erioglaucina A	Rojo	Verde	1,00
2,2'-Bipiridinosulfato ferroso	Rojo	Azul	0,97
Acido N,N'-tetrametilbencidina-3-sulfónico[b]	Incoloro	Amarillo	0,88
Acido difenilamino sulfónico	Incoloro	Violeta	0,84
Sulfonato de 3,3'-dimetilnaftadina[c,d]	Incoloro	Rojo purpúreo	0,80
Difenilamina	Incoloro	Violeta	0,76
3,3'-Dimetilnaftadina	Incoloro	Rojo purpúreo	0,71
1-Naftol-2-ácido sulfónico indofenol	Incoloro	Rojo	0,54
Azul de metileno	Incoloro	Verde azulado	0,36
Fenosafranina	Incoloro	Azul	0,28
Indigo monosulfonato	Incoloro	Azul	0,26

[a] J. Steigmann, N. Birnbaum y S. M. Edwards, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **14**, 30 (1942).
[b] R. N. Adams y E. M. Hammaker, *Anal. Chem.*, **23**, 744 (1951).
[c] R. Belcher, A. J. Nutten y W. I. Stephen, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 2320, 3444.
[d] R. Belcher, A. J. Nutten y W. I. Stephen, *Analyst*, **76**, 378 (1951).

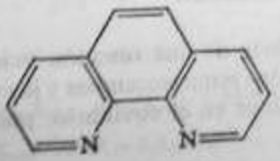
volumétrica de Fe^{++} con $Cr_2O_7^{--}$. Las reacciones que permiten esta aplicación de la difenilamina son una oxidación irreversible a difenilbencidina incolora, seguida por una oxidación reversible a difenilbencidina violeta:

$$2\underset{\text{Difenilamina}}{C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5} \rightarrow \underset{\text{Difenilbencidina}}{C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5} + 2H^+ + 2e$$

$$\rightleftarrows \underset{\text{Difenilbencidina violeta}}{C_6H_5 \cdot N : C_6H_4 : C_6H_4 : N \cdot C_6H_5} + 2H^+ + 2e$$

En la práctica se prefiere utilizar difenilamino sulfanato sódico o bárico más solubles en lugar de la base libre. También actúan como indicadores redox otros derivados de la difenilamina, como la *p*-nitro y *p*-aminodifenilamina, con valores de E° un poco diferentes.

Fenantrolina ferrosa y derivados. El compuesto 1,10-fenantrolina, $C_{12}H_8N_2$

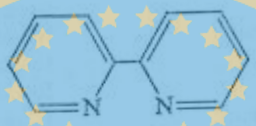


reacciona con Fe^{++} originando un complejo de coordinación polidentado intensamente rojo, $Fe(C_{12}H_8N_2)_3^{++}$, denominado ordinariamente «ferroina». Este complejo se oxida al correspondiente complejo férrico, «ferriina», de color azul pálido:

$$\underset{\text{rojo}}{Fe(C_{12}H_8N_2)_3^{++}} \rightleftarrows \underset{\text{azul pálido}}{Fe(C_{12}H_8N_2)_3^{+++}} + e$$

Algunos derivados, como el compuesto 5-nitrado y el 5,6-dimetilado, actúan de forma similar en cuanto al cambio de color, pero con diferentes valores de E°.

Dipiridina ferrosa. El compuesto 2,2'-dipiridina, $C_{10}H_8N_2$,



forma un complejo ferroso $Fe(C_{10}H_8N_2)_3^{++}$ con una acción indicadora similar a la de la fenantrolina ferrosa; el viraje es de rojo intenso a azul pálido.

Indicaciones redox irreversibles. Ciertos compuestos orgánicos intensamente coloreados que sufren oxidación o reducción irreversible pueden, no obstante, utilizarse como indicadores redox intensos si presentan un viraje muy sensible con un exceso pequeño de reactivo valorante. El rojo de metilo y el anaranjado de metilo, que también son indicadores ácido-base, son rojos en disolución ácida y se decoloran de forma irreversible con oxidantes fuertes. El azul negro de naftol, utilizado en la valoración de arsenito con bromato, vira de verde o rosado a incoloro con el primer exceso de bromato. Al utilizar indicadores irreversibles deben evitarse excesos locales de reactivo valorante, que podrían producir el viraje antes de alcanzarse el verdadero punto de equivalencia.

Método potenciométrico

En el Cap. 32 se discutirá la determinación del punto final de las valoraciones redox por medida de la fem del sistema que se valora.

EXTENSION DE LA REACCION: CONSTANTES DE EQUILIBRIO

La constante de equilibrio de una reacción redox puede calcularse a partir de los valores de E° de las dos semirreacciones y la concentración de la sustancia, que permanece sin reaccionar en el equilibrio, puede calcularse a partir de la constante.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

Ejemplo 5

Calcúlese la constante de equilibrio en la reacción entre Fe^{++} y Ce^{4+}; calcular también la concentración de Fe^{++} sin reaccionar en el punto estequiométrico.

$$Ce^{4+} + e \rightleftarrows Ce^{+++} \qquad E^\circ_1 = 1{,}61 \text{ v} \qquad E_1 = E^\circ_1 - 0{,}059 \log \frac{[Ce^{+++}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$Fe^{+++} + e \rightleftarrows Fe^{++} \qquad E^\circ_2 = 0{,}77 \text{ v} \qquad E_2 = E^\circ_2 - 0{,}059 \log \frac{[Fe^{++}]}{[Fe^{+++}]}$$

La reacción es

$$Fe^{++} + Ce^{4+} \rightleftarrows Fe^{+++} + Ce^{+++}$$

y $E^\circ_1 - E^\circ_2 = +0{,}84$ v, valor que indica que la reacción es espontánea de izquierda a derecha. Debe recordarse, sin embargo, que la reacción es *reversible* y que el estado de equilibrio puede alcanzarse en ambos sentidos, es decir, mezclando disoluciones de Fe^{++} y Ce^{4+} o disoluciones de Fe^{+++} y Ce^{+++}. Cuando se mezclan disoluciones de Fe^{++} y Ce^{4+}, el potencial del sistema Fe^{+++}, Fe^{++} se va haciendo más positivo a medida que el Fe^{++} se va oxidando a Fe^{+++}, disminuyendo el valor de la relación $[Fe^{++}]/[Fe^{+++}]$; el potencial del sistema Ce^{4+}, Ce^{+++} se va haciendo menos positivo a medida que el Ce^{4+} se va reduciendo a Ce^{+++}, aumentando el valor de la relación $[Ce^{+++}]/[Ce^{4+}]$. De esta forma alcanzan las dos semirreacciones el mismo potencial y, a partir de este momento si no se lleva a cabo la adición de ninguna sustancia, no varían las concentraciones, pues la fuerza para la transferencia electrónica o potencial coincide en ambas semirreacciones. El sistema está entonces en equilibrio, pues $E_1 - E_2 = 0$. Esta fem de equilibrio es la fem del punto de equivalencia, E_{eq}, calculada en la pág. 368 en relación con la curva de valoración. Debe hacerse resaltar que la fem del sistema reaccionante referida a la semicélula normal de hidrógeno, *no* es cero; es solamente la *diferencia* entre los dos *potenciales* de semicélula la que vale cero. Por consiguiente,

$$E_1 = 1{,}61 - 0{,}059 \log \frac{[Ce^{+++}]}{[Ce^{4+}]} = E_2 = 0{,}77 - 0{,}059 \log \frac{[Fe^{++}]}{[Fe^{+++}]}$$

Reuniendo los términos similares al mismo lado del signo igual,

$$1{,}61 - 0{,}77 = 0{,}059 \log \frac{[Ce^{+++}]}{[Ce^{4+}]} - 0{,}059 \log \frac{[Fe^{++}]}{[Fe^{+++}]}$$

$$0{,}84 = 0{,}059 \log \left(\frac{[Ce^{+++}][Fe^{+++}]}{[Ce^{4+}][Fe^{++}]} \right)$$

Pero

$$\frac{[Ce^{+++}][Fe^{+++}]}{[Ce^{4+}][Fe^{++}]} = K_{eq}$$

constante de equilibrio de la reacción; de donde,

$$0{,}84 = 0{,}059 \log K_{eq} \qquad \log K_{eq} = 0.84/0.059 = 14{,}2$$

$$K_{eq} = 10^{14{,}2} = 1{,}6 \times 10^{14}$$

Este valor grande de K_{eq} indica que la oxidación de Fe^{++} por Ce^{4+} verifica en una gran extensión.

Volviendo de nuevo a la ecuación de la reacción, se observa que en el punto de equivalencia $[Fe^{+++}] = [Ce^{+++}]$ y $[Fe^{++}] = [Ce^{4+}]$; por tanto,

$$\frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} = \frac{[Ce^{+++}]}{[Ce^{4+}]}$$

Pero

$$\frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} \frac{[Ce^{+++}]}{[Ce^{4+}]} = K_{eq}$$

Por consiguiente,

$$\frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} = \frac{[Ce^{+++}]}{[Ce^{4+}]} = \sqrt{K_{eq}} = \sqrt{10^{14,2}} = 10^{7,1} = 1,3 \times 10^{7}$$

Si se valora Fe^{++} 0,100 N (M) con Ce^{4+} 0,100 N (M), en el punto de equivalencia $[Fe^{+++}]$ es, desde un punto de vista práctico, 0,050 M. El elevado valor de la relación $[Fe^{+++}]/[Fe^{++}]$ indica que prácticamente todo el hierro está en forma de Fe^{+++}. Fácilmente se puede calcular la concentración de Fe^{++}:

$$[Fe^{+++}]/[Fe^{++}] = 1,3 \times 10^{7}$$

y

$$[Fe^{++}] = 0,050/(1,3 \times 10^{7}) = 3,8 \times 10^{-9}$$

La cantidad de Fe^{++} que queda sin reaccionar es tan pequeña que resulta despreciable en los cálculos volumétricos.

Ejemplo 6 (Compárese con el Ejemplo 4.)

Calcular la constante de equilibrio y la concentración de Sn^{++} sin oxidar en la valoración de Sn^{++} 0,100 N (0,050 M) con Ce^{4+} 0,100 N.

$$Ce^{4+} + e \rightleftarrows Ce^{+++} \qquad E^{\circ}_1 = 1,61 \text{ v} \qquad E_1 = E^{\circ}_1 - 0,059 \log \frac{[Ce^{+++}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$Sn^{4+} + 2e \rightleftarrows Sn^{++} \qquad E^{\circ}_2 = 0,15 \text{ v} \qquad E_2 = E^{\circ}_2 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[Sn^{++}]}{[Sn^{4+}]}$$

El punto estequiométrico de la reacción

$$Sn^{++} + 2Ce^{4+} \rightleftarrows Sn^{4+} + 2Ce^{+++}$$

$E_1 = E_2$, y

$$E_1 = 1,61 - 0,059 \log \frac{[Ce^{+++}]}{[Ce^{4+}]} = E_2 = 0,15 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[Sn^{++}]}{[Sn^{4+}]}$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM TENTIOR SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Con objeto de poder sacar $(0{,}059/n)$ log como factor común, el primer término logarítmico se multiplica por 2/2, dando

$$\frac{0{,}059}{2}\,2\log\frac{[Ce^{+++}]}{[Ce^{4+}]}=\frac{0{,}059}{2}\log\frac{[Ce^{+++}]^2}{[Ce^{4+}]^2}$$

Luego

$$1{,}61-0{,}15=\frac{0{,}059}{2}\log\frac{[Ce^{+++}]^2}{[Ce^{4+}]^2}-\frac{0{,}059}{2}\log\frac{[Sn^{++}]}{[Sn^{4+}]}$$

$$1{,}46=\frac{0{,}059}{2}\log\left\{\frac{[Ce^{+++}]^2[Sn^{4+}]}{[Ce^{4+}]^2[Sn^{++}]}\right\}=\frac{0{,}059}{2}\log K_{eq}$$

$$\log K_{eq}=(2\times 1{,}46)/0{,}059=49{,}5 \qquad \text{y} \qquad K_{eq}=3{,}2\times 10^{49}$$

La expresión de la constante de equilibrio puede escribirse

$$\frac{[Ce^{+++}]}{[Ce^{4+}]}\cdot\frac{[Ce^{+++}]}{[Ce^{4+}]}\cdot\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{++}]}=K_{eq}$$

En el punto estequiométrico de la valoración

$$[Ce^{+++}]=2[Sn^{4+}] \qquad \text{y} \qquad [Ce^{4+}]=2[Sn^{++}]$$

De donde,

$$\frac{2[Sn^{4+}]}{2[Sn^{++}]}\cdot\frac{2[Sn^{4+}]}{2[Sn^{++}]}\cdot\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{++}]}=\frac{[Sn^{4+}]^3}{[Sn^{++}]^3}=K_{eq}$$

Por tanto,

$$\frac{[Ce^{+++}]}{[Ce^{4+}]}=\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{++}]}=\sqrt[3]{K_{eq}}=\sqrt[3]{10^{49{,}5}}=3{,}2\times 10^{16}$$

Si se valora Sn^{++} 0,100 *N* (0,050 *M*) con Ce^{4+} 0,100 *N*, en el punto estequiométrico $[Sn^{++}]=0{,}025/(3{,}2\times 10^{16})=7{,}8\times 10^{-19}$.

Los métodos de cálculo ilustrados con los ejemplos precedentes pueden generalizarse para cualquier reacción redox.

$$Ox_1+n_1e \rightleftarrows Red_1 \qquad E_1=E^\circ{}_1-\frac{0{,}059}{n_1}\log\frac{[Red_1]}{[Ox_1]} \qquad (26\text{-}12)$$

$$Ox_2+n_2e \rightleftarrows Red_2 \qquad E_2=E^\circ{}_2-\frac{0{,}059}{n_2}\log\frac{[Red_2]}{[Ox_2]} \qquad (26\text{-}13)$$

Sean a y b los coeficientes por los que deben multiplicarse las ecuaciones para que $an_1=bn_2=$ número de electrones intercambiados. La ecuación ajustada será

$$a\,Ox_1+b\,Red_2 \rightleftarrows a\,Red_1+b\,Ox_2$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
OMNIUM
FUNDADA EN 1620
QUITO

El último término de la ecuación (26-12) se multiplica por $an_1/bn_2(=1)$:

$$E_1 = E^\circ_1 - \frac{0.059}{bn_2} a \log \frac{[\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1]} = E^\circ_1 - \frac{0.059}{bn_2} \log \frac{[\text{Red}_1]^a}{[\text{Ox}_1]^a} \qquad (26\text{-}14)$$

El último término de la ecuación (26-13) se multiplica por b/b:

$$E_2 = E^\circ_2 - \frac{0.059}{bn_2} b \log \frac{[\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_2]} = E^\circ_2 - \frac{0.059}{bn_2} \log \frac{[\text{Red}_2]^b}{[\text{Ox}_2]^b} \qquad (26\text{-}15)$$

En el equilibrio estequiométrico $E_1 = E_2$, de donde,

$$E^\circ_1 - \frac{0.059}{bn_2} \log \frac{[\text{Red}_1]^a}{[\text{Ox}_1]^a} = E^\circ_2 - \frac{0.059}{bn_2} \log \frac{[\text{Red}_2]^b}{[\text{Ox}_2]^b} \qquad (26\text{-}16)$$

$$E^\circ_1 - E^\circ_2 = \frac{0.059}{bn_2} \log \left(\frac{[\text{Red}_1]^a [\text{Ox}_2]^b}{[\text{Ox}_1]^a [\text{Red}_2]^b} \right) \qquad (26\text{-}17)$$

La expresión entre corchetes es la constante de equilibrio de la reacción, por lo que

$$E^\circ_1 - E^\circ_2 = \frac{0.059}{bn_2} \log K_{eq} \quad \text{y} \quad \log K_{eq} = \frac{bn_2 (E^\circ_1 - E^\circ_2)}{0.059} \qquad (26\text{-}18)$$

en que $bn_2 = an_1$ = número de electrones *transferidos* en la reacción. Como

$$K_{eq} = \frac{[\text{Red}_1]^a [\text{Ox}_2]^b}{[\text{Ox}_1]^a [\text{Red}_2]^b}$$

$$\frac{[\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1]} = \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} = \sqrt[a+b]{K_{eq}} \qquad (26\text{-}19)$$

en que a y b son los coeficientes de Ox_1, Red_1 y Ox_2, Red_2, respectivamente, en la ecuación ajustada[4].

Velocidad de reacción. La constante de equilibrio de una reacción representa la *extensión* en que dicha reacción habrá tenido lugar, *cuando se haya establecido el equilibrio*; no proporciona ninguna información sobre la *velocidad* de la reacción, es decir, sobre el tiempo necesario para que el sistema alcance el equilibrio. Una reacción es aplicable a la volumetría solamente si es tan rápida

[4] *Ibid.*

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

que pueda ser considerada como instantánea. En algunas ocasiones se utilizan en volumetría reacciones espontáneamente lentas debidamente catalizadas.

La oxidación del ion oxalato con permanganato en disolución ácida es muy lenta al principio. En cuanto se forman las primeras trazas de Mn^{++} por reducción del MnO_4^-, este Mn^{++} cataliza la reacción entre $C_2O_4^{--}$ y MnO_4^- y el oxalato que queda se oxida instantáneamente. Una reacción de este tipo, que resulta catalizada por uno de los productos de la propia reacción, se denomina **autocatalítica.**

La reacción de las disoluciones de cerio(IV) con arsenito se cataliza con monocloruro de yodo o con tetróxido de osmio. La oxidación de arsenito con dicromato se cataliza con una pequeña cantidad de yoduro potásico o de tetróxido de osmio. La oxidación de arsenito con permanganato se cataliza con trazas de yoduro o de yodato. Estas reacciones, que de otra forma son excesivamente lentas para poderse utilizar en análisis volumétrico, resultan adecuadas en presencia de catalizadores.

Exigencias en cuanto al potencial para la reacción completa

La extensión de una reacción depende de la diferencia entre los potenciales de las semirreacciones de los sistemas implicados y también del número de electrones que se transfieren; $\log K_{eq}$ es proporcional a la diferencia entre los potenciales de las semirreacciones y al número de electrones intercambiados; véase la ecuación (26-18).

La diferencia de potencial necesaria para que la reacción

$$a\ Ox_1 + b\ Red_2 \rightleftarrows a\ Red_1 + b\ Ox_2$$

sea cuantitativa se puede calcular mediante la ecuación correspondiente (26-18) con ayuda de las relaciones indicadas en la ecuación (26-19)

$$K_{eq} = \frac{[Red_1]^a[Ox_2]^b}{[Ox_1]^a[Red_2]^b} = \frac{\left([Red_1]\right)^{a+b}}{\left([Ox_1]\right)^{a+b}} \frac{\left([Ox_2]\right)^{a+b}}{\left([Red_2]\right)^{a+b}} \qquad (26\text{-}20)$$

Supongamos, por ejemplo, que la reacción es cuantitativa cuando la relación $[Ox_2]/[Red_2] = 10^5$, es decir, cuando quede sin reaccionar una molécula por cada diez mil moléculas de reductor. Pueden producirse las situaciones siguientes:

1. Cuando $an_1 = bn_2 = 1$, es decir, cuando en cada semirreacción interviene un solo electrón, $a + b = 2$, $K_{eq} = (10^5)^2 = 10^{10}$ y $\log K_{eq} = 10$. $E^\circ_1 - E^\circ_2 = \Delta E^\circ = (0{,}059 \times 10)/1 = 0{,}59$ v.
2. Cuando una de las semirreacciones movilice un electrón y la otra dos electrones, $an_1 = bn_2 = 2$ y $a + b = 3$. $K_{eq} = (10^5)^3 = 10^{15}$ y $\log K_{eq} = 15$. $\Delta E^\circ = (0{,}059 \times 15)/2 = 0{,}44$ v.
3. Cuando en las semirreacciones intervengan, respectivamente, uno y

tres electrones, $an_1 = bn_2 = 3$ y $a + b = 4$. $K_{eq} = (10^5)^4 = 10^{20}$ y $\log K_{eq} = 20$, $\Delta E^\circ = (0{,}059 \times 20)/3 = 0{,}39$ v.

4. Cuando se transfieren cinco electrones $a + b = 6$ y $\Delta E^\circ = (0{,}059 \times 30)/5 = 0{,}35$ v.

En los casos en que la diferencia de potenciales normales resulta insuficiente para que una reacción sea cuantitativa, puede modificarse el potencial de trabajo de una de las semirreacciones del sistema haciendo disminuir la concentración de uno de los productos de la reacción o utilizando un exceso de reactivo. Para las semirreacciones

$$Fe^{+++} + e \rightleftarrows Fe^{++} \qquad E^\circ_1 = +0{,}77 \text{ v}$$
$$\tfrac{1}{2}I_2 + e \rightleftarrows I^- \qquad E^\circ_2 = +0{,}53 \text{ v}$$

la reacción y la diferencia de potenciales normales son

$$Fe^{+++} + I^- \rightleftarrows Fe^{++} + \tfrac{1}{2}I_2 \qquad E^\circ_1 - E^\circ_2 = 0{,}24 \text{ v}$$

$\text{Log } K_{eq} = 0{,}24/0{,}059 \cong 4$, $K_{eq} = 10^4$ y $[Fe^{++}]/[Fe^{+++}] = 10^2$. La reacción queda bastante incompleta cuando se mezclan cantidades equivalentes de Fe^{+++} y de I^-. Utilizando un gran exceso de ion yoduro o separando el yodo formado por extracción con un disolvente no miscible como tetracloruro de carbono, puede hacerse descender la relación de concentraciones yodo/yoduro, con lo que para el sistema yodo-yoduro E se hace inferior a E°_2 y la oxidación de I^- por Fe^{+++} es más completa. Por otra parte, si se añade a la mezcla ion fluoruro, éste reacciona con Fe^{+++} para formar el ion complejo estable FeF_6^{---}; al disminuir la concentración de Fe^{+++}, el E del sistema férrico-ferroso desciende a valores inferiores a E°_1; además, al utilizar un exceso de yodo, E del sistema yodo-yoduro se hace mayor de E°_2. Los efectos de estas modificaciones dan lugar a una inversión de las posiciones relativas de los potenciales «de trabajo» de las dos semirreacciones y convierten en cuantitativa la oxidación de Fe^{++} con I_2. Las modificaciones descritas podrían haber sido deducidas por aplicación del principio de LeChatelier. En las reacciones siguientes se discute con más detalle la influencia de las distintas condiciones sobre los potenciales de los pares redox.

Influencia del pH sobre los potenciales

Las semirreacciones redox pueden dividirse en dos grupos generales respecto a la influencia del *p*H.

1. Reacciones en que no tiene lugar ninguna modificación en el contenido en oxígeno de las sustancias reaccionantes. Ejemplos de este grupo son la semirreacción de un metal y sus iones, como $Cu^{++} + 2e \rightleftarrows Cu$, y la semirreacción que pone en juego dos estados de oxidación diferentes de un ion sencillo, como $Fe^{+++} + e \rightleftarrows Fe^{++}$ o $S + 2e \rightleftarrows S^{--}$. Las reacciones de estas sustancias están

muy poco influenciadas por el *p*H de la disolución, a menos que tenga lugar una reacción secundaria entre uno de los componentes y los iones H^+ u OH^-, como sucede en el caso de $S^{--} + H^+ \rightarrow HS^-$ o $Fe^{+++} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$. Si en la semirreacción no intervienen H^+ ni OH^-, el potencial no está influenciado *directamente* por el *p*H, aunque las modificaciones de concentración de los iones hidrógeno o hidroxilo pueden ejercer influencia sobre las actividades de los iones y modificar algo el potencial.

2. Reacciones en que cambia el contenido en oxígeno de las sustancias, como se observa en los ejemplos siguientes:

$$SO_4^{--} + 2H^+ + 2e \rightleftarrows SO_3^{--} + H_2O$$

$$Cr_2O_7^{--} + 14H^+ + 6e \rightleftarrows 2Cr^{+++} + 7H_2O$$

$$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows HAsO_2 + 2H_2O$$

Las reacciones de este tipo están fuertemente influenciadas por el *p*H de la disolución. Aplicando la ecuación de Nernst al par dicromato-cromo(III)

$$E = E^\circ - \frac{0{,}059}{6} \log \frac{[Cr^{+++}]^2}{[Cr_2O_7^{--}][H^+]^{14}}$$

se observa que E depende de la cuarta potencia de la concentración de ion hidrógeno. Cuando $[H^+]$ es elevada (mayor de 1 M) y los demás iones se encuentran en estado normal, E es más positivo que E°, lo cual convierte al dicromato en un oxidante más fuerte. A la inversa, cuando $[H^+]$ es pequeña (menor de 1 M) E es menos positivo que E° y el ion dicromato es un oxidante menos fuerte que cuando $[H^+] = 1$.

La extensión de la reacción, e incluso en algunos casos el sentido de la misma, puede alterarse sencillamente modificando el *p*H de la disolución. En la semicélula yodo-yoduro E° vale +0,534 v; para la semicélula arseniato-arsenito $E^\circ = +0{,}559$ v. Cuando las sustancias reaccionantes, incluyendo el H^+, se encuentran en estado normal, la reacción

$$2I^- + H_3AsO_4 + 2H^+ \rightleftarrows I_2 + HAsO_2 + 2H_2O$$

queda muy incompleta, pues la diferencia entre los valores de E° es solamente de 0,025 v. En disolución ácida fuerte el potencial del sistema arseniato-arsenito es mucho más positivo que su E° y el arseniato oxida cuantitativamente el ion yoduro a yodo. En una disolución tamponada con bicarbonato sódico, $[H^+]$ es muy pequeña, el potencial del sistema arseniato-arsenito es mucho menos positivo que su E° y el arsenito es oxidado cuantitativamente por el yodo.

En algunos casos el *p*H condiciona el producto que se forma en la reacción. En disolución ácida el MnO_4^- es reducido a Mn^{++}, mientras que en disolución neutra o alcalina el producto de la reducción es MnO_2; cada una de las semirreacciones involucradas tiene su potencial normal característico.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Influencia de la precipitación

La precipitación de un ion metálico por formación de un compuesto débilmente soluble hace descender la concentración del ion metálico a un valor muy bajo y, con ello, modifica el potencial del electrodo ion metal en dirección negativa.

Ejemplo 7

Para el par Ag^+, Ag $E^\circ = +0,799$ v. K_{ps} del AgCl $= 1,8 \times 10^{-10}$. Calcular E° para la semicélula

$$AgCl + e \rightleftarrows Ag + Cl^-$$

En esta semicélula el estado normal para el ion cloruro es $[Cl^-] = 1$; por tanto, $[Ag^+] = K_{ps}/[Cl^-] = 1,8 \times 10^{-10}$.

$$E = E^\circ - 0,059 \log (1/[Ag^+]) = E^\circ + 0,059 \log [Ag^+]$$

$$= 0,799 + 0,059(-9,74) = 0,799 - 0,576 = 0,224 \text{ v}$$

Como todos los componentes, AgCl, Ag y Cl^- están en estado normal, este valor es el E° de la reacción. Compárese este valor calculado con el 0,2222 v dado en las tablas de E°.

Electrodos de este tipo se utilizan con frecuencia en medidas de fem a partir de las cuales pueden determinarse productos de solubilidad de ionógenos poco solubles. El electrodo de cloruro de plata puede utilizarse como electrodo de referencia ($E^\circ = 0,2222$ v cuando $[Cl^-] = 1$). También puede actuar como electrodo indicador de ion cloruro, pues el potencial se modifica al variar $[Cl^-]$:

$$E = 0,2222 - 0,059 \log [Cl^-]$$

De forma similar al electrodo de plata pueden utilizarse otros electrodos sal metálica insoluble-metal.

Influencia de la formación de complejos

Una disminución de la concentración de un ion metálico por formación de complejos modifica el potencial de un electrodo ion metálico-metal en dirección negativa a partir de su E°.

Ejemplo 8

Calcular el valor de E° de la semicélula

$$Cu(NH_3)_4^{++} + 2e \rightleftarrows Cu + 4NH_3$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST SPIENTIA FUNDADA EN 1620 QUITO

Para el par Cu^{++}, Cu $E^\circ = +0{,}337$ v. K_f del $Cu(NH_3)_4^{++} = 1{,}07 \times 10^{12}$. Cuando $Cu(NH_3)_4^{++}$ y NH_3 se encuentran en estado normal (1 *M*), $[Cu^{++}] = 9{,}3 \times 10^{-13}$ (valor calculado a partir del K_f). De aquí,

$$E = E^\circ - \frac{0{,}059}{2} \log \frac{1}{[Cu^{++}]} = E^\circ + 0{,}0295 \log [Cu^{++}]$$

$$= 0{,}337 + 0{,}0295(-12{,}03) = 0{,}337 - 0{,}355 = -0{,}018 \text{ v}$$

(Las tablas de E° dan para esta reacción el valor $-0{,}05$ v.)

Los cálculos de este tipo arrojan con frecuencia valores un poco diferentes de los valores que se encuentran en las tablas a causa de la existencia de complejo intermedios; el complejo de índice de coordinación más elevado solo se forma en proporción elevada en presencia de un gran exceso de ligando. Los cálculos se complican además en muchos casos por el hecho de que se forman productos intermedios poco solubles (como $Cu(OH)_2$ en la reacción de Cu^{++} con NH_3, ó $Ni(CN)_2$ en la de Ni^{++} con CN^-, etc.) y con ello interviene el K_{ps} de dichos ionógenos poco solubles. Un problema más usual que el expuesto consiste en la medida de la fem de una célula determinada (electrodos y electrólitos componentes) con objeto de determinar la concentración del ion metálico sencillo, a partir de cuyas medidas puede calcularse la constante de formación de un complejo; véase el Cap. 32.

Tampones redox (de potencial)

Las disoluciones que contienen simultáneamente las formas oxidada y reducida de un ion son tampones de potencial que contienen a la vez un donador y un receptor de electrones. La adición de una pequeña cantidad de un agente oxidante o reductor a esta disolución ocasiona solo una pequeña variación de su potencial. En la valoración de un reductor (o de un oxidante) la curva de valoración es poco pendiente en los alrededores del punto medio de la valoración, en que las formas reducida y oxidada de la sustancia que se valora se encuentran en concentraciones aproximadamente iguales. Obsérvese este hecho en la curva de valoración de la Fig. 26-3. En las cercanías del punto medio de la valoración, la disolución contiene concentraciones próximamente iguales de Fe^{++} y Fe^{+++} y en estas circunstancias variaciones moderadas de la relación de concentraciones de ambos iones ocasiona solo modificaciones pequeñas en el potencial del sistema. Una disolución tampón redox se dice que está bien «equilibrada». La «capacidad equilibradora redox», (análoga a la capacidad reguladora de un sistema ácido-base) es una medida de la velocidad con que se modifica fem en función de la variación de la relación [Red]/[Ox].

Reacciones de electrodo irreversibles

Termodinámicamente, una semirreacción es reversible si se puede desplazar en ambos sentidos por variaciones infinitesimales del potencial partiendo del valor de su potencial de equilibrio[5]. Una modificación del potencial dará lugar a un paso de corriente; si la corriente creada es muy pequeña en comparación con la que pasa en ambas direcciones en el equilibrio (el «intercambio de corriente»), la variación del potencial puede hacerse tan pequeña que resulte despreciable, aunque el establecimiento de un nuevo equilibrio pueda ser muy lento.

En el caso en que la semirreacción de reducción (catódica) no sea la inversa de la semirreacción de oxidación (anódica), en el electrodo está teniendo lugar una reacción química y el potencial del electrodo no es característico de ninguna de las dos semirreacciones. Consideremos, por ejemplo, una célula formada por cinc metálico y platino metálico (inerte) sumergidos en una disolución de ácido sulfúrico. Cuando actúa como célula galvánica, las reacciones son:

en el electrodo de Zn, oxidación: $Zn \rightleftarrows Zn^{++} + 2e$ $\quad E^\circ = +0{,}76$ v

en el electrodo de Pt, reducción: $2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2$ $\quad E^\circ = 0{,}00$ v

reacción neta: $Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{++} + H_2$

Cuando actúa en dirección opuesta, como célula electrolítica, las reacciones son:

en el electrodo de Zn, reducción: $2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2$ $\quad E^\circ = 0{,}00$ v

en el electrodo de Pt, oxidación: $2H_2O \rightleftarrows 4H^+ + O_2 + 4e$ $\quad E^\circ = +1{,}23$ v

reacción neta: $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$

El potencial del electrodo de cinc no es característico del sistema Zn^{++}, Zn, sino que alcanza cualquier valor comprendido entre el correspondiente al sistema del cinc y el del sistema H^+, H_2; consideraciones análogas se aplican al potencial del electrodo de platino.

La definición de reversibilidad dada al comienzo de esta sección no está adecuadamente sometida a una prueba experimental y tampoco es una base válida para la comprobación experimental. La prueba práctica de reversibilidad es la conformidad del comportamiento del sistema con las relaciones que expresa la ecuación de Nernst. La semirreacción de un sistema no seguirá nunca la ecuación de Nernst cuando las formas oxidada y reducida del sistema puedan dar lugar a especies intermedias. Por ejemplo, el yodato y el yoduro pueden reaccionar para formar yodo elemental, estado de oxidación intermedio del yodo. El potencial de la semirreacción

$$IO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftarrows I^- + 3H_2O \qquad E^\circ = +1{,}08 \text{ v}$$

[5] Para una discusión más completa véase H. A. Laitinen, *Chemical Analysis*, New York, McGraw-Hill, 1960, págs. 293-296.

es un potencial mixto, intermedio entre el potencial del sistema IO_3^-, I_2 ($E^\circ = +1{,}20$ v) y el del sistema I_2, I^- ($E^\circ = +0{,}53$ v), y el sistema yodato-yoduro no cumple la ecuación de Nernst respecto a los cambios de concentración de las sustancias reaccionantes. Aunque el potencial de la semicélula yodato-yoduro no puede determinarse directamente a partir de datos de fem, puede calcularse partiendo de datos termodinámicos como se explicará en la próxima sección.

En gran parte de las reacciones de semicélula irreversibles, la reacción total puede progresar a través de estados intermedios de oxidación, cuya formación y reacción posterior pueden verificarse con velocidades diferentes; a veces la reacción o reacciones intermedias pueden ser autocatalíticas o estar sometidas a una acción promotora por parte de otros iones presentes. Sin embargo, si los estados inicial y final de las sustancias reaccionantes son conocidos (y la reacción tiene lugar en suficiente extensión para poder aplicarse en volumetría), la estequiometría de la reacción total puede utilizarse para los cálculos volumétricos. Por ejemplo, para normalizar las disoluciones de permanganato se utiliza el oxalato en disolución ácida:

$$5H_2C_2O_4 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 10CO_2 + 2Mn^{++} + 8H_2O$$

La semirreacción

$$2CO_2\,(gas) + 2H^+ + 2e \leftarrow H_2C_2O_4 \qquad E^\circ = -0{,}49 \text{ v}$$

es irreversible, es decir, el dióxido de carbono en disolución ácida no es reducible a ácido oxálico. Un estudio profundo de la reacción oxalato-permanganato ha demostrado que en presencia de oxígeno, se forma peróxido de hidrógeno como producto intermedio en la oxidación del oxalato y estados de oxidación 6, 4 y 3, algunos en forma de complejos de oxalato como estados intermedios en la reducción del MnO_4^- a Mn^{++}. Sin embargo, la valoración realizada en condiciones adecuadas transcurre con la estequiometría total $5H_2C_2O_4 : 2MnO_4^-$.

Los potenciales de las reacciones de semicélula irreversibles son útiles para el cálculo de constantes de equilibrio. Debe insistirse en que la constante de equilibrio depende de las especies iniciales y finales y no del camino o mecanismo mediante el cual las sustancias iniciales se convierten en los productos finales. Sin embargo, deben emplearse con reserva los potenciales mixtos de las semirreacciones irreversibles para predecir el comportamiento de los electrodos.

CÁLCULO DE POTENCIALES DE SEMICÉLULA A PARTIR DE OTRAS SEMIRREACCIONES

Por aplicación de ciertos conceptos termodinámicos puede demostrarse que para un redox,

$$RT \ln K = nFE^\circ_{cel} = -\Delta G^\circ$$

en que ΔG° es la variación de energía libre normal y los demás símbolos representan los términos usuales en la ecuación de Nernst. Según los acuerdos de la IUPAC, E° implica que la semicélula dada actúa como electrodo de la derecha en una célula cuyo electrodo de la izquierda es el electrodo normal de hidrógeno; por tanto, $E^\circ_{\text{célula}}$ es numéricamente igual al E° asociado a la semirreacción en cuestión. Las semirreacciones pueden combinarse por adición o sustracción y el E° de la semirreacción resultante puede calcularse por adición o sustracción de los cambios de energía libre (nFE°) correspondientes a las semirreacciones. Como F, faraday, es un factor común a todas las variaciones de energía libre, los cálculos se simplifican utilizando solo el producto nE°, que se mide en electrón voltios.

Ejemplo 9

A partir de los valores de E° para las semicélulas Sn^{++}, Sn y Sn^{4+}, Sn^{++}, calcular E° para el sistema Sn^{4+}, Sn.

$$Sn^{4+} + 2e \rightleftarrows Sn^{++} \qquad E^\circ = +0{,}15 \text{ v} \qquad nE^\circ = +0{,}30 \text{ ev}$$
$$Sn^{++} + 2e \rightleftarrows Sn \qquad E^\circ = -0{,}14 \text{ v} \qquad nE^\circ = -0{,}28 \text{ ev}$$

Sumando: $Sn^{4+} + 4e \rightarrow Sn$, $\qquad nE^\circ = +0{,}02$ ev

En la semirreacción final $n = 4$ y, por tanto, $E^\circ = +0{,}02 \text{ ev}/4e = +0{,}005$ v.

Ejemplo 10

Calcular E° para la reducción de IO_3^- a I^- en disolución ácida.

$$IO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftarrows \tfrac{1}{2}I_2 + 3H_2O \qquad E^\circ = 1{,}195 \text{ v} \qquad nE^\circ = 5{,}975 \text{ ev}$$
$$\tfrac{1}{2}I_2 + e \rightleftarrows I^- \qquad E^\circ = 0{,}536 \text{ v} \qquad nE^\circ = 0{,}536 \text{ ev}$$

Sumando: $IO_3^- + 6H^+ + 6e \rightarrow I^- + 3H_2O \qquad nE^\circ = 6{,}511$ ev

Pero $n = 6$ y, por tanto, $E^\circ = 6{,}511 \text{ ev}/6e = 1{,}085$ v.

En los dos ejemplos precedentes, el E° calculado es un potencial mixto; la semicélula representada por la ecuación final es irreversible, por las razones expuestas en la sección anterior.

PROBLEMAS

Véanse en el Apéndice V los potenciales normales necesarios.

26-1 Para la célula que se formula, calcular la fem (magnitud y signo), determinar la polaridad de los electrodos y la dirección de la reacción espontánea. Supóngase que todas las sustancias se encuentran en estado normal a menos que se indique lo contrario. Utilice-

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1826
QUITO

se el valor 0,059 como constante de la ecuación de Nernst. Los números entre paréntesis indican la concentración molar de los iones que los preceden.

(*a*) $Cu|Cu^{++}\|Ag^{+}|Ag$.
(*b*) $Pt|Sn^{4+}, Sn^{++}\|Cr^{+++}, Cr^{++}|Pt$.
(*c*) $Sn|Sn^{++}(0{,}0010)\|Cu^{++}(0{,}010)|Cu$.
(*d*) $Pt|ClO_4^{-}(0{,}10), ClO_3^{-}(0{,}010), H^{+}(0{,}050)\|Fe^{+++}(0{,}10), Fe^{++}(0{,}0010)|Pt$.
(*e*) $Ni|Ni^{++}\|Zn^{++}|Zn$.
(*f*) $Cd|Cd^{++}\|H^{+}|H_2|Pt$.
(*g*) $Pt|Cr_2O_7^{--}, Cr^{+++}, H^{+}\|Mn^{+++}, Mn^{++}|Pt$.
(*h*) $Co|Co^{++}(0{,}0050)\|Ni^{++}|Ni$.
(*i*) $Pt|VO^{++}(0{,}010), V^{+++}, H^{+}\|Fe(CN)_6^{---}(0{,}010), Fe(CN)_6^{----}(0{,}10)|Pt$.
(*j*) $Tl|Tl^{+}, Tl^{+++}, Tl^{+}|Pt$.
(*k*) $Pt|I_3^{-}, I^{-}(0{,}010)\|Fe^{+++}(0{,}0010), Fe^{++}|Pt$.

Resp. (*a*) +0,462 v. Cu (electrodo negativo) reduce a Ag^{+}.
(*b*) −0,56 v. Cr^{++} (en el electrodo negativo) reduce a Sn^{4+}.
(*c*) +0,502 v. Sn (electrodo negativo) reduce a Cu^{++}.

26-2 Una disolución del catión dado se trata con un exceso del metal que se indica. Calcular (1) la constante de equilibrio de la reacción, (2) la concentración final del catión original.

(*a*) Ag^{+} 0,020 *M* y cobre metálico. *Resp.* (*a*) (1) 5×10^{15}. (2) $1{,}4 \times 10^{-8}$ *M*.
(*b*) Hg^{++} 0,010 *M* y cobre metálico.
(*c*) Cu^{++} 0,020 *M* y plomo metálico.
(*d*) Pb^{++} 0,050 *M* y estaño metálico ($\longrightarrow Sn^{++}$).
(*e*) Ni^{++} 0,010 *M* y cobalto metálico ($\longrightarrow Co^{++}$).
(*f*) Cd^{++} 0,010 *M* y cinc metálico.

26-3 A partir de las fem medidas de las células que se indican, calcular la cuestión que en cada caso se pide.

(*a*) $Zn|Zn^{++}(x\,M)\|Cu^{++}(0{,}10\,M)|Cu$. fem = 1,150 v. Calcular *x*.
(*b*) $Cd|Cd^{++}(x\,M)\|Cu^{++}(y\,M)|Cu$. fem = 0,799 v. Calcular *x*/*y*.
(*c*) $Cu|Cu^{++}(x\,M)\|Ag^{+}(0{,}10\,M)|Ag$. fem = 0,441 v. Calcular *x*.
(*d*) $Cu|Cu^{++}(0{,}10\,M)\|Ag^{+}(x\,M)|Ag$. fem = 0,356 v. Calcular *x*.
(*e*) $Zn|Zn^{++}(1\,M)\|Cu^{++}(x\,M)|Cu$. fem = 1,020 v. Calcular *x*.
(*f*) $Pt|Fe^{+++}(x\,M), Fe^{++}(y\,M)\|Tl^{+++}(0{,}10\,M), Tl^{+}(0{,}010\,M)|Pt$. fem = 0,64 v. Calcular la reacción *x*/*y*. *Resp.* (*a*) 0,0020. (*b*) 1/100.

26-4 En los casos siguientes se supone que una disolución 0,100 *molar* de la primera sustancia se valora con una disolución *equivalente* (equi-*normal*) del reactivo valorante; si en la reacción está implicado el ion H^{+}, supóngase que la disolución está tamponada en $[H^{+}] = 1$. Calcular valores para el 10, 20, 50, 90, 95, 99, 100, 101, 105 y 110 % de la cantidad estequiométrica de reactivo y representar *E* en función del tanto por ciento de sustancia valorada. (Todos los valores de *E* se refieren a la semicélula $H^{+} - H_2$, 0,00 v.)

(*a*) V^{++} valorado con Sn^{4+}, dando V^{+++} y Sn^{++}.
(*b*) Fe^{+++} valorado con Ti^{+++}, dando Fe^{++} y TiO^{++}.
(*c*) Sn^{++} valorado con MnO_4^{-} (disolución ácida) dando Sn^{4+} y Mn^{++}.
(*d*) Sn^{++} valorado con Fe^{+++} dando Sn^{4+} y Fe^{++}.
(*e*) H_2SO_3 valorado con BrO_3^{-} (disolución ácida) para dar SO_4^{--} y Br^{-}.
(*f*) $HAsO_2$ valorado con Ce^{4+} (disolución de H_2SO_4) dando H_3AsO_4 y Ce^{+++}.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM SCIENTIA PRAESIDIUM
FUNDADA EN 1620

(*g*) H_2S valorado con Ce^{4+} (disolución de HCl) dando S y Ce^{+++}.
(*h*) Ti^{+++} valorado con $Fe(CN)_6^{----}$ (disolución ácida) dando TiO^{++} y $Fe(CN)_6^{4-}$.

Resp. (*a*) −0,32, −0,30, −0,26, −0,20, −0,18, −0,14, +0,01, +0,09, +0,11, +0,12 v.

26-5 Un milimol de la primera sustancia se mezcla con una cantidad *equivalente* de la segunda sustancia en un volumen final de 100 ml. Si en la reacción están implicados los iones H^+ y OH^-, supóngase que $[H^+] = 1$ ó que $[OH^-] = 1$. Calcular (1) el potencial del sistema (respecto al electrodo normal de hidrógeno); (2) la constante de equilibrio de la reacción; (3) la concentración molar de la sustancia que se nombra en primer lugar que queda sin reaccionar en el equilibrio. Si la reacción se llevase a cabo en forma de valoración ¿qué indicador redox sería adecuado (véase la Tabla 26-2)?

(*a*) Fe^{++} y MnO_4^- (→ Fe^{+++} y Mn^{++}).
(*b*) Cr^{++} y Fe^{+++} (→ Cr^{+++} y Fe^{++}).
(*c*) Ag^{++} y Mn^{++} (→ Ag^+ y Mn^{+++}).
(*d*) Sn^{++} y Fe^{+++} (→ Sn^{4+} y Fe^{++}).
(*e*) H_2SO_3 y BrO_3^- (→ SO_4^{--} y Br^-).
(*f*) $HAsO_2$ y $Ce(SO_4)_2$ (→ H_3AsO_4 y Ce^{+++}).
(*g*) Ti^{+++} y $Fe(CN)_6^{----}$ (→ TiO^{++} y $Fe(CN)_6^{4-}$).
(*h*) V^{++} y VO^{++} (→ V^{+++}).
(*i*) Mn^{++} y IO_4^- (→ MnO_2 y IO_3^-).

Resp. (*a*) 1,39 v, 5×10^{62}, $3,6 \times 10^{-13}$.

26-6 En cada una de las valoraciones del Problema 26-4, calcular los límites de los valores de E' del indicador redox para que el error de valoración (de indicador) no exceda de ±2 ‰. Suponer que el indicador redox cambia de color cuando el 50 % de una de sus formas ha pasado a la otra.

26-7 ¿Cuál deberá ser el valor de E' de un indicador redox que sufre un intercambio de dos electrones y presenta el color de su forma oxidada cuando el 40 % del indicador está en dicha forma, adecuado para la valoración de $Fe(CN)_6^{4-}$ con Ce^{4+} (disolución de sulfatos)?

Resp. 0,905 v.

26-8 Calcular el error de valoración (de indicador) en signo y magnitud en la valoración de Fe^{++} con Ce^{4+} (disolución de sulfato) suponiendo que el viraje tiene lugar cuando el 50 % del indicador pasa a su forma oxidada, si el indicador utilizado es (*a*) 2,2'-dipiridina (*b*) ácido difenilamino sulfónico.

26-9 Para una cierta semirreacción

$$Ox_1 + ne \rightleftarrows Red_1 \qquad E^\circ_1 = +0,23 \text{ v.}$$

Para otra semirreacción

$$Ox_2 + 2e \rightleftarrows Red_2 \qquad E^\circ_2 = -0,28 \text{ v.}$$

La constante de equilibrio de la reacción de Ox_1 con Red_2 es 10^{52}. ¿Cuál es el valor de *n*, número de electrones de la primera semirreacción?

Resp. 3

26-10 Se dan los sistemas:

$$Ox_1 + e \rightleftarrows Red_1 \qquad E^\circ_1 = 1,28 \text{ v.}$$
$$Ox_2 + ne \rightleftarrows Red_2 \qquad E^\circ_2 = 0,49 \text{ v.}$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
FUNDADA EN 1620
QUITO

La constante de equilibrio de la reacción de Ox_1 con Red_2 es 10^{40}. Calcular n, número de electrones de la segunda semirreacción.

26-11 Se dan los sistemas:

$$Ox_1 + e \rightleftarrows Red_1 \qquad E^\circ_1 = 1{,}25 \text{ v.}$$
$$Ox_2 + 2e \rightleftarrows Red_2 \qquad E^\circ_2 = \ ?$$

La constante de equilibrio de la reacción de Ox_2 con Red_2 es 5×10^{31}. Calcular el valor de E°_2.

26-12 Utilizando las ecuaciones de las semirreacciones y los potenciales normales de las semicélulas dados, deducir el potencial normal de la semicélula que se indica.

Semicélulas dadas	Deducir E° de
(*a*) ClO_3^-, Cl^-, H^+ y Cl_2, Cl^-	ClO_3^-, Cl_2, H^+
(*b*) Ag^{++}, Ag^+ y Ag^+, Ag	Ag^{++}, Ag
(*c*) UO_2^{++}, UO_2^+ y UO_2^+, U^{4+}	UO_2^{++}, U^{4+}
(*d*) MnO_4^-, MnO_2, H^+ y MnO_2, Mn^{++}, H^+	MnO_4^-, Mn^{++}, H^+
(*e*) PbO_2, Pb^{++}, H^+ y Pb^{++}, Pb	PbO_2, Pb, H^+
(*f*) NO_3^-, HNO_2, H^+ y HNO_2, NO, H^+	NO_3^-, NO, H^+
(*g*) H_2O_2, H_2O y O_2, H_2O_2, H^+	O_2, H_2O, H^+
(*h*) Fe^{+++}, Fe^{++} y Fe^{++}, Fe	Fe^{+++}, Fe

Resp. (*a*) +1,47 v. (*b*) +1,39 v.

26-13 Partiendo de la relación entre el potencial de la semirreacción (1) y el *p*H, calcular E para la semirreacción (2).

(*a*) (1) $MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftarrows MnO_2 + 2H_2O$
(2) $MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightleftarrows MnO_2 + 4OH^-$ *Resp.* +0,58 v.

(*b*) (1) $BrO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftarrows Br^- + 3H_2O$
(2) $BrO_3^- + 3H_2O + 6e \rightleftarrows Br^- + 6OH^-$

26-14 Se mezcla en disolución cantidades equivalentes de H_3AsO_4 y $Fe(CN)_6^{4-}$.
(*a*) Calcular la constante de equilibrio de la reacción.
(*b*) Calcular la relación $[HAsO_2]/[H_3AsO_4]$ en una dilución de *p*H 1,00; 5,00; 9,00.
(*c*) ¿Bajo qué circunstancias y en qué dirección puede utilizarse el sistema redox volumétricamente? Explíquese.

26-15 En la reacción

$$H_3AsO_4 + 2H^+ + 3I^- \rightleftarrows HAsO_2 + I_3^- + 2H_2O$$

supóngase que la concentración final de I^- es 0,100 M y que el punto final del almidón se ha alcanzado cuando I_3^- es $1{,}0 \times 10^{-6}$ M.
(*a*) Calcular la relación $[HAsO_2]/[H_3AsO_4]$ a *p*H 0,00; 2,00; 4,00; 9,00.
(*b*) ¿Qué condiciones de *p*H son necesarias para que la oxidación de I^- por H_3AsO_4 sea cuantitativa? ¿y para que lo sea la oxidación de $HAsO_2$ por I_3^-?

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR · BIBLIOTECA · FUNDADA EN 1620 · QUITO

27

OXIDACIONES Y REDUCCIONES PREVIAS

Gran parte de los elementos pueden presentarse en más de un estado de oxidación; por ello, son muchas las sustancias que pueden determinarse por valoración redoximétrica. Para ello son necesarios relativamente pocos reactivos valorantes, ya que un oxidante fuerte como, por ejemplo, una disolución de permanganato o de cerio(IV), puede utilizarse para valorar un gran número de reductores; de forma análoga, un reductor fuerte puede utilizarse como reactivo para la valoración de un elevado número de oxidantes. El primer método se utiliza con mayor profusión en la práctica, debido principalmente a la dificultad de conservar disoluciones patrón de reductores fuertes ante la oxidación por parte del oxígeno atmosférico.

Los reactivos oxidantes comúnmente utilizados son el permanganato potásico, el dicromato potásico, las disoluciones de cerio(IV), el bromato potásico y el yodo. Los reductores más utilizados como reactivos volumétricos son las disoluciones ferrosas, el arsenito sódico, el oxalato sódico o el ácido oxálico, y el tiosulfato sódico. Algunos reactivos bien conocidos, como el ácido nítrico, el ácido clorhídrico, el cloro y el peróxido de hidrógeno, no se utilizan como valorantes, debido a que sus disoluciones no son suficientemente estables o no reaccionan según reacciones estequiométricas sencillas. Sin embargo, estos y otros reactivos pueden utilizarse para la oxidación o reducción preliminar de sustancias llevándolas al estado de oxidación adecuado para que después puedan valorarse con otros reactivos.

Algunas determinaciones se verifican de forma indirecta mediante una secuencia de reacciones redox, en lugar de hacerlo de forma directa, normalmente con objeto de conseguir un punto final satisfactorio. Así, por ejemplo, la reacción directa de Cu^{++} con $Na_2S_2O_3$ no es adecuada para constituir una valoración; el cobre se determina haciendo reaccionar el Cu^{++} con un exceso de

yoduro, con lo que se libera yodo, que después se valora con una disolución patrón de $Na_2S_2O_3$.

Una determinación volumétrica redox exige que el constituyente que se analiza se encuentre totalmente en un estado de oxidación apropiado. Del mismo modo, la disolución a valorar no debe contener otra sustancia, además del constituyente que se analiza, que pueda reaccionar con el reactivo valorante, siempre que la cantidad de éste consumida deba corresponder exclusivamente a una sola sustancia. (Ocasionalmente, las sustancias pueden determinarse por diferencia, llevando a cabo dos valoraciones, una en que se valoran dos componentes y otra en que solamente uno de los componentes tiene el estado de oxidación apropiado para reaccionar con el reactivo valorante.) Las fuerzas relativas de los reactivos en las reacciones redox están indicadas por sus potenciales normales. No obstante, el potencial que puede alcanzarse está marcadamente influenciado por la concentración y por la temperatura y con frecuencia por el *p*H de la disolución. La *velocidad* de la reacción es también importante; algunas reacciones que presentan concentraciones favorables en el equilibrio tienen lugar con tal lentitud que prácticamente no son tales. De las diferentes velocidades de reacción pueden obtenerse a veces ventajas en orden a verificar reducciones u oxidaciones diferenciales.

Reductores

1. *Metales.* Debido a la facilidad con que pierden electrones los metales activos, son éstos buenos reductores. Puede conseguirse cierta selectividad en

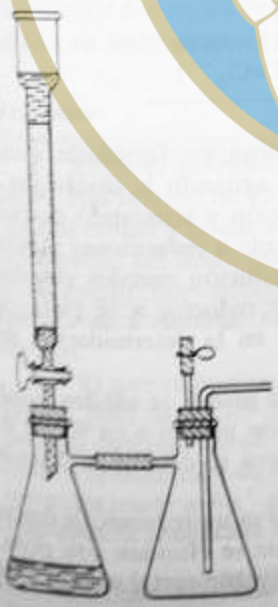


Fig. 27-1 Reductor Jones

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

las reducciones eligiendo adecuadamente el metal utilizado. Los metales pueden presentarse en formas diversas, como alambre, lámina, gránulos, polvo y amalgamas líquidas; cuando se ha completado la reducción, el exceso de metal se retira con facilidad de forma mecánica. Los metales granulados se utilizan con frecuencia en una columna de reductor, Fig. 27-1; la disolución a reducir se hace pasar con lentitud a través de la columna y se recoge en el matraz por succión; la disolución reducida se valora después.

El **reductor Jones** consiste en gránulos de cinc amalgamado (aleado con mercurio) para minimizar la reducción del ion hidrógeno de la disolución sulfúrica de la muestra. El **reductor Walden** es plata metálica y ácido clorhídrico 1 *M*. Las reducciones que se realizan con cinc y con plata se indican en la Tabla 27-1. Otros metales utilizados como reductores son aluminio, cadmio,

Tabla 27-1 Reducciones con cinc y con plata

Forma oxidada	Forma reducida producida por Cinc	Plata
Fe^{+++}	Fe^{++}	Fe^{++}
Ti^{4+}	Ti^{+++}	No reducido
Ce^{4+}	Ce^{+++}	Ce^{+++}
MnO_4^-	Mn^{++}	Mn^{++}
$Cr_2O_7^{--}$	Cr^{++}	Cr^{+++}
MoO_4^{--}	Mo^{+++}	MoO^{++}
VO_3^-	V^{++}	VO^{++}
UO_2^{++}	U^{4+} y U^{+++}	U^{4+} solamente
Cu^{++}	Cu	Cu^{++} (en forma de $CuCl_3^{--}$)

plomo, bismuto y sodio; los tres últimos se emplean en forma de amalgamas líquidas. Las amalgamas líquidas se utilizan agitando la disolución a reducción y la amalgama en un embudo de decantación y separando después el exceso de amalgama. La amalgama de sodio da lugar a reducciones rápidas a la temperatura ambiente sin introducir en la disolución metales pesados.

2. El *cloruro estannoso* es comparable en poder reductor a la plata. Se utiliza ordinariamente para reducir Fe^{+++} a Fe^{++} en la determinación del hierro (véase pág. 419).

3. Las *sales ferrosas*, que son reductores de fuerza media, se añaden usualmente como cantidad media en exceso de su disolución patrón o en forma de $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ pesado en exceso. El exceso se determina después por valoración con un oxidante.

4. El *dióxido de azufre* o un *sulfato en medio ácido* es un reductor de fuerza media, utilizándose en reducciones similares a las que se efectúan con plata. Presenta la ventaja de no introducir en la disolución ningún metal pesado y de

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
FUNDADA EN 1826
QUITO

que el exceso de dióxido de azufre puede ser eliminado por ebullición de la disolución ácida o por desplazamiento mediante burbujeo de dióxido de carbono a través de la disolución.

5. El *sulfuro de hidrógeno* es comparable al dióxido de azufre en poder reductor y en la forma de eliminar su exceso. No se recomienda cuando la disolución a reducir contiene cationes cuyos sulfuros sean insolubles en medio ácido.

6. El *hiposulfito sódico*, $Na_2S_2O_4$, es un reductor poderoso, especialmente en disolución alcalina. El exceso de reactivo se elimina por ebullición de la disolución acidificada:

$$2HS_2O_4^- + 2H^+ + H_2O \rightarrow H_2S_2O_3 + 2H_2SO_3$$

$$H_2S_2O_3 \rightarrow S + H_2SO_3$$

$$H_2SO_3 \rightarrow H_2O + SO_2$$

7. El *ácido clorhídrico* (concentrado) se utiliza como reductor principalmente para la disolución de óxidos de plomo y manganeso:

$$MO_2 + 2Cl^- + 4H^+ \rightarrow M^{++} + Cl_2 + 2H_2O \quad (M = Pb \text{ o } Mn)$$

La mayor parte del ácido clorhídrico en exceso puede eliminarse por evaporación hasta cerca de la sequedad; la eliminación completa se efectúa por evaporación con ácido sulfúrico humos blancos.

Pueden utilizarse otros diversos reductores, como cloruro de cromo(II), hidracina y ácido hipofosforoso o hipofosfitos. Una mezcla de ácidos yodhídrico e hipofosforoso es un reductor muy fuerte, que puede reducir el ion sulfato a sulfuro de hidrógeno de forma cuantitativa.

Oxidantes

1. El *ácido perclórico*, $HClO_4$, concentrado y caliente es uno de los oxidantes más fuertes. Se utiliza frecuentemente en la disolución de aceros aleados; oxida al cromo y al vanadio y sus estados de oxidación más elevados. Una ventaja especial del ácido perclórico es que su acción oxidante puede interrumpirse sencillamente por dilución y/o por enfriamiento; la disolución diluida debe hervirse para eliminar el cloro disuelto que se origina como producto de reducción.

2. El *peroxidisulfato*, $[K_2S_2O_8$ o $(NH_4)_2S_2O_8]$ es uno de los oxidantes más fuertes, pero su acción es, en general, lenta, a menos que se catalice con una pequeña cantidad de ion plata. El mecanismo de la acción catalítica se ha atribuido a la oxidación de Ag^+ a un estado superior de oxidación, que es reducido inmediatamente a Ag^+ por la sustancia que se oxida[1]. Se utiliza el peroxidisulfato para la oxidación de manganeso(II) a permanganato, como fase previa

[1] D. M. Yost, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 152 (1926).

a su determinación volumétrica o colorimétrica, y para la oxidación del carbono en la disolución de las muestras de aceros. El exceso de peroxidisulfato se destruye por ebullición de la disolución:

$$S_2O_8^{--} + 2H_2O \rightarrow 2H^+ + 2SO_4^{--} + H_2O_2$$

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$$

3. El *peryodato potásico*, KIO_4, se utiliza principalmente en la oxidación del manganeso(II) a permanganato para su determinación colorimétrica[2]. Cuando es necesario, la eliminación del peryodato se realiza añadiendo mercurio(II), que lo precipita en forma de paraperyodato, $Hg_5(IO_6)_2$.

4. El *bismuto sódico*, $NaBiO_3$, se utiliza también para la oxidación de manganeso(II) a permanganato; el $NaBiO_3$ insoluble se elimina por filtración con un filtro inerte, de vidrio aglutinado, por ejemplo.

5. El *clorato potásico*, $KClO_3$, en disolución ácida o en fusiones alcalinas, es un oxidante poderoso. Su exceso puede destruirse por ebullición con un exceso de ácido clorhídrico:

$$ClO_3^- + 5Cl^- + 6H^+ \rightarrow 3Cl_2 + 3H_2O$$

6. El *permanganato potásico*, $KMnO_4$, además de utilizarse como reactivo oxidimétrico, puede utilizarse en oxidaciones previas. Es un poderoso oxidante en disoluciones ácidas o neutras. Su exceso se elimina por reducción con $NaNO_2$ o NaN_3.

7. El *peróxido de hidrógeno*, H_2O_2, es no solo un poderoso oxidante, sino también un reductor de fuerza media. Es un oxidante interesante, porque no introduce ningún ion en la disolución y, además, puede destruirse su exceso por ebullición:

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$$

8. El *óxido de plata(II)*, Ag_2O_2, en disolución ácida es adecuado para oxidar el manganeso(II) a permanganato, el cromo(III) a dicromato y el cerio(III) a cerio(IV) a la temperatura ambiente. El exceso se elimina por calentamiento de la disolución:

$$4Ag^{++} + 2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4Ag^+$$

9. El *ozono*, O_3, puede prepararse con rendimiento bajo haciendo circular oxígeno gaseoso por un tubo de vidrio entre cuyas paredes se mantiene una descarga eléctrica silenciosa. No introduce ningún ion extraño y su exceso se destruye por ebullición, que lo transforma en oxígeno. Además, se utiliza como reactivo adecuado en química orgánica.

[2] H. H. Willard y L. H. Greathouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 2366 (1927).

10. El *ácido nítrico* puede originar diversos productos de reducción (NO_2, NO, N_2O, etc.); el producto formado depende de la fuerza del reductor, de la concentración del ácido y de la temperatura. Su uso principal consiste en la disolución de muestras, como metales inactivos y sulfuros muy insolubles, que no son atacados por el ácido clorhídrico. Los productos de oxidación quedarán en sus estados de oxidación más elevados, como SO_4^{--}, Fe(III), Cu(II) y Sn(IV). El exceso de ácido nítrico se elimina por evaporación repetida de la disolución con ácido clorhídrico:

$$2NO_3^- + 2Cl^- + 4H^+ \rightarrow 2NO_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

Tabla 27-2 Resumen de los reactivos utilizados en oxidaciones o reducciones previas a una valoración

Oxidante	Producto de la reducción	E°, v	Método de eliminar el exceso de reactivo
Ozono, O_3	O_2	+2,07	Ebullición de la disolución ácida
$K_2S_2O_8$	SO_4^{--}	2,01	Ebullición para descomponer H_2O_2
$HClO_4$ (conc. caliente)	Cl_2	2	Dilución con agua, ebullición para expulsar el Cl_2
Ag_2O_2	Ag^+	2	Ebullición de la disolución
H_2O_2	H_2O	1,77	Ebullición de la disolución ácida
KIO_4	IO_3^-	1,7	Precipitación en forma de $Hg_5(IO_6)_2$
$KMnO_4$ (poca acidez)	MnO_2	1,695	Adición de $NaNO_2$ o NaN_3; filtración del MnO_2
$NaBiO_3$	Bi^{+++}	1,59	Filtración del exceso
$KBrO_3$	Br_2	1,52	Adición de HCl, expulsión de los halógenos por ebullición
$KMnO_4$ (elevada acidez)	Mn^{++}	1,51	Adición de $NaNO_2$ o NaN_3
$KClO_3$	Cl_2	1,47	Adición de HCl, expulsión del Cl_2 por ebullición
HNO_3	NO	0,96	Evaporación con exceso de HCl
HNO_3	NO_2	0,80	Evaporación con exceso de HCl
Reductor	Producto de oxidación		
HCl (conc.)	Cl_2	1,36	Evaporación; o desplazamiento con H_2SO_4
Sales Fe^{++}	Fe^{+++}	0,77	Valoración por retroceso
Plata (HCl)	AgCl	0,222	Separación mecánica del metal
SO_2, H_2SO_3	SO_4^{--}	0,20	Ebullición o desplazamiento con CO_2
$SnCl_2$	Sn^{4+}	0,15	Adición de $HgCl_2$ para oxidar el Sn^{++}
H_2S	S	0,14	Ebullición o desplazamiento con CO_2
$Na_2S_2O_4$ (H^+)	H_2SO_3	−0,08	Ebullición de la disolución ácida
Cinc (H_2SO_4)	Zn^{++}	−0,76	Separación mecánica del metal
$Na_2S_2O_4$(OH^-)	SO_3^{--}	−1,12	Acidificación y ebullición de la disolución

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIORES ESTUDIUM
FUNDADA EN 1620
QUITO

11. *Halógenos.* El cloro y el bromo encuentran cierta utilización en oxidaciones previas; el exceso del elemento se elimina por ebullición de la disolución ácida. El yodo es un oxidante más bien débil; sin embargo, se utiliza extensamente como reactivo oxidimétrico de reductores fuertes; véase el Cap. 29.

Resumen

La Tabla 27-2 resume los reactivos discutidos en este capítulo; los reactivos aparecen en orden de más a menos oxidantes, según sus potenciales normales de electrodo.

CUESTIONES

Véanse los potenciales normales necesarios en el Apéndice V.

27-1 Una aleación que contiene hierro, titanio y vanadio se disuelve en ácido perclórico concentrado y caliente.

(*a*) ¿En qué forma queda cada uno de los componentes?

(*b*) ¿En qué forma iónica queda cada componente si se trata la disolución obtenida con cinc? ¿y si se trata con plomo? ¿y si se trata con plata (HCl)?

(*c*) Idear un método para que cada uno de los componentes de la mezcla pueda determinarse por reducción diferencial seguida de valoración con un oxidante. Inclúyase información respecto al cálculo de resultados.

27-2 ¿Qué reactivo puede utilizarse para que tenga lugar la siguiente reacción? Escribir las reacciones iónicas correspondientes.

(*a*) Reducción de vanadio(IV) a vanadio(III) sin que éste se reduzca después.

(*b*) Reducción de vanadio(V) a vanadio(IV) sin reducción de éste.

(*c*) Reducción de hierro(III) sin que se reduzca cromo(III) ni titanio(IV).

(*d*) Reducción de titanio(IV) y de vanadio(IV) sin que se reduzca el cromo(III).

(*e*) Oxidación del hierro(II) sin que se oxide el Cr(III).

(*f*) Oxidación de cromo(III) sin que se oxide el cobalto(II).

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA OMNIUM
FUNDADA EN 1620

28

METODOS CON PERMANGANATO

El enorme campo de aplicación del permanganato es debido a que es un oxidante muy fuerte y autoindicador. En la mayor parte de sus aplicaciones, el permanganato se utiliza en disolución ácida, dando Mn^{++} como producto de su reducción. No obstante, en algunas aplicaciones se utiliza en medio casi neutro o incluso alcalino, dando MnO_2 como producto de reducción. En presencia de F^- o de $P_2O_7^{4-}$ se forman complejos de manganeso(III). Cuando se utiliza para la oxidación de compuestos orgánicos en disolución alcalina y en presencia de ion bárico, tiene lugar su reducción a ion manganato, MnO_4^{--}, que precipita en forma de $BaMnO_4$. La reducción de MnO_4^- a Mn^{++} es un proceso muy complejo que implica la formación de estados intermedios de oxidación del manganeso; sin embargo, si se ajustan las condiciones para que el producto final sea Mn^{++}, se puede establecer la estequiometría entre el permanganato y el agente reductor, independientemente del mecanismo de la reacción.

En disolución neutra, el permanganato se descompone lentamente:

$$4MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 4MnO_2 + 4OH^- + 3O_2$$

y las disoluciones ácidas son aún menos estables. La reacción está autocatalizada por el bióxido de manganeso. Las trazas de sustancias reductoras presentes en el agua destilada utilizada en la preparación de la disolución reducen permanganato a bióxido de manganeso, que cataliza la descomposición. La descomposición de las disoluciones de permanganato resulta también catalizada por la luz. Por esto, la disolución se somete a ebullición durante media hora aproximadamente para completar la oxidación de las sustancias reductoras del agua. Después de un reposo de doce o más horas, para que se sedimente

el bióxido de manganeso formado, se filtra la disolución por placa de vidrio y se conserva en un frasco oscuro. Una disolución 0,1 *N* preparada y conservada de esta forma, es estable si se protege del polvo y de los vapores reductores.

Normalización

El oxalato sódico y el óxido de arsénico(III) son los patrones primarios más adecuados para uso general; algunos otros patrones que se citan después tienen aplicaciones especiales.

1. El *oxalato sódico*, $Na_2C_2O_4$ (llamado oxalato sódico de Sörensen), es oxidado en disolución ácida a dióxido de carbono:

$$HC_2O_4^- \rightarrow 2CO_2 + H^+ + 2e$$

La reacción con permanganato, que tiene un periodo de inducción de varios segundos, está autocatalizada por el manganeso(II). Es importante observar ciertas reglas y precauciones en el procedimiento de normalización.

(*a*) El oxalato debe valorarse en seguida después de disolverlo.

(*b*) La disolución debe ser de 1 a 1,5 *N* en ácido sulfúrico.

(*c*) La disolución de oxalato debe calentarse a 80-90° C para realizar la valoración, que debe completarse a una temperatura superior a 60° C.

(*d*) El permanganato debe añadirse mezclándolo perfectamente (véase (*e*)); la acumulación de un gran exceso localizado puede dar lugar a la formación de un precipitado oscuro (MnO_2) debido a un descenso local de la concentración de ion hidrógeno. Esta es una precaución general a observar en *todas* las valoraciones con permanganato.

(*e*) En presencia de aire, parte del oxalato pasa a ácido percarbónico, $H_2C_2O_6$, que se descompone en dióxido de carbono y peróxido de hidrógeno. Aunque el peróxido de hidrógeno y el ion oxalato tienen la misma equivalencia respecto al permanganato, deben evitarse las sacudidas a la agitación demasiado enérgica para evitar pérdidas de peróxido de hidrógeno descompuesto por desproporción.

(*f*) La disolución de permanganato debe añadirse directamente a la disolución que se valora, no resbalando por las paredes del vaso en que se efectúa la valoración. Es ésta una precaución general a observar en todas las valoraciones con permanganato.

(*g*) Debe realizarse una prueba en blanco en todas las valoraciones.

Como fuentes de ion oxalato pueden servir los compuestos $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ y KHC_2O_4. Las ventajas relativas de estos compuestos como patrones primarios fueron discutidas en la pág. 335.

2. El *óxido de arsénico(III)*, As_2O_3, se disuelve poco en agua, pero lo hace con facilidad en hidróxido sódico 2 *N*:

$$As_2O_3 + 2OH^- \rightarrow 2AsO_2^- + H_2O$$

La disolución de arsenito se valora después de acidificada.

3. *Hierro.* El hierro metálico para normalización se presenta en forma de alambre flexible de 99,99 % de pureza. El hierro preparado por electrode-

posición o por descomposición de hierro carbonilo, $Fe(CO)_5$, es de pureza aún más elevada. El alambre de hierro o el hierro electrolítico deben limpiarse superficialmente antes de su pesada para eliminar el óxido de hierro superficial originado por corrosión. El metal se disuelve en ácido sulfúrico diluido; el desprendimiento de gas hidrógeno y una protección con dióxido de carbono o con nitrógeno, asegura que el hierro quede en forma ferrosa. Después de diluir y ajustar la acidez, se valora la disolución con permanganato. Si el permanganato va a utilizarse exclusivamente para el análisis de minerales de hierro, es adecuada su normalización con mineral de hierro de la National Bureau of Standards.

4. El *sulfato ferroso amónico hexahidratado (sal de Mohr)*, $FeSO_4 \cdot (MH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, utilizado hace tiempo como patrón primario, presenta las ventajas de tener un peso equivalente y una solubilidad en agua elevados. Aunque en el momento presente este compuesto no tiene categoría oficial de patrón primario, el reactivo analítico puro en forma de pequeños cristales verdes se utiliza normalmente como patrón, en el trabajo de los alumnos. También se ha propuesto como patrón primario el *sulfato ferroso etilenodiamónico tetrahidratado* (sal de Oesper), $Fe[C_2H_4(NH_3)_2](SO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

5. El *hexacianoferrato(II) potásico trihidratado*, $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, presenta el mérito de un peso equivalente elevado. El color ámbar del hexacianoferrato(III) formado hace imposible la observación de un leve exceso de permanganato; por ello deben utilizarse indicadores redox, como difenilamina o fenantrolina ferrosa, o un método potenciométrico.

6. La *plata*, preparada en condiciones no oxidantes y en forma de polvo fino, puede utilizarse de forma indirecta mediante tratamiento de una cantidad pesada de plata con una disolución saturada de alumbre férrico:

$$Ag + Fe^{+++} \rightarrow Ag^{+} + Fe^{++}$$

valorando el hierro(III) en disolución ácida con permanganato.

DETERMINACION DE HIERRO

El hierro metálico y cualquier compuesto de hierro puede transformarse con facilidad en hierro(II) como fase previa a su valoración; otros muchos reductores fuertes pueden determinarse indirectamente mediante reacción con un exceso de sal férrica y valoración consiguiente del ion ferroso formado. A continuación se discute detalladamente el análisis de un mineral de hierro por el método de Zimmermann-Reinhardt, especialmente en lo que se refiere al papel de los componentes de la «disolución valorante» de Zimmermann-Reinhardt y a sus relaciones con los sistemas implicados en la reacción.

1. Disolución. El mejor disolvente de los minerales de hierro es el ácido clorhídrico concentrado; la disolución de los óxidos se favorece por adición de cloruro de estaño(II).

2. Reducción. Aunque para reducir hierro(III) a hierro(II) pueden utili-

zarse muchos métodos diferentes, el método de Zimmermann-Reinkart recomienda cloruro estannoso. La disolución a reducir debe ocupar pequeño volumen y estar concentrada en ácido clorhídrico y caliente. El cloruro de estaño(II) se añade gota a gota, hasta la desaparición del color amarillento del Fe^{+++}:

$$2Fe^{+++} + Sn^{++} \rightarrow 2Fe^{++} + Sn^{4+}$$

No deben utilizarse más de dos o tres gotas de cloruro estannoso en exceso (véase la etapa 3). Después se enfría y se diluye la mezcla.

3. **Eliminación** del reductor en exceso. El pequeño exceso de cloruro estannoso se elimina mediante adición rápida de un exceso de cloruro de mercurio(II):

$$Sn^{++} + 2HgCl_2 \rightarrow Sn^{4+} + 2Cl^- + Hg_2Cl_2$$

El cloruro mercurioso insoluble no se oxida fácilmente con permanganato y no se precisa su separación. Normalmente, el Hg_2Cl_2 aparece en forma de precipitado «sedoso». Si no se forma precipitado ni turbidez, es indicio de que fue insuficiente la cantidad de cloruro estannoso añadida en la etapa de reducción, y el análisis debe conservarse de nuevo. Si se utilizó demasiado cloruro estannoso, parte del cloruro mercurioso se habrá reducido a mercurio metálico, que actuará como reductor en la valoración, consumiendo permanganato. Si al añadir cloruro mercúrico aparece un precipitado gris o negro (mercurio libre), debe desecharse la muestra.

4. **Valoración.** Se añade a la disolución precedente de la etapa 3 «disolución valorante» (H_2SO_4, H_3PO_4 y $MnSO_4$) y la mezcla obtenida se valora con permanganato hasta aparición de una tonalidad rosa persistente. El ácido sulfúrico proporciona el ion hidrógeno necesario para asegurar la reducción del permanganato a manganeso(II); si la acidez es demasiado baja, tiene lugar una reducción parcial a MnO_2; si es demasiado elevada, aumenta la posibilidad de oxidación del ion cloruro y el punto final puede no ser neto. El ácido fosfórico compleja al hierro(III), originando $Fe(PO_4)_2^{---}$, lo cual permite la observación del punto final. La eliminación de Fe^{+++} formando un complejo convierte al ion ferroso en un reductor más fuerte, facilitando su oxidación completa por el permanganato. El hierro en disolución induce la oxidación del ion cloruro, pero esta reacción queda bloqueada por la presencia de una elevada concentración de sulfato manganoso en la disolución. El mecanismo de la acción del Mn^{++} es muy complejo[1]; en las oxidaciones con permanganato están implicados los estados de oxidación intermedios del manganeso(VI, IV, III). El potencial del sistema Mn^{+++}, Mn^{++} está marcadamente influenciado por la presencia de otros iones (como fosfato y sulfato) que forman complejos con uno o con los dos estados de oxidación. Además de su efecto directo sobre el potencial de este sistema, una elevada concentración de manganeso(II)

[1] Véase una discusión detallada en H. A. Laitinen, *Chemical Analysis*, New York, McGraw-Hill, 1960, págs. 369-372.

puede actuar transformando los estados de oxidación más elevados del manganeso en manganeso(III), que oxida al hierro(II) con preferencia sobre el ion cloruro.

La disolución a valorar debe estar fría para hacer disminuir el peligro de oxidación atmosférica del hierro(II) y también la posibilidad de oxidación del ion cloruro por permanganato. El permanganato debe añadirse poco a poco y con agitación intensa. Debe realizarse siempre una determinación en blanco a lo largo de todas las etapas descritas y con las mismas cantidades de reactivos.

Algunos analistas prefieren evitar la posible oxidación del ion cloruro trabajando con disoluciones exentas de dicho ion. Después de disuelto el mineral en ácido clorhídrico, evaporan la disolución con ácido sulfúrico hasta humos blancos para expulsar el ácido clorhídrico. Posteriormente, se efectúa la reducción del hierro(III) con cinc o cadmio y se valora el hierro(II) con permanganato. Antes de la valoración debe añadirse ácido fosfórico, para eliminar la coloración del hierro(III) formado.

RESUMEN DE DETERMINACIONES

Son muchas y variadas las sustancias que se pueden determinar con permanganato; algunas de estas determinaciones se explican a continuación. En los casos en que no se indica la ecuación, se recomienda que el alumno escriba la ecuación de la semirreacción ion-electrón y la combine con la de la semirreacción de reducción del permanganato para obtener la ecuación total.

Determinaciones directas

1. **En disolución ácida.** La mayor parte de las valoraciones con permanganato se verifican en disolución ácida con formación de manganeso(II) como producto de reducción. (Las escasas excepciones se indicarán después.) La determinación de las sustancias siguientes no exige ningún tratamiento o precauciones especiales, además de las indicadas anteriormente.

Sustancia valorada	Producto de oxidación
$C_2O_4^{--}$	CO_2
$Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{---}$
As(III)	As(V)
Sb(III)	Sb(V)
H_2O_2, peróxidos y percarbonatos	O_2
SO_2, SO_3^{--}	SO_4^{--}
H_2S y sulfuros solubles	S
HCNS	SO_4^{--} (+ HCN)
NO_2^-	NO_3^-

A continuación se discuten con más detalle algunas determinaciones que exigen condiciones especiales o presentan aplicaciones importantes.

(*a*) El *titanio* acompaña normalmente al hierro en sus minerales y en muchos productos metalúrgicos. El dióxido, TiO_2, se utiliza en pinturas como pigmento blanco. La determinación de este elemento es, pues, bastante frecuente. Si, al determinar el hierro, se efectúa la reducción con cinc o cadmio, se reducen hierro(III) y titanio(IV) y después ambos elementos se valoran con permanganato. Utilizando un reductor más débil, como plata, el titanio(IV) no se reduce y la valoración permite determinar solamente el hierro. La reducción diferencial hace posible la determinación del titanio por diferencia. También puede valorarse directamente el titanio(III) con una disolución patrón de hierro(III), utilizando tiocianato como indicador, o con una disolución de metileno patrón, que se reduce a su leucoforma incolora.

(*b*) *Vanadio.* Para la determinación de vanadio en aceros se disuelve la muestra en condiciones oxidantes, formándose HVO_3, ácido metavanádico. Haciendo pasar la disolución por un reductor de Jones, el ácido vanádico se reduce a vanadio(II). Aunque este vanadio(II) puede valorarse directamente con permanganato,

$$V^{++} + 3H_2O \rightarrow HVO_3 + 5H^+ + 3e$$

se oxida con tal facilidad, que deben guardarse precauciones especiales. El dióxido de azufre o la amalgama de bismuto, reducen el vanadio(V) solamente a vanadio(IV), que después se valora:

$$VO^{++} + 2H_2O \rightarrow HVO_3 + 3H^+ + e$$

También puede determinarse el vanadio por reductimetría de HVO_3 a VO^{++} (ion vanadilo) con disolución ferrosa patrón. Más adelante se indicará un método indirecto para la determinación del vanadio.

(*c*) *Uranio.* Por paso por un reductor de Jones, las disoluciones de uranio(VI) (ion uranilo, UO_2^{++}) se reducen a una mezcla de uranio(III) y uranio(IV) (ion UO^{++}). Una corriente rápida de aire burbujeada durante varios minutos a través de la disolución oxida el uranio(III) a uranio(IV), que luego se valora con permanganato

$$UO^{++} + H_2O \rightarrow UO_2^{++} + 2H^+ + 2e$$

(*d*) ***Hierro metálico en presencia de óxido de hierro.*** Debe utilizarse un reactivo, que reaccione con el hierro metálico, pero no con el óxido, para dar Fe^{++}, que luego se valora. Lo más frecuente es tratar la muestra con un exceso de disolución de alumbre férrico:

$$Fe + 2Fe^{+++} \rightarrow 3Fe^{++}$$

valorando el Fe^{++}. (¿Cuál es el equivalente del hierro en esta determinación?)

(*c*) *Manganeso.* En presencia de iones fluoruro o pirofosfato formadores de complejos estables con manganeso(III), se oxida el manganeso(II) a manganeso(III), que es también el producto de reducción del permanganato utilizado como reactivo valorante. Los minerales de manganeso, como la pirolusita, MnO_2, se disuelven en ácido clorhídrico concentrado:

$$MnO_2 + 4H^+ + 2Cl^- \rightarrow Mn^{++} + 2H_2O + Cl_2$$

como fase previa para su valoración. En el método del fluoruro se añade fluoruro amónico; la reacción de valoración es

$$4Mn^{++} + MnO_4^- + 8H^+ + 25F^- \rightarrow 5MnF_5^{--} + 4H_2O$$

En el método del pirofosfato, se satura la disolución de pirofosfato sódico y se ajusta el *p*H entre 4 y 7; la reacción de valoración es:

$$4Mn^{++} + MnO_4^- + 15H_2P_2O_7^{--} + 8H^+ \rightarrow 5Mn(H_2P_2O_7)_3^{---} + 4H_2O$$

Generalmente se utiliza la detección potenciométrica del punto final.

2. **En disolución aproximadamente neutra.** En estas condiciones el producto de reducción del permanganato es el MnO_2.

Manganeso por el método de Volhard. Es éste el único método volumétrico usual en que el permanganato se reduce a manganeso(IV) que, a la vez, es el producto final de la oxidación del manganeso(II) que se valora. La estequiometría de la reacción de valoración puede representarse por

$$3Mn^{++} + 2MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2 + 4H^+$$

Sin embargo, no se obtienen resultados reproducibles si no se adoptan precauciones especiales. El exceso de ácido procedente de la disolución del mineral de manganeso se neutraliza con álcali. Se añade sulfato de cinc y una suspensión acuosa de óxido de cinc; el *p*H así alcanzado es suficientemente alto para que precipiten los óxidos hidratados de hierro(III), titanio(IV), etc., que puedan existir en la disolución. La valoración de la disolución con permanganato da un precipitado pardo oscuro o negro de $Zn(HMnO_3)_2$ que, cerca del punto final de la valoración, coagula y se sedimenta rápidamente, permitiendo la observación del primer exceso de permanganato que indica el punto final. Normalmente se toma una muestra grande y después de tamponar con óxido de cinc, se diluye la disolución a un volumen conocido, tomando alícuotas de la misma para la valoración.

3. **En disolución alcalina.** Gran parte de las oxidaciones con permanganato, aunque estequiométricas, son demasiado lentas para servir de base a valoraciones directas; se utiliza un exceso de permanganato patrón y se valora

este exceso al cabo de 15-20 minutos, después de completada la reacción. Por este método, los estados más bajos de oxidación del azufre se oxidan a sulfato.

En disoluciones de hidróxido sódico de 1 a 2 *N* y en presencia de ion bario, el producto de reducción es el ion manganato, que precipita en forma de $BaMnO_4$.[2] Se utiliza un exceso de permanganato patrón, exceso que se valora con una disolución patrón de formiato sódico. En este método el yoduro y el yodato se oxidan a peryodato, el cianuro a cianato, el tiocianato a cianato y sulfato y el fosfito a fosfato. Muchas sustancias orgánicas, especialmente aldehídos y compuestos polihidroxilados, se oxidan a dióxido de carbono y agua.

Determinaciones indirectas

1. *Cationes que forman oxalatos insolubles.* El oxalato metálico se precipita cuantitativamente, se filtra y se lava para eliminar el oxalato soluble utilizado como precipitante y se disuelve en ácido sulfúrico:

$$MC_2O_4 + H^+ \rightarrow M^{++} + HC_2O_4^-$$

Después se valora el $HC_2O_4^-$ de la forma usual. Este método se aplica comúnmente para la determinación de calcio en la caliza; también es aplicable a la determinación de Sr^{++}, Mg^{++}, Pb^{++}, Cd^{++}, Zn^{++}, Ni^{++}, Co^{++}, Bi^{+++} y de las tierras raras La^{+++}, Ce^{4+}, etc.

2. *Sustancias que reducen el hierro(III) a hierro(II).* El reductor se trata con un exceso de disolución de sal férrica, cuya concentración no es preciso conocer; el hierro(II) formado se valora con permanganato. Véanse los siguientes ejemplos.

(*a*) *Titanio.* La disolución de titanio(IV) se reduce haciéndola pasar por un reductor de Jones. La disolución de titanio(III) se recoge en un exceso de disolución de cloruro o de alumbre férrico:

$$Ti^{+++} + Fe^{+++} \rightarrow Ti^{4+} + Fe^{++}$$

El ion Fe^{++}, que equivale al titanio de la disolución original, se valora con permanganato.

(*b*) *Vanadio.* Las disoluciones de ácido vanádico, HVO_3, se reducen a V^{++} con el reductor de Jones; la disolución se recoge sobre otra de alumbre férrico:

$$V^{++} + 2Fe^{+++} + H_2O \rightarrow VO^{++} + 2Fe^{++} + 2H^+$$

El ion vanadilo, VO^{++}, *y también el* Fe^{++}, se valoran con permanganato a HVO_3 y Fe^{+++}, respectivamente. En cuanto a la equivalencia del vanadio,

[2] H. Stamm, *Angew. Chem.*, **47**, 191 (1934); **48**, 710 (1935).

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR · FUNDADA EN 1620 · QUITO

el efecto total es el mismo que si el V^{++} se valorase directamente hasta HVO_3.

3. *Sustancias que oxidan al hierro(II), al arsénico(III) y al oxalato.* En estas determinaciones se añade una cantidad medida en exceso de un agente reductor (hierro(II), etc.) y el exceso se determina con permanganato. El método es aplicable a los óxidos superiores como PbO_2, Pb_3O_4 y MnO_2 al peroxidisulfato, nitrato (reducido a óxido nítrico), compuesto oxihalogenados (reducidos a haluro), etc. Sirvan de ejemplo las siguientes reacciones:

$$MnO_2 + 2H^+ + HAsO_2 \rightarrow Mn^{++} + H_3AsO_4$$

$$S_2O_8^{--} + 2Fe^{++} \rightarrow 2SO_4^{--} + 2Fe^{+++}$$

$$2NO_3^- + 8H^+ + 3C_2O_4^{--} \rightarrow 2NO + 6CO_2 + 4H_2O$$

4. *Sodio.* El ion sodio se precipita en forma de $NaZn(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9 \cdot 6H_2O$, que se filtra y se lava, disolviéndose luego en ácido sulfúrico y haciendo pasar la disolución por un reductor de Jones. Después se determina el uranio como se indicó en la etapa 1(*c*) de la determinación directa. (¿Cuál es el equivalente del sodio en esta determinación?)

5. *Potasio.* El ion potasio se precipita en forma de $K_2NaCo(NO_2)_6$, que se filtra, se lava y se disuelve en una cantidad medida en exceso de permanganato acidificado:

$$K_2NaCo(NO_2)_6 + 6H_2O \rightarrow 2K^+ + Na^+ + Co^{++} + 6NO_3^- + 12H^+ + 11e$$

El exceso de permanganato se valora por retroceso. (¿Cuál es el equivalente del potasio en esta determinación?)

PROBLEMAS

28-1 Calcular la normalidad de las disoluciones de permanganato a partir de los datos que se indican, se suponen realizadas las correcciones en blanco.

Patrón primario	ml $KMnO_4$	
(*a*) 0,3378 g $Na_2C_2O_4$	43,45	
(*b*) 0,2471 g As_2O_3	40,80	
(*c*) 0,2290 g Fe	41,50	
(*d*) 1,0570 g KIO_3	36,60	
(*e*) 0,2750 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	40,67	
(*f*) 0,8844 g $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	42,64	
(*g*) 0,8000 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	41,75	
(*h*) 0,2500 g Fe	47,48	
(*i*) 0,6800 g KIO_3	38,33	
(*j*) 0,4260 g Ag	43,16	*Resp.* (*a*) 0.11604. (*b*) 0.12245.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN 1620 QUITO

28-2 ¿Qué peso de $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ debe mezclarse con 1,0000 g de $Na_2C_2O_4$ para que la normalidad de la disolución como reductor resulte el doble de la normalidad como ácido? *Resp.* 1,8970 g.

28-3 Una disolución de $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ es 0,1200 *N* como ácido; 36,00 ml de la disolución de tetraoxalato consumen 40,00 ml de $KMnO_4$ en su valoración. Calcular la normalidad del permanganato. *Resp.* 0,1440.

28-4 ¿Cuál es la relación de las normalidades de disoluciones de $Ba(OH)_2$ y $KMnO_4$ si se necesita el mismo volumen de disolución para valorar el mismo peso de tetraoxalato potásico dihidratado? *Resp.* $N\ Ba(OH)_2/N\ KMnO_4 = 3/4$.

28-5 Una muestra de 0,7500 g de mineral de hierro se disuelve, se reduce y se valora con 35,70 ml de $KMnO_4$. En la normalización del $KMnO_4$, se consumen 47,84 ml para valorar una muestra de 1,5000 g de sal de Mohr que contiene el 14,25 % de hierro. Calcular el porcentaje de Fe_2O_3 en el mineral. *Resp.* 30,39.

28-6 Una muestra de 0,2500 g que contiene pirita de hierro, FeS_2, se tuesta a Fe_2O_3 y SO_2.

(*a*) El gas SO_2 se absorbe en 50,00 ml de $KMnO_4$ 0,1100 *N* (exceso). Se añaden 0,1675 de $Na_2C_2O_4$ puro y se completa la valoración con 22,50 ml de la misma disolución de $KMnO_4$. Calcular el porcentaje de FeS_2. *Resp.* 65,68.

(*b*) Si el residuo de Fe_2O_3 de la muestra se determina por el método de Zimmermann-Reinhardt ¿qué volumen de $KMnO_4$ 0,1100 *N* se necesita para la valoración? *Resp.* 12,44 ml.

28-7 Una muestra de 0,9500 g de mineral de vanadio se disuelve en ácido y se hace pasar por un reductor de Jones. El vanadio reducido se recoge sobre alumbre férrico en exceso ($V^{+++} + 2Fe^{+++} + H_2O \rightarrow VO^{++} + 2Fe^{++} + 2H^+$) y el VO^{++} y Fe^{++} se valoran con 27,10 ml de $KMnO_4$ 0,09250 *N*. Calcular el porcentaje de V_2O_5 en el mineral. *Resp.* 7,995.

28-8 0,2148 g de un elemento puro, E, se disuelven en ácido dando el ion E^{+++}; su valoración a EO_4^{--} consume 42,50 ml de $KMnO_4$ 0,1500 *N*. Calcular el peso atómico del elemento E. *Resp.* 101,07.

28-9 Una muestra de 0,2000 g que contiene hierro metálico, óxido férrico y materia inerte se trata con un exceso de disolución de alumbre férrico: $Fe + 2Fe^{+++} \rightarrow 3Fe^{++}$; la valoración consume 40,60 ml de $KMnO_4$ 0,2060 *N*. Otra muestra de 0,2000 g se disuelve en ácido y se reduce con reductor de Jones; su valoración consume 15,30 ml de la misma disolución de $KMnO_4$. Calcular los porcentajes de hierro metálico y de Fe_2O_3 en la muestra.

28-10 ¿Qué peso de una muestra de nitrito potásico impuro deberá tomarse para el análisis de modo que cada mililitro de $KMnO_4$ 0,0750 *N* gastado en la valoración represente el 0,500 % de nitrógeno en la muestra?

28-11 Una disolución de $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ es 0,1080 *N* como ácido. 50,00 ml de esta disolución consumen 40,00 ml de $KMnO_4$. Calcular la normalidad del $KMnO_4$.

28-12 Se mezclan exactamente cinco gramos de $Na_2C_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ con el mismo peso de $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, se disuelve la mezcla en agua y se diluye a 1 litro. Calcular la normalidad de la disolución (*a*) como reductor; (*b*) como ácido.

28-13 ¿Cuántos gramos de $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ deben mezclarse con 1,0000 g de $Na_2C_2O_4$ para que la disolución tenga como reductor una normalidad tres veces mayor que como ácido?

28-14 ¿Qué peso de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ debe añadirse a 1,0000 g de KHC_2O_4 para que una disolución de la mezcla tenga la misma normalidad como reductor que peso de $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ disuelto y que volumen de disolución?

28-15 ¿Cuál es la relación entre las normalidades de dos disoluciones de $Ba(OH)_2$ y

de $KMnO_4$ si el volumen de $Ba(OH)_2$ gastado para valorar un peso determinado de $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ es el doble del volumen de $KMnO_4$ consumido en la valoración del mismo peso de tetraoxalato?

28-16 0,2500 g de hierro puro, disueltos en ácido bajo condiciones reductoras, consumen 44,24 ml de $KMnO_4$ en su valoración.

(*a*) Calcular la normalidad de la disolución de $KMnO_4$.

(*b*) Si el hierro contiene un 2,00 % en peso de Fe_2O_3 ¿Cuál es la verdadera normalidad del $KMnO_4$? (*Nota*: el Fe_2O_3 se disuelve en ácido dando Fe^{+++}, que reacciona con el hierro metálico: $Fe + 2Fe^{+++} \rightarrow 3Fe^{++}$.)

28-17 Una muestra de 0,5000 g de un meteorito se disuelve en ácido: $Fe_3O_4 + 8H^+ \rightarrow 4H_2O + 2Fe^{+++} + Fe^{++}$. La valoración de la disolución consume 15,00 ml de $KMnO_4$ 0,1200 *N*.

(*a*) Calcular el porcentaje de Fe_3O_4 en la muestra.

(*b*) ¿Qué volumen del mismo $KMnO_4$ se necesitaría si el hierro se determinase por el método de Zimmermann-Reinhardt?

28-18 20,00 ml de peróxido de hidrógeno comercial se diluyen a 250,0 ml. Una alícuota de 25,00 ml de esta disolución diluida consume 41,00 ml de $KMnO_4$ 0,0850 *N* en su valoración.

(*a*) Calcular la concentración de la disolución original, expresando los resultados en porcentaje de H_2O_2 peso-volumen.

(*b*) ¿Qué volumen de oxígeno gaseoso (CN) puede obtenerse por descomposición ($2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$) de 10,0 ml de la disolución original de peróxido?

28-19 Una muestra de peróxido de bario que pesa 0,4200 g se disuelve en 50,00 ml de una disolución 0,1180 *N* de $KMnO_4$ acidificada con ácido sulfúrico; después de expulsado el oxígeno, se valoró el exceso de $KMnO_4$, gastándose 26,60 ml de una disolución ferrosa 0,07500 *N*. Calcular el porcentaje de BaO_2 en la muestra.

28-20 ¿Cuál deberá ser la normalidad de una disolución de permanganato para que cuando se valore con ella una muestra de 1 gramo, el número de mililitros de $KMnO_4$ consumidos coincida con el porcentaje de Fe_2O_3 en la muestra?

28-21 ¿Qué volumen de disolución 0,1067 *N* de $KMnO_4$ se necesita para la valoración del $HSbO_2$ obtenido a partir de una muestra de 1,2500 g del mineral estabina que contiene 30,30 % de Sb_2S_3?

28-22 Una muestra de 2,000 g de pirolusita (MnO_2 impuro) se disuelve en ácido clorhídrico concentrado y se prepara para el análisis por el método de Volhar, llevando la disolución a 500,0 ml. Al valorar 50,00 ml de esta disolución se gastan 38,30 ml de una disolución de $KMnO_4$ que es 0,1200 *N* respecto a oxalato en medio ácido. Calcular el porcentaje de MnO_2 en la muestra.

28-23 Una muestra de un gramo de un ferrotitanio se disuelve en ácido, formándose Fe^{+++} y TiO^{++}, y se diluye a 250,0 ml. 50,00 ml de la disolución, después de tratados con el reductor de Jones, gastan 41,45 ml de $KMnO_4$ 0,0800 *N* en su valoración. Otros 50,00 ml de la disolución, analizados por el método de Zimmermann-Reinhardt para el hierro, gastan 33,62 ml del mismo $KMnO_4$. Calcular los porcentajes de Fe y Ti en la aleación.

28-24 Una muestra de mineral de vanadio que pesa 0,7500 g se disuelve en ácido y se trata con el reductor Jones, formándose V^{++}. La disolución reducida se recoge en una disolución de alumbre férrico en exceso, y el VO^{++} y el Fe^{++} formados en la reacción consumen 41,40 ml de $KMnO_4$ 0,06000 *N*. Calcular el porcentaje de V_2O_5 en el mineral.

28-25 Una muestra de 0,3000 g de pirolusita que contiene el 23,50 % de MnO_2 gasta en su valoración por el método de Volhard 38,60 ml de $KMnO_4$. Calcular la normalidad del $KMnO_4$ cuando se utiliza en disolución ácida contra oxalato.

28-26 Una muestra de 2,000 g de acero al manganeso se disuelve en ácido sulfúrico y el Mn^{++} en disolución se oxida a MnO_4^- por adición de un exceso de $K_2S_2O_8$. Después de hervir para descomponer el exceso de peroxidisulfato, la valoración del MnO_4^- en disolución consume 43,80 ml de una disolución 0,0800 *N* de arsenito. Calcular el porcentaje de Mn en el acero.

28-27 En cada uno de los apartados que se indican, calcular el porcentaje de la sustancia que se pide (columna 1) a partir de los datos. La valoración con permanganato transcurre según el esquema indicado en la columna 3.

Buscado	Muestra, g	Valoración	$KMnO_4$ utilizado
(*a*) Sb_2S_3	0,4000	$H_2S \rightarrow S$	44,50 ml 0,09000 *N*
(*b*) Sb_2S_3	0,4000	$HSbO_2 \rightarrow H_3SbO_4$	44,50 ml 0,09000 *N*
(*c*) FeS_2	0,2500	$SO_2 \rightarrow SO_4^{--}$	35,20 ml 0,1700 *N*
(*d*) KCNS	0,2000	$HCNS \rightarrow HCN + SO_4^{--}$	32,00 ml 0,2500 *N*
(*e*) $Na_2S_2O_3$	1,2000	$S_2O_3^{--} \rightarrow S_4O_6^{--}$	41,50 ml 0,09500 *N*
(*f*) KNO_3	0,6400	$NO_2^- \rightarrow NO_3^-$	48,00 ml 0,07500 *N*
(*g*) U_3O_8	1,5000	$UO^{++} \rightarrow UO_2^{++}$	46,60 ml 0,02500 *N*
(*h*) BaO_2	2,0000	$H_2O_2 \rightarrow O_2$	33,50 ml 0,06000 *N*
(*i*) As_2O_3	1,0000	$HAsO_2 \rightarrow H_3AsO_4$	40,08 ml 0,5000 *N*

28-28 Una muestra del peso que se indica (columna 1) se analiza para el componente dado (columna 2) por tratamiento en disolución ácida con el agente reductor indicador (columna 3), cuyo exceso determinado por valoración por retroceso equivale a la cantidad de $KMnO_4$ 0,05000 *N* que se da en la columna 5. Calcular el porcentaje del componente buscado.

Muestra, g	Sustancia buscada	Reductor añadido	Producto de reducción	Valoración por retroceso, ml
(*a*) 0,4000	MnO_2	50,00 ml 0,1350 *N* Fe^{++}	Mn^{++}	21,40
(*b*) 0,2500	MnO_2	45,00 ml 0,1120 *N* $HAsO_2$	Mn^{++}	32,50
(*c*) 0,8000	PbO_2	0,2500 g As_2O_3 puro	Pb^{++}	41,00
(*d*) 1,2000	Pb_3O_4	0,3300 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ puro	Pb^{++}	41,72
(*e*) 0,5000	$KClO_3$	40,00 ml 0,1500 *N* $H_2C_2O_4$	Cl^-	48,00
(*f*) 0,3000	$K_2S_2O_8$	1,0000 g sal de Mohr pura	SO_4^{--}	13,20
(*g*) 1,0000	HNO_3	0,2010 g $Na_2C_2O_4$ pura	NO	35,00

28-29 Un pigmento anaranjado que pesa 1,0000 g y que contiene Pb_3O_4 (plomo rojo), PbO (litargirio) y materia inerte se trata con 50,00 ml de ácido oxálico 0,05000 *molar* que reduce el Pb_3O_4 a Pb^{++} y disuelve al PbO, dando Pb^{++}. Se neutraliza la disolución con amoniaco, precipitando todo el plomo en forma de PbC_2O_4. Se separa el precipitado por filtración y el filtrado después de acidificado consume 14,58 ml de $KMnO_4$ 0,1000 *N* en la valoración del exceso de oxalato. Se disuelve en ácido el precipitado de oxalato de plomo y se valora con la misma disolución de $KMnO_4$, gastando 31,05 ml. Calcular los porcentajes de PbO y de Pb_3O_4 en la muestra.

28-30 Una muestra de 1,2000 g que contiene PbO, PbO_2 y materia inerte se trata con 30,00 ml de disolución 0,2500 *molar* de ácido oxálico, que reduce el PbO_2 a Pb^{++} y disuelve al PbO formando Pb^{++}. La disolución resultante se neutraliza con amoniaco, precipitando al plomo como PbC_2O_4. Se separa el precipitado por filtración y el filtrado se acidifica y se valora con permanganato, consumiéndose 20,00 ml de $KMnO_4$ 0,0400 *molar*. El PbC_2O_4

precipitado se disuelve en ácido; en la valoración de esta disolución se consumen 40,00 ml de la misma disolución de $KMnO_4$. Calcular los porcentajes de PbO y de PbO_2 en la muestra.

28-31 Una muestra de 2,0000 g que contiene hierro, titanio, manganeso y vanadio (más materia inerte) se pone en disolución ácida en forma de hierro(III), titanio(IV), manganeso(II) y vanadio(V) y se lleva a 250,0 ml. Una alícuota de 50,00 ml se trata con reductor de Jones, formándose hierro(II), titanio(III) y vanadio(III), y se valora inmediatamente con permanganato, gastándose 43,12 ml de $KMnO_4$, que es 0,08000 *N* contra oxalato en disolución ácida; los productos de la oxidación son hierro(III), titanio(IV) y vanadio(V). Una segunda alícuota de 50,00 ml se trata con reductor Walden; la disolución, que ahora contiene hierro(II) y vanadio(IV) [el titanio(IV) y el manganeso(II) no reaccionan con el reductor], consume 23,75 ml de la misma disolución de $KMnO_4$ en su valoración. Después de añadir pirofosfato a esta disolución valorada, el manganeso(II) presente [manganeso(II) original más el formado en la valoración con permanganato] consume 15,47 ml de la misma disolución de $KMnO_4$ para valorar el manganeso(II) a manganeso(III), que es también el producto de reducción del permanganato en esta valoración. Una tercera alícuota de 50,00 ml tratada con reductor de Walden consume 28,75 ml de una disolución 0,04000 *N* de V^{++} en la valoración de titanio(IV → III) y vanadio(V → III). [El vanadio(III) es además el producto de oxidación del V^{++} valorante.] Calcular los porcentajes de Fe, Ti, Mn y V en la muestra.

28-32 0,1000 g de un elemento puro, E, se disuelven en ácido dando E^{++}; la valoración a EO_3^- consume 39,22 ml de $KMnO_4$ 0,1500 *N*. Calcular el peso atómico del elemento E. A la vista de la tabla de pesos atómicos, identifíquese el elemento.

28-33 0,1955 g de un elemento puro, X, de peso atómico aproximadamente 186, se disuelve en condiciones oxidantes dando XO_3^-, que consume 47,75 ml de disolución de Fe^{++} 0,1100 *N*. ¿Cuál es el número de oxidación (valencia) del elemento X que resulta en su tratamiento con Fe^{++}?

28-34 Una disolución de $KMnO_4$, después de normalizada con $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ resultando 0,1145 *N*, se utilizó para determinar hierro en un mineral de hierro, dando un resultado de 34,50 % de Fe_2O_3. Después se averiguó que el patrón primario utilizado no era realmente $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, sino $Na_2C_2O_4$. ¿Cuál será el porcentaje correcto de Fe_2O_3 en la muestra?

28-35 Una muestra de 0,5000 g que contiene vanadio y molibdeno se disuelve en ácido perclórico concentrado y caliente, dando VO_2^+ y MoO_4^{--}. La disolución fría y diluida se trata con SO_2, que reduce solamente al vanadio (a VO^{++}); después de eliminar por ebullición el exceso de SO_2, la disolución consume 8,00 ml de disolución de $KMnO_4$, que es 0,1100 *N* contra oxalato en medio ácido. Al terminar la valoración (el Mn^{++} no interfiere) se trata la disolución con reductor de Jones, que reduce el VO_2^+ a V^{++} y el MoO_4^{--} a Mo^{+++}; el líquido reducido se recoge en un exceso de disolución de Fe^{+++}, que oxida solo al V^{++}, dando VO^{++}. La disolución (¿qué iones contiene?) consume 42,00 ml de la misma disolución de $KMnO_4$. Calcular los porcentajes de V_2O_5 y de MoO_3 en la muestra.

29

METODOS CON YODO

El yodo es soluble en agua en la proporción de 0,001 moles por litro a la temperatura ambiente. Sin embargo, en presencia de yoduros solubles, como el de potasio, aumenta su solubilidad por formación del complejo triyoduro

$$I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$$

El ion triyoduro constituye la especie principal que existe en las disoluciones de «yodo», tanto en las utilizadas como reactivo valorante en métodos directos, como en las formadas por oxidación del ion yoduro en métodos indirectos. (Por conveniencia en la representación de las ecuaciones, se escribirá normalmente I_2 en lugar del complejo, I_3^-.)

El potencial normal del sistema

$$I_3^- + 2e \rightleftarrows 3I^- \qquad E^\circ = +0,536 \text{ v}$$

lo hace muy utilizable en volumetría. Los oxidantes fuertes oxidan el I^- a I_3^- y los reductores fuertes reducen el I_3^- a I^-. Por esta razón, los métodos se dividen en dos grupos:

1. *Métodos directos* (*yodimetría*), en que se utiliza una disolución patrón de yodo para valorar reductores fuertes, normalmente en disolución neutra o débilmente ácida.

2. *Métodos indirectos* (*yodometría*), en que los oxidantes se determinan haciéndolos reaccionar con un exceso de yoduro; el yodo liberado se valora en disolución débilmente ácida con un reductor patrón, como tiosulfato o arsenito sódicos; el primero de estos compuestos se utiliza con más frecuencia:

$$I_2 + 2S_2O_3^{--} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{--}$$

Los métodos en que interviene el yodo no son aplicables en disolución fuertemente alcalina a causa de las siguientes reacciones de desproporcionamiento (redox internas):

$$I_2 + 2OH^- \rightarrow H_2O + I^- + IO^-$$
$$3IO^- \rightarrow 2I^- + IO_3^-$$

Además, la valoración del yodo con tiosulfato en disolución alcalina no transcurre según una reacción sencilla; parte del tiosulfato se oxida a sulfato:

$$S_2O_3^{--} + 4I_2 + 10OH^- \rightarrow 2SO_4^{--} + 8I^- + 5H_2O$$

La cantidad de tiosulfato que se oxida a sulfato aumenta con la alcalinidad de la disolución.

El tiosulfato no puede utilizarse en disoluciones altamente ácidas a menos que dichas disoluciones estén sometidas a una agitación intensa para que se oxide en seguida. El ácido tiosulfúrico sufre un desproporcionamiento:

$$H_2S_2O_3 \rightarrow H_2SO_3 + S$$

pero esta reacción es muy lenta respecto a la oxidación con yodo. El H_2SO_3 es también un reductor del yodo, pero su equivalencia es diferente de la del tiosulfato.

En los métodos que utilizan yodo existen dos fuentes principales de error.

1. El yodo es algo volátil, pudiendo la disolución perder parte de él. Esta fuente de error se minimiza añadiendo a la disolución un exceso de yoduro potásico, para que se forme el triyoduro complejo, I_3^-. Además, las valoraciones con yodo, sean directas o indirectas, no se efectúan nunca en caliente, ya que ello incrementaría la pérdida de yodo por volatilización.
2. El ion yoduro se oxida con el oxígeno del aire:

$$4I^- + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2H_2O + 2I_2$$

Esta oxidación no es preceptible en disolución neutra, pero se hace más apreciable a medida que aumenta la concentración de ion hidrógeno. La luz intensa acelera la oxidación atmosférica del ion yoduro y lo mismo actúan algunos catalizadores, tales como cobre(I), nitrato y óxidos de nitrógeno. El agua, que se utiliza para la dilución y para disolver el yoduro potásico en los métodos indirectos, debe estar recientemente hervida para eliminar el oxígeno disuelto, y el yodo liberado debe valorarse en seguida. Si no se opera de esta forma, debe conservarse en un matraz en que se desaloja el aire con dióxido de carbono o por adición de pequeñas cantidades de bicarbonato sódico a la disolución ácida, o bien añadiendo un trocito de «hielo seco» (dióxido de carbono sólido).

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

Efecto de las condiciones sobre los equilibrios en los métodos con yodo

La semirreacción triyoduro-yoduro está muy poco influenciada por el *p*H. Por otra parte, los potenciales de las semirreacciones que implican un cambio en el contenido de oxígeno de moléculas o iones están marcadamente influenciadas por la concentración de ion hidrógeno; la reacción entre el ion yoduro y los oxidantes oxigenados, y también la reacción inversa, está, pues, muy influenciada por las modificaciones de *p*H. Así, por ejemplo, el ion dicromato en disolución ácida oxida cuantitativamente el yoduro a yodo, pero en disolución neutra el cromato no reacciona con el yoduro.

Si los potenciales normales de las dos semirreacciones no son demasiado diferentes, puede ser posible conseguir que la reacción sea cuantitativa en una u otra dirección mediante modificación del *p*H. Por ejemplo,

$$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows HAsO_2 + 2H_2O \qquad E^\circ = +0{,}559 \text{ v}$$

$$I_3^- + 2e \rightleftarrows 3I^- \qquad E^\circ = +0{,}536 \text{ v}$$

En disolución fuertemente ácida H_3AsO_4 oxida cuantitativamente el yoduro a yodo; una concentración elevada de ion yoduro favorece también esta reacción. Sin embargo, a concentración baja de ion hidrógeno (*p*H del orden de 8 o 9) el yodo oxida cuantitativamente al arsenito. (El alumno debe explicar estos efectos en términos de potenciales de semirreacción.)

Haciendo disminuir la concentración de un ion por precipitación o formación de un complejo, puede cambiar el potencial de un sistema de forma que la reacción resulte más completa. Una comparación del potencial de la semirreacción

$$Cu^{++} + e \rightleftarrows Cu^+ \qquad E^\circ = +0{,}153 \text{ v}$$

con el del par yodo-yoduro, muestra que el yodo debe oxidar el Cu^+ a Cu^{++}. Sin embargo, en una disolución que contiene ion yoduro el Cu^+ precipita en forma de CuI; en la disolución saturada de CuI la concentración de Cu^+ es tan pequeña, que el potencial del sistema cúprico-cuproso es mucho más positivo que el potencial normal 0,153 v, y el Cu^{++} oxida cuantitativamente del yoduro a yodo:

$$2Cu^{++} + 4I^- \rightarrow 2CuI + I_2$$

Pero en presencia de iones que, como citrato o tartrato, forman complejos estables con Cu^{++}, el cobre(I) se oxida cuantitativamente con el yodo.

El potencial del par férrico-ferroso ($E^\circ = +0{,}771$ v) indica que el Fe^{+++} debe oxidar al ion yoduro a yodo, si bien la reacción no es suficientemente completa para su utilización cuantitativa a menos que se elimine el yodo de la disolución por ebullición o por extracción con un disolvente no miscible. Haciendo disminuir la concentración de Fe^{+++} por formación de iones complejos estables,

como FeF_6^{---} o $Fe(PO_4)_2^{---}$, desciende el potencial del sistema férrico-ferroso en grado tal, que en estas condiciones el yodo oxida al ion Fe^{++}.

Indicador

Una de las ventajas de los métodos en que interviene el yodo es la facilidad y sensibilidad con que se detecta el punto final: en los métodos directos por aparición del primer exceso del yodo que se utiliza como reactivo valorante; en los métodos indirectos por la desaparición del yodo que se valora.

1. *Yodo como autoindicador.* Una gotita de disolución de yodo 0,1 *N* comunica un color amarillo bien perceptible en 100-200 ml de agua. Cuando los otros componentes de la mezcla reaccionante son incoloros, el yodo puede servir como su propio indicador. Sin embargo, este método de detectar el punto final no es tan sensible como los que se indican a continuación.

2. *Almidón.* Cuando se calientan en agua gránulos de almidón, éstos se rompen y originan diversos productos de descomposición, entre ellos β-amilosa, que da lugar a un color azul intenso con yodo en presencia de yoduro. El material coloreado es probablemente un complejo de adsorción de yodo, β-amilosa y yoduro. Dejada bastante tiempo en reposo, la disolución de almidón sufre descomposición y se hace insensible al yodo. A menos que se utilice un aditivo para evitar esta descomposición, la disolución de almidón debe prepararse en el mismo día de su utilización; un poco de yoduro mercúrico conserva la sensibilidad durante semanas y aun meses.

El almidón no puede utilizarse como indicador en disolución fuertemente ácida, pues su descomposición hidrolítica se ve acelerada por el ácido. La sensibilidad al yodo disminuye también por acción del alcohol y el color azul no aparece en presencia de concentraciones alcohólicas superiores al 50 %. El color azul desaparece a temperaturas ligeramente superiores a la ambiente, pero vuelve a formarse al enfriarse la mezcla. Una disolución indicadora de almidón bien preparada debe detectar el yodo en disolución 10^{-5} *N* a la temperatura ambiente. En los métodos indirectos no debe añadirse el indicador hasta que se haya valorado la mayor parte del yodo; una concentración elevada de yodo da con el almidón un complejo con propiedades indicadoras disminuidas.

3. *Color en disolventes orgánicos.* El yodo se disuelve en tetracloruro de carbono, cloroformo y algunos otros disolventes orgánicos formando disoluciones rojo violetas, que constituyen a veces ensayos más sensibles al yodo que la reacción con almidón; pueden detectarse concentraciones del orden de 10^{-6} *N*. Una cantidad de yodo inferior al límite de visibilidad en medio acuoso puede concentrarse por extracción con un pequeño volumen de un disolvente no miscible, con lo cual se hace perceptible. Este método para detectar el yodo es especialmente útil cuando se utilizan en las valoraciones disoluciones muy diluidas, o en los casos en que las condiciones de trabajo impiden la utilización de almidón, como sucede en medios fuertemente ácidos.

Disoluciones patrón

Yodo. El yodo es suficientemente puro para poderse utilizar como patrón primario; no obstante, es un poco volátil, incluso a la temperatura ambiente, y su pesada exacta es dificultosa. Por ello se suele preparar una disolución de yodo de concentración aproximada y después se normaliza. La cantidad necesaria de yodo se mezcla con un peso tres o cuatro veces superior de yoduro potásico y se tritura (en un mortero) con pequeñas porciones de agua, vertiendo luego cada una de estas porciones en el frasco en que se vaya a conservar y continuando el tratamiento hasta que todo el yodo esté disuelto. Después de diluir la disolución al volumen deseado, se somete a enérgicas y frecuentes agitaciones para conseguir la disolución total del yodo. Es recomendable preparar la disolución uno o dos días antes de su utilización y someterla a agitación frecuente en dicho período.

Tiosulfato sódico. Se prepara una disolución de concentración aproximada a la necesaria en agua destilada recién hervida y luego se normaliza la disolución. El dióxido de carbono disuelto en el agua (ácido carbónico) puede ser suficiente para originar una descomposición incipiente en H_2SO_3 y S; además, ciertas bacterias actúan sobre el tiosulfato y dan lugar a disoluciones turbias. Estas acciones se retardan mediante adición de pequeñas cantidades de álcalis, tales como carbonato sódico o bórax.

La reacción entre el tiosulfato sódico y el yodo es cuantitativa a lo largo de un amplio intervalo de *p*H. El yodo puede valorarse con tiosulfato en disoluciones bastante ácidas (*p*H 1) si se agita enérgicamente durante la valoración. El límite superior de *p*H es 9, a partir del cual el yodo reacciona con los iones hidróxido tal como antes se ha indicado. La única aplicación del tiosulfato sódico es la valoración del yodo en disolución más o menos ácida:

$$I_2 + 2S_2O_3^{--} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{--}$$

Arsenito sódico. La disolución reactivo se prepara disolviendo óxido de arsénico(III) en un exceso de hidróxido sódico:

$$As_2O_3 + 2OH^- \rightarrow 2AsO_2^- + H_2O$$

El exceso de álcali se neutraliza con ácido clorhídrico y la disolución se tampona después con bicarbonato sódico. Generalmente, esta disolución se prepara directamente a partir de As_2O_3 patrón primario. La valoración del yodo con esta disolución debe realizarse en un intervalo de *p*H entre 5 y 9.

Normalización de la disolución de yodo

El único patrón primario adecuado para el yodo es el óxido de arsénico(III), As_2O_3. Una cantidad pesada de éste se disuelve y se tampona con bicarbonato.

como anteriormente se ha indicado, valorándose después con el yodo, utilizando como indicador almidón, hasta aparición de la primera tonalidad azul:

$$AsO_2^- + I_2 + 2H_2O \rightarrow AsO_4^{---} + 2I^- + 4H^+$$

Normalización de la disolución de tiosulfato sódico

Consiste en tratar un oxidante con un exceso de yoduro potásico y valorar el yodo liberado con la disolución de tiosulfato sódico. Para cada uno de los métodos siguientes el alumno debe deducir y justificar el peso equivalente del patrón primario.

1. *Yodato potásico*, KIO_3. Es el patrón primario más utilizado para la disolución de tiosulfato. El sólido pesado se disuelve en agua y se trata con un exceso de yoduro potásico y ácido clorhídrico:

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3H_2O + 3I_2$$

El yodo liberado se valora con la disolución de tiosulfato sódico. Como el yoduro potásico puede contener trazas de yodato y, además, el ion yoduro es fácilmente oxidable por el aire, debe efectuarse siempre una prueba en blanco en paralelo con la valoración y aplicar la corrección que proceda.

También puede utilizarse como patrón primario *yodato ácido de potasio*, $KH(IO_3)_2$, pero no parece presentar ventajas sobre el KIO_3.

2. *Bromato potásico*, $KBrO_3$. Reacciona con un exceso de yoduro y ácido de la misma forma que el yodato:

$$BrO_3^- + 6I^- + 6H^+ \rightarrow Br^- + 3H_2O + 3I_2$$

La reacción es un poco más lenta que con yodato, pero puede catalizarse con molibdato amónico.

3. *Dicromato potásico*, $K_2Cr_2O_7$. En disolución ácida oxida el yoduro a yodo:

$$Cr_2O_7^{--} + 14H^+ + 6I^- \rightarrow 2Cr^{+++} + 7H_2O + 3I_2$$

La reacción es algo lenta en disoluciones poco ácidas; en cambio, es más rápida a acidez elevada, pero esto hace aumentar el error debido al oxígeno. Calentando para aumentar la velocidad de reacción se perdería más o menos cantidad de yodo por volatilización. Lo mejor es, por tanto, utilizar una disolución de 0,5 a 1 *N* en ácido, desplazar el aire del matraz con dióxido de carbono y dejar en reposo la mezcla en el matraz tapado durante unos cinco minutos antes de valorar el yodo liberado con tiosulfato. El punto final de esta valoración, si se utiliza almidón, consiste en el paso de color azul intenso del yodo-almidón al verde claro del Cr^{+++}. Este punto final es tan brusco, que fácilmente se sobrepasa

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST FUNDADA EN 1620 QUITO

cuando el operador tiene poca experiencia, en cuyo caso debe desecharse la muestra. No parece que el dicromato potásico presente ventajas sobre el yodato potásico en la normalización del tiosulfato para uso general. Se discute aquí esta reacción debido a su aplicación a la determinación indirecta de cationes que forman cromatos insolubles y a la determinación indirecta del sulfato. Estos métodos se describen más adelante.

4. *Cobre metálico.* Si el tiosulfato sódico va a ser utilizado principalmente para la determinación de cobre, es recomendable su normalización contra cobre. Se disuelve en ácido nítrico cobre electrolítico puro, existente en el mercado en forma de lámina:

$$3Cu + 8H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 3Cu^{++} + 4H_2O + 2NO$$

Se hierve la disolución hasta cristalización incipiente de la sal de cobre con objeto de eliminar los óxidos de nitrógeno y la mayor parte del ácido; el ácido residual se neutraliza con amoniaco. Se acidifica después con ácido acético y se añade un exceso de yoduro potásico.

$$2Cu^{++} + 4I^- \rightarrow 2CuI + I_2$$

valorando el yodo liberado con tiosulfato.

El yoduro de cobre(I), insoluble, tiende a adsorber un poco del yodo de la disolución e impide o retrasa su reducción con tiosulfato. Esta fuente de error se elimina en gran parte por adición de tiocianato potásico cerca del punto final de la valoración; el yoduro de cobre(I) se convierte en tiocianato de cobre(I), menos soluble:

$$CuI\ (+I_2\ \text{adsorbido}) + CNS^- \rightarrow CuCNS + I^-\ (+I_2\ \text{en disolución})$$

y el yodo adsorbido pasa a la disolución.

5. *Hexacianoferrato(III) potásico*, $K_3Fe(CN)_6$. Ha sido propuesto como patrón primario para el tiosulfato. Su reacción con yoduro potásico,

$$2Fe(CN)_6^{3-} + 2I^- \rightarrow 2Fe(CN)_6^{4-} + I_2$$

se lleva a cabo en disolución de ácido clorhídrico y en presencia de sulfato de cinc, que elimina $Fe(CN)_6^{4-}$ por formación de $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, insoluble. La principal ventaja de este patrón es su elevado peso equivalente.

6. *Ácido oxálico dihidratado*, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. La muestra pesada se disuelve en agua y se añade un exceso de cloruro magnésico (para complejar al ion oxalato), yodato potásico y yoduro potásico. Se libera yodo en cantidad equivalente a la de iones hidrógeno en disolución (véase la pág. 442) y se valora de la forma usual.

7. El mismo *yodo* puede utilizarse como patrón primario para el tiosulfato.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Aunque tiene un elevado peso equivalente, las dificultades que presenta para la pesada exacta de la muestra, limitan su utilización general.

8. *Tetracloroferrato(III) de tetrametilamonio*, $(CH_3)_4NFeCl_4$. Ha sido propuesto como patrón primario para el tiosulfato [1]. Se prepara y purifica con facilidad, se seca al aire a 110° C, no es higroscópico y se disuelve fácilmente en agua. Las disoluciones patrón de esta sal compleja son estables si contienen ácido 0,01 *M*. Aunque el compuesto tiene un peso equivalente elevado, presenta el inconveniente de que si inicialmente se añade una cantidad relativamente elevada de yoduro, precipita yoduro de tetrametilamonio y el yodo liberado de éste queda adsorbido en proporción elevada y se desorbe con lentitud.

APLICACIONES DE LOS METODOS CON YODO

Métodos directos (yodimetría)

El método directo consiste en la valoración de reductores relativamente fuertes con disolución patrón de yodo. En algunos casos es conveniente añadir una cantidad conocida de disolución de yodo en exceso, valorando después por retroceso con tiosulfato sódico. A continuación se discuten unos cuantos métodos.

1. *Sulfuro de hidrógeno y sulfuros metálicos.* Se opera de la forma siguiente.

(*a*) El gas sulfuro de hidrógeno se absorbe en un volumen medido de yodo patrón acidificado, en exceso respecto al sulfuro de hidrógeno que se espera encontrar:

$$H_2S + I_2 \rightarrow S + 2H^+ + 2I^-$$

El exceso de yodo se valora por retroceso con tiosulfato sódico patrón.

(*b*) Los sulfuros metálicos que son solubles en ácidos (ZnS, CdS, FeS, MnS) se tratan con ácidos clorhídrico o sulfúrico diluidos en un sistema cerrado. Se calienta la mezcla sulfuro-ácido para expulsar completamente el sulfuro de hidrógeno y conducirlo a la disolución de yodo, que luego se valora de la forma descrita.

(*c*) Los sulfuros insolubles en ácidos (CuS, HgS, etc.) pueden descomponerse por tratamiento con un metal activo, como el cinc:

$$CuS + Zn + 2H^+ \rightarrow Cu + Zn^{++} + H_2S$$

y el sulfuro de hidrógeno se determina como se indica en (*a*).

2. *Mezclas de sulfuro y tiosulfato.* Se pueden separar estos iones por tra

[1] I. J. Sacks, *Anal. Chem.*, **35**, 1299 (1962).

tamiento con una suspensión de carbonato de cadmio; solamente precipita el sulfuro:

$$S^{--} + CdCO_3 \rightarrow CO_3^{--} + CdS$$

Se separan por filtración el sulfuro de cadmio y el exceso de carbonato de cadmio y la disolución, que contiene el tiosulfato, se valora directamente con disolución de yodo. El sulfuro de cadmio precipitado se trata con ácido diluido y se determinan el sulfuro de hidrógeno por el procedimiento descrito en 1(*b*).

3. *Compuestos de antimonio(III).* En la determinación de antimonio en la estibina, Sb_2S_3, la muestra se disuelve en ácido clorhídrico concentrado:

$$Sb_2S_3 + 6H^+ \rightarrow 2Sb^{+++} + 3H_2S$$

o

$$Sb_2S_3 + 6H^+ + 4\,(5,\,6)Cl^- \rightarrow 3H_2S + SbCl_4^-\,(SbCl_5^{--},\,SbCl_6^{---})$$

Antes de diluir la disolución debe expulsarse todo el sulfuro de hidrógeno, pues en caso contrario se precipitará Sb_2S_3. Durante este proceso existe el riesgo de que se pierda algo de cloruro de antimonio(III) por volatilización. Por esta razón, el tratamiento ácido se efectúa en presencia de cloruro potásico, que forma la sal $KSbCl_4$, no volátil. Los compuestos de antimonio manifiestan fuerte tendencia a la hidrólisis:

$$Sb^{+++} + H_2O + Cl^- \rightarrow 2H^+ + SbOCl\ (\text{blanco, insoluble})$$

Al diluir la disolución desciende la acidez y se provoca la hidrólisis, formándose la sal básica insoluble, SbOCl. Por ello, antes de la dilución de la disolución ácida, se añade ácido tartárico para complejar el antimonio(III) en forma de complejo soluble antimonitartrato:

$$Sb^{+++} + H_2O + H_2C_4H_4O_6 \rightarrow 3H^+ + H[(SbO)C_4H_4O_6]$$

Se neutraliza el exceso de ácido mineral libre y se lleva la disolución a un *p*H cercano a 9 por adición de un exceso de bicarbonato sódico, valorándose la disolución con disolución patrón de yodo:

$$H[(SbO)C_4H_4O_6] + H_2O + I_2 \rightarrow H[(SbO_2)C_4H_4O_6] + 2H^+ + 2I^-$$

Como una concentración más elevada de ion hidrógeno favorece la reacción inversa, es esencial disponer de la capacidad tampón necesaria para eliminar el ion hidrógeno formado en la reacción. Un punto final lento o tenue indica insuficiente tamponamiento.

4. ***Determinación de agua por el método Karl Fischer*[2].** Por valoración

[2] Karl Fischer, *Z. angew. Chem.*, **48**, 394 (1935).

con un reactivo constituido por una disolución de yodo, dióxido de azufre y piridina (C_5H_5N) en metanol absoluto se pueden valorar pequeñas cantidades de agua en medios no acuosos. El dióxido de azufre y la piridina se encuentran en el reactivo en gran exceso respecto al yodo. La reacción puede representarse por la ecuación:

$$I_2 + SO_2 + H_2O + 3C_5H_5N \rightarrow 2C_5H_5N \cdot HI + C_5H_5N \cdot SO_3$$

Los productos de reacción son incoloros. La valoración de la muestra que contiene agua se verifica con el reactivo Karl Fischer hasta la aparición del color del yodo; también puede determinarse el punto final potenciométricamente. El reactivo no es muy estable; en la práctica, se normaliza en paralelo con el problema por valoración de una disolución que contiene una cantidad conocida de agua en metanol. Este método se aplica a la determinación de agua en una amplia variedad de materiales[3].

Otras varias determinaciones directas con yodo se resumen en la Tabla 29-1.

Tabla 29-1 Otros métodos directos con yodo

Sustancia determinada	Producto de la oxidación	Condiciones
SO_2, SO_3^{--}	SO_4^{--}	Exceso de I_2 y valoración por retroceso
Arsénico(III)	Arsénico(V)	Tampón $NaHCO_3$
Hierro(II)	Hierro(III)	En presencia de F^- o PO_4^{---}
Estaño(II)	Estaño(IV)	Valoración atmósfera inerte
CNS$^-$	SO_4^{--}, ICN	Tampón $NaHCO_3$
Hidracina, N_2H_4	N_2	Tampón $NaHCO_3$
Acido hidrazoico, HN_3	N_2	Tampón $NaHCO_3$

Métodos indirectos (yodometría)

Se aplican en general a la determinación de sustancias que oxidan el ion yoduro a yodo, que después se valora con disolución patrón de tiosulfato sódico. Se expone una breve discusión de algunos de estos métodos en provecho de un conocimiento más perfecto de los mismos. Se discute con detalle la determinación yodométrica del cobre, que es ampliamente utilizada en análisis industrial y constituye una determinación usual a realizar por los alumnos.

1. *Determinación de cobre.* Los minerales de cobre contienen normalmente cantidades más o menos elevadas de antimonio y/o arsénico y de hierro y los métodos de análisis están elaborados con vistas a evitar las interferencias de estos elementos.

[3] J. Mitchell y D. M. Smith, *Aquametry*, New York, Interscience, 1948.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

El mineral de cobre se disuelve en ácido nítrico:

$$Cu + 4H^+ + 2NO_3^- \rightarrow Cu^{++} + 2NO_2 + 2H_2O$$
$$Cu_2S + 8H^+ + 4NO_3^- \rightarrow 2Cu^{++} + S + 4NO_2 + 4H_2O$$

El hierro, el antimonio y el arsénico del mineral quedarán en la disolución en sus estados de oxidación más elevados, aunque puede no haberse logrado la oxidación completa del antimonio y del arsénico. Si aparece sílice, se separa por filtración y el filtrado se evapora con ácido sulfúrico hasta humos, para desplazar el exceso de ácido nítrico. La eliminación de las interferencias de hierro, arsénico y/o antimonio se verifica por el método introducido por Park[4]. La disolución sulfúrica se trata con agua de bromo para completar la oxidación de arsénico(III) y antimonio(III):

$$HAsO_2 + 2H_2O + Br_2 \rightarrow H_3AsO_4 + 2H^+ + 2Br^-$$

Por adición de hidróxido amónico se destruyen el exceso de bromo y de H^+:

$$3Br_2 + 8NH_4OH \rightarrow 6Br^- + N_2 + 6NH_4^+ + 8H_2O$$

Se añade bifluoruro amónico para complejar el hierro(III):

$$Fe^{+++} + 3HF_2^- \rightarrow 3H^+ + FeF_6^{---}$$

para evitar que el hierro(III) libere yodo del yoduro. Se añade ftalato ácido de potasio para tamponar la disolución a *p*H 3,5 y conseguir así que el arsénico(V) y el antimonio(V) no oxiden al yoduro. (El mismo bifluoruro amónico actúa como tampón en esta zona de *p*H y no es preciso el ftalato ácido de potasio si se añade suficiente cantidad de bifluoruro amónico. Se trata la disolución con yoduro potásico en exceso y el yodo liberado se valora como antes se ha descrito para la normalización de biosulfato contra cobre metálico.

2. *Formas oxidadas de los halógenos.* El «agua de cloro» es un sistema en equilibrio que contiene cloro disuelto y, además, un poco de ácido hipocloroso formado en su reacción con el agua:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HClO + H^+ + Cl^-$$

Tanto el cloro como el ácido hipocloroso son oxidantes del ion yoduro y tienen la misma equivalencia en la oxidación. Incluso en disolución de ácido acético, ambos oxidan al yoduro:

$$Cl_2 + 2I^- \rightarrow 2Cl^- + I_2$$
$$ClO^- + 2H^+ + 2I^- \rightarrow Cl^- + H_2O + I_2$$

[4] B. Park, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **3**, 77 (1931).

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM RERUM PRINCIPIA SAPIENTIA
FUNDADA EN 1826
QUITO

El clorito, frecuentemente presente en mezclas blanqueantes, no verifica esta oxidación en medio acético, pues precisa un medio fuertemente ácido:

$$ClO_2^- + 4H^+ + 4I^- \rightarrow Cl^- + 2H_2O + 2I_2$$

El hipoclorito y el clorito pueden, por tanto, determinarse por separado en la misma muestra (¿cómo?). Normalmente, en las disoluciones blanqueantes se analizan los componentes oxidantes totales, operando en medio ácido; los resultados se expresan como «cloro disponible» o como «oxígeno disponible».

El yodato y el peryodato pueden determinarse en la misma muestra. En presencia de exceso de yoduro y de ácido fuerte, ambos reaccionan y se reducen a yodo:

$$IO_4^- + 8H^+ + 7I^- \rightarrow 4H_2O + 4I_2$$
$$IO_3^- + 6H^+ + 5I^- \rightarrow 3H_2O + 3I_2$$

En disolución de bicarbonato (*p*H cercano a 8), el yodato no reacciona y el peryodato se reduce solamente a yodato:

$$IO_4^- + H_2O + 2I^- \rightarrow IO_3^- + 2OH^- + I_2$$

Obsérvese que la equivalencia del peryodato es diferente en las dos reacciones.

3. *Mezcla de haluros.* Las mezclas que contienen cloruro, bromuro y yoduro pueden analizarse por una combinación de procedimientos volumétricos, de la forma siguiente:

(*a*) El total ($Cl^- + Br^- + I^-$) se determina por valoración con nitrato de plata patrón.

(*b*) En otra muestra se determinan en conjunto el yoduro y el bromuro añadiendo dicromato potásico y ácido, y destilando el yodo y el bromo en disolución de yoduro potásico; el yodo se disuelve y el bromo sustituye al yodo del yoduro; el yodo valorado representa $Br^- + I^-$ de la muestra.

(*c*) En otra muestra, se oxida el yoduro a *yodato* con cloro o bromo en disolución neutra o débilmente ácida, por ejemplo,

$$I^- + 3H_2O + 3Br_2 \rightarrow IO_3^- + 6H^+ + 6Br^-$$

El exceso de bromo se elimina por adición de fenol:

$$3Br_2 + C_6H_5OH \rightarrow 3H^+ + 3Br^- + C_6H_2Br_3OH$$

La disolución que contiene el yodato se trata con un exceso de yoduro potásico y ácido fuerte y se valora el yodo liberado. El método es especialmente adecuado para la determinación de pequeñas cantidades de yodo (¿por qué?).

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
QUITO FUNDADA EN 1620

4. *Análisis de la pirolusita*, MnO_2. El dióxido de manganeso en medio ácido oxida cuantitativamente el yoduro a yodo:

$$MnO_2 + 4H^+ + 2I^- \rightarrow Mn^{++} + 2H_2O + I_2$$

El Fe_2O_3, que normalmente acompaña a la pirolusita, interfiere por formar también yodo:

$$Fe_2O_3 + 6H^+ + 2I^- \rightarrow 2Fe^{++} + 3H_2O + I_2$$

En el **método de Bunsen** para el análisis de la pirolusita, la interferencia del hierro(III) se evita tratando la muestra con ácido clorhídrico concentrado:

$$MnO_2 + 4H^+ + 2Cl^- \rightarrow Mn^{++} + 2H_2O + Cl_2$$

El Fe_2O_3 que exista se disuelve dando Fe^{+++}. El cloro equivalente al manganeso se destila sobre un exceso de disolución de yoduro potásico, y se valora el yodo liberado. El análisis de la pirolusita (y de otros óxidos como PbO_2 y Pb_3O_4) se expresa a veces en «oxígeno disponible».

5. Los iones *bario* y *plomo* pueden determinarse por precipitación en forma de cromato en disolución neutra. El precipitado se lava y se disuelve en ácido clorhídrico:

$$2BaCrO_4 + 2H^+ \rightarrow 2Ba^{++} + H_2O + Cr_2O_7^{--}$$

El dicromato se determina después yodométricamente, tal como se indica en la normalización del tiosulfato.

6. El *ion sulfato* se reduce cuantitativamente, por tratamiento con una mezcla de ácidos yodhídrico e hipofosforoso, a sulfuro de hidrógeno, que se determina yodométricamente. En un método indirecto, el sulfato, en disolución amoniacal, se trata con una papilla de cromato de bario:

$$SO_4^{--} + BaCrO_4 \rightarrow BaSO_4 + CrO_4^{--}$$

Por filtración del sulfato de bario y del exceso de cromato bárico queda ion cromato en el filtrado en cantidad equivalente al sulfato de la disolución de la muestra. Se acidifica el filtrado y se determina el dicromato yodométricamente. ¿Cuál es el peso equivalente del sulfato?

7. El *peroxidisulfato* en disolución alcalina oxida el yoduro a yodato:

$$3S_2O_8^{--} + I^- + 6OH^- \rightarrow 6SO_4^{--} + 3H_2O + IO_3^-$$

Se acidifica después la mezcla, se añade un exceso de yoduro potásico y se determina el yodato de la forma indicada para la normalización del tiosulfato sódico (véase pág. 434).

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM SCIENTIAE SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

8. *Ácidos.* La reacción

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3H_2O + 3I_2$$

es cuantitativa para cada uno de los reactivos cuando los otros dos están en exceso. El método puede aplicarse a los ácidos fuertes y también a los débiles, como el carbónico y el fosfórico, si se opera en presencia de un catión capaz de eliminar el anión por precipitación u otros medios; véase el ácido oxálico como patrón primario para el tiosulfato (pág. 436).

9. *Peróxidos y percarbonatos.* El peróxido de hidrógeno oxida cuantitativamente el ion yoduro a yodo:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2I^- \rightarrow 2H_2O + I_2$$

Los peróxidos metálicos, como Na_2O_2 y BaO_2, y los percarbonatos liberan peróxido de hidrógeno por tratamiento con ácidos:

$$BaO_2 + 2H^+ + SO_4^{--} \rightarrow BaSO_4 + H_2O_2$$

$$BaC_2O_6 + 2H^+ + SO_4^{--} \rightarrow BaSO_4 + 2CO_2 + H_2O_2$$

El peróxido de hidrógeno se determina después como acaba de indicarse. Compárese el comportamiento del peróxido de hidrógeno en esta determinación con el que presenta en su valoración con permanganato.

10. Los *nitritos* en disolución ácida oxidan el yoduro a yodo:

$$2NO_2^- + 4H^+ + 2I^- \rightarrow 2NO + 2H_2O + I_2$$

que se valora con tiosulfato. Compárese con la reacción del ion nitrito en su valoración con permanganato.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM IN MENTE SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

PROBLEMAS

29-1 Calcular la normalidad de la disolución de yodo (triyoduro) a partir de los datos que se indican.

(*a*) 7,330 g de I_2 en 500,0 ml de disolución.
(*b*) 0,2722 g de As_2O_3 puro consumen 36,90 ml de disolución de yodo.
(*c*) 44,56 ml de yodo equivalen a 0,8500 g de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.
(*d*) 14,200 g de I_2 por litro de disolución.
(*e*) 0,2642 g de As_2O_3 consumen 46,82 ml de disolución de yodo.
(*f*) 38,75 ml de disolución de yodo equivalen a 43,00 ml de disolución de tiosulfato, 1,000 ml de la cual es equivalente a 5,350 mg de KIO_3.
(*g*) 48,65 ml de yodo equivalen a 1,0000 g de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.

Resp. (*a*) 0,11552 *N*. (*b*) 0,14914 *N*.

29-2 Calcular la normalidad de la disolución de tiosulfato a partir de los datos que se indican.

(*a*) 26,910 g de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ puro por litro.
(*b*) 0,5521 g de I_2 consumen 37,75 ml de tiosulfato.
(*c*) 0,2834 g de cobre equivalen a 41,14 ml de tiosulfato.
(*d*) 0,1929 g de KIO_3 (más exceso de KI y HCl) producen yodo, que consume 49,90 ml de tiosulfato.
(*e*) 35,00 ml de disolución de $K_2Cr_2O_7$ (5,885 g de $K_2Cr_2O_7$ por litro) tratados con exceso de KI en disolución ácida producen yodo que consume 38,70 ml de tiosulfato.
(*f*) 0,1990 g de $KH(IO_3)_2$ (más exceso de KI y HCl) producen yodo que contiene 42,36 ml de tiosulfato.
(*g*) 0,6144 g de $K_3Fe(CN)_6$ liberan yodo de KI; el yodo consume 46,49 ml de tiosulfato.
(*h*) 50,00 ml de disolución de yodo (1,000 ml de la cual equivale a 2,473 mg de As_2O_3) consumen 40,00 ml de tiosulfato. *Resp.* (*a*) 0,10843 *N*. (*b*) 0,11522 *N*.

29-3 Expresar la equivalencia de 1,000 ml de tiosulfato 0,0800 *N* en miligramos de la sustancia que se indica.

(*a*) Cu_2O	(*d*) Cu	(*g*) $K_2Cr_2O_7$	(*j*) Fe_2O_3
(*b*) $KBrO_3$	(*e*) NaClO	(*h*) $Ce(SO_4)_2$	(*k*) I_2
(*c*) MnO_2	(*f*) $KH(IO_3)_2$	(*i*) Pb_3O_4	(*l*) Cl_2

Resp. (*a*) 5,722. (*b*) 2,226.

29-4 Expresar la equivalencia de 1,000 ml de disolución 0,0980 *N* de yodo en miligramos de la sustancia dada.

(*a*) As_2O_3	(*d*) SO_2	(*g*) $Na_2S_2O_3$
(*b*) Na_2HAsO_3	(*e*) KCNS	(*h*) $SnCl_2$
(*c*) H_2S	(*f*) N_2H_4	(*i*) H_2O (Karl Fischer)

Resp. (*a*) 4,847. (*b*) 8,326.

29-5 Una muestra de 1,2000 g de insecticida arseniato cálcico se disuelve en ácido clorhídrico; se añade KI en exceso y el yodo liberado consume 30,30 ml de disolución de tiosulfato sódico, cada mililitro de la cual equivale a 2,56 mg de cobre. Calcular el porcentaje de $Ca_3(AsO_4)_2$ en la muestra. *Resp.* 10,12.

29-6 15,00 ml de una disolución blanqueante comercial se diluyen a 250,0 ml. 40,00 ml de la disolución diluida, tratados con exceso de KI y ácido, liberan yodo que consume 32,20 ml de tiosulfato 0,1040 *N*. Calcular la concentración de la disolución blanqueante original en porcentaje peso-volumen de (*a*) NaClO, (*b*) cloro disponible, (*c*) oxígeno disponible.

Resp. (*a*) 5,191. (*b*) 4,946. (*c*) 1,116.

29-7 En una muestra de 25,00 ml de éter, p.e. 0,708, se analiza el agua; se gastan en la valoración 36,60 ml de reactivo Karl Fischer. En una valoración en paralelo, se consumen 25,50 ml del reactivo para la valoración de 10,00 ml de una disolución patrón agua-etanol que contiene 15,00 g de agua por litro. Calcular el porcentaje de agua en el éter.

Resp. 1,217.

29-8 Una muestra de 1,5600 g de calcopirita, que contiene el 14,40 % de Cu_2S se analiza por el método de Park; se añaden 34,85 ml de tiosulfato sódico 0,08810 *N*, pero por error se sobrepasa el punto final. La valoración por retroceso del tiosulfato en exceso consume 2,47 ml de disolución de yodo. ¿Cuál es la normalidad de esta disolución de yodo?

Resp. 0,1000 *N*.

29-9 Una muestra de 0,5000 g que contiene KIO_4, KIO_3 y materia inerte se disuelve

en una disolución tampón de bicarbonato que contiene KI en exceso. El yodo liberado consume 41,30 ml de tiosulfato sódico 0,1000 *N*. Otra muestra de dicho material de 0,2000 g se trata con un exceso de KI en una disolución de un ácido fuerte. La valoración del yodo liberado consume 45,18 ml de tiosulfato 0,1500 *N*. Calcular los porcentajes de KIO_4 y de KIO_3 en la muestra. (Obsérvese que la equivalencia del KIO_4 es diferente en las dos reacciones.)

Resp. 95,00 % de KIO_4, 3,00 % de KIO_3.

29-10 Una muestra de 0,4000 g de un sulfuro de arsénico puro se disuelve en ácido. Después de tamponar la disolución a *p*H 9, consume en su valoración 46,50 ml de disolución de yodo 0,1400 *N*. El sulfuro de hidrógeno procedente de una muestra de 0,2500 g del mismo sulfuro arsénico se adsorbe en 50,00 ml de la misma disolución de yodo. El exceso de yodo consume en su valoración por retroceso 18,12 ml de tiosulfato sódico 0,05000 *N*. Calcular la fórmula empírica del sulfuro de arsénico.

29-11 En cada apartado, la muestra se analiza en cuanto a la sustancia buscada (columna 2) por tratamiento con exceso de KI en disolución ácida y valoración del yodo liberado con tiosulfato. Calcular el tanto por ciento de la sustancia buscada.

Muestra, g	Sustancia buscada	Valoración con tiosulfato
(*a*) 1,5000	$Ca_3(AsO_4)_2$	37,90 ml, 1 ml = 2,56 mg Cu
(*b*) 0,3000	Cu	41,80 ml 0,1015 *N*
(*c*) 1,2550	BaO_2	32,60 ml 0,05000 *N*
(*d*) 0,4068	MnO_2	43,26 ml 0,1540 *N*
(*e*) 1,4680	Pb_3O_4	38,84 ml 0,07600 *N*
(*f*) 0,6066	$KBrO_3$	40,64 ml 0,02000 *N*
(*g*) 0,8000	Cu_2O	44,48 ml 0,04840 *N*
(*h*) 0,2602	$K_2Cr_2O_7$	46,68 ml de 0,1115 *N*

29-12 En cada aparato se analiza en la muestra la sustancia que se indica por reacción de la sustancia indicada en la columna 3 con yodo patrón. Calcular el porcentaje de la sustancia buscada. [Obsérvese la valoración por retroceso con tiosulfato en los apartados (*e*) al (*h*).]

Muestra, g	Sustancia buscada	Sustancia valorada	Datos de la valoración
(*a*) 0,1620	As_2O_3	$HAsO_2$	38,75 ml I_2 0,08434 *N*
(*b*) 1,6564	Sb_2S_3	$H(SbO)C_4H_4O_6$	43,43 ml I_2 0,08640 *N*
(*c*) 0,3500	Sn	Sn	18,36 ml I_2 0,02655 *N*
(*d*) 0,4000	Fe_2O_3	Fe^{+2}	35,50 ml I_2 0,03600 *N*
(*e*) 0,7500	ZnS	H_2S	50,00 ml I_2 0,06000 *N*; 11,85 ml $Na_2S_2O_3$ 0,04600 *N*
(*f*) 0,3010	FeS_2	SO_2	100,0 ml I_2 0,07500 *N* 45,00 ml $Na_2S_2O_3$ 0,05000 *N* 20,00 ml I_2 0,05000 *N*
(*g*) 2,5000	S	SO_2	27,07 ml $Na_2S_2O_3$ 0,03000 *N* 75,00 ml I_2 0,08000 *N*;
(*h*) 0,8500	$CaSO_3$	SO_2	22,40 ml $Na_2S_2O_3$ 0,05500 *N*

29-13 25,00 ml de una disolución comercial de un hipoclorito blanqueante se diluyen a 500,0 ml. 50,00 ml de la disolución diluida, tratados con exceso de KI en disolución ácida,

liberan yodo, que consumen en su valoración 32,60 ml de tiosulfato sódico 0,1050 *N*. Calcular la concentración de la disolución blanqueante original en porcentaje peso-volumen de (*a*) NaClO, (*b*) cloro disponible, (*c*) oxígeno disponible.

29-14 Una disolución de KCNS es 0,04500 *N* como precipitante de ion plata. ¿Cuál es su normalidad cuando se valora con yodo en una disolución tampón de bicarbonato?

29-15 Una disolución de KI es 0,04000 *N* cuando se oxida a I_2 (que se valora con tiosulfato). ¿Cuál es su normalidad cuando se oxida a KIO_3, que después se trata con exceso de KI en medio ácido, liberando yodo, que se valora con tiosulfato?

29-16 Una muestra de 0,3600 g que contiene KCNS y matemáticamente se disuelve en agua y se lleva a 100,0 ml. 25,00 ml de la disolución se valoran en disolución tampón de bicarbonato consumiendo 38,34 ml de disolución de yodo que es 0,1100 *N* contra As_2O_3. Calcular el tanto por ciento de KCNS en la muestra.

29-17 Una disolución blanqueante se trata con exceso de KI y se acidifica con ácido acético. La valoración del yodo liberado consume 42,36 ml de tiosulfato 0,1015 *N*. La disolución se acidifica después con ácido clorhídrico; el yodo liberado ahora consume 15,95 ml del mismo tiosulfato. Calcular los gramos de NaClO, $NaClO_2$ y «cloro disponible» en la muestra valorada.

29-18 En una muestra de 1,000 g de bromuro potásico se analiza el yodo, que contiene como impureza, de la forma siguiente: la muestra, en disolución débilmente ácida, se trata con bromo para oxidar el yoduro a yodato. Después de eliminar el exceso de bromo con fenol, se añade KI en exceso y HCl. Se valora el yodo liberado gastándose 4,520 ml de una disolución de arsenito que contiene 0,2968 g de As_2O_3 por litro. Calcular el porcentaje de KI en la muestra.

29-19 Una mezcla de KBr y de KI puros que pesa 0,6500 g se trata con un exceso de $K_2Cr_2O_7$ y ácido. El bromo y el yodo se destilan a una disolución de KI en exceso. La valoración del yodo de esta disolución consume 48,68 ml de disolución 0,1000 *N* de tiosulfato. Calcular el tanto por ciento de bromo en la muestra.

29-20 Un material que contiene KCl, KBr, KI y materia inerte, se analiza de la forma siguiente. Una muestra de 0,5000 g consume 37,50 ml de $AgNO_3$ 0,1180 *N* en la precipitación de los haluros como sales de plata. Otra muestra de 0,5000 g se oxida con bromo en disolución neutra para convertir el yoduro en yodato. Después de eliminar el exceso de bromo, se añade un exceso de KI y de ácido y el yodo liberado consume 47,20 ml de tiosulfato 0,04500 *N*. Otra muestra de 0,7500 g se trata con ácido y $K_2Cr_2O_7$. El bromo y el yodo se destilan a una disolución de KI y el yodo de esta disolución consume en su valoración 40,00 ml de la misma disolución anterior de tiosulfato. Calcular los porcentajes de KCl, KBr y KI en la muestra.

29-21 Una muestra de 1,6000 g de calcopirita que contiene 14,32 % de Cu_2S se analiza por el método de Park; se sobrepasa por error el punto final, añadiéndose 38,45 ml de tiosulfato 0,08620 *N*. En la valoración por retroceso del tiosulfato se consumen 4,32 ml de disolución de yodo. Calcular la normalidad de la disolución de yodo.

29-22 Una muestra de 0,3200 g de peróxido de sodio se disuelve en un exceso de una disolución de KI acidificada. El yodo liberado se valora con tiosulfato 0,1550 *N*, gastando 43,34 ml.

(*a*) Calcular el tanto por ciento de Na_2O_2 en la muestra.

(*b*) Calcular el porcentaje de oxígeno disponible en la muestra.

29-23 Se analiza el manganeso de una muestra de 0,4000 g de pirolusita por el método de Bunsen; en la valoración del yodo liberado se gastan 40,45 ml de tiosulfato 0,1000 *N*.

(*a*) Calcular el porcentaje de MnO_2 en el mineral.

(*b*) Si la pirolusita contiene además el 4,25 % de Fe_2O_3 y el mineral se analiza por diso-

lución en una disolución ácida de KI ¿qué volumen de tiosulfato 0,1000 *N* será necesaria para valorar el yodo liberado?

29-24 Una muestra de 0,4000 g que contiene KIO_4, KIO_3 y materia inerte se disuelve en una disolución tampón de bicarbonato que contiene un exceso de KI; el yodo liberado consume 34,40 ml de tiosulfato 0,0910 *N* en su valoración. Otra muestra del problema de 0,2500 g se trata con un exceso de KI en disolución de ácido fuerte. La valoración del yodo liberado gasta 46,72 ml de tiosulfato 0,1750 *N*. Calcular los porcentajes de KIO_4 de KIO_3 en la muestra.

29-25 Una muestra de 0,4000 g que contiene As_2O_3, As_2O_5 y materia inerte se disuelve en NaOH formándose arsenito y arseniato sódicos. Se valora la disolución, después de tamponada con bicarbonato, consumiendo 32,04 ml de yodo 0,1010 *N*. Se acidifica luego fuertemente la disolución, se añade exceso de KI y se valora el yodo liberado, gastándose 38,93 ml de tiosulfato 0,1000 *N*. Calcular los porcentajes de As_2O_3, As_2O_5 y As en la muestra.

29-26 Una muestra de 0,5000 g, que contiene antimonio(III), antimonio(V) y materia inerte se disuelve en álcali, se tampona con bicarbonato y se valora, gastando 34,30 ml de yodo 0,06000 *N*. Después se acidifica la mezcla fuertemente, se añade KI en exceso y se valora el yodo liberado, gastándose 35,70 ml de disolución de tiosulfato. 40,00 ml de la disolución de yodo utilizada en la primera valoración equivalen a 32,00 ml de la disolución de tiosulfato utilizada en la segunda valoración. Calcular los porcentajes de Sb_2O_3 y Sb_2O_5 en la muestra.

29-27 0,2500 g de un sólido que contiene solamente $K_2Cr_2O_7$ y $KBrO_3$ se tratan con ácido y exceso de KI; el yodo liberado consume 46,50 ml de tiosulfato 0,1600 *N*. Calcular los porcentajes de Cr y Br en la muestra.

29-28 Una muestra de 0,5500 g de mineral que contiene $BaCO_3$ se disuelve en ácido; la disolución se neutraliza y el bario se precipita como $BaCrO_4$. Se separa el precipitado por filtración, se lava y se disuelve en ácido clorhídrico. El dicromato en disolución se trata con exceso de KI y el yodo liberado se valora, consumiendo 36,48 ml de tiosulfato 0,1200 *N*. Calcular el porcentaje de BaO en el mineral.

29-29 Una muestra de 0,4000 g de ácido sulfámico impuro (NH_2SO_3H) se disuelve y se trata con exceso de KIO_3 y de KI. El yodo liberado consume 44,75 ml de tiosulfato 0,09000 *N*. Calcular la pureza del ácido sulfámico en tanto por ciento.

29-30 Una muestra de 0,2000 g de un compuesto orgánico puro, que contiene oxígeno, se descompone en una atmósfera inerte y el monóxido de carbono formado se hace pasar a través de pentóxido de yodo; el yodo formado se recoge y absorbe en 50,00 ml de tiosulfato 0,1000 *N*. El exceso de tiosulfato consume 30,30 ml de yodo 0,08000 *N*. Calcular el porcentaje de oxígeno en el compuesto orgánico.

30

METODOS CON DICROMATO, CERIO(IV) Y BROMATO

Además del permanganato potásico y del yodo, las sustancias más utilizadas como reactivos valorantes oxidantes son el dicromato potásico, los compuestos de cerio(IV) y el bromato potásico.

DICROMATO POTASICO

El potencial de semicélula de la reacción dicromato-crómico,

$$Cr_2O_7^{--} + 14H^+ + 6e \rightleftarrows 2Cr^{+++} + 7H_2O \qquad E^\circ = +1.33 \text{ v}$$

indica que el dicromato en disolución ácida no es un oxidante tan fuerte como el permanganato potásico; no obstante, presenta un cierto número de ventajas sobre éste.

1. El dicromato potásico existe en el comercio en calidad de patrón primario; las disoluciones patrón pueden prepararse por el método directo.
2. Las disoluciones patrón de dicromato potásico son estables indefinidamente.
3. El ion cloruro en disolución diluida (1 a 2 *N* en HCl) no es oxidado por el dicromato. El ácido clorhídrico concentrado hervido con dicromato se oxida parcialmente a cloro.
4. No existe ningún estado de oxidación del cromo estable entre los estados +6 y +3, por lo que solo es posible una reacción para el dicromato.
5. Las disoluciones patrón de dicromato pueden hervirse sin descomposición. Este hecho lo hace especialmente útil para la oxidación de los compuestos orgánicos, que normalmente exigen para su oxidación completa temperaturas elevadas y bastante tiempo.

6. El dicromato potásico décimo-normal es suficientemente transparente para que se perciba en la bureta el fondo del menisco.

El principal uso del dicromato es la valoración del hierro(II), que se utiliza bien directamente para el análisis del hierro, bien indirectamente para la determinación de oxidantes que se han hecho reaccionar con un exceso de hierro(II), cuyo exceso se valora con dicromato. Antes de 1923, el principal inconveniente de la valoración del hierro(II) con dicromato era la necesidad de utilizar un indicador externo, el $K_3Fe(CN)_6$, para poner de manifiesto la desaparición del ion Fe^{++} de la disolución. La difenilamina fue el indicador interno primeramente utilizado por Knop[1] en esta valoración. Este indicador y sus derivados se discuten con detalle en el Cap. 26. El cambio de color en el punto final es del verde claro del cromo(III) al violeta de la forma oxidada del indicador. No puede determinarse directamente el reactivo consumido por el indicador, pero el volumen de dicromato 0,1 *N*, consumido en la oxidación de la pequeña cantidad de indicador que se utiliza, es despreciable. Si es preciso utilizar disoluciones de dicromato más diluidas en una valoración, el indicador debe oxidarse parcialmente antes de utilizarlo. El viraje de la difenilamina o del difenilaminosulfonato es reversible. Es, por tanto, posible la valoración por retroceso de un exceso de dicromato con una disolución ferrosa, suponiendo que la cantidad de oxidante en exceso no sea demasiado grande y que la valoración por retroceso se verifique con rapidez; si no se opera de esta forma, el indicador se oxida dando difenilbencidina violeta. Cuando se determina el dicromato con disolución ferrosa, debe añadirse un exceso medido de esta disolución para reducir todo el dicromato antes de añadir el indicador; el exceso de Fe^{++} se valora después por retroceso con dicromato patrón. Los potenciales de transición de la ferroína (fenantrolina ferrosa y sus derivados) son demasiado positivos, por lo que no pueden utilizarse estos compuestos como indicadores en la valoración de hierro(II) con dicromato.

La mayor parte de las sustancias valorables con permanganato pueden valorarse también con dicromato. Algunas aplicaciones más específicas se enumeran a continuación.

1. *Uranio.* La disolución de la muestra se prepara para la valoración tal como se describe en el capítulo del permanganato (pág. 422). Sin embargo, la valoración del uranio(IV) con dicromato y difenilaminosulfonato como indicador no da un punto final satisfactorio a causa de la lentitud de la reacción. El análisis del uranio se lleva a cabo añadiendo un exceso de hierro(III) y ácido fosfórico antes de la valoración; así se consigue un punto final neto. El mecanismo consiste probablemente en una oxidación rápida del uranio(IV) por el hierro(III),

$$UO^{++} + 2Fe^{+++} + H_2O \rightarrow UO_2^{++} + 2Fe^{++} + 2H^+$$

seguida de la oxidación del Fe^{++} por el dicromato. Aunque el método es indi-

[1] J. Knop, *Z. anal. Chem.*, **63**, 79 (1923); *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 263 (1924).

recto para el uranio, la equivalencia del uranio es la misma que si el UO^{++} fuese valorado directamente a UO_2^{++}.

2. *Sodio.* La determinación se funda en la precipitación de sodio en forma de $NaZn(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9 \cdot 6H_2O$, que se disuelve en ácido, haciendo pasar luego la disolución por un reductor Jones. Después de una aireación, el uranio se determina lo mismo que antes se indicó en 1.

3. *Formas reducidas de ciertos cationes.* Además del hierro(II), pueden valorarse con dicromato el estaño(II) y el cobre(I); debe operarse en atmósfera inerte para evitar la oxidación atmosférica.

4. Los *compuestos orgánicos*, como alcoholes, aldehídos y ácidos hidroxílicos, se determinan por ebullición con un exceso medido de dicromato patrón; después de completada la reacción, se determina el exceso de dicromato con disolución ferrosa patrón.

Estrechamente relacionada con el uso del dicromato como reactivo valorante está la determinación de cromo, llevándolo a su estado de oxidación +6 y determinándolo con hierro(II). Como el punto final no es satisfactorio en la valoración del dicromato con hierro(II), se añade un exceso conocido de compuesto ferroso y se valora el exceso exacto por retroceso con una disolución patrón de dicromato.

Los *minerales de cromo*, por ejemplo, la cromita, $Fe(CrO_2)_2$, se funden con peróxido de sodio:

$$2Fe(CrO_2)_2 + 7Na_2O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 4Na_2CrO_4 + 3Na_2O$$

Se extrae el fundido con agua y se hierve para descomponer el exceso de peróxido de sodio. Después se acidifica la mezcla y se hierve de nuevo, determinándose el dicromato con hierro(II) como antes se indicó.

Los *aceros del cromo* se atacan bien con ácido perclórico concentrado y caliente. Mediante este tratamiento el cromo pasa a dicromato:

$$14Cr + 12ClO_4^- + H_2O \rightarrow 7Cr_2O_7^{--} + 6Cl_2 + 2H^+$$

La mezcla reaccionante caliente se enfría y se diluye por adición de agua fría y se determina el dicromato con hierro(II).

METODOS CON CERIO(IV)

El cerio forma compuestos en que el elemento existe en los estados de oxidación +3 y +4. Los compuestos sólidos del cerio(IV) son amarillo anaranjados y sus disoluciones presentan una coloración análoga a las de dicromato potásico; las disoluciones de cerio(III) son incoloras. Aunque la disolución de cerio(IV) puede ser autoindicadora, la mayor parte de los procedimientos en que se recomienda como reactivo valorante especifican el uso de los indicadores redox de la familia de la fenantrolina ferrosa, que proporcionan un

viraje más pronunciado, desde el rojo intenso al azul pálido cuando se oxida el indicador.

Si la semirreacción $Ce^{4+} + e \rightleftarrows Ce^{+++}$ representase de forma adecuada al par cerio(IV)-cerio(III), su potencial, expresado por la ecuación de Nernst, debería ser independiente de la acidez y de la naturaleza del anión presente. Sin embargo, los potenciales normales de las disoluciones en diversos ácidos varían considerablemente de unas disoluciones a otras[2]: clorhídrico, 1,28 v; sulfúrico, 1,44 v; nítrico, 1,61 v; perclórico, 1,70 v. La formación de complejos con el cerio(IV), al hacer disminuir la concentración de esta especie, produce un descenso del potencial del par. Los iones perclorato y nitrato apenas forman complejos, mientras que los iones sulfato y cloruro tienden a formar complejos más estables. Bien conocidos son los complejos aniónicos del cerio(IV) de la forma CeX_6^{--}, en que X representa un equivalente de anión; por ejemplo, $CeCl_6^{--}$, $Ce(SO_4)_3^{--}$, $Ce(NO_3)_6^{--}$. Las estabilidades de estos complejos concuerdan bien con los potenciales normales medidos, antes citados. Además, por hidrólisis se forman también complejos catiónicos, como $Ce(OH)^{+++}$ y $Ce(OH)_2^{++}$, y hay también evidencia de especies diméricas, como Ce_2O^{6+} y otras. El potencial del par cerio(IV)-cerio(III) es casi independiente de la concentración ácida en medios clorhídrico y sulfúrico, pero en el caso del ácido perclórico el potencial pasa desde +1,70 a +1,87 v cuando la concentración de ácido perclórico aumenta desde 1 *M* a 8 *M*. En disolución 8 *M* de ácido perclórico, el cerio(IV) presenta un poder oxidante máximo.

A continuación se indican las propiedades de las soluciones céricas como reactivos oxidimétricos. El alumno debe compararlas con las disoluciones de permanganato y dicromato.

1. Las disoluciones de cerio(IV) son estables indefinidamente.
2. Pueden hervirse sin descomposición en presencia de ácido sulfúrico. La ebullición de las disoluciones de nitrato o de perclorato de cerio(IV) da lugar a una descomposición muy lenta.
3. Solamente puede haber un cambio en el número de oxidación.
4. El potencial del sistema cerio(IV)-cerio(III) puede hacerse variar dentro de un amplio margen, por elección adecuada del anión presente.
5. En el caso de que todos los demás componentes de la reacción sean incoloros, puede servir la disolución cérica como autoindicador. Sin embargo, en general, se utilizan indicadores redox.
6. Las disoluciones de cerio(IV) pueden utilizarse solamente en medio ácido; en medio alcalino tiene lugar la precipitación del hidróxido o del óxido hidratado, $CeO_2 \cdot xH_2O$.
7. No tiene lugar en absoluto la oxidación del ion cloruro a no ser que la disolución tenga una concentración de ácido clorhídrico superior a 3 *M*. Las disoluciones de cerato están, por tanto, especialmente indicadas para la oxidimetría del hierro(II) en disoluciones diluidas de ácido clorhídrico.
8. El compuesto hexanitratocerato(IV) de amonio, $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, es

[2] G. F. Smith, *Cerate Oxidimetry*, Columbus, Ohio, G. Frederick Smith Chemical Co., 1942, pág. 22.

patrón primario; puede, por tanto, prepararse disoluciones de cerio(IV) por el método directo.

9. Las disoluciones de cerio(IV) pueden prepararse a partir de CeO_2, $Ce(SO_4)_2$ o $(NH_4)_2Ce(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ y luego normalizarse contra oxalato sódico u óxido de arsénico(III). Generalmente es preciso utilizar un catalizador de estas reacciones (tetróxido de osmio o monocloruro de yodo); en disolución de ácido perclórico 8 *M*, sin embargo, el oxalato puede valorarse en frío sin necesidad de un catalizador.

En general, las sustancias valorables con permanganato pueden determinarse también con cerio(IV). Se valoran de forma directa hierro(II), oxalato, peróxido de hidrógeno, arsénico(III), antimonio(III), talio(I), uranio(IV), vanadio(IV), molibdeno(V), estaño(II), plutonio(III), etc. Para efectuar la valoración de reductores fuertes, que se oxiden fácilmente al aire, como cobre(I) y titanio(III), la disolución reducida se vierte en una disolución de hierro(III) y se valora después el hierro(II) formado (equivalente al reductor fuerte). Para determinar sustancias que se oxiden lentamente por la acción del cerio(IV), se añade una cantidad de éste medida y en exceso, y este exceso se valora por retroceso con hierro(II) patrón; este método se utiliza en la determinación de cromo(III), fosfito e hipofosfito, nitrito, hidroxilamina y mercurio(I). La determinación de compuestos orgánicos, principalmente hidroxicompuestos, como glicerol y carbohidratos, e hidroxiácidos, como ácidos tartárico y cítrico, exige normalmente temperatura elevada, incluso a veces calentar a reflujo, y en ocasiones la utilización de catalizadores. El exceso de cerio(IV) se valora por retroceso.

BROMATO POTASICO

El ion bromato en disolución ácida es un oxidante fuerte, reduciéndose a ion bromuro:

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftarrows 3H_2O + Br^- \qquad E^\circ = +1{,}44\ v$$

El potencial del par bromo-bromuro,

$$Br_2\,(aq) + 2e \rightleftarrows 2Br^- \qquad E^\circ = +1{,}065\ v$$

indica que el ion bromuro, formado por reducción del BrO_3^-, puede oxidarse por la acción de éste, liberando bromo:

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3H_2O + 3Br_2$$

Para la semirreacción bromato-bromo,

$$BrO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftarrows 3H_2O + \tfrac{1}{2}Br_2 \qquad E^\circ = +1{,}52\ v$$

Si se trata con bromato en disolución ácida una sustancia más reductora que el ion bromuro, no se forma nada de bromo libre en la disolución hasta que todo el reductor se haya aislado. Con reductores de fuerza media, el producto de reducción del bromato es el bromo. Sin embargo, en presencia de sulfato de mercurio(II) tiene lugar la reducción completa del bromato a bromuro, al ser captado el ion bromuro por el mercurio(II) por formación del ionógeno débil $HgBr_2$ o del bromo complejo $HgBr_4^{--}$.

El bromato potásico, adecuadamente recristalizado y desecado a 150-180° C, puede utilizarse de forma directa para preparar disoluciones patrón. Las disoluciones de bromato potásico de concentración aproximada pueden normalizarse contra óxido de arsénico(III) o contra hierro puro. El bromato básico de mercurio(II), $Hg(OH)BrO_3$, formado por hidrólisis del $Hg(BrO_3)_2$, puede utilizarse como patrón primario para la preparación directa de disoluciones valorantes; es poco soluble en agua, pero su solubilidad aumenta por adición de ácido clorhídrico.

Algunos indicadores azoicos, como el rojo de metilo y el anaranjado de metilo, que son rojos en disolución ácida, se broman con facilidad dando productos de color amarillo pálido; estas sustancias pueden servir como indicadores en las valoraciones con bromato. De forma análoga pueden utilizarse los ácidos indigo sulfónicos, que viran de azul a incoloro. Las reacciones de estos indicadores son reversibles. Es necesario, pues, que la sustancia a valorar sea más reductora que el ion bromuro, pues de esta forma no puede formarse bromo libre hasta que se alcanza el punto estequiométrico de la valoración. Se debe tener gran cuidado en añadir el reactivo con lentitud y con una buena agitación para evitar excesos locales de bromato que reaccionarían con el indicador prematuramente. Además, la bromación del indicador no suele ser instantánea, por lo que las gotas de reactivo cerca del punto final deben añadirse, al menos, con intervalos de treinta segundos. Debido a estas razones, las valoraciones con bromato se efectúan, con frecuencia, añadiendo una cantidad medida en exceso de la disolución patrón de bromato y determinando el exceso por adición de yoduro potásico,

$$BrO_3^- + 6I^- + 6H^+ \rightarrow Br^- + 3H_2O + 3I_2$$

y valoración del yodo con disolución patrón de tiosulfato y almidón como indicador.

Entre los escasos indicadores redox reversibles que se han descubierto para las valoraciones con bromato están la *p*-etoxicrisoidina (rojo a incoloro), el amarillo de quinoleína (verde amarillento a incoloro) y la α-naftoflavona (amarillo pálido a pardo anaranjado).

La disolución patrón de bromato encuentra aplicaciones en la valoración de cierto número de sustancias inorgánicas, como arsenito, antimonito, mercurio(I), hexacianoferrato(II) e hidracina. Resulta especialmente apta para la determinación de ciertos compuestos orgánicos, que sufren una bromación por sustitución de átomos de hidrógeno sobre anillos aromáticos por átomos

de bromo. Como fuente de bromo libre se utiliza en estas reacciones una disolución ácida de bromato. El fenol, por ejemplo, se convierte en tribromofenol:

$$C_6H_5OH + 3Br_2 \rightarrow C_6H_2Br_3OH + 3H^+ + 3Br^-$$

De especial interés es la valoración del 8-quinolinol, como medio para la valoración de muchos iones metálicos que forman 8-quinolinatos insolubles. Así, por ejemplo, el ion aluminio precipita con 8-quinolinol en disolución tamponada (a *p*H de 4 a 9):

$$Al^{+++} + 3C_9H_6ON \rightarrow 3H^+ + Al(C_9H_6ON)_3$$

Se separa el precipitado por filtración, se lava y se disuelve en ácido fuerte:

$$Al(C_9H_6ON)_3 + 3H^+ \rightarrow Al^{+++} + 3C_9H_7ON$$

El 8-quinolinol en disolución se valora con bromato:

$$C_9H_7ON + 2Br_2 \rightarrow C_9H_5Br_2ON + 2H^+ + 2Br^-$$

Otro método consiste en precipitar el catión con un exceso de disolución patrón de 8-quinolinol y, después de separar el precipitado por filtración, determinar el exceso de reactivo en el filtrado y aguas de lavado por valoración con disolución patrón de bromato.

PROBLEMAS

30-1 ¿Qué peso del compuesto que se indica se necesita para preparar cada una de las disoluciones siguientes?

(*a*) $K_2Cr_2O_7$ para preparar 500,0 ml de disolución 0,08000 *N*.
(*b*) $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ para preparar 250,0 ml de disolución 0,1100 *N*.
(*c*) CeO_2 para preparar un litro de disolución 0,07500 *N*.
(*d*) $KBrO_3$ para preparar dos litros de disolución 0,1455 *N*.
(*e*) $(NH_4)_2Ce(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ para preparar 500,0 ml de disolución 0,05000 *N*.

Resp. (*a*) 1,9612 g. (*b*) 15,08 g.

30-2 Calcular la normalidad de la disolución que se describe.

(*a*) Un ml de $K_2Cr_2O_7$ equivale a 5,000 mg de Fe_2O_3.
(*b*) Un ml de $K_2Cr_2O_7$ equivale a 7,420 mg de As_2O_3.
(*c*) Un ml de disolución de Ce(IV) equivale a 3,350 mg de $Na_2C_2O_4$.
(*d*) Un ml de disolución de Ce(IV) equivale a 5,305 mg de hierro.
(*e*) Un ml de disolución de $KBrO_3$ contiene 3,480 mg de $KBrO_3$.

Resp. (*a*) 0,06262 *N*. (*b*) 0,1500 *N*.

30-3 Cierta disolución de $K_2Cr_2O_7$ tiene como oxidante la misma normalidad que una disolución reductora preparada mezclando 20,00 ml de Fe^{++} 0,1200 *N* con 30,00 ml de $HAsO_2$ 0,08000 *N*. ¿Qué peso de $K_2Cr_2O_7$ existe en un litro de dicha disolución?

Resp. 4,708 g

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1826
QUITO

30-4 Una muestra de óxido de hierro puro, que pesa 0,3600 g, se disuelve y se reduce. En su valoración se gastan 44,40 ml de una disolución de $K_2Cr_2O_7$ 0,1050 *N*. ¿Es la muestra FeO, Fe_2O_3 ó Fe_3O_4?

30-5 Una muestra de 1,0000 g, que contiene aluminio se disuelve y se precipita en forma de 8-quinolinato de aluminio, $Al(C_9H_6ON)_3$. Se lava el precipitado, se disuelve en medio para formar C_9H_7ON y se valora con $KBrO_3$, gastándose 40,50 ml. La disolución de bromato contiene 2,2500 g de $KBrO_3$ puro (y KBr en exceso) por litro. Calcular el porcentaje de Al_2O_3 en la muestra.

30-6 ¿Cuántos mililitros de una disolución ferrosa, que contiene 14,596 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ puro en 500,0 ml, deben añadirse a un litro de una disolución que contiene 5,394 g de $K_2Cr_2O_7$ para que las dos disoluciones tengan la misma normalidad en reacciones redox? *Resp.* 1,391.

30-7 Una muestra de mineral de hierro que pesa 0,8900 g se disuelve, reduce y valora con una disolución de $K_2Cr_2O_7$; cada mililitro de dicromato utilizado representa el 0,500 % de Fe_2O_3 en el mineral. Calcular la normalidad de la disolución de dicromato.

30-8 Calcular el tanto por ciento del constituyente buscado a partir de los datos que se indican.

	Muestra, g	Reactivo valorante	Sustancia buscada
(*a*)	0,6500	42,50 ml $K_2Cr_2O_7$ 0,1010 *N*	Fe_2O_3
(*b*)	0,7500	39,75 ml Ce(IV) 0,08750 *N*	As_2O_3
(*c*)	0,2900	43,40 ml Ce(IV) 0,09800 *N*	$Na_2C_2O_4$
(*d*)	0,5675	41,00 ml $K_2Cr_2O_7$ 0,1100 *N*	$SnCl_2$
(*e*)	0,8642	38,00 ml $K_2Cr_2O_7$ 0,1200 *N*	KI

30-9 Una muestra de 0,5000 g de mineral cromita se funde con peróxido de sodio. Después de acidificar y de añadir 2,000 g de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ la disolución consume en su valoración 34,60 ml de $K_2Cr_2O_7$ 0,06000 *N*. Calcular el contenido en cromo del mineral en tanto por ciento de (*a*) Cr; (*b*) Cr_2O_3.

30-10 En el análisis de una muestra de 0,4000 g de mineral cromita que contiene el 12,00 % de Cr_2O_3 ¿qué peso de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ deberá añadirse para que la valoración del exceso de Fe^{++} gaste 45,00 ml de $K_2Cr_2O_7$ 0,08800 *N*?

30-11 Una muestra de 0,5000 g de acero al cromo se disuelve en ácido perclórico concentrado caliente. Después de enfriar, diluir y añadir 50,00 ml de disolución ferrosa 0,1000 *N*, se gastan en su valoración 33,40 ml de disolución 0,08300 *N* de cerio(IV). Calcular el porcentaje de Cr en el acero.

30-12 Una muestra de 1,2000 g de acero al cromovanadio se disuelve y se oxida a $Cr_2O_7^{--}$ y VO_3^-. La reducción de ambos iones (a Cr^{+++} y VO^{++}, respectivamente) gasta 42,20 ml de disolución de Fe^{++} 0,1000 *N*. En otro análisis se encuentra que el acero contiene 0,750 % de vanadio. Calcular el porcentaje de Cr en la muestra.

30-13 Una muestra de 0,7500 g de un compuesto de cerio(IV) de 98,5 % de pureza gasta 44,40 ml de disolución de Fe^{++} 0,05000 *N* en su valoración. ¿Es el compuesto CeO_2, $Ce(SO_4)_2$ ó $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$?

30-14 Tres disoluciones diferentes, *A*, *B* y *C* contienen el mismo peso en gramos de CrO_3, $K_2Cr_2O_7$ y K_2CrO_4, respectivamente, por litro. ¿Cuál es la relación de sus normalidades como oxidante?

30-15 Una muestra de 0,4000 g de yoduro potásico impuro, disuelta en ácido clorhídrico consume 42,72 ml de una disolución de $Ce(SO_4)_2$ 0,1100 *N* en la valoración del I^- a ICl. Calcular el porcentaje de pureza del yoduro potásico.

30-16 Una muestra de 1,0000 g, que contiene cromo y manganeso, se funde con Na_2O_2, formándose Na_2CrO_4 y Na_2MnO_4. Después de disuelto el fundido y de descomponer

el exceso de peróxido se acidifica la disolución, provocándose la dismutación del manganato a MnO_4^- y MnO_2. Se separa por filtración el MnO_2, se lava y se trata con una disolución ácida que contiene 0,5000 g de $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$; el exceso de Fe^{++} gasta 15,52 ml de una disolución de $Ce(SO_4)_2$ 0,05000 *N*. El filtrado que contiene el dicromato y el permanganato se trata con 0,4500 g de $Na_2C_2O_4$ puro, cuyo exceso gasta 44,32 ml de $KMnO_4$ 0,05000 *N*. Calcular los porcentajes de MnO_2 y Cr_2O_3 en la muestra.

30-17. El aluminio de una muestra de 0,3000 g se precipita en forma de 8-quinolato de aluminio, $Al(C_9H_6ON)_3$. Se lava el precipitado para liberarlo del exceso de reactivo, y se disuelve en ácido para transformarlo en C_9H_7ON, que gasta 48,40 ml de una disolución 0,1260 *N* de $KBrO_3$ (que contiene exceso de Br^-). Calcular el porcentaje de Al_2O_3 en la muestra.

30-18. Una muestra de 0,2500 g de caliza dolomítica se disuelve en ácido. Después de ajustado el *p*H a 11, se añaden 50,00 ml de 8-quinolinol para precipitar el magnesio en forma de $Mg(C_9H_6ON)_2$. Se separa por filtración el precipitado y se lava (guardando el filtrado y las aguas de lavado) disolviéndose después en ácido y valorándose con disolución de $KBrO_3$, que contiene 5,000 g de $KBrO_3$ (y KBr en exceso) por litro, consumiéndose 34,50 ml. La valoración de 50,00 ml de la disolución de 8-quinolinol gasta 45,50 ml de la misma disolución de bromato. El filtrado que se reservó antes se gasta con 44,05 ml de una disolución de bromato preparada diluyendo 50,00 ml de la disolución de $KBrO_3$ anterior a 200,0 ml. Calcular el porcentaje de MgO en la muestra a partir de (*a*) la disolución del precipitado, y (*b*) del exceso de reactivo en el filtrado.

Parte IV. Algunos métodos fisicoquímicos

31

ABSORCION Y EMISION DE ENERGIA RADIANTE

Uno de los métodos fisicoquímicos más empleados en análisis es el de la medida de la absorción o emisión de la energía radiante[1]. La gran difusión de esta técnica es consecuencia de los factores siguientes: (1) el amplio intervalo de longitudes de onda o de frecuencias de energía radiante y sus diferentes modos de interacción con la materia; (2) la existencia en el mercado de instrumentos de medida cada vez más precisos; (3) las ventajas inherentes al método. Generalmente, el análisis es muy rápido, una vez que se ha establecido el método, a no ser que se requiera un tratamiento previo para eliminar interferencias. El método es, por tanto, muy cómodo para medidas repetidas de un mismo constituyente, como sucede en la rutina del análisis de control. Además, el método es, en general, aplicable a la determinación exacta de cantidades de constituyentes mucho menores que con los métodos gravimétricos o volumétricos; es, por tanto, muy adecuado para el análisis de trazas. Se cree por lo general equivocadamente que los métodos espectrofotométricos son aplicables *solo* a pequeñas cantidades de constituyente; nada más lejos de la realidad. Con frecuencia es un método no destructivo de la muestra, lo que puede ser importante cuando el constituyente es muy valioso, como sucede en los programas de investigación con ciertas sustancias bioquímicas o elementos transuránidos. Los métodos espectrofotométricos tienen tal importancia, que son los más utilizados en casi todos los laboratorios industriales, clínicos, de investigación o de enseñanza.

Nomenclatura

Durante el desarrollo de la ciencia de la fotometría ha surgido alguna confusión en la terminología, de tal forma que para un concepto o propiedad dada

[1] R. B. Fisher, *Anal. Chem.*, 37, 27A (1965).

existen diferentes nombres en las obras de los distintos autores. El reconocimiento de esta confusión y la necesidad de hacer algo para evitarla dio lugar a la formación de una Comisión de Nomenclatura de Espectroscopia aplicada por la Society of Applied Spectroscopy y la American Society for Testing Materials (ASTM). Las definiciones, símbolos y nombres que se emplean en este capítulo son los recomendados en el informe de la Comisión [2].

Los *conceptos relacionados* entre sí deben tener nombres similares. Esto se consigue con facilidad añadiendo sufijos a la raíz de la palabra que expresa el concepto básico. A continuación se indican algunos de los sufijos más empleados:

-or, referido a un aparato o mecanismo; reflector, comparador, etc. (A veces también *-encia*, como resistencia, y *-ento*, como en filamento.)

-ancia, significando una propiedad de un aparato o cuerpo; transmitancia, absorbancia, resistancia, capacitancia.

-idad, da idea de una propiedad de una sustancia; densidad, solubilidad, conductividad, absortividad, emisividad.

-metro, un aparato de medida; amperímetro, colorímetro, densitómetro, espectrofotómetro.

-scopio, un aparato óptico o aparato de visión; microscopio, telescopio, espectroscopio.

-scopía, significa observación; microscopia, espectroscopía.

-grafo, un aparato de registro de las observaciones; polarógrafo, espectrógrafo.

-grama, el registro producido por un instrumento; polarograma, espectrograma.

Naturaleza de la energía radiante

La energía radiante se define [2] como la energía transmitida en forma de radiación electromagnética. Puede ser emitida por sustancias bajo condiciones de gran excitación, tales como las producidas por altas temperaturas o por descargas eléctricas. Esta energía puede ser absorbida, transmitida, reflejada y refractada por muchas sustancias en diferentes estados de agregación (sólido, líquido, disolución y gas) si la radiación incidente tiene una longitud de onda apropiada.

Las radiaciones electromagnéticas muestran una doble característica. En difracción y refracción, la radiación tiene propiedades de *onda*, aunque no necesita de un medio físico para su propagación. En los fenómenos de emisión y absorción, la radiación electromagnética tiene también las propiedades de las *partículas*, llamadas **fotones** (del griego *fot*, perteneciente a la luz).

El espectro electromagnético completo abarca más de 20 órdenes de magnitud de longitudes de onda; su representación, por tanto, se suele hacer a escala

[2] *Anal. Chem.*, **24**, 1349 (1952).

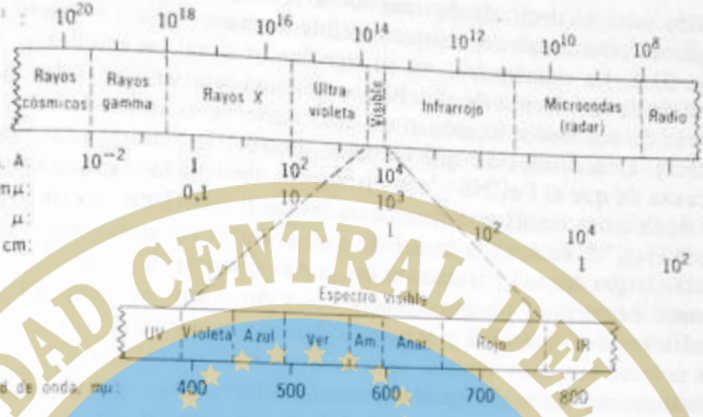


Fig. 31-1 El espectro electromagnético.

logarítmica. La Fig. 31-1 muestra la parte del espectro electromagnético de mayor interés, indicando las distintas regiones caracterizadas por nombre, longitud de onda y frecuencia. La **longitud de onda,** λ, es la distancia en línea recta medida a lo largo de la línea de propagación, entre dos puntos que están en dos ondas adyacentes. A causa de lo cortas que son las longitudes de onda, importantes en espectrofotometría química, se expresan en unidades de dimensiones muy pequeñas, normalmente la micra (μ), la milimicra (mμ) o el angstrom (Å).

$$1 \text{ Å} = 0{,}1 \text{ m}\mu = 10^{-4} \ \mu = 10^{-7} \text{ mm} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$10^4 \text{ Å} = 10^3 \text{ m}\mu = 1 \ \mu = 10^{-3} \text{ mm} = 10^{-4} \text{ cm} = 10^{-6} \text{ m}$$

La **frecuencia,** ν, es el número de ondas que pasan por un punto fijo en la unidad de tiempo, por ejemplo, ciclos por segundo (cps), o megaciclos por segundo (Mc/seg); 1 megaciclo = 10^6 ciclos. La frecuencia y la longitud de onda vienen relacionadas por

$$\nu = c/\lambda$$

donde c es la velocidad de la radiación, esto es, $2{,}9979 \times 10^{10}$ cm/seg (en el vacío). Otra unidad muy conveniente en la región central del espectro y muy usada en espectrofotometría de infrarrojo es el **número de ondas,** $\tilde{\nu}$, que es el número de ondas por centímetro: $\tilde{\nu} = 1/\lambda$; el número de ondas tiene las dimensiones de centímetros recíprocos, cm^{-1}.

Color. La sensación de color es la respuesta a una serie de estímulos combinados físicos, químicos y biológicos de ciertas partes de la retina del ojo para la energía radiante de determinadas longitudes de onda o frecuencias. El ojo humano es sensible solamente a una pequeña porción del espectro electromag-

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

nético total, es decir, desde unas 400 a 750 mμ, o 4.000 a 7.500 Å. Las diversas regiones coloreadas del espectro visible se muestran en la parte superior de la Fig. 31-1. La **colorimetría,** en su significado usual, se emplea para designar la medida de la fracción de «luz blanca» de una lámpara incandescente que pasa a través de un medio líquido o en disolución (o es reflejada por una superficie sólida). Una disolución que contiene hierro(III) y tiocianato tiene color rojo, a causa de que el $FeCNS^{++}$ en disolución absorbe las radiaciones de longitudes de onda corta (azul) y transmite las largas (rojo). Una disolución que contiene $Cu(NH_3)_4^{++}$ es azul, a causa de que absorbe las radiaciones de longitud de ondas largas (rojas) y transmite las cortas (azules). Una disolución de permanganato es púrpura porque absorbe las radiaciones de longitud de onda intermedia (verde, amarillo) y transmite las cortas (azules) y las largas (rojas). Si los colores son muy tenues, solo existen en disolución trazas de hierro, cobre o manganeso. Si la disolución presenta colores muy oscuros o intensos es que contiene moderada o gran cantidad de esas sustancias. Si se interpone un filtro, por ejemplo, una lámina de vidrio de color adecuado, entre la fuente luminosa y la muestra, la energía radiante que incide sobre la muestra es una banda de longitudes de onda más o menos ancha, intensificándose así la sensibilidad de la observación o medida.

En **espectrofotometría,** la energía que incide sobre la muestra es una radiación monocromática (energía radiante de una sola longitud de onda, o, por razones prácticas, una banda muy estrecha de longitudes de onda). Las medidas de la radiación transmitida se realizan mediante **aparatos muy sensibles,** como fotocélulas, tubos fotomultiplicadores y termopares.

Interacción entre la energía radiante y la materia

La energía de un fotón depende de su frecuencia o de su longitud de onda. Viene dada por la relación

$$E = h\nu = h(c/\lambda)$$

donde E es la energía en ergios, ν la frecuencia en ciclos por segundo y h la constante de Planck, $6{,}6256 \times 10^{-27}$ ergios segundo. La relación entre las diversas formas de expresar la energía para una longitud de onda es la siguiente: 1 electrón voltio (ev) = $1{,}602 \times 10^{-12}$ ergios = 23.066 calorías $\cong 8{,}0 \times 10^3\ cm^{-1} \cong 1{,}25 \times 10^{-4}$ cm $\cong 1{,}25 \times 10^4$ Å $\cong 1{,}25\ \mu$.

Los átomos, iones o moléculas pueden absorber radiaciones si la energía de los fotones es la de las frecuencias naturales de valoración de los electrones y/o de los átomos en la molécula. Se dice entonces que la materia que ha absorbido la energía ha pasado a un *estado excitado*; este cambio se suele representar por $M + h\nu \rightarrow M^*$. La relación de la energía dada anteriormente muestra que la energía de los fotones aumenta con la frecuencia (o decrece con la longitud de onda). Los fotones de energía diferente (es decir, de energía radiante de distinta longitud de onda) producen efectos diferentes en el material absorbente.

1. Longitudes de onda muy cortas (rayos gamma y cósmicos) pueden dar lugar a transformaciones nucleares. Las energías son del orden de millones de electrón voltios (Mev).

2. Los rayos X producen transiciones de los electrones en las capas internas del átomo; la absorción de rayos X es, por tanto, independiente del estado de combinación de los átomos. Se requieren energías de varios cientos o varios miles de electrón voltios.

3. La absorción de radiaciones de las zonas ultravioleta y visible del espectro afecta a los electrones de la capa externa (de valencia) de los átomos; de aquí que dependa del estado de combinación de los átomos. Por ejemplo, el ion dicromato es anaranjado, el ion cromato amarillo, el cromo(III) verde solvatado en agua y violeta en algunos complejos. Las energías son del orden de 1 a 25 ev.

4. La absorción en el infrarrojo próximo altera las vibraciones de las moléculas. Las energías son del orden de 0,01 a 1 ev.

5. Cuando se absorbe energía en el infrarrojo lejano y en la región de las microondas se producen alteraciones en la rotación de las moléculas, necesitándose energías bajas, del orden de 10^{-3} a 10^{-5} ev.

Los procesos descritos son la base de todos los métodos espectrofotométricos. La energía absorbida por los átomos, iones o moléculas se disipa rápidamente dentro del material absorbente, normalmente en forma de calor; pero a veces puede ser remitida como energía radiante (fluorescencia y fosforescencia) o puede iniciar reacciones químicas.

El resto de este capítulo trata principalmente de la espectrofotometría de absorción en la región visible del espectro por sustancias en disolución. Sin embargo, es conveniente poner de manifiesto que las leyes fundamentales y muchos de los principios se pueden aplicar también a otras regiones del espectro. Se hace una breve mención de la espectrometría de emisión; se reserva una descripción más detallada de estas materias y otras relacionadas con ellas para cursos superiores.

ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN

Definiciones y símbolos

Las siguientes definiciones y símbolos han sido recomendados por la Comisión de Nomenclatura [2]; se indican los términos equivalentes a los fuera de uso, así como sus símbolos, relacionándolos con los más antiguos aparecidos en la literatura.

Absorbancia, A, es el logaritmo en base 10 del recíproco de la transmitancia, T, en el que el disolvente puro es el material de referencia; esto es, $A = \log_{10} 1/T = -\log_{10} T$. Esta propiedad se llamaba antiguamente densidad

[2] *Anal. Chem.*, **24**, 1349 (1952).

óptica (*D.O.*), o algunas veces solo densidad (*D*), o extinción o extintancia (*E*). El símbolo *A* para la absorbancia no debe confundirse con el de angstrom, que siempre va precedido de un número y se escribe con letra redonda (Å).

Absortividad, *a*, es la relación entre la absorbancia y el producto de la longitud de paso óptico, *b*, por la concentración, *c*. Es decir, $a = A/bc$, o $A = abc$. La absorbancia específica es la absorbancia por unidad de paso óptico (normalmente en centímetros) y de concentración, es decir, la **absorbancia específica**. Deben indicarse las unidades de concentración. Los términos antiguos para la absortividad son extinción específica, absorción específica, coeficiente de extinción e índice de absorbancia; el símbolo para estos términos es la kappa griega minúscula.

Absortividad molar, *ε*, es la absortividad cuando la concentración se expresa en moles por litro y el paso de luz en centímetros. Tiene dimensiones de litro por mol y centímetro.

Poder de radiación, *P*, algunas veces llamado flujo de radiación, es la cantidad de energía transportada por un haz de energía radiante y se mide con detectores, tales como fotocélulas, termopares y bolómetros. Este término fue primeramente designado por la letra *I*, de intensidad.

Transmitancia, *T*, es la relación entre el poder de radiación transmitido por una muestra (*P*) y el poder de radiación que incide sobre la muestra de (P_0), medidos ambos en la misma posición del espectro y con la misma rendija, $T = P/P_0$. Se supone que el haz es de radiación paralela y que incide sobre las superficies planas y paralelas de la muestra, formando ángulos rectos.

Leyes de la espectrofotometría

Cuando un haz de energía radiante monocromática incide sobre una capa homogénea de una sustancia «transparente», parte de la energía es absorbida y el resto transmitida. (En realidad, también una pequeña parte es reflejada, por lo que cuando se diseña un aparato para hacer estas medidas se tiene en cuenta este factor, de tal forma que se elimine su influencia.) Si la energía radiante incidente tiene longitudes de onda de la región visible del espectro y el medio a través del cual tiene que pasar, absorbe selectivamente ciertas longitudes de onda, el color observado corresponderá a las longitudes de onda de la energía transmitida. Una experiencia de los alumnos de análisis cuantitativo debe ser la observación de la diferencia de intensidad de color de una disolución cuando se mira a través de espesores distintos y de las distintas intensidades de color de una sustancia en distintas concentraciones observadas a través de espesores iguales. Estas generalizaciones tienen su base cuantitativa en las leyes de la espectrofotometría.

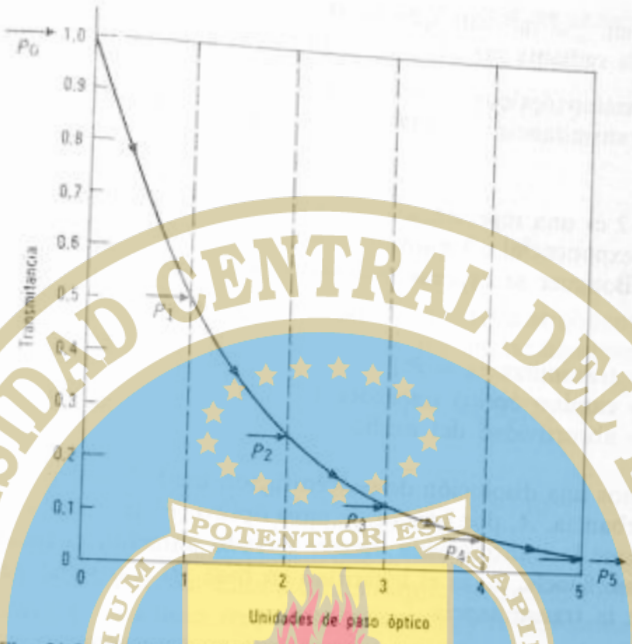


Fig. 31-2 Diagrama representativo de la ley de Bouguer suponiendo que $T = P/P_0 = 0{,}50$ por unidad de longitud de paso óptico.

1. La *ley de Bouguer*[3] tiene dos partes.

(*a*) La energía radiante monocromática transmitida en un medio homogéneo isótropo es proporcional a la energía radiante incidente; o bien, la relación entre la energía radiante transmitida, P, y la incidente, P_0, es una constante:

$$P/P_0 = T$$

La constante, T, es la transmitancia definida por P/P_0.

(*b*) La energía de radiación transmitida decrece en progresión geométrica cuando la longitud del camino óptico aumenta en progresión aritmética. Dicho de otro modo: capas de igual espesor absorben fracciones iguales de energía de una radiación incidente sobre ellas. Estas relaciones se pueden explicar, a los que no entiendan a primera vista su significado matemático, mediante una gráfica sencilla. Si se supone que una capa de disolución de una unidad de espesor (por ejemplo, 1 cm) o camino óptico, transmite 0,50 de la energía radiante que incide sobre ella, y que esta radiación llega a incidir sobre otra capa de una unidad de espesor y del mismo material, la segunda capa transmitirá

[3] Durante muchos años esta ley se llamó de Lambert (1760); pero después se supo que había sido enunciada por Bouguer en 1629.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1.826

0,50 de la en... radiante que incide sobre ella, o sea, $0,50 \times 0,50 = 0,25$ de la energía radiante inicial; y así para otras capas de espesor unidad.

Camino óptico:	0	1	2	3	...	n
Transmitancia:	1,00	0,50	$0,50^2$	$0,50^3$	...	$0,50^n$
			0,25	0,125		

La Fig. 31-2 es una representación gráfica de estos hechos; el dibujo muestra la relación exponencial o logarítmica entre la transmitancia y el camino óptico. La ley de Bouguer se expresa matemáticamente por

$$-\log T = ab$$

donde T = transmitancia $= P/P_0$
b = camino óptico (espesor)
a = absortividad del medio

Si suponemos una disolución de concentración unidad, a llega a tener el valor de la absorbancia, A, por unidad de paso óptico. El término T lleva signo negativo porque la transmitancia decrece cuando aumenta el camino óptico. El término **absorbancia**, A, es el logaritmo en base 10 con signo negativo del recíproco de la transmitancia

$$A = ab = -\log_{10} T = -\log_{10}(P/P_0) = \log_{10}(P_0/P)$$
$$= \log_{10}(1/T)$$

Como el logaritmo en base 10 es una potencia de 10 que da la cantidad, se podrá escribir también:

$$P = P_0 \cdot 10^{-ab} \qquad \text{o} \qquad P_0 = P \cdot 10^{ab}$$

Todas estas ecuaciones matemáticas son definiciones de la ley de Bouguer.

2. *Ley de Beer*[4]. Expresa la misma relación entre transmitancia y concentración de material absorbente que la ley de Bouguer entre transmitancia y camino óptico, es decir, que para un camino óptico dado, la transmitancia disminuye en progresión geométrica cuando la concentración aumenta en progresión aritmética. Por tanto,

$$-\log T = ac$$

donde c = concentración
a = absortividad, y también absorbancia por unidad de concentración y unidad de camino óptico.

(Por emplearse únicamente logaritmos en base 10, en lo sucesivo se omitirán

[4] Esta ley fue enunciada independientemente por Beer y por Bernard en 1852.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENCIA ESPIRITU SABIENTIA
COMUNIDAD
ESPAÑA EN 1620
QUITO

los subíndices correspondientes a la base.) La ley de Beer se expresa mediante las siguientes relaciones:

$$A = ac = -\log T = -\log(P/P_0) = \log(P_0/P) = \log(1/T)$$

y

$$P = P_0 \cdot 10^{-ac} \quad \text{o} \quad P_0 = P \cdot 10^{ac}$$

3. Las *leyes fundamentales de la espectrofotometría* se obtienen por combinación de la ley de Bouguer con la de Beer, resultando las siguientes relaciones[5]:

$$A = abc = -\log T = -\log(P/P_0) = \log(P_0/P) = \log(1/T)$$

$$P = P_0 \cdot 10^{-abc} \quad \text{y} \quad P_0 = P \cdot 10^{abc}$$

La forma de estas ecuaciones indica que la representación gráfica de la absorbancia, A (de una sustancia dada a camino óptico constante), en función de la concentración c es una línea recta de pendiente a, y la representación de $\log T$ contra c es otra línea recta de pendiente $-a$, en la cual a es la absortividad de la sustancia, con dimensiones de unidades de concentración y camino óptico.

Desviaciones de la ley de Beer. Normalmente se emplea como comprobante de la «conformidad» con la ley de Beer o como prueba de la «desviación» una gráfica de A o de $\log T$ en función de la concentración, que sirve también como curva de calibración para el análisis de disoluciones. En la literatura aparecen muchas citas acerca de las desviaciones de la ley de Beer, especialmente para disoluciones de concentración próxima al final del intervalo de aplicabilidad. La mayor parte de esas desviaciones son más aparentes que reales y son debidas a una de las siguientes causas.

1. Carencia de monocromatismo de la luz incidente. Aparecen con frecuencia desviaciones aparentes de la absorbancia cuando se mide con un fotómetro de filtro, en el que la radiación incidente está incluida en una banda amplia de longitudes de onda, sobre todo si el centro de la banda no coincide con la longitud de onda para la que se mide el sistema con máximo de absorción.
2. Cambios químicos en el sistema, de tal forma que las especies absor-

[5] La combinación de ambas leyes no es tan sencilla como a primera vista puede parecer. Debe derivarse la ley fundamental teniendo en cuenta el número de centros absorbentes situados en el haz de energía radiante. La disminución de intensidad de radiación, ΔP, es proporcional a la intensidad de radiación incidente, P, y al número, N, de partículas absorbentes en el camino del haz. Expresando esta relación en forma de derivada e integrando entre cero y un valor finito como límites se obtiene la ley fundamental, teniendo en cuenta que el número de partículas absorbentes puede expresarse como producto de la concentración por la longitud del camino óptico. La combinación de ambas leyes (ley fundamental) se conoce actualmente con el nombre de ley de Beer.

bentes no representan la totalidad de la concentración. Los cambios más frecuentes son la asociación, disociación, interacción con el disolvente (por ejemplo, hidrólisis), efectos de *p*H, etc. Por ejemplo, las medidas de iones cromato o dicromato en disolución con *p*H no regulado puede dar lugar a desviaciones aparentes, debido a desplazamientos en el equilibrio $2CrO_4^{--} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{--} + H_2O$ con la dilución. Las disoluciones de cobre(II) y amoniaco contienen varios complejos, $Cu(NH_3)^{++}$, $Cu(NH_3)_2^{++}$, $Cu(NH_3)_3^{++}$ y $Cu(NH_3)_4^{++}$ con absortividades algo diferentes a una longitud de onda dada; la relación existente entre las distintas especies cambiará con la variación de concentración de las sustancias reaccionantes.

Las desviaciones *reales* de la ley de Beer son insignificantes a concentraciones menores de 0,01 *M*, pero pueden aumentar porque el término constante en la ley no es la absortividad, sino una función de la absortividad y del índice de refracción[6]. También, a altas concentraciones, las partículas de soluto quedan tan juntas que se altera su distribución de carga y la capacidad para absorber radiaciones de una determinada longitud de onda.

Métodos de trabajo

Los cuatro métodos de operar en colorimetría o espectrofotometría se asemejan en que una muestra desconocida se compara con muestras conocidas o patrones, pero difieren en el modo de hacer esta comparación. Estos métodos se discuten en lo que respecta a la colorimetría ordinaria o espectrofotometría (región visible del espectro), aunque los principios se pueden aplicar también a otras regiones espectrales en que se pueden usar distintos aparatos para hacer la observación o medida. A causa de que dos de los métodos, el de dilución y el de duplicación, no se utilizan mucho en la actualidad, solo se discutirán los métodos de compensación y de las series patrones.

Método de compensación. La muestra desconocida, que debe contener el reactivo necesario para el desarrollo del color, se coloca en un tubo o cilindro que tiene la base transparente. Una disolución patrón de la misma sustancia y con el color desarrollado de igual modo, se coloca en un segundo tubo o cilindro, idéntico al anterior. La profundidad (espesor, camino óptico) de la disolución patrón se fija en un valor conveniente y la profundidad de la disolución desconocida se varía hasta que la luz situada bajo los tubos se observe, mirando desde arriba, con idéntica intensidad (transmisión). El fundamento se indica gráficamente en la Fig. 31-3. Expresado en términos de la ley de Bouguer-Beer:

$$-\log(P_1/P_0) = ab_1c_1 \qquad \text{y} \qquad -\log(P_2/P_0) = ab_2c_2$$

Al ser la misma sustancia la que está presente en los tubos que contienen la disolución patrón y la desconocida, la absortividad a es la misma para ambas.

[6] G. Kortum y M. Seiler, *Angew. Chem.*, **52**, 687 (1939).

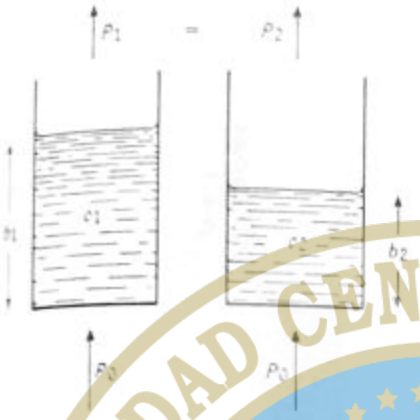


Fig. 31-3. Principio del método de ajuste.

Cuando las dos disoluciones tienen igual transmitancia, $P_1/P_0 = P_2/P_0$, y de aquí que $b_1c_1 = b_2c_2$. Esta relación muestra que las concentraciones son inversamente proporcionales a los caminos ópticos en el punto de equicoloración. Las transmitancias observadas son idénticas, porque hay el mismo número de partículas absorbentes en el camino óptico; en un caso están dispersas a lo largo de un paso mayor que en el otro. Conociendo c_2 (patrón) y midiendo b_1 y b_2, la concentración desconocida c_1 viene dada por $c_1 = b_2c_2/b_1$. Para obtener buenos resultados, las concentraciones de las disoluciones patrón y desconocida deben ser semejantes.

El método de compensación es el empleado en el colorímetro tipo Duboscq, que se representa en la Fig. 31-4. La luz procedente de una fuente adecuada, tal como luz solar difusa o de una lámpara de tungsteno, se refleja en los cilindros colorimétricos que contienen las disoluciones mediante un espejo. Los cilindros están montados de tal forma que se puedan mover verticalmente por medio de un tornillo de cremallera. Los cilindros se elevan hasta que los émbolos se sumerjan bien en la disolución. Uno de los cilindros se fija en una posición conveniente y el otro se sube o baja hasta que los colores en las dos mitades del ocular sean equiparables. El espesor de cada solución bajo el émbolo se lee en la escala impresa en los acoplamientos de cilindro. Normalmente se halla un promedio de varias medidas para hacer los cálculos. La exactitud es del orden del 2 al 5%, aunque depende de muchos factores.

Método de las series patrón. Se prepara una serie de disoluciones patrón del constituyente que se analiza; la concentración de una disolución difiere de la concentración siguiente en una cantidad adecuada. Se desarrolla el color en la muestra desconocida del mismo modo que en las disoluciones patrón y la desconocida se compara con las patrones. Esta comparación puede ser por uno de los dos métodos siguientes.

(a) *Comparación directa o de igualación.* Se prepara la serie de disoluciones patrón en tubos largos y estrechos de idéntico diámetro y aforado para conseguir igual profundidad; la disolución desconocida se coloca en un tubo

Fig. 31-4 Colorimetro Duboscq. Explicación del diagrama: A, punto de mira; B, ocular; C, colector; D, tapa de vidrio; E, biprisma; F, prisma romboidal; G, émbolos; H, cilindros; I, espejo. (Cortesía de Bausch and Lomb Optical Co.)

de iguales características. Se observan desde la parte superior los tubos colocados en una gradilla, mientras se ilumina por la parte inferior. Así se determina la disolución patrón que es semejante a la desconocida; ésta, por tanto, contiene la misma cantidad del constituyente que se desea determinar que el patrón al que se asemeja. Los tubos empleados son normalmente los llamados tubos Nessler, debido a que este método fue aplicado por Nessler para la determinación del amoniaco en disolución mediante desarrollo de color con una disolución alcalina de tetrayodo mercuriato(II) potásico, K_2I_4Hg, reactivo de Nessler. El método es muy seguro si los patrones de la serie difieren muy poco en concentración. Debido a que el método está basado en el criterio subjetivo del operador, los errores personales pueden llegar a ser considerables.

(b) *Comparación indirecta.* En este método el «color» se mide como transmitancia o absorbancia en un aparato usando algún tipo de fototransformador en lugar del ojo. La medida es la lectura de un medidor o la posición de un registro gráfico en una gráfica. Cada serie de patrones se mide en tandas, y las lecturas, o alguna función con ella relacionada, se representa en función de la concentración obteniéndose así una curva de calibración. El problema,

preparado de la misma forma que los patrones, se mide también y la lectura del instrumento se convierte en concentración con auxilio de la curva de calibración. El método está exento de los errores personales de comparación visual de color. Es posible obtener una exactitud del orden del 0,5 % de error relativo, y, modificando la técnica, incluso hasta del 0,1 % de error relativo. El método, por tanto, se puede comparar favorablemente con los mejores métodos gravimétricos y volumétricos de análisis y es incluso superior a esos métodos para la determinación de pequeñas cantidades del constituyente deseado.

Es posible calcular la concentración de una disolución desconocida mediante la medida de la transmitancia o de la absorbancia de una sola disolución patrón y del problema, haciendo uso de las leyes de la espectrofotometría. Conociendo la concentración de la disolución patrón, el camino óptico y la transmitancia o absorbancia medida, se puede calcular la absortividad a mediante la relación $-\log T = A = abc$. La concentración de la disolución desconocida puede calcularse entonces haciendo uso de este valor de a y del valor de T o A medido. En la práctica se miden dos muestras en la misma cubeta de absorción, o en cubetas de igual camino óptico, de tal forma que no haya que tener en cuenta el término b. Los cálculos basados en varias medidas con disoluciones patrones son más seguros que los basados en una sola medida de una concentración conocida. Cuando se van a hacer cálculos, en vez de hacer lecturas sobre la curva de calibración, el valor de la absortividad a debe obtenerse como promedio de las medidas de la transmitancia o absorbancia de varias concentraciones diferentes del constituyente deseado. Una curva de calibración bien construida promedia los errores de cada medida.

FOTOMETROS

Algunos de los componentes básicos de los diversos tipos de fotómetros se muestran en la Fig. 31-5. El diagrama es esquemático y no trata de representar ningún aparato en particular. En el colorímetro tipo Duboscq los componentes son únicamente una fuente de energía radiante, cubetas para contener la disolución, prismas reflectantes y lentes para dirigir la luz transmitida hacia el ojo del observador, que se usa como receptor. En los aparatos fotoeléctricos más simples la fotocélula (receptor) está conectada directamente al medidor. Un aparato más elaborado puede utilizar un divisor del haz luminoso, haciendo pasar una parte a través de la muestra hacia la fotocélula, y la otra a través del blanco o disolución de referencia hacia la segunda fotocélula. Se han empleado varios métodos para equilibrar respuestas de las fotocélulas y obtener una lectura en el aparato que sea proporcional a la transmitancia de la disolución de la muestra. Para conseguir mayor sensibilidad, mayores resoluciones y estabilidad, registro automático de los datos, etc., se construyen aparatos más complejos óptica y eléctricamente.

En los aparatos sencillos se utilizan filtros de vidrio o gelatina (Wrattan) para eliminar o disminuir la energía radiante de algunas longitudes de onda

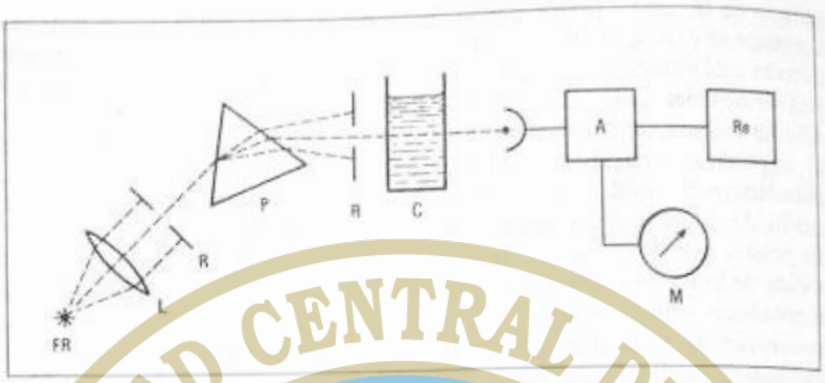


Fig. 31-5 Componentes de un fotómetro (esquema). FR, fuente de radiación; L, lente; R, rendija; P selector de longitud de onda (prisma); C, célula de absorción; F, fotocélula; A, amplificador; M, medidor; Re, registrador.

y dejar pasar las de otras regiones seleccionadas. Un filtro adecuado para una determinada sustancia transmitirá bien en la región del espectro, donde el constituyente absorbe fuertemente. En los espectrofotómetros, el haz procedente de la fuente luminica se dispersa en un espectro continuo al pasar a través de un prisma, o red de difracción. En otros instrumentos el haz que pasa a través del prisma puede reflejarse y dar dispersiones adicionales. Para este propósito también puede utilizarse un prisma y una red de difracción. Los prismas y/o las redes de difracción, con sus accesorios, lentes, espejos y rendijas, se llaman **monocromadores.** De todas las longitudes de onda emitidas por la fuente luminosa puede seleccionarse para su empleo en las medidas una sola longitud de onda o, normalmente, una banda estrecha de longitudes de onda. Las distintas regiones del espectro requieren diferentes materiales de construcción, distintas fuentes de energía radiante y diferentes fotorreceptores. La Tabla 31-1 recoge esta información para las regiones del ultravioleta, visible e infrarrojo.

El fotorreceptor debe dar una respuesta tal que sea directamente proporcional a la energía radiante que llegue a él. Los fotómetros más baratos utilizan, con frecuencia, fotocélulas de tipo lámina-pantalla; esas células muestran efectos de fatiga por un uso prolongado y se deterioran con el tiempo; el rendimiento de este tipo de célula no es adecuado para amplificación. Los aparatos más elaborados, por tanto, usan células fotoemisoras, fotoconductoras o fotomultiplicadoras, termopilas o bolómetros. Estos detectores no son fidedignos, pero permiten amplificación de su respuesta eléctrica antes de la medida o antes de dirigirla al registro gráfico.

Los medidores de los aparatos más baratos son, con frecuencia, miliamperímetros, que indican la respuesta en corriente de la fotocélula. Los medidores están normalmente graduados para leer directamente en términos de porcentajes de transmitancia o de absorbancia. En los aparatos más elaborados la respuesta amplificada del fotorreceptor actúa, normalmente, sobre el circuito

Tabla 31-1 Componentes ópticos de un espectrofotómetro

Componente	Región ultravioleta	Región visible	Región infrarroja
Fuente de radiación	Lámpara de descarga de hidrógeno o deuterio	Lámpara de filamento de wolframio	«Globar» (SiC), filamento de Nernst
Dispersión de longitudes de onda	Prisma de cuarzo, red de difracción	Prisma de vidrio, red de difracción, filtros	Prisma de NaCl, KBr, Li, F, CaF_2, CsBr, según la longitud de onda
Lentes, células, espejos	Lentes de cuarzo, células, espejos de aluminio	Lentes de vidrio, células, espejos de plata o aluminio	Ventanas de las células del mismo material que el prisma, espejos de aluminio
Detector	Fotomultiplicador, fotoconductor	Fotomultiplicador, célula fotoemisiva	Termopila, bolómetro fotoconductor (PbS o PbTe)

de algún tipo de puente de Wheatstone, el cual actúa como equilibrador, indicando el equilibrio por una posición de cero (sin deflexión) sobre el medidor (galvanómetro). Los brazos equilibradores del circuito del puente están graduados para leer directamente el porcentaje de transmitancia y/o de absorbancia.

La respuesta del fotorreceptor, después de amplificada, puede registrarse en una gráfica. Usualmente, hay una sincronización entre el registro gráfico y el elemento dispersante (prisma o red) con la función de transmitancia (o absorbancia) para dar lugar a una gráfica de la transmitancia (o absorbancia) en función de la longitud de onda. Los espectrofotómetros con registro gráfico son muy adecuados para el desarrollo de métodos espectrofotométricos de análisis, para medidas espectrales con el fin de determinar la posición (longitud de onda) de los picos de absorción y para hallar el efecto de las diversas condiciones (pH, disolvente, exceso de reactivo, tiempo, etc.), sobre las características de absorción del sistema. Para aplicaciones industriales de control automático de un proceso puede utilizarse un tomador de muestras continuo de un producto fluido a través de la cubeta de absorción, usando la respuesta de la fotocélula para activar los relés que abren o cierran las válvulas o interruptores cuando la muestra no se ajuste a las condiciones prefijadas.

Instrumentos comerciales

No se trata aquí de dar una descripción detallada o una lista completa de los muchos fotómetros fotoeléctricos y espectrofotómetros disponibles en el mercado. Se mencionarán brevemente algunos de los aparatos que han tenido

una mayor difusión. Continúan apareciendo en el mercado modelos nuevos y más perfectos. Pueden consultarse los folletos de las casas productoras para diseños específicos de construcción y operación.

Las siguientes casas comerciales suministran espectrofotómetros de filtros baratos (colorímetros fotoeléctricos): Photovolt Corp., el modelo Lumetron; Rubicon Co., el Evelyn; Klett Mfg. Co., el Klett-Summerson; Central Scientific Co., el Photelometer, y Fisher Scientific Co., el Electrophotometer.

El modelo Bausch and Lomb Spectronic 20 (Fig. 31-6) utiliza una red de difracción duplicada, un circuito eléctrico con un código de colores y tubos de ensayo especiales para las cubetas de absorción. Tiene lectura directa en transmitancias y absorbancias. El bajo costo y el estrecho paso de la banda espectral le hacen especialmente adecuado para aplicaciones analíticas en trabajos de rutina.

Fig. 31-6 Colorímetro Bausch and Lomb Spectronic 20. (Cortesía de Bausch and Lomb Optical Co.)

El espectrofotómetro Beckman Modelo B, es un aparato de precio medio que cubre la zona de longitudes de onda comprendidas entre 325 y 1.000 mμ. Es un aparato de lectura directa con varias posiciones de expansión de escala del selector de sensibilidad para medidas de disoluciones de gran absorbancia. Se pueden acomodar cubetas de absorción hasta de 10 cm de camino óptico.

El espectrofotómetro Beckman Modelo DU tiene óptica de cuarzo y cubre la zona de longitudes de onda de 200 a 2.000 mμ. Es un instrumento de cero, graduado para leer transmitancias o absorbancias. El Beckman Modelo DB (Fig. 31-7), tiene óptica de cuarzo. El haz de energía que procede del monocromador pasa alternativamente a través de la muestra y de la disolución de referencia por medio

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

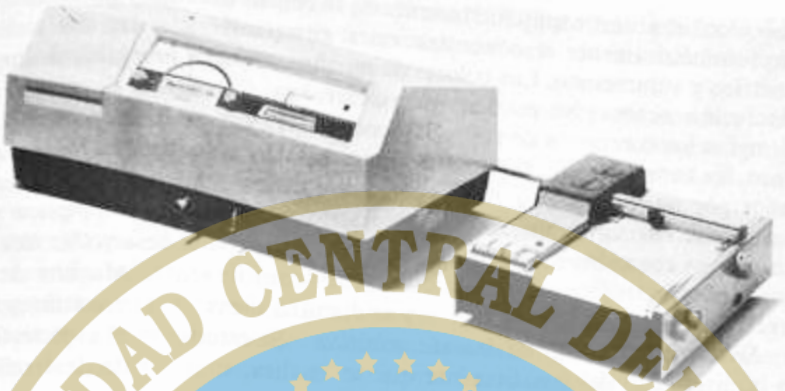


Fig. 31-7. Espectrofotómetro Beckman modelo DB, con registrador. (Cortesía de Beckman Instruments, Inc.)

de un espejo vibrador, obteniéndose así un efecto de «doble haz simultáneo», con lectura directa en transmitancias o absorbancias. Está provisto de conexiones para un accesorio de registro gráfico.

Los espectrofotómetros de registro gráfico más caros son lo de Beckman, Modelos DK-1 y DK-2 y el Cary, Modelo 14. Estos aparatos cubren las regiones del ultravioleta visible e infrarrojo próximo, con alto poder de resolución. Son aparatos de gran versatilidad para registro gráfico de transmitancias y absorbancias, expansión de escala y velocidad variable de registro.

Los espectrofotómetros de infrarrojo de registro gráfico (Perkin-Elmer, Baird, Berckman) con óptica de sal gema cubren la zona de longitudes de onda de 2 a 16 μ; las partes ópticas hechas con otros materiales (véase la Tabla 31-1) se utilizan para otras regiones de longitudes de onda o para mayor poder de resolución. Están provistas de accesorios para análisis de gases, líquidos y disoluciones, y sólidos finamente dispersos. Los espectrofotómetros de infrarrojo encuentran amplia aplicación en la determinación de constituyentes de compuestos orgánicos (en algún grado también de compuestos inorgánicos). Se utilizan mucho estos aparatos en laboratorios de control e investigación para el análisis de compuestos orgánicos.

PUESTA A PUNTO DE UN METODO ESPECTROFOTOMETRICO

Gran cantidad de iones inorgánicos en disolución acuosa absorben suficiente energía radiante en la región del visible, lo que permite su determinación espectrofotométrica directa, incluso en muy bajas concentraciones, por ejemplo, permanganato, cromato y dicromato. Incluso el hierro(II), que en disolución acuosa

tiene poco color, absorbe muy fuertemente en la región del rojo y puede medirse espectrofotométricamente a concentraciones comparables a las del análisis gravimétrico y volumétrico. Los colores de muchos cationes inorgánicos simples (en disolución acuosa) se pueden intensificar por formación de complejos; son ejemplos los complejos de cobre(II), cobalto(II) y níquel(II) con amoniaco y cloruro, los complejos con tiocianato de hierro(III) y cobalto(II) y los quelatos formados por muchos compuestos orgánicos y cationes en disolución acuosa.

Cuando se encuentra un sistema coloreado prometedor o un color producido en una reacción, es preciso una investigación para desarrollar una determinación espectrofotométrica adecuada del constituyente. Muchos de los factores a tener en cuenta se enumeran y se discuten brevemente a continuación.

1. *Selección de la longitud de onda analítica.* Se estudia en el espectrofotómetro la disolución del constituyente que se analiza, después de desarrollado el color mediante un reactivo adecuado determinándose su espectro de absorción. Si no hay interferencias de los otros componentes de la muestra en disolución, se escoge la longitud de onda del máximo de absorción para medidas futuras. Sucede, con frecuencia, que el reactivo utilizado también absorbe a la misma longitud de onda; aunque este tipo de interferencia se disminuye con la práctica común del empleo de un blanco que contiene todos los componentes de la disolución, excepto el constituyente buscado, esto no compensa completamente el error debido al consumo de cantidades variables del reactivo por el constituyente buscado. En tales casos, es conveniente seleccionar una longitud de onda analítica a la que el reactivo no absorba, o absorba poco; la longitud de onda seleccionada es normalmente una, a la que la diferencia entre las absorbancias del compuesto coloreado y el reactivo sea máxima. Este principio se ilustra en la Fig. 31-8. Aunque las medidas a la longitud de onda escogida no sean muy *sensibles*, deben ser *seguras*.

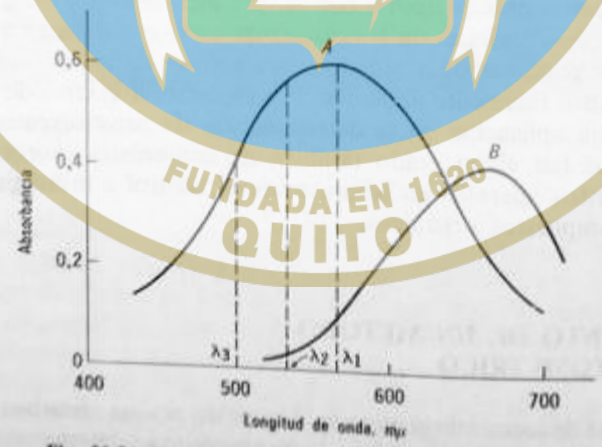


Fig. 31-8 Elección de la longitud de onda para la medida espectrofotométrica. La diferencia de absorbancia mayor aparece a λ_2.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN 1620 QUITO

Cuando se usa un fotómetro de filtros, el criterio más adecuado (aunque aproximado) para la selección de filtros es que el color de éste sea el complementario del color de la muestra a medir.

2. *Efecto del exceso de reactivo.* Una cantidad fija del constituyente que se busca se trata con cantidades crecientes del reactivo que desarrolla el color. Se mide la absorbancia a la longitud de onda previamente seleccionada. El proceso debe repetirse para la mayor concentración del constituyente deseado que se espera esté presente en el esquema analítico. Si la reacción formadora de color es prácticamente completa cuando están presentes cantidades estequiométricas a los reactivos, la adición de más cantidad de reactivo dará lugar a pequeños incrementos de la absorbancia si es que la hace aumentar algo. Por otra parte, si la reacción no es completa, la adición de cantidades crecientes de exceso de reactivo desplazará el equilibrio hacia la formación de más especie coloreada y dará lugar a un aumento de la absorbancia. En este caso, la cantidad de reactivo escogida para la normalización del procedimiento deberá ser lo suficientemente grande para que pequeñas diferencias en la cantidad de reactivo en exceso no den lugar a diferencias en la absorbancia mayores que la precisión de la medida a realizar.

3. *Efecto del tiempo.* Algunas reacciones de formación de color son muy rápidas, otras son muy lentas. Además, algunas especies coloreadas experimentan «desvanecimientos» debidos a la descomposición por la luz y/o por el calor, o, aparentemente, por reposo. Lo ideal es que la reacción de formación de color sea rápida, de tal forma que los resultados analíticos puedan obtenerse con rapidez, y que las especies coloreadas sean estables en el tiempo, de forma que no sea necesario realizar el análisis en un tiempo prefijado. La estabilidad durante mucho tiempo es muy conveniente cuando sea necesario repetir medidas de la absorbancia. Si el desarrollo del color y/o su desvanecimiento son muy rápidos, es conveniente hacer una gráfica de la absorbancia en función del tiempo para determinar las condiciones óptimas de tiempo para realizar las medidas.

4. *Efecto del* p*H.* En el caso ideal, debería existir un amplio margen de *p*H en el cual la absorbancia no variase. Cuando el control de *p*H es muy crítico, se deben utilizar disoluciones adecuadas de gran capacidad reguladora; o bien, se ajusta el *p*H de la solución al valor deseado mediante un *p*H metro.

5. *Efecto de la temperatura.* Se requieren a veces temperaturas elevadas para acelerar la formación del producto coloreado; pero puede también aumentar la velocidad de decoloración. El control de la temperatura puede ser necesario no solo para el desarrollo del color, sino también durante la medida de la absorbancia; esto es muy importante cuando se utilizan disolventes orgánicos que tienen un elevado coeficiente de dilatación.

6. *Conformidad con la ley de Beer.* Una relación lineal entre concentración y absorbancia simplifica el procedimiento de calibración, así como los cálculos en los análisis; también da la seguridad de que las condiciones de análisis que se han establecido son satisfactorias. De todos modos, no es esencial

para obtener análisis satisfactorios la conformidad con la ley de Beer (véase la pág. 481.

7. *Efecto de las sustancias extrañas.* El reactivo formador de color debería ser específico o muy selectivo para el constituyente que se analiza. Las sustancias extrañas no deberían impedir la reacción de formación del color, ni dar otro análogo (espectro de absorción). Se deben hacer pruebas siempre con las sustancias extrañas que estén presentes en la muestra a analizar; con frecuencia, las sustancias extrañas son muy similares en propiedades químicas al constituyente buscado y, por tanto, reaccionan de modo muy semejante con el reactivo cromogénico. Por ejemplo, en el desarrollo de métodos espectrofotométricos para platino, debe esperarse que reaccionen también algunos de los elementos del grupo del platino (paladio, rodio, rutenio, osmio e iridio) así como otros metales de transición, tales como hierro, cobalto, níquel, etc. Algunas veces un cambio de condiciones, tales como *p*H, temperatura, disolvente, etc., pueden eliminar la interferencia; si esto no sucede, se debe proceder a enmascarar o separar el elemento interferente. Si dos sustancias reaccionan con el mismo reactivo para dar productos coloreados cuyos espectros de absorción no sean similares, se puede realizar su determinación simultánea; los detalles se darán en Aplicaciones.

Otros factores a considerar son la estabilidad del reactivo formador de color, la carencia del sistema a medir en precipitados o dispersiones coloidales (en que es muy difícil de reproducir la distribución de tamaños de partícula) y selección del disolvente adecuado.

8. *Precisión del método.* Se deben hacer medidas de muestras repetidas para evaluar la precisión del método. La mejor forma de expresar la precisión es mediante la desviación típica.

TRATAMIENTO DE LOS DATOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS

Curvas espectrales

El «color» de una disolución puede representarse mediante una gráfica de transmitancia o absorbancia frente a longitudes de onda. Algunas sustancias exhiben una mayor o menor absorción en una región espectral amplia; otras pueden mostrar una absorción específica a una longitud de onda característica. En la Fig. 31-9 se muestra el espectro de una disolución de $KMnO_4$ representado en transmitancia por ciento (% T), y absorbancia ($A = -\log T$). El ion permanganato en disolución presenta un intenso máximo de absorción a 526 y 546 mμ, y bandas más débiles hacia 510 y 565 mμ. Cada sustancia absorbente posee su espectro característico. En el desarrollo de nuevos métodos espectrofotométricos, deberá obtenerse siempre la curva espectral de las especies absorbentes en orden a seleccionar la longitud de onda apropiada que permita realizar la medida cuantitativa (véase la pág. 476).

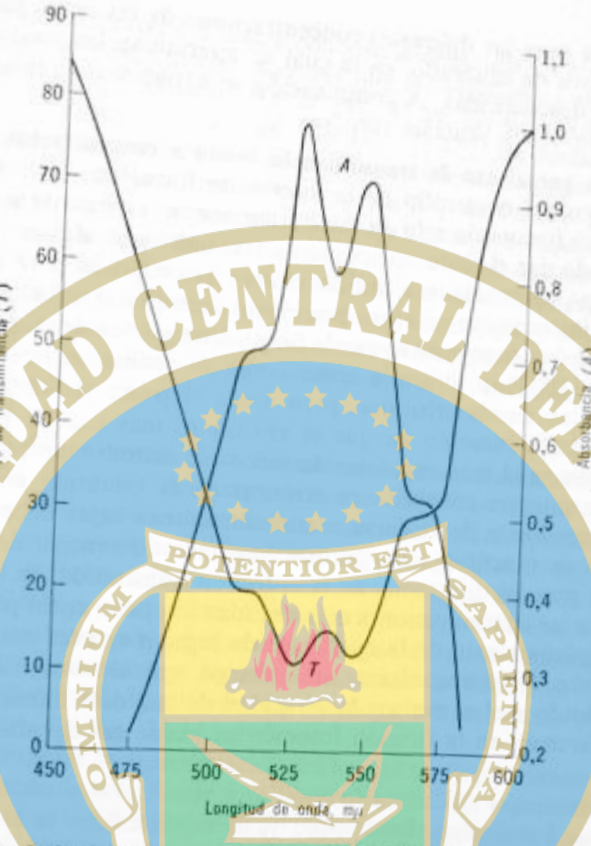


Fig. 31-9 Curvas espectrales de una disolución de permanganato potásico que contiene 20 ppm de manganeso.

Curvas de calibrado

Después de determinar la longitud de onda a la cual deben de realizarse las medidas, se calibra el método (lo que incluye el instrumento que se ha de utilizar) midiendo una serie de patrones del constituyente estudiado. Las medidas de transmitancia (o absorbancia) se realizan comúnmente ajustando la escala de medida del instrumento a 100 % de transmitancia (absorbancia cero) cuando el rayo luminoso pasa a través de un blanco, que debe ser idéntico a la muestra en todo, excepto en que no debe contener el constituyente que se ha de determinar. El blanco deberá contener los reactivos, aditivos, disolvente, etc., en la misma naturaleza y concentración que las utilizadas en cada muestra desconocida en la que se desarrolle color. De esta manera, las lecturas de las muestras están corregidas automáticamente para cualquier absorción pequeña por acción de los reactivos y del disolvente. Con los datos de transmitancia

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620

o absorbancia para las diferentes concentraciones de las series patrón se construye una curva de calibrado, en la cual se determinan las concentraciones de las muestras desconocidas. A continuación se exponen diferentes métodos de representación y sus ventajas relativas.

1. Tanto por ciento de transmitancia frente a concentración. En los primeros tiempos del desarrollo de la fotometría fotoeléctrica, la lectura instrumental era con frecuencia solo un valor numérico en la escala de medida. Cuando la lectura pudo dar el tanto por ciento de transmitancia, algunos investigadores en este campo comenzaron a utilizar curvas de calibrado para representar las lecturas del instrumento (el tanto por ciento de transmitancia) frente a la concentración, ambas funciones en escala lineal. Una gráfica de este tipo se muestra en la Fig. 31-10. Para utilizarla como curva de calibrado, este método de representación no puede criticarse, pero desde el punto de vista de evaluar el intervalo de concentración en que el análisis es más exacto, este método de representación es el más engañoso de todos los métodos propuestos, y es responsable de muchas conclusiones erróneas en la literatura colorimétrica. El cambio de pendiente de la curva a concentraciones bajas debe tomarse como indicio de una exactitud alta, ya que pequeñas diferencias de concentración dan lugar a grandes diferencias en la radiación transmitida. Se ha dicho repetidamente que las concentraciones más elevadas son poco aptas para este método debido al aplanamiento de la curva que da lugar a errores muy grandes en la determinación. Debe recordarse, sin embargo, que el *error relativo* solamente tiene significado real al evaluar la veracidad de una determinación. Una determinada diferencia en la función fotométrica puede ser debida a pequeñas di-

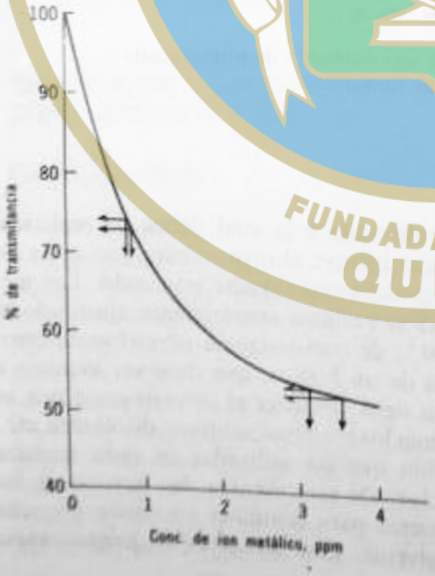


Fig. 31-10 Curva de calibración transmitancia-concentración.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

ferencias en la concentración a bajas concentraciones, pero esto puede dar lugar a diferencias relativas mucho mayores que las producidas en la concentración a concentraciones elevadas. En la Fig. 31-10, las flechas horizontales paralelas representan diferencia de transmitancia del 1 %; las flechas verticales indican las correspondientes abscisas que indican concentraciones. Aunque la diferencia absoluta de concentración es mayor en la porción más plana de la curva, la diferencia *relativa*, es decir, la diferencia absoluta comparada con las concentraciones, es más pequeña. A concentraciones *muy* altas, donde la curva es casi paralela al eje de abscisas, el error relativo aumenta de nuevo. Naturalmente, en algún punto o región intermedia de transmitancia y concentración el error relativo será mínimo. Aunque estos principios se fundaron en la década de 1930, no parece que hayan sido aplicados por muchos investigadores hasta después de unos quince años.

2. Logaritmo de la transmitancia o absorbancia frente a concentración. La forma matemática de la ley de Bouguer-Beer, $-\log T = A = abc$, muestra que $\log T$ y A son funciones lineales de la concentración. La representación de $\log T$ frente a la concentración es una línea recta de pendiente negativa, y la representación de A frente a la concentración es una línea recta de pendiente positiva. La pendiente a por unidad de camino óptico b es la *absortividad* característica de la sustancia absorbente a la longitud de onda utilizada para la medida. Diferentes sustancias, o la misma sustancia a diferentes longitudes de onda, poseen absortividades diferentes y dan lugar a líneas rectas de diferentes pendientes; véase la Fig. 31-13.

La Fig. 31-11 muestra la representación del log del tanto por ciento de transmitancia y de la absorbancia frente a la concentración. La representación de log de transmitancia se verifica mejor en un papel semilogarítmico. Las gráficas, como las de la Fig. 31-11, se denominan generalmente «representaciones de la ley de Beer», ya que la línea recta demuestra que el sistema se comporta de acuerdo con la ley de Beer. Los datos fotométricos de la medida de series patrones se representan generalmente de esta forma como curva de calibrado del método, en la que se determinan las muestras desconocidas viendo la concentración que corresponde a la transmitancia para la muestra desconocida.

Aunque una línea recta demuestra que el sistema cumple la ley de Beer, no es necesario que la serie patrón de lugar a una representación lineal para constituir una curva de calibración válida en la determinación del problema. Las muestras desconocidas se preparan con los mismos reactivos y se miden en las mismas condiciones que los patrones de concentración similar. Cualquier desviación aparente en unas podría aparecer también en las otras, y se anularán estas desviaciones al leer en la curva de calibrado la concentración de la muestra desconocida. Resulta más fácil trazar una línea continua para una serie de puntos que están en línea recta, que si éstos forman una curva. Esto no significa que no pueda utilizarse una línea curva de calibración que relacione la función fotométrica con la concentración. Es una equivocación pensar que si la línea de calibrado es recta, la exactitud es la misma en todo el intervalo que comprende

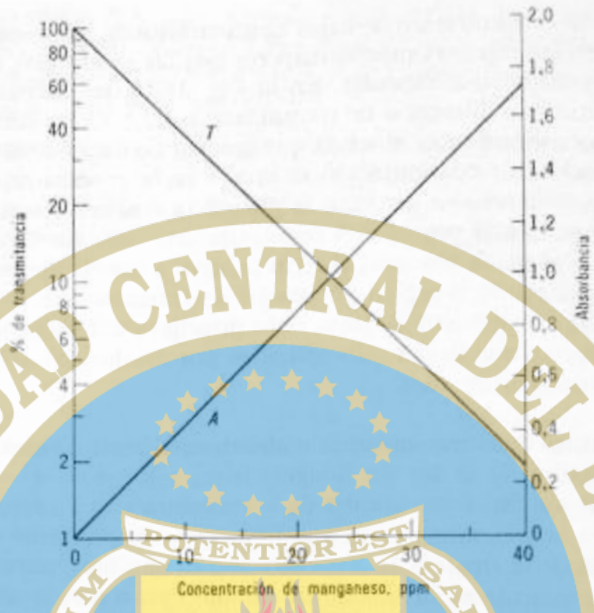


Fig. 31-11 Curvas patrón de disolución de permanganato, medidas a 526 mμ en células de 1,00 cm.

de. Ya se ha demostrado (pág. 481) que el error relativo es diferente a distintos niveles de concentración y transmitancia.

La ley espectrofotométrica (con logaritmos de base e)

$$-\ln T = abc \qquad \text{o} \qquad \ln T = -abc$$

puede expresarse en forma diferencial

$$\frac{dT}{T} = -ab\,dc \qquad \text{o} \qquad dc = -\frac{dT}{T} \cdot \frac{1}{ab}$$

Pero $abc = A$, o sea, $ab = A/c$; y de aquí,

$$dc = -\frac{dT}{T} \cdot \frac{c}{A}$$

Reagrupando términos y utilizando incrementos finitos,

$$\frac{\Delta c/c}{\Delta T} = -\frac{1}{TA}$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
OMNIUM
FUNDADA EN 1620
QUITO

Pero $A = -\ln T$; por tanto,

$$\frac{\Delta c/c}{\Delta T} = \frac{1}{T \ln T}$$

y pasando a logaritmos decimales ($e = 2{,}718$; $\log_{10} e = 0{,}4343$), se obtiene

$$\frac{\Delta c/c}{\Delta T} = \frac{0{,}4343}{T \log T}$$

$\Delta c/c$ es el error relativo en la concentración que corresponde a ΔT, que es un intervalo determinado de transmitancia. Poner un valor de $\Delta T = 0{,}01$ (es decir, una diferencia de 1 % en la transmitancia), puede calcularse fácilmente el error relativo del análisis $\Delta c/c$ para cualquier valor de T. La curva de la Fig. 31-12 es una representación de la función de error, esto es, del error relativo porcentual para un 1 % de error fotométrico, frente al porcentaje de transmitancia. Tres hechos importantes se ponen de manifiesto en esta curva: (*a*) el error es mínimo para una transmitancia cercana a un 37 % (absorbancia = 0,434) y crece a un error relativo de 2,72 % para un 1 % de error fotométrico; (*b*) el error no es demasiado grande para valores de transmitancia entre 20 % y 60 %; (*c*) el error es inmenso a concentraciones muy altas y muy bajas, acercándose al infinito cuando la transmitancia es de 0 % o 100 %. Es obvio, sin embargo, que para conseguir una exactitud máxima (error relativo mínimo), deben tomarse las medidas sobre una muestra de concentración tal, que la transmitancia quede comprendida en el intervalo de 20 % a 60 %. (Existen otros métodos, además del ajuste de la concentración, que permiten ajustar las transmitancias a este intervalo; dichos métodos se indican más adelante.)

3. Transmitancia (o absorbancia) frente a log de concentración. En 1939, Ringbom [7] introdujo un nuevo método de representar datos espectrofotométricos en el cual se representa la «absorbancia» en tanto por ciento [8] frente al logaritmo de la concentración. Cuando se representan gráficamente estas funciones aparece un sigmoide o curva en forma de S. Ringbom demostró, por consideraciones derivadas de la ley de Beer, que la exactitud es máxima cuando la relación

$$\frac{\Delta T}{\Delta c/c} = \frac{\Delta T}{2{,}303\ \Delta \log c}$$

[7] A. Ringbom, *Z. anal. Chem.*, **115**, 332 (1939).

[8] Absortancia = 1 − transmitancia o porcentaje de absortancia = 100 − porcentaje de transmitancia. Esta denominación es útil aunque no está reconocida por la Comisión de Nomenclatura; no debe confundirse con absorbancia. Realmente en la representación de Ringbom puede utilizarse también como ordenada % T; el autor prefiere 100 − % T, en que las concentraciones más pequeñas van asociadas a valores más pequeños de la ordenada y la curva tiene, por tanto, pendiente positiva.

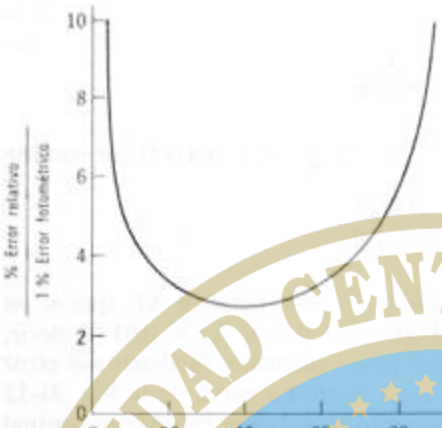


Fig. 31-12 Curva de error espectrofotométrico.

alcanza un valor máximo, esto es, en el punto de inflexión de la curva (2,303 = 1/0,4343, factor de conversión de logaritmos naturales a comunes). Si el sistema sigue la ley de Beer, el punto de inflexión aparece a una transmitancia de 36,8 % (o 100 − 36,8 = 63,2 en la ordenada de la curva de Ringbom). Este punto corresponde a una absorbancia de 0,4343. Además, todas las curvas de diferentes sustancias, para la misma sustancia a diferentes longitudes de onda, tienen la misma forma o pendiente. Las diferentes absortividades, que dan lugar a diferentes pendientes en las representaciones convencionales de la ley de Beer, simplemente desplazan la curva de Ringbom a lo largo del eje de concentraciones. A mayores absortividades, mayor pendiente en la representación

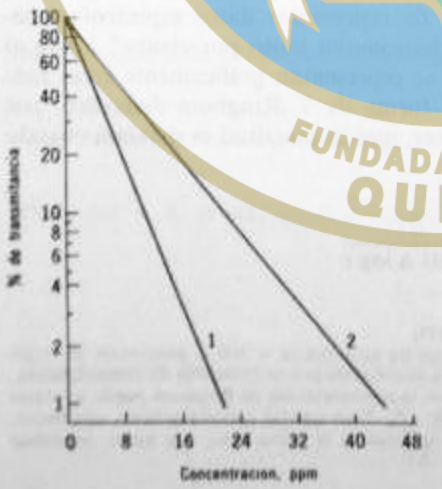


Fig. 31-13 Representaciones de la ley de Beer. La absortividad de la disolución 1 es del doble que la de la disolución 2.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR ESTUDIORUM
FUNDADA EN 1620
QUITO

de la ley de Beer y más se desvía hacia la izquierda la curva de Ringbom (a menor concentración) sobre el eje de las concentraciones. Si dos soluciones tienen absortividades a_1 y a_2, y si $a_1 = xa_2$, siendo x el factor en que difieren las absortividades, la curva de Ringbom para la segunda disolución está desplazada de la primera por una distancia xc_1 en todos los valores de ordenadas (absorbancia). Estas relaciones se muestran en las Figs. 31-13 y 31-14. La Fig. 31-13 es una gráfica de la ley de Beer del log de la transmitancia porcentual en función de la concentración y representa dos disoluciones en las que la absortividad de la solución 1 es doble que la absortividad de la disolución 2; esto es, $a_1 = 2a_2$. Los mismos datos se muestran en las gráficas de Ringbom en la Fig. 31-14. Para cualquier valor de ordenada (absorbancia), el valor de la abscisa de la curva 2 es dos veces mayor que el de la curva 1.

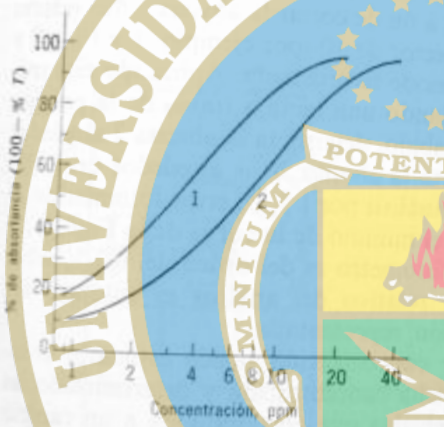


Fig. 31-14 Representación de Ringbom para los mismos datos que en la Fig. 31-13.

La utilidad de la representación de Ringbom no ha sido captada por los investigadores de esta rama del análisis durante una década o más[9]. Esta representación tiene dos ventajas: (*a*) muestra a simple vista el intervalo de concentración para el que el error del análisis es mínimo; éste es el intervalo de concentración que corresponde a la porción lineal de la pendiente, y (*b*) se puede evaluar la precisión del análisis a *cualquier* concentración o intervalo de concentraciones.

Corrigiendo la ecuación anterior se obtiene:

$$\frac{\Delta c/c}{\Delta T} = \frac{2{,}303}{\Delta T/\Delta \log c}$$

Como antes, $\Delta c/c$ es el error relativo del análisis para un error fotométrico dado ΔT. Si T se expresa en transmitancia por cien y se desea expresar el error

[9] G. H. Ayres, *Anal. Chem.*, **21**, 652 (1949).

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1826
QUITO

relativo del análisis por cien para un 1 % de error en transmitancia, la ecuación se multiplica por 100 y se obtiene:

$$\frac{100\ \Delta c/c}{1} = \frac{\text{error relativo por ciento}}{1\ \%\text{ de error de transmitancia}} = \frac{230}{\Delta T/\Delta \log c}$$

Pero $\Delta T/\Delta \log c$ es la pendiente de la curva, esto es, la diferencia entre dos transmitancias correspondientes a $\Delta \log c = 1$ o $\Delta c = 10$, es decir, una diferencia de concentración de 10 veces. En otras palabras, en cualquier punto el error relativo al análisis por 1 % de transmitancia es 230 dividido por la pendiente de la curva en ese punto.

En el centro de la porción más inclinada de la curva se determina fácilmente la pendiente colocando una regla a lo largo de la porción recta de la curva, prolongando esta línea en las dos direcciones a fin de cortar la abscisa a dos valores que difieren en un log del ciclo o en un factor de 10 (por ejemplo, 1 y 10, o 2 y 20) y leyendo los valores correspondientes de la ordenada. Aplicando este método a la curva 2 de la Fig. 31-14, dibujando una recta a través de la porción lineal de la curva y prolongándola hacia abajo, determina la abscisa 2 alrededor del 9 % y si se prolonga hacia arriba corta la abscisa 20 = alrededor del 92 %. $\Delta T = 92 - 9 = 83$; el error relativo del análisis por 1 % de error fotométrico = 230/83 = 2,8. Compárese este valor con el mínimo de la curva de la Fig. 31-12. El error de lectura en un buen espectrofotómetro es del orden del 0,2 % sobre la escala de la transmitancia; el error relativo del análisis es entonces del 2,8 × 0,2 = 0,6 % sobre la concentración representada.

El error del análisis para *cualquier* concentración puede estimarse construyendo una tangente a la curva en dicha concentración y determinando las diferencias entre los valores de las ordenadas que corresponden a un cambio de concentración de 10 veces (un ciclo log). Esta pendiente dividida por 230, es el error relativo por ciento del análisis para 1 % de error en transmitancia.

Otra aplicación muy útil de la representación de Ringbom es la determinación de concentraciones límite para las que el error relativo del análisis no exceda de ciertos límites. La Fig. 31-15 es una representación de Ringbom de una serie de patrones de permanganato potásico. Se supone que se desea hallar el intervalo de concentraciones para que el error relativo del análisis por 1 % de error de transmitancia no exceda del 5 %; 230/error relativo = pendiente, o sea, 230/5 = 46. Se coloca una regla sobre la gráfica de tal forma que 46 unidades de la ordenada se correspondan con 10 veces la diferencia en abscisas; esta pendiente se traslada paralelamente a los puntos de tangencia con la curva, uno sobre la rama inferior y otro sobre la superior. Estos puntos definen las concentraciones límite entre las cuales el error relativo del análisis para 1 % de error de transmitancia no excede del 5 %.

Si el sistema en consideración no sigue la ley de Beer en todo el intervalo de concentraciones medido, la representación de Ringbom toma la forma de un sigmoide, y el punto de inflexión aparece a un valor distinto de 63,2 % sobre la ordenada (=36,8 % de transmitancia); la dirección de esas diferencias de-

pende de la «desviación» de la ley. De todos modos, aun en este caso, la curva muestra a simple vista el intervalo de concentraciones óptimo y el error relativo del análisis se halla con la pendiente de la curva, exactamente como se ha indicado e ilustrado antes.

La interpretación de la forma de representación gráfica de Ringbom conduce a las mismas conclusiones deducidas de la curva de errores, Fig. 31-12. (*a*) El error mínimo tiene lugar alrededor del 37 % de la transmitancia (100 − 37 = 63 % de absorbancia) y asciende a un 2,7 % de error relativo del análisis por 1 % de error de transmitancia. (*b*) El error no es mucho mayor en la región del 20 al 60 % de transmitancia (80 a 40 % de absorbancia); esta región corresponde aproximadamente a la porción lineal de la pendiente de la curva de Ringbom. (*c*) A transmitancias muy bajas y muy altas la curva de Ringbom tiene muy poca pendiente. Cuando la transmitancia se aproxima a 0 o a 100 %,

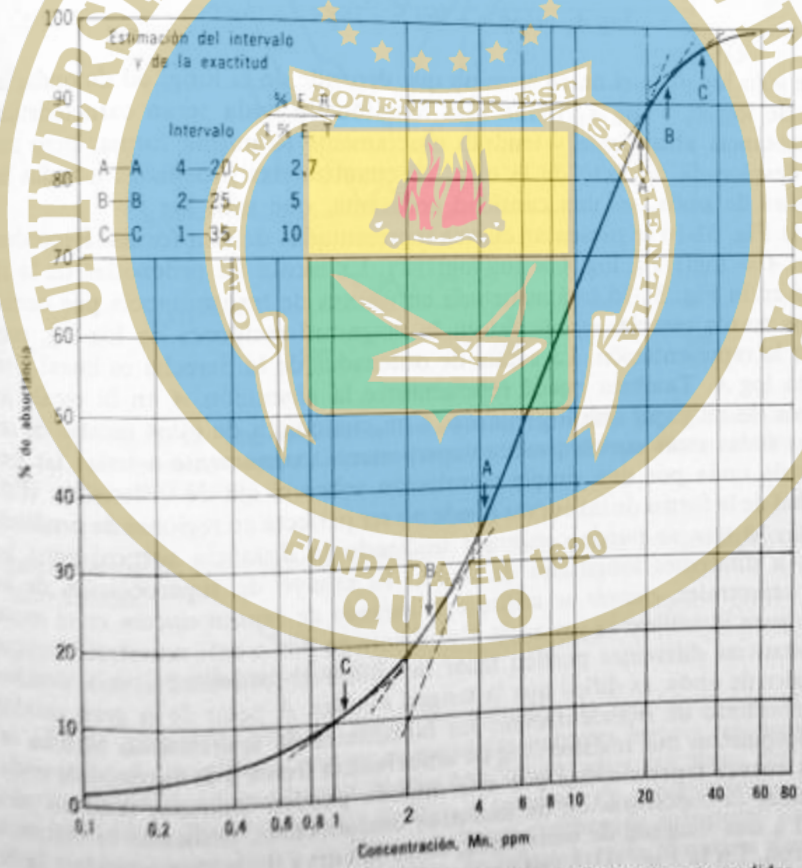


Fig. 31-15 Representación de Ringbom para disoluciones de permanganato medidas a 526 mμ en células de 1,00 cm.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

la curva de Ringbom se aproxima a los ejes asintóticamente y la pendiente se aproxima a cero; el error relativo, por tanto, tiende a infinito.

4. Logaritmo de la absorbancia frente a la longitud de onda. En la expresión de la ley de Bouguer-Beer, $A = abc$, el término de la derecha que depende de la longitud de onda es la absortividad, a. A un valor dado, para dos disoluciones de la misma sustancia a concentraciones diferentes, y medidas con el mismo paso óptico b, puede escribirse

$$A_1 = abc_1 \qquad y \qquad A_2 = abc_1 f$$

donde f es el factor en que la segunda concentración difiere de la primera; esto es, $c_2 = c_1 f$. Tomando logaritmos

$$\log A_1 = \log a + \log b + \log c_1$$

y

$$\log A_2 = \log a + \log b + \log c_1 + \log f$$

Ya que a (o $\log a$) es el único término que depende de la longitud de onda, las curvas de $\log A_1$ y $\log A_2$ frente a la longitud de onda serán características de la sustancia absorbente y tendrán exactamente la misma forma, pero una estará desplazada respecto de la otra, en cuanto a las ordenadas a todas las longitudes de onda, en una cantidad constante, que será $\log f$.

En la Fig. 31-16 se presentan curvas representadas de esta forma. Recordando que $A = \log(1/T)$, $\log A = \log \log(1/T)$. La escala de ordenadas de la izquierda en la Fig. 31-16 está *numerada* en valores de transmitancia por ciento, pero los trazos estarán *espaciados* en la magnitud recíproca de log-log, para facilitar la representación. La escala de ordenadas de la derecha es lineal y representa $\log A$. También puede representarse la absorción A en la escala logarítmica de un papel semilogarítmico. Con cualquiera de estas escalas de ordenadas todas estas curvas pueden superponerse exactamente a todas las longitudes de onda por una simple translación sobre el eje de ordenadas. (Esta identidad de la forma de las curvas puede no ser perfecta en regiones de pendiente excesiva; lo que se puede confirmar midiendo la distancia vertical entre las curvas, a diferentes longitudes de onda.) El ensayo de superposición de las curvas espectrales, *cuando se utiliza este método de representación* es el mejor criterio para identificar la sustancia absorbente en dos o más muestras. Aunque dos sustancias diferentes pueden tener la misma absortividad a una o varias longitudes de onda, es difícil que la tengan a *todas*. A pesar de la gran utilidad de este método de representación, los fabricantes de aparatos no ofrecen espectrofotómetros que registren log de absorbancia frente a la longitud de onda.

Las curvas representadas por este método pueden utilizarse también para determinar la concentración de muestras desconocidas, midiendo la distancia vertical a una longitud de onda dada, entre la curva de la desconocida y la de un patrón. En la Fig. 31-16 cada curva difiere, a todas las longitudes de onda, en la ordenada respecto a su vecina más cercana en una cantidad de 0,30 en la

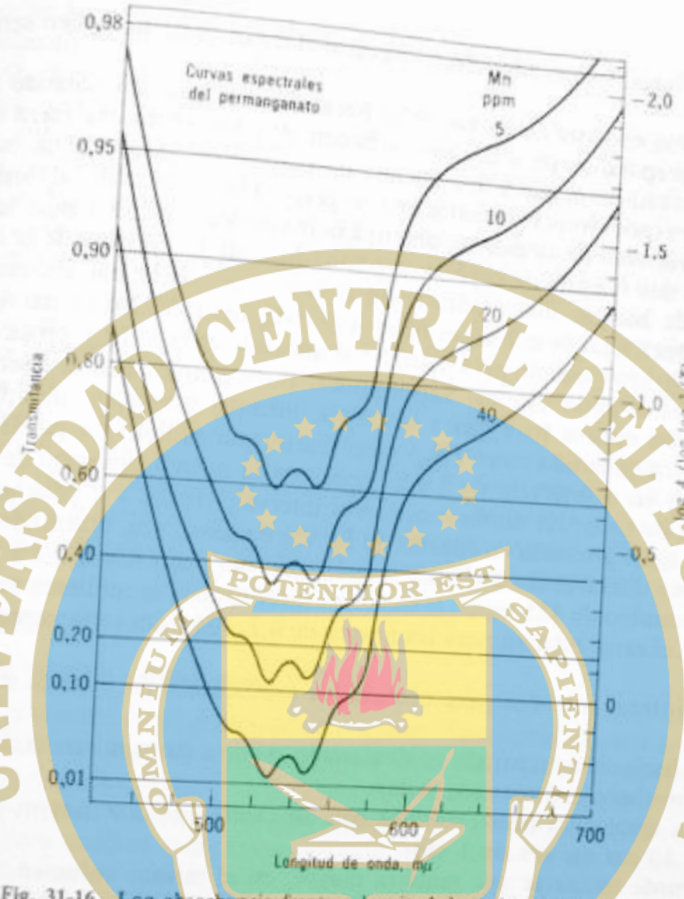


Fig. 31-16 Log absorbancia frente a longitud de onda para disoluciones de permanganato de diferentes concentraciones medidas a 526 mμ en células de 1,00 cm.

escala de log de absorbancia: 0,30 es el log de 2, factor en que difieren las concentraciones.

Ajuste a las condiciones óptimas

En la discusión anterior sobre los métodos de representación gráfica, se ha puesto de manifiesto que se originan los mayores errores relativos cuando la disolución tiene una transmitancia con valores muy por fuera del intervalo del 20 al 60 %. Dentro de estos límites, el intervalo de concentración, para sustancias que siguen la ley de Beer, es el que comprende solamente un cambio de concentración de unas cinco veces. Se informa en la literatura que cuando los «intervalos óptimos» comprenden cambios en la concentración de 100 veces

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

o hasta 500 veces, las medidas efectuadas con el mismo camino óptico son poco seguras.

El problema consiste en lo que debe hacerse, en la práctica, cuando las disoluciones preparadas para la medida tienen una transmitancia fuera del intervalo de exactitud máxima. Escogiendo un tamaño de muestra y un volumen de disolución (por tanto, concentración), se prepara la solución de tal forma que, *bajo las condiciones de medida*, se obtenga la máxima exactitud. Como la transmitancia es una función de la concentración, del camino óptico y de la absortividad, puede hacerse una modificación o combinación de modificaciones de las condiciones, a fin de que se verifique la medida dentro de los límites óptimos.

Un medio muy sencillo para extender el intervalo es la utilización de cubetas de diferentes caminos ópticos. Supongamos, por ejemplo, que el intervalo de concentración óptima para cierta sustancia, medida en cubetas de 1,0 cm de paso es el comprendido entre 1 y 5 ppm (partes por millón); se pueden medir disoluciones en el intervalo de 5 a 25 ppm con la misma precisión en cubetas de 0,2 mm de paso; las disoluciones en el intervalo de 0,2 a 1 ppm se pueden medir con igual precisión en cubetas de 5,0 cm de paso. Así, utilizando cubetas de estas tres dimensiones distintas, se cubre un intervalo desde 0,2 a 25 ppm, o sea, un cambio de 125 veces; si todas las disoluciones se midiesen en cubetas de 1,0 cm, el error relativo para los niveles de 0,2 y 25 ppm sería excesivamente grande.

Los distintos métodos para obtener las condiciones de medida son los siguientes.

Si la disolución preparada es demasiado diluida (transmitancia demasiado alta o absorbancia demasiado baja):

1. La disolución puede medirse con un camino óptico mayor, por ejemplo, 5 o 10 cm en vez de 1 cm.
2. Puede utilizarse una muestra mayor, en el mismo volumen.
3. Puede disolverse una muestra del mismo tamaño en un volumen menor.

Si la disolución preparada es demasiado concentrada (transmitancias demasiado bajas o absorbancias demasiado altas):

1. Puede medirse con un camino óptico menor, por ejemplo, 0,1 e incluso 0,01 mm.
2. Puede diluirse la disolución a una concentración adecuada.
3. Puede medirse la disolución a una longitud de onda a la cual el soluto tenga menor absortividad. En general, no es una buena práctica medir a longitudes de onda situadas sobre la cola de caída de una banda de absorción, en la que la absorbancia cambia muy bruscamente con la longitud de onda. Pueden surgir errores por no fijar un lugar adecuado en la escala de longitudes de onda, y/o desviaciones de la ley de Beer, debidas a defectos de monocromaticidad de la radiación incidente.
4. Puede medirse la disolución contra un patrón o disolución de referencia de la misma sustancia a una concentración ligeramente inferior a la del problema.

Este último procedimiento se conoce con el nombre de método de la «relación de transmitancia» o de «alta absorbancia». Con él se hace finito el error

relativo en la parte final de la escala de transmitancia (100 %); la región de transmitancia óptima se desplaza hacia valores más elevados de dicha magnitud (es decir, el error relativo disminuye a medida que el problema y el patrón de referencia se aproximan a la misma concentración y, por tanto, al mismo valor real de transmitancia o absorbancia), y en la mayor parte de los fotómetros[10] el error relativo desciende con el incremento de concentración del patrón de referencia. Un segundo método de absorbancia relativa (diferencial) («método de análisis de trazas») consiste en establecer el 100 % de transmitancia con una prueba en blanco, lo mismo que en el método ordinario, y ajustar a cero la transmitancia de una disolución de referencia (de concentración muy elevada), midiendo luego el problema. Un tercer método, el de «precisión máxima»[11], introduce dos patrones de referencia, ajustando al más diluido el 100 % de transmitancia y al más concentrado el cero de transmitancia; la concentración del problema debe quedar comprendida entre estas dos concentraciones; el error relativo se reduce a un mínimo si las dos disoluciones de referencia tienen transmitancias reales cercanas al valor 37 % (absorbancia 0,434). En ambos métodos debe construirse una curva de calibración conocida. Todos los métodos diferenciales presentan la ventaja de ampliar la escala del instrumento.

APLICACIONES

Análisis de un solo componente

Las aplicaciones de la colorimetría y espectrofotometría son tan numerosas, que no se intenta aquí enumerar ejemplos específicos; existen para ello excelentes obras de referencias[12-15]. Son innumerables los métodos existentes para sistemas inorgánicos y orgánicos, así como los métodos que utilizan reactivos orgánicos para análisis inorgánico; además, cada día se ponen a punto métodos nuevos.

Análisis de varios componentes

La resolución de un problema de este tipo implica la utilización de ecuaciones simultáneas; si se han de determinar n componentes habrá que disponer

[10] Con objeto de ajustar el aparato (Beckman DV y otros, por ejemplo) al 100 % de transmitancia con la disolución de referencia en el haz óptico, es necesario abrir las rendijas y/o aumentar la ganancia del aparato. Estas operaciones hacen disminuir la monocromaticidad de la radiación incidente y aumentar el «ruido» eléctrico. El que se consiga una buena exactitud depende de la construcción del aparato que se utilice. Véase C. F. Hiskey, J. Rabinowitz e I. G. Young, *Anal. Chem.*, 22, 1464 (1950).

[11] C. N. Reilley y C. M. Crawford, *Anal. Chem.*, 27, 716 (1955).

[12] J. H. Yoe, *Photometric Chemical Analysis*, vol. I (1928); J. H. Yoe y H. Kleinman, vol. II (1929), New York, Wiley.

[13] F. D. Snell y C. T. Snell, *Colorimetric Methods of Analysis*, Princeton, N. J., Van Nostrand, 1948, 1959, 3.ª ed., 4 vols.

[14] E. B. Sandell, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 3.ª ed., New York, Interscience, 1959.

[15] D. F. Boltz, ed., *Colorimetric Determination of Nonmetals*, New York, Interscience, 1958.

de n ecuaciones que relacionen concentraciones y absorbancias. Debido a la complejidad de los cálculos, el método se aplica rara vez a sistemas de más de dos componentes[16], a menos que se utilice un computador. La discusión siguiente está limitada a sistemas de dos componentes.

Si dos componentes de una disolución presentan curvas espectrales que no se solapan (y no reaccionan entre sí), el problema se reduce a hacer dos análisis por separado, utilizando en cada caso la longitud de onda característica. Si existe una longitud de onda a la que absorbe uno de los compuestos, pero su curva espectral solapa a la del segundo componente, se determina la concentración del primer componente de la forma usual con ayuda de una curva de calibración. A partir de las absortividades conocidas de cada uno de los componentes a la segunda longitud de onda, se corrige la absorbancia medida, restando la absorbancia del primer componente de la total para obtener la del segundo componente.

Cuando las curvas espectrales de ambos componentes se superponen, se acostumbra a elegir dos longitudes de onda, λ_1 y λ_2, a las cuales las relaciones entre las absortividades de los componentes a_1/a_2 y a_2/a_1, son máximas. La absorbancia de cada componente a cada una de las longitudes de onda escogidas pueden determinarse con precisión, bien sea por medida de disoluciones de varias concentraciones diferentes, o bien a partir de las pendientes de las gráficas de su absorbancia en función de la concentración. También debe comprobarse la aditividad de las absorbancias de los dos componentes para que todas las medidas se realicen con idénticos espesores. Las ecuaciones siguientes resuelven el problema, suponiendo que ambos componentes siguen la ley de Beer y que las absorbancias son aditivas; los componentes y las longitudes de onda se diferencian mediante subíndices y A es la absorbancia medida para la mezcla.

$$A_{\lambda_1} = (a_1)_{\lambda_1} c_1 + (a_2)_{\lambda_1} c_2$$

$$A_{\lambda_2} = (a_1)_{\lambda_2} c_1 + (a_2)_{\lambda_2} c_2$$

La resolución de estas ecuaciones da

$$c_1 = \frac{(a_2)_{\lambda_2} A_{\lambda_1} - (a_2)_{\lambda_1} A_{\lambda_2}}{(a_1)_{\lambda_1}(a_2)_{\lambda_2} - (a_2)_{\lambda_1}(a_1)_{\lambda_2}}$$

$$c_2 = \frac{(a_1)_{\lambda_1} A_{\lambda_2} - (a_1)_{\lambda_2} A_{\lambda_1}}{(a_1)_{\lambda_1}(a_2)_{\lambda_2} - (a_2)_{\lambda_1}(a_1)_{\lambda_2}}$$

Un ejemplo de este método se representa en las curvas de la Fig. 31-17 para la determinación simultánea de paladio y platino con 2,3-quinoxalinditiol[17]. En este caso, las longitudes de onda analíticas elegidas (en que las relaciones de

[16] G. H. Ayres y S. S. Baird, *Talanta*, **7**, 237 (1961).
[17] G. H. Ayres y H. F. Janota, *Anal. Chem.*, **36**, 138 (1964).

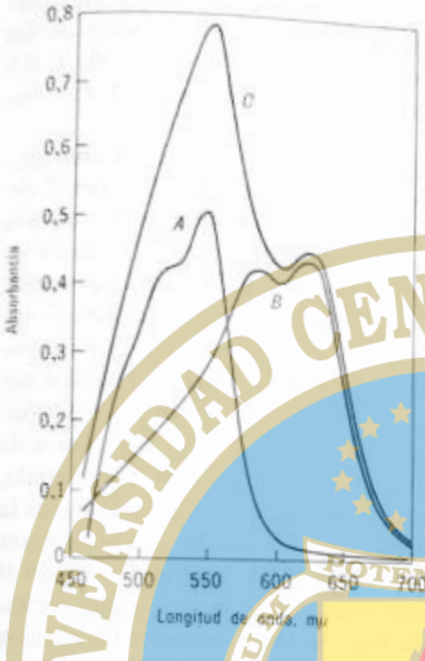


Fig. 31-17 Curvas espectrales del paladio y del platino con 2, 3-quinoxalanditiol. *A*, 1,60 ppm de paladio + exceso de reactivo. *B*, 3,20 ppm de platino + exceso de reactivo. *C*, mezcla de 1,60 ppm de paladio y 3,20 ppm de platino + exceso de reactivo. Tomado de G. H. Ayres y H. F. Lambi, *Anal. Chem.*, 36, 138 (1964). (Utilizado con permiso de *Analytical Chemistry*.)

absortividad son máximas) coinciden con las de absorción máxima de los componentes separados, es decir, 548 mμ (máximo del paladio) y 624 mμ (máximo del platino). También se obtienen buenos resultados a 517 mμ en lugar de a 548 mμ, aunque la absorbancia del paladio es inferior a 517 mμ, también lo es la contribución debida al platino, y la relación de absortividades es esencialmente la misma que a 548 mμ. El análisis de mezclas de paladio y platino en la región de ppm, se verifica con un error relativo de menos del 2 %.

Determinación de la composición de complejos

1. **Método de las variaciones continuas.** Consideremos la reacción

$$M + nL \rightleftharpoons ML_n$$

en la que el complejo ML_n es coloreado, y M y L incoloros, o que al menos no absorben apreciablemente a la longitud de onda de absorción del complejo. Las disoluciones de M y L están preparadas a la misma concentración, y con ellas se hace una serie en la que la concentración total de M + L es constante, pero en la que la relación de M a L varía. Por ejemplo, se preparan disoluciones que contienen una parte de M y nueve de L; dos partes de M y ocho de L; tres partes de M y siete de L, y así sucesivamente. Se mide la absorbancia de cada una de las disoluciones preparadas, a la longitud de onda óptima (que suele ser la de máxima absorbancia de ML_n) y se representan estos valores de absor-

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIA FECUNDAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

bancia frente a la fracción molar de L (que es [L]/[M] + [L]). La gráfica presentará un máximo a la fracción molar que corresponde a la composición del complejo formado. Por ejemplo, un máximo a una fracción molar de L 0,5 representa un complejo 1 : 1; un máximo a una fracción molar de L 0,67 representa un complejo 1 : 2, ML_2, etc.

Este método fue ideado por Job[18], quien supuso que solo resultaba aplicable a relaciones molares 1 : 1 entre los reactivos; Vosburgh y Cooper[19] demostraron, sin embargo, que el método era aplicable a complejos de relación molar superior. Si se forma más de un complejo, cada uno con un espectro de absorción característico, las medidas a diferentes longitudes de onda, que serán las apropiadas a cada complejo, proporcionarán curvas de variaciones continuas que realzarán las diferentes fracciones molares del reactivo que corresponden a la composición de los diferentes complejos. Si la formación del complejo ML_n no es cuantitativa cuando se emplean cantidades estequiométricas de M y L (es decir, si el complejo está disociado), la representación de la absorbancia frente a la fracción molar de ligando no da un máximo agudo, sino achatado; y cuanto más intenso es este achatamiento, más extensa es la disociación del complejo. Se recurre entonces a la extrapolación de los primeros y últimos tramos de la curva (donde la disociación se ha suprimido debido al gran exceso de uno de los dos reactivos) para localizar la posición que corresponde a la composición del complejo. En la Fig. 31-18 se muestra un ejemplo típico, la reacción entre disoluciones de osmio y *p*-(morfolin)-N-(4 hidroxi, 3 metoxi)bencilidenanilina (por conveniencia, «anil»)[20]. Se puede observar en la Fig. 31-18(*b*) que la curva presenta a 615 mμ un máximo para una fracción molar de «anil» de 0,63, en vez de 0,67, que sería el valor correcto para un complejo 1 : 2; esto se debe probablemente a conversión incompleta de un complejo 1 : 1 (que absorbe apreciablemente a 615 mμ, como se ve en la Fig. 31-18(*a*), curva *B*) en el complejo 1 : 2 con cantidades estequiométricas de reactivo. En cualquier caso, generalmente es necesario distinguir entre los valores integrales de las relaciones molares de los reactivos.

La deducción exacta de la relación molar por este método no puede hacerse cuando la relación L : M es mayor que 4 : 1 (fracción molar de L = 0,80), pues los datos no son lo suficientemente exactos como para distinguir esta composición de la 5 : 1 (fracción molar de L = 0,83).

2. Método de la relación molar. Consideremos nuevamente la reacción

$$M + nL \rightleftarrows ML_n$$

con las mismas suposiciones que anteriormente. Yoe y col.[21,22] demostraron

[18] P. Job, *Ann. Chim.* (Paris), (10), **9**, 113 (1928).
[19] W. C. Vosburgh y G. R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 437 (1941).
[20] G. H. Ayres y C. W. McDonald, *Anal. Chim. Acta.*, **30**, 40 (1964).
[21] J. H. Yoe y A. L. Jones, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **16**, 111 (1944).
[22] J. H. Yoe y A. E. Harvey, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 648 (1948).

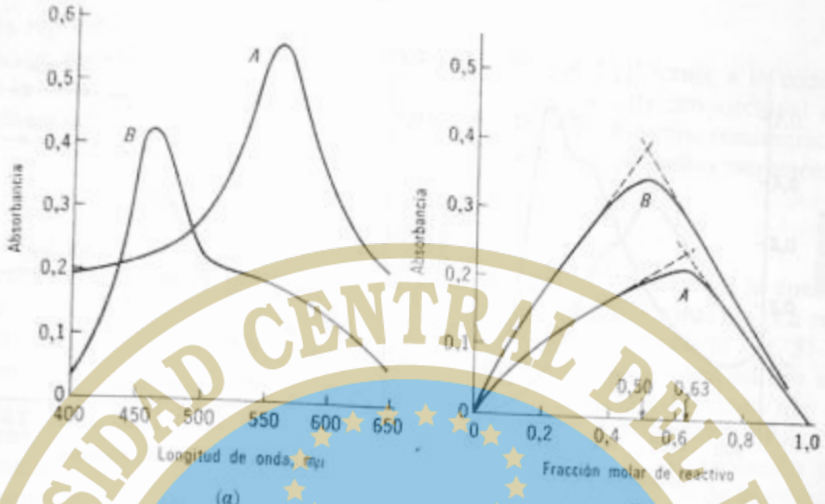


Fig. 31-18 (*a*) Curvas espectrales de disoluciones de osmio «anil». *A*, exceso de «anil»; *B*, exceso de osmio. (*b*) Curvas de variaciones continuas. Concentración total de sustancias reaccionantes, 4,00 × 10⁻⁴ *M*. *A*, absorbancia a 615 mμ; *B*, absorbancia a 466 mμ. Tomado de G. H. Ayres y C. W. McDonald, *Anal. Chim. Acta*, 30, 40 (1964). (Utilizado con permiso de *Analytica Chimica Acta*.)

que si el complejo está muy poco disociado, la representación gráfica de la absorbancia frente a la relación molar L/M, en series de disoluciones en las que [M] permanece constante y [L] varía, da lugar a una línea recta desde el origen de coordenadas hasta el punto que corresponde a la relación molar del complejo formado, a partir del cual cambia de pendiente y alcanza una absorbancia constante para la relación molar L/M del complejo. Alternativamente, puede mantenerse [L] constante y variar [M]; y el punto de cambio de pendiente indica la relación M/L. Si el complejo está disociado de forma apreciable, no aparece en la gráfica una discontinuidad aguda, sino una considerable curvatura en el entorno de la relación molar que corresponde a la composición del complejo y una aproximación asintótica a una absorbancia constante a relaciones molares altas. En este caso, la extrapolación de los tramos iniciales y finales de la curva al punto de intersección pueden definir la relación de composiciones en la reacción. También las curvas muy redondeadas pueden hacerse más agudas trabajando con disoluciones que mantengan constante una elevada fuerza iónica.

Al principio, el método de la relación molar se consideró aplicable únicamente a sistemas en los que se formara un complejo sencillo en condiciones determinadas. Sin embargo, si se forma más de un complejo y los complejos tienen diferentes características de absorción y diferentes constantes de formación, las medidas a diferentes longitudes de onda pueden revelar su presencia: igualmente, si a una longitud de onda hay cambios significativos en la pendiente de la curva, esto indica la presencia de complejos diferentes. Utilizando este

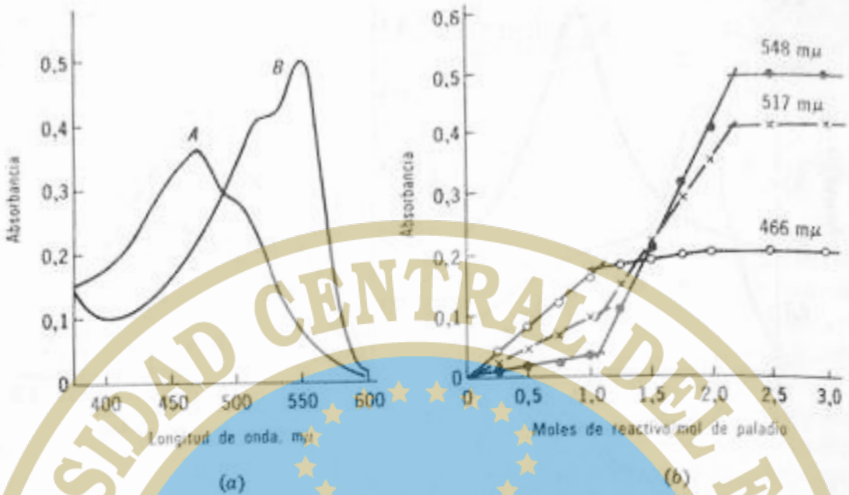


Fig. 31-19 (*a*) Curvas espectrales. *A*, paladio(II) y QDT, cada uno de ellos $3,0 \times 10^{-5}$ *M*; *B*, paladio(II), $1,5 \times 10^{-5}$ *M* y exceso de QDT. (*b*) Gráficas de relación molar a longitudes de onda significativas. Tomado de G. H. Ayres y H. F. Janota, *Anal. Chem.*, **31**, 1985 (1959). (Utilizado con permiso de *Analytical Chemistry*.)

método en un estudio de la reacción entre el estaño(II) y el platino(II) en medio ClH, se encuentran siete relaciones molares Sn/Pt diferentes[23]. En la Figura 31-19 se indica el método de la relación molar aplicado a la reacción entre paladio y 2,3-quinoxalinditiol (QDT)[24]. En la Fig. 31-19(*a*) la curva *A* es el espectro de absorción de la disolución amarilla formada por reacción del paladio con QDT en relación molar 1 : 1, la curva *B* es el espectro de la disolución roja que se forma cuando está presente un exceso de QDT, y que corresponde a un complejo 1 : 2 entre paladio y QDT. La presencia de ambos complejos se advierte claramente en la Fig. 31-19(*b*).

3. Método de la relación de pendientes. Consideremos la reacción

$$xM + yL \rightleftharpoons M_xL_y$$

en la cual, bajo condiciones dadas, solamente se forma un complejo. Se prepara una serie de disoluciones que contienen pequeños incrementos de M y una concentración constante de L suficiente para evitar la disociación del complejo o conseguir que sea despreciable. La concentración del complejo en el equilibrio, $[M_xL_y]$, es entonces proporcional a la concentración analítica de la cantidad de M añadida; esto es,

$$[M_xL_y] = C_M/x$$

[23] A. S. Meyer, Jr., y G. H. Ayres, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 49 (1957).
[24] G. H. Ayres y H. F. Janota, *Anal. Chem.*, **31**, 1985 (1959).

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

y la representación de la absorbancia (que mide $[M_xL_y]$) frente a la concentración de M es una línea recta de pendiente inversamente proporcional a x. De la misma forma, si [M] es mayor y constante (y de la misma concentración molar que la utilizada previamente de L) y se añade L en pequeños incrementos,

$$[M_xL_y] = C_L/y$$

de manera que la representación gráfica de la absorbancia frente a la concentración de L da una línea de pendiente inversamente proporcional a y. La relación de las pendientes de las dos rectas da la relación y/x. Véase la Fig. 31-20.

El método de relación de pendientes[23] presenta ventajas sobre los dos métodos anteriores para los casos en que el complejo está tan disociado que las representaciones de variaciones continuas o de relación molar dan líneas con excesiva curvatura, que conducen a errores grandes en la extrapolación y a ambigüedades en la composición de los complejos. En el método de la relación de pendientes, cada curva es la primera parte de una representación de relaciones molares, una para M fijo y L variable, y la otra para L fijo y M variable. En cada caso, las medidas se verifican en disoluciones que contienen un gran exceso de uno de los dos reactivos, con lo que se suprime la disociación del complejo. El método está limitado a la formación de un complejo simple; si se forma más de un complejo entre M y L, las disoluciones que contienen exceso de M estarán concentradas en el complejo más bajo, y las que tengan exceso de L, serán ricas en el complejo más alto del sistema, por lo que, en dos series de soluciones no se miden las mismas especies absorbentes.

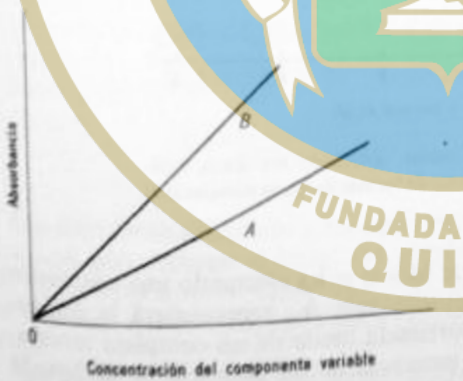


Fig. 31-20 Gráficas de relación de pendientes para el complejo ML_2. *A*, [M] grande y constante, [L] variable; *B*, [L] grande y constante, [M] variable.

Los tres métodos pueden aplicarse a la determinación de la relación molar de dos sustancias que reaccionan para dar un producto absorbente, que puede ser o no un complejo en sentido estricto. Por ejemplo, los tres métodos han sido utilizados para establecer la relación de reacción de rodio(III) con hipoclorito

[23] A. E. Harvey y D. L. Manning, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4488 (1950).

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS BIBLIOTECA FUNDADA EN 1620 QUITO

por medición del producto azul de oxidación; los tres métodos confirman una relación molar 1 : 1 en la reacción[26].

Cálculo de la constante de formación de un complejo. La curvatura de la línea de razones molares en el entorno de la composición estequiométrica puede aprovecharse para calcular la constante de formación del complejo. Supongamos que el complejo que se forma mediante la reacción

$$M + nL \rightleftarrows ML_n$$

está apreciablemente disociado y que el complejo tiene la fórmula ML_2, como se ve en la Fig. 31-21. Si el complejo es muy estable, la línea debe consistir en dos rectas que se cortan en el punto A_m (ordenada) y 2 (abscisa), como se ve en las líneas de extrapolación de la figura. El redondeo de la curva es una indicación cualitativa del grado de disociación del complejo, y la medida de la absorbancia en los alrededores de la composición estequiométrica puede utilizarse para calcular la constante de disociación o de formación del complejo.

Fig. 31-21 Curva de relación molar, indicando los datos utilizados para el cálculo de la constante de formación (o de disociación) del complejo ML_2.

Si C_M es la concentración analítica de M y si se ha efectuado una conversión total al complejo, $[ML_2] = C_M$. La absorbancia A_m representará la concentración de ML_2. A_m es también la absorbancia límite de un complejo moderadamente inestable cuando se mide en presencia de un gran exceso de ligando para suprimir la disociación del complejo. En cualquier punto donde la formación del complejo sea incompleta,

$$[ML_2] = C_M \times \frac{A_s}{A_m}$$

[26] G. H. Ayres y H. F. Young, *Anal. Chem.*, **24**, 165 (1952).

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

donde A_s es la absorbancia medida en una disolución de concentración conocida con respecto a las C_M y C_L utilizadas para prepararla. Se tendrá

$$[M] = C_M - [ML_2]$$

y

$$[L] = C_L - 2[ML_2]$$

y la constante de formación del complejo es

$$K_f = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$

Se pueden hacer cálculos más precisos de K_f a partir de datos sobre la composición estequiométrica del complejo, pero también pueden utilizarse datos en otro punto distinto. En cualquier caso, K_f se determinará con valores diferentes de C_M (recordando que la disociación aumenta con el aumento de la dilución) a fin de conseguir un valor medio.

En la Fig. 31-21, se tiene $C_M = 1{,}50 \times 10^{-5}$ *M* y $C_L = 3{,}30 \times 10^{-5}$ *M*; la relación molar L/M = 2,2, ligeramente más alta que la composición estequiométrica del complejo. Los valores de A_s y A_m de esta solución son, respectivamente, 0,42 y 0,50.

$$[ML_2] = 1{,}50 \times \frac{0{,}42}{0{,}50} = 1{,}26 \times 10^{-5}$$

$$[M] = 1{,}50 \times 10^{-5} - 1{,}26 \times 10^{-5} = 2{,}4 \times 10^{-6}$$

$$[L] = 3{,}30 \times 10^{-5} - 2(1{,}26 \times 10^{-5}) = 7{,}8 \times 10^{-6}$$

$$K_f = \frac{(1{,}26 \times 10^{-5})}{(2{,}4 \times 10^{-6})(7{,}8 \times 10^{-6})^2} = 8{,}7 \times 10^{10}$$

Este método está limitado a los casos en los que A_s vale 0,7-0,9A_m. Si el valor de A_s está muy cercano al de A_m, es grande la incertidumbre en los valores de [M] y [L]. Pero si A_s es menor de 0,7A_m, la curvatura de la línea es tan grande, que la composición estequiométrica del complejo no puede establecerse con certeza.

Esta misma aproximación puede aplicarse al método de las variaciones continuas [véase la Fig. 31-18(*b*), pág. 495]. En este caso, los cálculos son aplicables a complejos más débiles que en el método de la relación molar, debido a que la primera parte de la curva (exceso de M) y la última parte de la curva (exceso de L), son aproximadamente lineales a causa de la supresión de la disociación por exceso de uno de los dos reactivos y se aproximan en un ángulo más agudo que el que corresponde a la representación de las relaciones molares, por lo que es más fácil de conseguir una intersección por extrapolación.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM SCIENTIOR EST
FUNDADA EN 1826
QUITO

Valoraciones fotométricas

Si en la reacción

$$X \text{ (constituyente buscado)} + Y \text{ (reactivo)} \rightarrow Z \text{ (producto)}$$

al menos una de las sustancias es coloreada, es posible determinar el punto final volumétricamente midiendo la absorbancia de la disolución al ir añadiendo incrementos conocidos de reactivo y representando la absorbancia en función del volumen de dicho reactivo valorante[27]. Las gráficas así obtenidas están constituidas por dos segmentos de línea recta, uno anterior y otro posterior al punto estequiométrico, que se extrapolan a su punto de intersección para localizar el volumen estequiométrico del reactivo. Si la reacción es muy incompleta, la gráfica presenta una enorme curvatura en el entorno del punto de equivalencia y los datos obtenidos en esta zona son de valor escaso. Sin embargo, en los puntos bastante alejados del punto final, un exceso de X o de Y (reactivo) desplaza la reacción y la hace completa en cuanto a la formación de Z (producto). Las modificaciones de la absorbancia son aproximadamente lineales respecto al volumen de reactivo suponiendo que los efectos de la dilución sean despreciables, para lo cual se utiliza una disolución valorante unas diez veces más concentrada que la del constituyente buscado; además, las absorbancias medidas pueden corregirse multiplicándolas por el factor $(V + v)/V$, en que V es el volumen inicial de la disolución y v el de reactivo añadido hasta el punto de que se trate. Se alcanza así una exactitud del orden 0,1 al 0,5 %.

Se debe elegir para efectuar las medidas de absorbancia una longitud de onda a la que no interfieran los otros solutos presentes. No es necesario utilizar la longitud de onda de absorción máxima de las especies absorbentes. Las absorbancias deben quedar dentro de un margen en que son reproducibles; sin embargo, no se precisa conseguir una exactitud elevada en la medida de las absorbancias, puesto que el aspecto importante es un *cambio* brusco en la absorbancia al añadir el reactivo antes y después del punto estequiométrico. La sensibilidad del método puede modificarse variando la longitud de onda utilizada y con frecuencia se utiliza una longitud de onda de un extremo de la banda de absorción, especialmente si la valoración implica el manejo de sustancias de elevada absortividad o en concentración relativamente alta.

En la Fig. 31-22 se representan curvas típicas de valoración fotométrica. Si coexisten en la disolución sustancias extrañas, sean solutos o suspensiones, que absorben algo a la longitud de onda elegida, la curva de valoración presentará valores de absorbancia más elevados, como se indica en la línea de puntos de la Fig. 31-22(*a*). Esto no invalida la determinación del soluto no absorbente. Además de las curvas indicadas en la Fig. 31-22, son posibles otras formas en las curvas cuando dos reacciones sucesivas dan lugar a la formación de productos de diferentes absortividades a la longitud de onda de trabajo, como sucede en la formación de complejos sucesivos cuando se utiliza el ligando como reactivo valorante.

[27] J. B. Headridge, *Photometric Titrations*, New York, Pergamon Press, 1961.

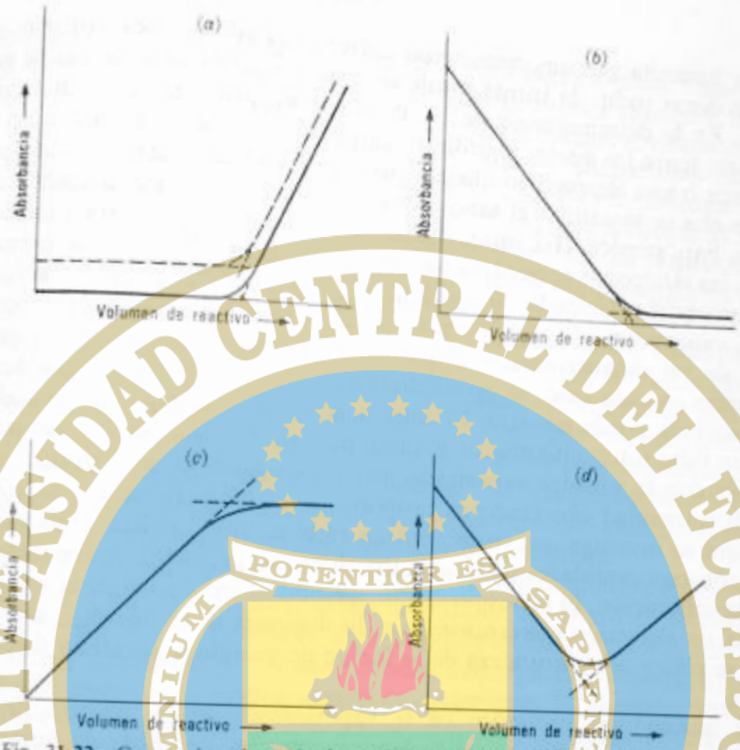


Fig. 31-22 Curvas de valoración fotométrica. Reacción: X + Y (reactivo) → Z. (*a*) Y absorbe, X y Z no. (*b*) X absorbe, Y y Z no. (*c*) Z absorbe, X e Y no. (*d*) X e Y absorben, Z no.

ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

Cuando una disolución de una sal metálica se atomiza en una llama a temperatura elevada, se evapora el disolvente, se vaporiza la sal y las moléculas se disocian en átomos neutros. Algunos de estos átomos pueden resultar excitados o ionizados por la energía térmica de la llama; al recuperar su estado electrónico normal emiten luz, fenómeno que constituye el fundamento de la fotometría de emisión de llama (véase pág. 505). No obstante, la mayor parte de los átomos, probablemente en un orden del 99 %, quedan sin excitar y en condiciones adecuadas para absorber energía radiante de las frecuencias características de sus líneas de resonancia, con transición desde su estado fundamental a un nivel de energía más elevado.

En la fotometría de absorción atómica[28,29] la fuente de energía radiante está constituida precisamente por el elemento que se quiere determinar; al someter esta fuente a una excitación eléctrica se produce la emisión de una

[28] J. A. Dean, *Flame Photometry*, New York, McGraw-Hill, 1960, Cap. 10.
[29] H. H. Willard, L. L. Merritt, Jr., y J. A. Dean, *Instrumental Methods of Analysis*, Princeton, Van Nostrand, 1965, 4.ª ed., págs. 345-351.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA OMNIUM FUNDADA EN 1826

radiación formada por sus frecuencias características; así, por ejemplo, si se va a determinar sodio, la fuente puede ser una lámpara convencional de vapor de sodio. En la determinación de los demás elementos, que no sean alcalinos ni mercurio (para los cuales se utilizan lámparas de vapor) la fuente es un tubo de descarga o una lámpara en que el cátodo es cilíndrico y está formado por el elemento que se investiga; el tubo cerrado contiene como gas portador argón o helio a baja presión (1-2 mm). Aplicando un potencial de varios cientos de voltios a los electrodos se produce una emisión catódica de radiación característica del material del cátodo. Si este haz de energía se hace pasar a través de la muestra vaporizada interpuesta entre la fuente de radiación y la rendija de entrada de un monocromador dispuesto para seleccionar la línea espectral, que interese en cada caso, se podrá determinar la fracción de energía de dicha línea absorbida por la muestra. La intensidad de la línea espectral se mide mediante un tubo fotomultiplicador y un amplificador, primeramente sin muestra y después con la muestra vaporizada interpuesta en el camino óptico; el descenso de intensidad observado es proporcional al número de átomos del elemento que se investiga que se encuentran en el camino del haz. Habiendo una calibración con cantidades conocidas del elemento problema se constituye una curva de calibración. El principio de este método es análogo al de la espectrofotometría de absorción convencional de disoluciones o de líquidos, excepto en lo que se refiere a la naturaleza de la fuente de energía y al estado físico de la muestra.

Los quemadores utilizados en la vaporización de la muestra presentan normalmente una rendija de salida larga y estrecha, colocada de forma paralela al rayo de propagación del haz que procede de la fuente energética; de esta forma existen muchos átomos absorbentes en el camino del haz y se hace mayor la sensibilidad. Se puede conseguir un aumento adicional de sensibilidad utilizando espejos reflectores que obliguen al haz a atravesar varias veces el vapor de la muestra antes de la medida de la intensidad. Cuando se manejan concentraciones elevadas puede ser conveniente utilizar líneas espectrales más débiles.

La fotometría de absorción atómica, introducida por Walsh[30], se ha aplicado ya al análisis de unos 50 elementos en una amplia variedad de materiales y cada día aparecen nuevas aplicaciones. Aunque la fotometría de llama de absorción y de emisión presentan en común varias fuentes de error, algunas de ellas son más fáciles de evitar o de minimizar en los métodos de absorción que en los de emisión. El método es especialmente útil para la determinación de elementos que se vaporizan sin excitarse apreciablemente en llamas de elevada temperatura de oxi-acetileno o similares.

ESPECTROMETRIA DE EMISION

Cuando se someten los átomos a una energía térmica o eléctrica suficientemente intensa, proporcionada por llamas, arcos o chispas, los electrones saltan

[30] A. Walsh, *Spectrochim. Acta*, 7, 108 (1955).

desde su estado fundamental a niveles de energía más elevados, llegando incluso a separarse de los átomos (ionización). Los electrones excitados manifiestan tendencia a regresar a su estado normal; al hacerlo, emiten el sobrante de energía en forma de fotones de energía radiante. Como los electrones pueden ocupar solamente estados o niveles definidos de energía, la emisión da lugar a frecuencias o longitudes de onda definidas y por ello a líneas características de los átomos excitados. La medida de estas longitudes de onda y de su intensidad permite el análisis cualitativo de la muestra. Cuanto mayor sea la energía de excitación y, por tanto, la energía emitida, más numerosas serán las líneas en el espectro resultante. Con energías de excitación relativamente bajas, como sucede con las llamas, la emisión se produce principalmente en la región visible del espectro; véase la fotometría de llama, pág. 505. Con energías de excitación más elevadas, como la de arcos o chispas, la emisión se produce con frecuencia en el ultravioleta. Se utiliza un registro fotográfico del espectro, conociéndose el método con el nombre de **espectrografía de emisión.** Con una calibración conveniente, la medida de la energía radiante de una línea espectral característica permite la determinación cuantitativa de un elemento problema.

En esta obra no puede exponerse más que un esquema breve de los principios y métodos; para más detalles, deben consultarse los libros de referencia [31-33].

Las fuentes más utilizadas en espectrografía de emisión son el arco de cc, el arco de ca y la chispa de ca. Su misión consiste en vaporizar la muestra y provocar el paso de electrones a niveles energéticos superiores. Se alcanzan temperaturas de unos 8.000° K. El arco de cc se utiliza normalmente cuando se desea alcanzar una gran sensibilidad, como sucede en la identificación de elementos traza en las muestras; la oscilación del arco constituye una dificultad para el trabajo cuantitativo. El arco de ca es más estable y reproducible. La chispa de ca proporciona energías de excitación más elevadas, es más estable y reproducible y es generalmente la fuente preferida para el análisis cuantitativo. Una innovación reciente es la utilización de un rayo laser para la vaporización de la muestra.

Los elementos metálicos pueden utilizarse directamente como electrodos. Los sólidos pulverizados se colocan en una pequeña depresión practicada en el extremo de una varilla de carbón o grafito, que normalmente constituye el polo positivo del arco. Las disoluciones pueden evaporarse a sequedad sobre el electrodo; también pueden colocarse en un hueco practicado en el centro de un electrodo de carbón o grafito formando un fondo aproximadamente de 1 mm de espesor a través del cual pasa la disolución y se vaporiza por acción del arco o de la chispa.

Los principales componentes de un espectrógrafo, además de la fuente de radiación, son un prisma o una red de difracción para dispersas la radiación procedente de la fuente, una cámara u otro dispositivo de detección y medida

[31] W. R. Brode, *Chemical Spectroscopy*, 2.ª ed., New York, Wiley, 1943.
[32] G. R. Harrison, R. C. Lord y J. R. Loofbourow, *Practical Spectroscopy*, Englewood Cliffs, N. J., Prentice-Hall, 1948.
[33] C. E. Harvey, *Spectrochemical Procedures*, Glendale, Cal., Applied Research Laboratories, 1950.

y los dispositivos auxiliares, rendijas, lentes y/o espejos para conducir el haz de energía. Se utilizan diversos tipos de montaje de los diversos elementos citados.

El espectrograma se registra en una placa o película fotográfica. La exposición y el trabajo fotográfico exigen control de tiempo, temperatura, concentración de reveladores y fijadores, etc., con objeto de que la densidad del depósito de plata obtenido esté en una relación definida con la exposición. Exposiciones definidas se logran colocando en el camino óptico una especie de filtro o de sector rotatorio que permite la entrada de fracciones conocidas de luz en la rendija del espectrógrafo. La representación de la densidad del depósito de plata en función del logaritmo de la exposición es una curva en S llamada «curva característica» de la emulsión fotográfica; el centro de esta curva, representado por una porción lineal representa la zona de trabajo de la película. La mayor parte de las emulsiones fotográficas son sensibles a radiaciones de pequeña longitud de onda, azules, violetas y ultravioletas; la utilización de diversos colorantes permite sensibilizar la emulsión para su aplicación a longitudes de onda mayores.

Para el trabajo cualitativo (identificación), se registra un espectro de hierro junto al del elemento desconocido. A veces, también se registra el espectro de algún elemento cuya existencia en la muestra se sospecha. La película terminada se estudia en un comparador, utilizando el espectro del hierro o del elemento conocido para localizar las longitudes de onda; la mayor parte de los comparadores llevan, además, una placa normalizada que indica las líneas principales de muchos elementos. Se dispone de escalas para la medida exacta de las líneas espectrales y de tablas de longitudes de onda y de intensidades relativas de las líneas espectrales de los elementos. Para dar como positiva la identificación de un elemento deben observarse al menos tres de sus líneas sensibles.

La espectrografía de emisión cuantitativa exige un control cuidadoso de todas las variables, como condiciones de excitación, tiempo de exposición, trabajo de la película, etc. Con objeto de eliminar en lo posible pequeñas variaciones de estos factores, se acostumbra a añadir un «patrón interno» midiendo las intensidades de un «par de líneas homólogas» formado por una línea del elemento problema y otra del patrón interno. Los pares de líneas homólogas deben tener longitudes de onda muy cercanas y ambos elementos deben presentar las mismas características de vaporización y análogos potenciales de ionización; pequeñas variaciones en las condiciones de excitación y/o de trabajo de la película afectarán a ambas líneas con la misma intensidad y la *relación* entre sus intensidades será constante. El depósito de plata resultante de la línea espectral se mide con un densitómetro (normalmente, el densitómetro y el comparador están combinados en un solo instrumento) por comparación de la transmitancia de la línea con la de la zona de película no expuesta, adyacente a la línea (*fondo*). Se lleva a cabo la calibración utilizando una serie de muestras conocidas de contenido variable del elemento que se determina y una cantidad fija de patrón interno. Si T_e es la transmitancia de la línea del elemento y T_p es la de la línea del patrón interno, la representación de (T_e/T_p) en función del logaritmo de la concentración del elemento es una línea recta que se utiliza

como curva de calibración para convertir las medidas referentes al problema en concentraciones.

En los espectrómetros de lectura directa (a veces denominados «cuantómetros») la película fotográfica está sustituida por tubos fotomultiplicadores, colocados en las rendijas de salida, que corresponden a las longitudes de onda de diversos elementos. Mediante un circuito electrónico asociado se realiza la lectura directa en porcentajes del elemento analizado. Se pueden determinar simultáneamente unos 24 elementos, por lo que el análisis se completa en uno o dos minutos. Instrumentos de este tipo se utilizan en los laboratorios de control de diversas industrias.

Fotometría de llama

Las llamas con coloraciones características que producen los compuestos de sodio (amarillo), estroncio (rojo) y bario (verde) constituyen ensayos cualitativos corrientes de estos elementos. El mecanismo de la excitación y emisión espectral que es el fundamento de la fotometría de llama se ha explicado antes[34] (pág. 503). La correlación entre la energía radiante emitida por un elemento y su concentración es la base del análisis.

La disolución de la muestra se atomiza, en condiciones cuidadosamente controladas, en la llama, que, a su vez, está regulada por control de la presión y del flujo de los gases. Con frecuencia, el atomizador y el quemador constituyen una unidad compacta. Se utilizan llamas de oxihidrógeno y oxiacetileno. La intensidad de la emisión está influenciada por diversos factores de la disolución, como viscosidad, tensión superficial, tamaño de las gotas de la muestra, presencia de disolventes orgánicos, etc.

La luz procedente de la llama se recoge en la rendija de entrada de un colimador, cuya escala de longitudes de onda está en disposición de aislar la línea de emisión del elemento en ensayo. (También pueden utilizarse fotómetros de filtro, pero esto no se tratará aquí.) Se mide la intensidad de la línea mediante un fotomultiplicador u otro tipo de fotoconvertidor y un circuito electrónico asociado. Al medir la intensidad de una línea, la respuesta del instrumento comprende la emisión espectral más la que corresponde al fondo. La corrección del fondo se verifica midiendo primeramente la intensidad de la línea más a fondo, estudiando todo lo ancho de la línea para efectuar la lectura de su pico (punto de intensidad máxima) y después, estudiando lentamente la línea a partir del pico, hacia un lado, y determinando la lectura mínima (campo). La anchura de la rendija del monocromador debe ser tan pequeña como sea posible, conservando una adecuada sensibilidad. La relación señal a campo debe ser lo mayor posible.

El análisis cualitativo consiste en la identificación de elementos por medio

[34] J. A. Dean, *op. cit.*
[35] H. H. Willard, L. L. Merritt, Jr., y J. A. Dean, *op. cit.*, Cap. 11.

de las longitudes de onda de varias líneas características. Debe prestarse la debida atención a las posibles interferencias de líneas cercanas de dos elementos.

Para aplicar el método al análisis cuantitativo se efectúa una calibración por el método de las series patrones, lo mismo que en espectrofotometría de absorción. Sin embargo, es importante considerar que *todos* los elementos que pueden estar presentes en la muestra de estudio, así como cualquier otro elemento que ejerza influencia sobre la emisión del elemento que se analiza, puede ser añadido a los patrones. Como el efecto de las sustancias interferentes alcanza un valor máximo, en los patrones y en los problemas se utilizan «tampones de radiación», constituidos por concentraciones elevadas de los elementos que interfieren para eliminar los efectos de estas sustancias en la muestra. Así, por ejemplo, la interferencia del ion potasio en la determinación del sodio se controla utilizando en los patrones y en las muestras una elevada concentración de potasio. El «método de adición» consiste en medir la emisión de la muestra desconocida y de dicha muestra después de añadirle una cantidad conocida del elemento que se analiza, transformando las lecturas de emisión en concentraciones mediante una curva de calibración. Si no se presentan interferencias, la diferencia entre las dos concentraciones debe corresponder a la cantidad añadida. Este método es útil para ensayar la supresión o la exaltación producida por los componentes de la disolución; si se presentan estos efectos, se utilizan métodos de cálculo existentes para obtener el contenido verdadero.

Un método adecuado para compensar las fluctuaciones debidas al fondo de la llama y a las oscilaciones de la atomización y del quemador es el método del patrón interno. Estos patrones deben seleccionarse cuidadosamente; los factores a considerar son análogos a los que se tienen en cuenta en la elección de patrones internos para espectrografía de emisión (pág. 503). Se mide la intensidad de la línea de cada elemento, corregida del fondo, y se representa la relación de la intensidad del elemento en ensayo a la del elemento patrón interno en función de la del elemento que analiza, expresadas ambas en forma logarítmica. Se obtiene así una curva de calibración constituida por una línea recta con una pendiente de unos 45°.

Las fuentes comunes de error comprenden las interferencias debidas a la proximidad o solapamiento de líneas de otros elementos, a la superposición de una línea sobre una banda molecular de absorción, a la autoabsorción de la energía radiante por átomos del mismo elemento en estado fundamental (véase espectrofotometría de absorción atómica, pág. 502) y a la ionización de átomos del elemento que se analiza y al aumento o supresión de la emisión por cationes y aniones, respectivamente. Los métodos para actuar contra las diversas fuentes de error pueden encontrarse en la literatura especializada.

PROBLEMAS

31-1 Se disuelven 0,2000 g de cobre puro en ácido nítrico; se añade exceso de amoniaco para formar $Cu(NH_3)_4^{++}$, y se diluye la disolución a un litro. Una parte alícuota de la disolución se pone en una copa de un colorímetro Duboscq y se ajusta a 28,00 mm. Se

prepara de forma similar una muestra desconocida de cobre; una porción de la cual se coloca en la otra copa del colorímetro, ajustándose en altura de forma que el color iguala al del patrón. Calcular el porcentaje de cobre en las muestras cuyos datos se dan a continuación.

	Muestra, g	Volumen de la disolución, ml	Altura a la que se iguala el color, mm
(*a*)	0,500	250,0	32,5
(*b*)	1,000	200,0	25,6
(*c*)	0,400	500,0	30,8
(*d*)	2,500	100,0	26,5

Resp. (*a*) 8,62.

31-2 (*a*) ¿Cuántos mililitros de $KMnO_4$, en disolución 0,0950 *N* frente a oxalato en medio ácido, se requieren para preparar 250,0 ml de disolución que contiene 0,1000 mg de manganeso por mililitro? *Resp.* 23,94.

(*b*) Se disuelve una muestra de 0,3000 g de acero al manganeso, se oxida el manganeso a permanganato, y la disolución se diluye a 100,0 ml. Esta disolución se compara con la preparada en (*a*) que previamente se diluye a 1:10, utilizando un colorímetro Duboscq; se observan intensidades iguales cuando la disolución patrón está a una altura de 25,0 mm y la desconocida se ajusta a 23,4 mm. Calcular el porcentaje de Mn en el acero.

Resp. 0,356 %.

31-3 Una disolución que contiene 10,0 ppm (1 ppm = 1 mg por litro) de cierto material coloreado, medida con un espesor óptico de 1,00 cm, presenta la absorbancia y el porcentaje de transmitancia (% *T*) que se muestran en la primera línea de la tabla. Calcular los valores que faltan en la tabla. Se supone que el sistema sigue la ley de Beer.

	Conc. ppm	Espesor cm	% *T*	Absorbancia
Dado:	10,0	1,00	38,9	0,410
(*a*)	4,2	1,00	—	—
(*b*)	12,7	1,00	—	—
(*c*)	18,0	2,00	—	—
(*d*)	—	1,00	—	0,861
(*e*)	—	5,00	22,1	—
(*f*)	10,0	—	19,2	—

Resp. (*a*) 67,3 % *T*; *A* = 0,172.

31-4 Una disolución de $KMnO_4$ que contiene 1,00 mg de manganeso por 100 ml tiene una transmitancia de 12,9 % cuando se mide con un espesor de 2,00 cm.

(*a*) Calcular la absorbancia de la disolución.

(*b*) Calcular el % *T* cuando se mide con un espesor de 1,00 cm.

(*c*) Se disuelve una muestra de 0,2000 g de acero al manganeso, se oxida a permanganato, y diluye a 500,0 ml. Con un espesor de 1,00 cm la absorbancia de la disolución es 0,600. Calcular el porcentaje de Mn en el acero.

31-5 Una disolución de $KMnO_4$ que contiene 1,00 ppm de manganeso tiene una transmitancia de 90,4 %, con un espesor de 1,00 cm, a 526 mμ.

(*a*) Calcular % *T* en una solución que contiene 2,00 ppm de manganeso cuando se mide con un espesor de 10,0 cm.

(*b*) Calcular la absortividad molar del *manganeso* (medido como permanganato) a 526 mμ.

31-6 A 510 mμ una disolución de $KMnO_4$ que contiene 20,0 ppm de manganeso pre-

senta una absorbancia de 0,700 cuando se mide en espesores de 1,00 cm. Calcular la absortividad molar del $KMnO_4$ a 510 mμ.

31-7 A 565 mμ la absortividad molar del $KMnO_4$ es 1.430. Calcular la absorbancia y el % T de una solución de $KMnO_4$ al 0,00200 %, midiendo a 565 mμ en cubetas de 2,00 cm de espesor.

31-8 Una capa de 1,00 cm de espesor de una disolución al 0,0200 % de un compuesto de peso molecular 150 tiene una transmitancia de 55,0 %. Calcular la absortividad molar de este compuesto.

31-9 Los siguientes datos se han obtenido por medida de cierta disolución en cubetas de 2,00 cm de espesor.

Concentración, g/litro	0,0105	0,0210	0,0280
Transmitancia por ciento	44,8	20,0	11,7

(*a*) ¿Sigue el sistema la ley de Beer, con una aproximación del 1 %?
(*b*) Calcular el valor medio de la absortividad específica, por ppm-cm.
(*c*) Calcular la concentración de una disolución que tiene un % T 28,7 en cubeta de 2,00 cm.
(*d*) Calcular la concentración de una solución que tiene un % T de 52,4 % en cubetas de 1,00 cm.

31-10 Los datos siguientes se han obtenido en la calibración de una serie de patrones para la determinación de hierro, midiendo la transmitancia a 506 mμ y espesor de 1,00 cm de soluciones de hierro(II) en las que se ha desarrollado color con 1,10-fenantrolina.

Conc. Fe, ppm	% T	Conc. Fe, ppm	% T
0,20	90,0	3,00	26,3
0,40	82,5	4,00	17,0
0,60	76,0	5,00	10,9
0,80	69,5	6,00	7,0
1,00	63,5	7,00	4,5
2,00	41,0		

(*a*) Representar, en papel semilogarítmico de 2 ciclos, % T frente a la concentración de hierro. ¿Sigue el sistema la ley de Beer en todo el intervalo de concentraciones?
(*b*) Calcular la absortividad molar media del hierro cuando se determina por este método.
(*c*) En un papel semilogarítmico similar al anterior, representar (100 − % T) frente al logaritmo de la concentración (método de Ringbom). (1) ¿Cuál es el intervalo de concentración óptimo y la exactitud máxima (error relativo por 1 % de error fotométrico) en este intervalo? (2) ¿En qué intervalo de concentraciones el error relativo, por 1 % de error fotométrico, no pasará de 5 %?

31-11 Los siguientes datos se han obtenido en la calibración de una serie patrón para le determinación de cobres, como $Cu(NH_3)_4^{++}$, midiendo la transmitancia en un fotómetro de filtro.

Conc. Cu, ppm	% T	Conc. Cu, ppm	% T
0,020	96,0	0,800	27,8
0,050	90,6	1,00	23,2
0,080	84,7	1,40	17,2
0,100	81,4	2,00	12,9
0,200	66,7	3,00	9,7
0,400	47,3	4,00	8,1
0,600	35,8		

(*a*) Representar, en un papel semilogarítmico de 2 ciclos % T frente a la concentración de cobre. ¿Cumple el sistema en estas condiciones de medida, la ley de Beer en el intervalo completo de concentraciones? ¿Cualquier desviación de la ley, es de pequeña o de gran magnitud? Sugerir causas de estas desviaciones.

(*b*) Representar en un papel semilogarítmico de 3 ciclos (100 − % T) frente al logaritmo de la concentración (método de Ringbom). (1) ¿Cuál es el intervalo de concentraciones para la mayor precisión? (2) ¿En este intervalo, cuál es el error relativo por ciento por 1 % de error fotométrico? (3) ¿Cuál es el intervalo de concentración en el cual el error relativo de medida no pasa del 5 % y del 10 %?

31-12 Una disolución que contiene 5,00 mg de cierto soluto en 50,0 ml tiene un % T de 24,0 en espesores de 1,00 cm; la absortividad molar es 1200. Calcular el peso molecular del soluto.

31-13 Se colocan 5,00 ml de disolución de permanganato de concentración desconocida en una cubeta y se mide la absorbancia, a cierta longitud de onda, encontrándose que vale 0,356. Se añade 1,00 ml de solución patrón de $KMnO_4$ de concentración 5,00 ppm; la absorbancia entonces es 0,333. Se añade otro ml de la misma solución de $KMnO_4$ y la absorbancia vale 0,318. Calcular la concentración de la solución de $KMnO_4$ de concentración desconocida.

31-14 Se desea calcular el volumen de agua que hay en una piscina de forma irregular. Al agua, que ya contiene ácido cianúrico como estabilizante del cloro, se añaden 283,5 g de hipoclorito cálcico comercial que contiene 20,0 % de cloro activo. Después de efectuar la mezcla, ensayos con *o*-toluidina muestran que el agua contiene 0,750 ppm de cloro. Calcular el volumen de agua.

31-15 Un espectrofotómetro se estabiliza a 0 % T con la rendija cerrada al paso de luz, y a 100 % T (absorbancia cero) con una disolución que contiene 140,0 ppm de un soluto de naturaleza absorbente. Una disolución que contiene 160,0 ppm del mismo soluto tiene una absorbancia de 0,358. Calcular la concentración de una disolución desconocida de la misma sustancia que presente una absorbancia de (*a*) 0,578; (*b*) 0,225. (Todas las medidas se efectúan en cubetas del mismo espesor y a la misma longitud de onda.)

31-16 Utilizando el «método de máxima precisión» de la espectrofotometría, el 0 % T de la escala corresponde a una disolución de 1,400 ppm (% T = 86,7), y el punto de 100 % T a una solución de 1,000 ppm (% T), y el punto de 100 % T con una disolución de 1,000 ppm (% T = 90,3) del mismo soluto. Calcular la concentración de una disolución problema que da una lectura de (*a*) 42,5 % T y (*b*) 24,0 % T.

31-17 El Ni^{++} forma un complejo azul con 2,3-quinoxalinditiol (QDT) que tiene un máximo de absorción a 650 mμ. El Co^{++} reacciona con QDT formando un complejo rojo con máximo de absorción a 505 mμ. Ambos sistemas siguen la ley de Beer y las absorbancias resultan aditivas. Las absortividades específicas, en $(ppm\text{-}cm)^{-1}$ son:

Complejo de Ni:	0,257 a 650 mμ;	0,080 a 505 mμ.
Complejo de Co:	0,026 a 650 mμ;	0,610 a 505 mμ.

(*a*) Calcular la absortividad molar de cada elemento a las dos longitudes de onda.

(*b*) Calcular, utilizando los siguientes datos de absorbancia en espesores de 1,00 cm, la concentración de níquel y cobalto en una mezcla desconocida. Dar la respuesta en ppm.

(1) Muestra 1:	0,523 a 650 mμ;	1,638 a 505 mμ.
(2) Muestra 2:	1,000 a 650 mμ;	0,664 a 505 mμ.

31-18 Pueden determinarse simultáneamente paladio y platino en disolución mediante desarrollo de color con 2,3-quinoxalinditiol (QDT) y medición de la absorbancia a dos

longitudes de onda características. Ambos sistemas cumplen la ley de Beer y las absorbancias resultan aditivas. Se obtienen los siguientes datos utilizando cubetas de 1,00 cm.

Muestra	Absorbancia a 625 mμ	Muestra	Absorbancia a 548 mμ
2,40 ppm Pd	0,013	2,00 ppm Pd	0,650
4,10 ppm Pt	0,555	2,05 ppm Pt	0,166
Desconocida N.° 1	0,285		0,950
Desconocida N.° 2	0,420		0,520

(*a*) Calcular la absortividad molar de cada elemento a cada una de las dos longitudes de onda.

(*b*) Calcular la concentración, en ppm, de cada elemento en las soluciones desconocidas.

31-19 Las disoluciones de platino(II) reaccionan con disoluciones de estaño(II) para formar un producto, o productos, que puede medirse espectrofotométricamente. Se obtienen los siguientes datos midiendo la absorbancia, a 350 mμ, de disoluciones que contienen el mismo número total de moles de platino(II) y estaño(II), pero que varían en la proporción de sus componentes.

Fracción molar de estaño(II)	Absorbancia	Fracción molar de estaño(II)	Absorbancia
0,10	0,42	0,65	0,25
0,20	0,32	0,75	0,44
0,30	0,22	0,80	0,51
0,40	0,12	0,85	0,43
0,50	0,04	0,90	0,32
0,55	0,08	0,95	0,20
0,60	0,15		

Representar la absorbancia frente a la fracción molar de estaño(II) y deducir la composición del complejo, o complejos. [*Nota*: el estaño(II) reduce al platino(II) a platino(0).]

31-20 El osmio en disolución reacciona con una sustancia que tiene el nombre común de «anil» para dar productos que presentan una fuerte absorción en el intervalo de 580-650 mμ, con un agudo máximo a 615 mμ. Se obtienen los siguientes datos, utilizando un exceso de anil y midiendo a 615 mμ en cubetas de 1,00 cm de espesor.

Conc. osmio, ppm	Absorbancia	Conc. osmio, ppm	Absorbancia
0,76	0,142	3,80	0,687
1,52	0,280	4,56	0,798
2,28	0,424	5,32	0,923
3,04	0,559	6,08	1,007

(*a*) ¿Cuál es el color de las disoluciones?

(*b*) Representando la absorbancia frente a la concentración ¿cumple el sistema la ley de Beer?

(*c*) Calcular la absortividad molar del sistema cuando se determina por este método.

(*d*) Calcular la transmitancia de las disoluciones, y representar (100 − % *T*) frente al logaritmo de las concentraciones (gráfica de Ringbom), utilizando un papel semilogarítmico de 2 ciclos. (Si no hay suficientes puntos experimentales en la tabla, pueden obtenerse puntos complementarios en la representación pedida en (*b*).)

(*e*) Suponiendo un error absoluto de 0,5 % en la medida de la transmitancia ¿cuál es

la máxima precisión, el intervalo óptico y el intervalo de concentraciones en el cual el error relativo no pasa de 5 %?

31-21 Una serie de disoluciones que contienen una cantidad constante de osmio (3,80 ppm en la última disolución) y cantidades crecientes de reactivo «anil» dan los siguientes datos, por medida a 615 mμ en cubetas de 1,00 cm.

Moles de anil por mol Os	Absorbancia	Moles de anil por mol Os	Absorbancia
0,40	0,093	2,40	0,384
0,80	0,173	2,80	0,396
1,20	0,243	3,20	0,403
1,60	0,312	3,60	0,411
2,00	0,343	4,00	0,414

(*a*) Representar la absorbancia frente a la razón molar anil/osmio y deducir la composición estequiométrica del complejo.
(*b*) Calcular la constante de formación del complejo.

31-22 Una serie de disoluciones que contienen la misma concentración total de reactivos (osmio + anil = $4{,}00 \times 10^{-5}$ mol/litro) da las siguientes medidas.

Fracción molar de anil	Absorbancia A 615 mμ	Absorbancia A 466 mμ
0,10	0,063	0,108
0,20	0,104	0,185
0,30	0,143	0,252
0,40	0,175	0,317
0,50	0,203	0,352
0,60	0,218	0,327
0,70	0,188	0,236
0,80	0,132	0,144
0,90	0,065	0,065

(*a*) En el mismo papel, representar la absorbancia frente a la fracción molar de anil, para cada una de las longitudes de onda. Deducir la composición estequiométrica de los complejos formados.
(*b*) ¿Cuál es el color del complejo que absorbe a 466 mμ? ¿y a 615 mμ?
(*c*) Calcular la constante de formación de cada uno de los complejos de osmio con anil.
(*d*) Proponer un procedimiento experimental por el cual el método de la relación de pendientes pueda aplicarse a este sistema a fin de establecer la composición estequiométrica de los dos complejos. Incluir una representación gráfica apropiada.

31-23 El cobalto(II) reacciona con QDT para formar un complejo rojo en disolución. Una solución que contiene 1,25 ppm de cobalto (y QDT en exceso) presenta un porcentaje de transmitancia de 17,3 en cubetas de 1,00 cm de espesor.
(*a*) Calcular el % T de una disolución que contenga 0,50 ppm de cobalto, medida en cubetas de 4,00 cm.
(*b*) Calcular la absortividad molar del cobalto, determinada por el método de la QDT.

31-24 El rutenio forma, en disolución, un complejo con ditioxamida. Una disolución del complejo que contiene 0,250 ppm de rutenio, medida a 650 mμ en cubeta de 1,00 cm,

tiene un porcentaje de transmitancia de 31,1. Calcular la absortividad molar del rutenio en este método.

31-25. El rodio(III) reacciona con hipoclorito, a *p*H 6, para dar una disolución azul que tiene un máximo de absorción a 660 mμ. Una disolución que contiene 8,0 ppm de rutenio, medida en una cubeta de 1,00 cm de espesor, tiene una transmitancia de 50,6 %. Calcular la absortividad molar del rutenio en este método.

31-26. Cierto elemento, X, forma un complejo coloreado con QDT que tiene una absortividad molar de $1{,}66 \times 10^4$ litros/mol-cm. Una solución que contiene 2,00 ppm de X, medido en una cubeta de 1,00 cm tiene una transmitancia de 49,0 %. Calcular el peso atómico del elemento X.

32

ELECTROANALISIS

I. PRINCIPIOS FUNDAMENTALES

Células electroquímicas

Una célula electroquímica sencilla consiste en dos electrodos metálicos introducidos en una disolución electrolítica, o en dos electrólitos diferentes en contacto eléctrico (por ejemplo, por medio de un puente salino). Dos de estas células están esquematizadas en la Fig. 32-1.

Células galvánicas. Si los electrodos de la célula 1 (Fig. 32-1) están en cortocircuito, tiene lugar espontáneamente la reacción química $Cu \rightarrow Cu^{++} + 2e$; los electrones fluyen a través del conductor exterior hasta el electrodo de plata: $Ag^+ + e \rightarrow Ag$. La fuerza electromotriz generada se calcula como se indica en el Capítulo 26. Como la reacción que tiene lugar es $Cu + 2Ag^+ \rightarrow Cu^{++} + 2Ag$, la concentración de Cu^{++} aumenta y la de Ag^+ disminuye; debido a esto la fuerza electromotriz decrece llegando a tomar el valor cero. Diversos tipos de células galvánicas se utilizan para convertir energía química en energía eléctrica.

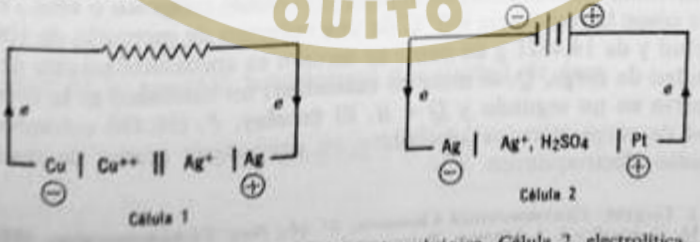


Fig. 32-1 Células electroquímicas. Célula 1, galvánica. Célula 2, electrolítica.

Células electrolíticas. Son aquellas en las cuales las reacciones químicas que tienen lugar se deben a la imposición de un voltaje exterior mayor que la fuerza electromotriz de la célula. En la célula 2 (Fig. 32-1) las reacciones son $Ag^+ + e \rightarrow Ag$ y $2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e$, y la reacción total es

$$4Ag^+ + 2H_2O \rightarrow 4Ag + 4H^+ + O_2$$

En la galvanoplastia comercial, refinado electrolítico de metales y preparaciones electrolíticas (aluminio, hidróxido sódico) se utilizan células electrolíticas.

El cátodo es el electrodo en que tiene lugar la reducción y el ánodo es en el que tiene lugar la oxidación; la polaridad (+ ó −) del electrodo es independiente de la definición.

En los fenómenos electroquímicos[1-4] interesa frecuentemente estudiar la reacción en uno solo de los electrodos. La naturaleza fundamental de las reacciones en los electrodos es independiente de si la célula opera como galvánica o como electrolítica. En las células ilustradas antes, la naturaleza de la reacción $Ag^+ + e \rightarrow Ag$ es la misma en ambas. Si se desea obtener un depósito de plata, se puede operar en una célula galvánica (por «electrólisis interna») o en una electrolítica.

Variables

En los procesos electroquímicos, tanto galvánicos como electrolíticos, intervienen un cierto número de variables. Para poder estudiarlas, se dan valores constantes a alguna de estas variables y se observan los cambios que tienen lugar en las otras.

Las *variables de la disolución* comprenden la concentración de las especies electroactivas, la concentración de los otros solutos (H^+) y el disolvente.

Las *variables del electrodo* comprenden el material del electrodo, el estado mecánico de su superficie, el área (A) y la forma.

Las *variables eléctricas* incluyen el potencial (V), la intensidad (i), la resistencia (R) y la cantidad de carga eléctrica (Q). Tres de estas variables están relacionadas y definidas por la ley de Ohm $V = iR$. La unidad de potencial es el **voltio,** que es la fuerza electromotriz necesaria para que pase una corriente de un **amperio** a través de una resistencia de un **ohmio.** (La inversa de la resistencia se denomina **conductancia;** su unidad es el ohmio recíproco o **mho.**) El ohmio se define como la resistencia a 0° C de una columna de mercurio de 106,300 cm de longitud y de 14,4521 g de peso; su sección es aproximadamente de 1 mm^2. La cantidad de carga, Q, se mide en **culombios;** un culombio es la corriente de un amperio en un segundo y $Q = it$. El **faraday,** F, (96.490 culombios) es la cantidad de carga eléctrica asociada a un equivalente gramo de sustancia en un proceso electroquímico.

[1] J. J. Lingane, *Electroanalytical Chemistry*, 2.ª ed., New York, Interscience, 1958.
[2] I. M. Kolthoff y J. J. Lingane, *Polarography*, 2.ª ed., New York, Interscience, 1952, vol. I.
[3] H. A. Laitinen, *Chemical Analysis*, New York, McGraw-Hill, 1960.
[4] L. Meites y H. C. Thomas, *Advanced Analytical Chemistry*, New York, McGraw-Hill, 1958.

La transferencia de masa de las especies electroactivas entre la disolución y el electrodo se discutirá en una sección posterior.

Consideremos la célula representada en la Fig. 32-2 en la cual el electrodo de la derecha es un electrodo de referencia, de calomelanos saturados E.C.S.

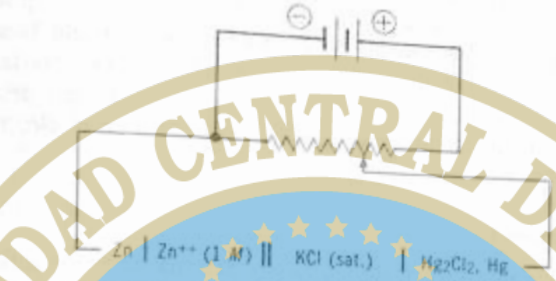


Fig. 32-2 Célula electroquímica. Electrodo de referencia (a la derecha): electrodo de calomelanos saturado (E.C.S.).

(véase la pág. 524). Prescindiendo de las actividades y del pequeño potencial de unión o contacto, el potencial del circuito abierto de la célula es $E_{\text{célula}} = E_{\text{cat}} - E_{\text{Zn}} = 0,242 - (-0,763) = 1,005$ v. Si aplicamos una fuerza electromotriz externa, E_{ap}, igual a la de la célula, no pasa corriente, es decir, $i = 0$. Cuando la fuerza electromotriz externa es mayor que el potencial de la célula, ésta actúa como una célula electrolítica. Supongamos que $E_{\text{ap}} = 1,20$ voltios (es decir, el potencial del electrodo de cinc es $-1,2$ v frente a E.C.S.); una cuestión de interés es la cantidad de corriente que pasa, pues al ser i el número de culombios de carga eléctrica que fluyen por segundo o el número de electrones por segundo combinados con el ion Zn^{++}, i también es una medida de la velocidad de la reacción heterogénea $Zn^{++} + 2e \rightarrow Zn$

$$i \text{ (amperios)} = \frac{dQ}{dt}\left(\frac{\text{culombios}}{\text{segundos}}\right) \cdot \frac{Q}{nF}\left(\frac{\text{culombios}}{\text{culombios/mol}}\right) = N \text{ (mol)} \qquad (32\text{-}1)$$

$$\text{Velocidad, } v \text{ (mol/seg)} = \frac{dN}{dt} = \frac{i}{nF} \qquad (32\text{-}2)$$

La velocidad de la reacción heterogénea por unidad de área,

$$v \text{ (mol/seg/cm}^2\text{)} = \frac{i}{nFA} \qquad (32\text{-}3)$$

Polarización sobretensión

Un *electrodo* cuyo potencial tiene un valor diferente al de equilibrio (reversible) se dice que está **polarizado,** y la *diferencia* entre estos dos valores se deno-

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
FUNDADA EN 1620
QUITO

mina **sobretensión**; es decir, $\eta = E - E_{eq}$. Una *célula* está polarizada si su fuerza electromotriz difiere de su valor reversible; la sobretensión de una célula es la suma de las sobretensiones del cátodo y del ánodo. Cuando consideramos cualquier caso de polarización debe restarse la caída de voltaje óhmico, iR, del circuito antes de aplicar la ley de Ohm.

Un **electrodo polarizado ideal** es un electrodo cuyo potencial puede variarse sin que pase corriente. El potencial de **electrodo despolarizado ideal** no puede variar de su valor de equilibrio al paso de corriente. Un **despolarizador** es una sustancia que disminuye el valor de la polarización. El efecto despolarizador proviene preferentemente de una oxidación o reducción en el electrodo correspondiente.

Fuerza contraelectromotriz

Cuando se aplica una fuerza electromotriz externa de valor suficiente a una célula electrolítica, para producir una reacción en los electrodos, los productos formados en los electrodos dan lugar a una acción galvánica en oposición a la fuerza electromotriz aplicada. La corriente que pasa viene dada por la ley de Ohm:

$$E_{ap} = E_{cont} + iR \qquad (32\text{-}4)$$

donde R es la resistencia del circuito. Cuando aumenta la corriente, E_{cont} también aumenta y la ley de Ohm se puede aplicar después de restar este valor. La fuerza contraelectromotriz está formada por tres componentes.

1. **FCEM reversible.** Es la fem reversible de la célula galvánica, originada por el paso de la corriente electrolítica; su magnitud depende de los electrodos y de los componentes en disolución. Por ejemplo, en la célula 2 de la Fig. 32-1, las reacciones en los electrodos son

en el cátodo: $Ag^+ + e \rightarrow Ag$

en el ánodo: $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$

Si $[Ag^+] = [H^+] = 1\ M$, la fcem reversible es la diferencia entre los potenciales normales del electrodo de las semicélulas:

$$E_{cont.\ rev.} = 1{,}23 - 0{,}80 = 0{,}43\ \text{v}$$

2. **Polarización por concentración o sobretensión por concentración.** Resulta del cambio de concentración de la especie electroactiva en la superficie de los electrodos, comparada con su concentración en el resto de la disolución. En el ejemplo anterior, un incremento de $[H^+]$ en la superficie anódica hace que el potencial reversible de este electrodo sea más positivo, y la disminución de $[Ag^+]$ en la superficie catódica da lugar a que el potencial del electrodo de plata sea menos positivo. Ambos efectos combinados incrementan fcem. La

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST SAPIENTIA FUNDADA EN 1620 QUITO

sobretensión por concentración aumenta cuando lo hace la densidad de corriente (corriente por unidad de superficie) y decrece por agitación.

Transferencia de masa. El transporte de materias entre la disolución y los electrodos puede tener lugar por una o varias de las siguientes vías:

(a) *Emigración* de iones cargados bajo la influencia de un campo eléctrico.

(b) *Difusión* de una especie bajo la influencia de un gradiente de concentración (potencial químico).

(c) *Convección* o transporte hidrodinámico, por agitación, gradientes de densidad, etc.

Los efectos de los cambios de concentración en cada uno de los electrodos durante la electrolisis pueden determinarse introduciendo un electrodo de referencia muy cerca de la superficie de electrodo de trabajo a estudiar. Consideremos, por ejemplo, la reacción catódica

$$Ox + ne \rightarrow Red$$

Si C_{Ox} es la concentración de Ox en la solución, y C°_{Ox} su concentración en la superficie del electrodo (es decir, en una delgada película adyacente a éste), la diferencia $(C_{Ox} - C^{\circ}_{Ox})$ nos da el gradiente de concentración en el electrodo. El flujo en el electrodo viene dado por $m_{Ox}(C_{Ox} - C^{\circ}_{Ox})$, donde m_{Ox} es la transferencia de masa constante en cm/seg. En ausencia de emigración iónica, la velocidad de transferencia de masa de Ox a la superficie del electrodo es

$$v_m = m_{Ox}(C_{Ox} - C^{\circ}_{Ox}) \tag{32-5}$$

La velocidad de la reacción electródica es igual a la velocidad de transferencia de masa de Ox a la superficie del electrodo; por lo que

$$\frac{i}{nFA} = m_{Ox}(C_{Ox} - C^{\circ}_{Ox}) \quad \text{o} \quad i = nFAm_{Ox}(C_{Ox} - C^{\circ}_{Ox})$$

o

$$i = k_{Ox}(C_{Ox} - C^{\circ}_{Ox}) \tag{32-6}$$

donde $k_{Ox} = nFAm_{Ox}$. La velocidad máxima de transferencia de masa se presenta cuando C°_{Ox} es despreciable comparada a C_{Ox}; entonces se alcanza una **corriente límite** cuyo valor es:

$$i_{lim} = k_{Ox}C_{Ox} \tag{32-7}$$

Este fenómeno es la base de la polarografía (véase la sección III). Dividiendo la ecuación (32-6) por la (32-7) nos da

$$\frac{i}{i_{lim}} = \frac{C_{Ox} - C^{\circ}_{Ox}}{C_{Ox}} \quad \text{o} \quad C^{\circ}_{Ox} = C_{Ox}\frac{i_{lim} - i}{i_{lim}} \tag{32-8}$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

en la cual podemos ver que C°_{Ox} disminuye, en proporción directa, al aumentar la corriente.

La concentración de la forma reducida, Red, se incrementa en la superficie del electrodo debido a la reacción electródica, y

$$i = nFAm_{Red}(C^{\circ}_{Red} - C_{Red}) = k_{Red}(C^{\circ}_{Red} - C_{Red}) \tag{32-9}$$

donde $k_{Red} = nFAm_{Red}$. Si la forma reducida no existe inicialmente en la disolución, $C_{Red} = 0$, y

$$i = k_{Red}C^{\circ}_{Red} \quad o \quad C^{\circ}_{Red} = i/k_{Red} \tag{32-10}$$

Aplicación de la ecuación de Nernst[5]. Los valores de C°_{Ox} y C°_{Red} son funciones del potencial de electrodo, E; las relaciones funcionales dependen sobre todo de la cinética de la transferencia de masa. Si la velocidad de transferencia electrónica es suficientemente rápida para que C°_{Ox} y C°_{Red} presenten su valor de equilibrio, la aplicación de la ecuación de Nernst nos da

$$E = E^{\circ\prime} - \frac{0{,}059}{n}\log\frac{C^{\circ}_{Red}}{C^{\circ}_{Ox}} \quad \text{(a 25°)} \tag{32-11}$$

Introduciendo las ecuaciones (32-8) y (32-10) en (32-11) se obtiene:

$$E = E^{\circ\prime} - \frac{0{,}059}{n}\log\frac{i}{i_{lim} - i}\cdot\frac{k_{Ox}}{k_{Red}}$$

$$= E^{\circ\prime} + \frac{0{,}059}{n}\log\frac{k_{Red}}{k_{Ox}} - \frac{0{,}059}{n}\log\frac{i}{i_{lim} - i} \tag{32-12}$$

Cuando $i = i_{lim}/2$, el último término de la ecuación (32-12) es cero, y

$$E = E^{\circ\prime} + \frac{0{,}059}{n}\log\frac{k_{Red}}{k_{Ox}} \tag{32-13}$$

El potencial en este punto se llama «potencial de onda media» $E_{1/2}$; y viene dado por

$$E = E_{1/2} = E^{\circ\prime} + \frac{0{,}059}{n}\log\frac{k_{Red}}{k_{Ox}} \tag{32-14}$$

Para valores de $0 < i < i_{lim}$, la ecuación (32-12) queda en la forma

$$E = E_{1/2} - \frac{0{,}059}{n}\log\frac{i}{i_{lim} - i} \tag{32-15}$$

[5] Este tratamiento supone ausencia de sobretensión de activación; es decir, que la corriente depende enteramente de la difusión en todos los puntos. Si se considera una sobretensión de activación, se obtienen relaciones parecidas, pero más complicadas.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIORI EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Cuando está inicialmente presente la forma reducida, la ecuación (32-9) viene dada por

$$C^{\circ}_{\text{Red}} = \frac{i}{k_{\text{Red}}} + C_{\text{Red}} \tag{32-9a}$$

C°_{Red} aumenta como consecuencia de la reacción electródica

$$i_{\text{lim}} = -k_{\text{Red}} C_{\text{Red}} \qquad \text{o} \qquad C_{\text{Red}} = -\frac{i_{\text{lim}}}{k_{\text{Red}}} \tag{32-16}$$

Combinando las ecuaciones (32-9a) y (32-16) se obtiene

$$C^{\circ}_{\text{Red}} = \frac{i - i_{\text{lim}}}{k_{\text{Red}}} \tag{32-17}$$

Si restamos la ecuación (32-6) de la (32-7) encontramos que

$$C^{\circ}_{\text{Ox}} = \frac{i_{\text{lim}} - i}{k_{\text{Ox}}} \tag{32-18}$$

La sustitución de las ecuaciones (32-17) y (32-18) en (32-11) da:

$$E = E^{\circ\prime} + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{k_{\text{Red}}}{k_{\text{Ox}}} - \frac{0{,}059}{n} \log \frac{i - i_{\text{lim}}}{i_{\text{lim}} - i} \tag{32-19}$$

y

$$E = E_{1/2} - \frac{0{,}059}{n} \log \frac{i - (i_d)_a}{(i_d)_c - i} \tag{32-20}$$

que es una ecuación general para las relaciones corriente-potencial[6].

Cuando $C_{\text{Red}} = 0$, $(i_d)_a = 0$, la ecuación (32-20) es idéntica a la ecuación (32-15), y la relación corriente-voltaje da una onda que es enteramente catódica, la corriente se designa como positiva, como en la curva 1 de la Fig. 32-3. Cuando $C_{\text{Ox}} = 0$, $(i_d)_c = 0$, y

$$E = E_{1/2} - \frac{0{,}059}{n} \log \frac{i - (i_d)_a}{-i} = E_{1/2} + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{i}{(i_d)_a - i} \tag{32-21}$$

La onda es entonces anódica y la corriente se designa como negativa, como en la curva de la Fig. 32-3. Cuando ambas formas Ox y Red están inicialmente presentes, al aplicar la ecuación (32-20) se obtiene una onda compuesta, anódica-catódica (curva 3, Fig. 32-3). Para una onda compuesta de una reacción reversible, el valor de E a $i = 0$, coincide con el potencial normal, E°, del sistema medido por un potenciómetro. Además, el valor de $E_{1/2}$ es el mismo para las ondas catódica, anódica y compuesta.

[6] En la reacción $\text{Ox} + ne \rightleftarrows \text{Red}$, la corriente producida en la reacción directa (reducción) se llama *catódica* y se le da un signo positivo; la corriente producida por la reacción inversa (oxidación) se denomina *anódica* y se le atribuye signo negativo. Como las corrientes límites dependen de la difusión, se designan por $(i_d)_a$ e $(i_d)_c$ en las ecuaciones.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM BONUM EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620

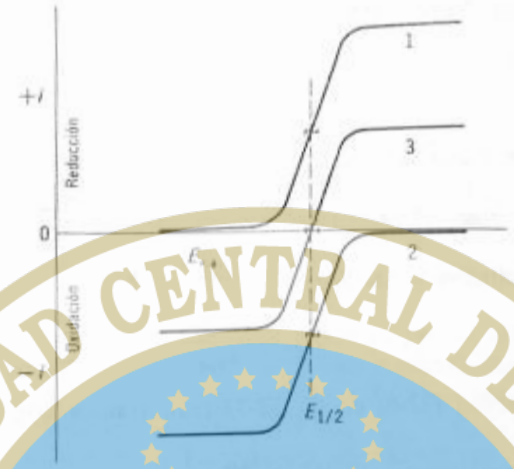


Fig. 32-3 Curvas corriente-voltaje (ondas polarográficas) de la reacción $Ox + ne \rightleftarrows Red$. 1, onda catódica (reducción); 2, onda anódica (oxidación); 3, onda compuesta catódica-anódica de la mezcla de las formas oxidada y reducida en concentraciones iguales.

Si la reacción catódica implica depósito de un metal, como $Ag^+ + e \rightarrow Ag$, el valor de E en cualquier punto de la curva intensidad-potencial viene dado, prescindiendo de las actividades, por

$$E = E^\circ + \frac{0{,}059}{n} \log C^\circ_{Ox} \qquad (32\text{-}22)$$

donde E° es el potencial normal de la reacción electródica y C°_{Ox} tiene su significado usual. Por consideraciones análogas a las desarrolladas anteriormente, se puede demostrar que el potencial de onda media, es decir, E cuando $i = (i_d)_c/2$, viene dado por

$$E_{1/2} = E^\circ + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{C_{Ox}}{2} \qquad (32\text{-}23)$$

En este caso $E_{1/2}$ no es constante, sino que se hace $0{,}059/n$ v más negativo cada vez que la concentración de ion metálico disminuye diez veces. Si, además se deposita algo del metal, E_{ap} decrece por debajo de E_{cont} y la célula se comporta galvánicamente; C°_{Ox} es entonces mayor que C_{Ox}, y la polarización anódica por concentración aumenta en $0{,}059/n$ voltios por cada incremento de 10 en C°_{Ox}/C_{Ox}. A menos que C_{Ox} sea muy pequeño, la sobretensión por concentración por la disolución del metal es muy pequeña.

Por definición, la sobretensión es la diferencia entre el potencial de electrodo y su valor cuando está en equilibrio, $\eta = E - E_{eq}$. En una reacción electródica

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM SUPERIORUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

en que la forma reducida es insoluble, como en la deposición de un metal, se aplica la ecuación (32-23), y

$$\eta_{conc} = E - E_{eq} = \frac{0{,}059}{n} \log \frac{(i_d)_c - i}{(i_d)_c} = \frac{0{,}059}{n} \log \left(1 - \frac{i}{(i_d)_c}\right) \qquad (32\text{-}24)$$

Cuando $0 < i < i_{lim}$, η_{conc} es negativa (polarización catódica) y aumenta sin límite a medida que i se aproxima a i_{lim}. Una expresión similar a la ecuación (32-24) se aplica cuando ambas formas, Ox y Red, son solubles. Sin embargo, si cualquiera de las dos, Ox o Red, están ausentes inicialmente, E_{eq} no está definido y, por consiguiente, no puede definirse η_{conc}.

La agitación hace aumentar la velocidad de transferencia de masa de la especie electroactiva, por lo que el valor de i_{lim} aumenta e i/i_{lim} disminuye, decreciendo entonces η_{conc}.

3. Sobretensión de activación. Después de considerados los efectos de la transferencia de masa (polarización por concentración), todavía queda un nuevo factor de sobretensión. Si la reacción de la célula $Ox + ne \rightleftarrows Red$ está en equilibrio, una «corriente de intercambio», i_o, está pasando en ambas direcciones a la misma velocidad, pero no pasa corriente *neta*. Si la reacción electródica es relativamente lenta (por no ser reversible en sentido termodinámico) requiere más o menos sobretensión para iniciarse y mantenerse, es decir, para que pase una corriente neta. Este potencial, llamado «sobretensión de activación», tiene origen en un proceso lento de transferencia de carga o en una reacción química lenta que precede o sigue a la reacción electródica. Las reacciones lentas pueden influenciar la concentración de las especies electroactivas en un instante, por lo que sus efectos pueden ser los mismos que los de una polarización por concentración. Cuando la sobretensión de activación es pequeña, es proporcional a la corriente y viene dada por

$$\eta = \frac{RT}{nF} \frac{i}{i_{lim}} = \frac{0{,}0257}{n} \frac{i}{i_{lim}} \text{ (a 25°C)} \qquad (32\text{-}25)$$

Cuando η es grande, es proporcional al logaritmo de la densidad de corriente.

Este tipo de sobretensión es especialmente grande para reacciones en las que se liberan gases en los electrodos, tales como la generación catódica de hidrógeno o la liberación anódica de oxígeno. La sobretensión de activación es pequeña para los metales plata, mercurio, cadmio, cinc, etc. respecto a sus iones, pero es grande para metales de transición, como cromo, hierro, cobalto, níquel, etc. Las películas de óxidos y las capas de sustancias orgánicas adsorbidas sobre los electrodos de platino hacen aumentar la polarización.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

II. ELECTROLISIS A CORRIENTE CERO: POTENCIOMETRIA

En el Cap. 26 se definió el potencial de electrodo y los convenios utilizados, como también los cálculos con la ecuación de Nernst, cuando se aplica a las variaciones del potencial de los sistemas en las valoraciones redox, al irse modificando la concentración de las especies electroactivas. Esta sección trata de la medida de potenciales y de algunas de sus aplicaciones de importancia analítica.

La potenciometría consiste en la medida de la fem de una célula galvánica, a través de la cual la corriente que pasa es virtualmente cero, por lo que no tienen lugar cambios importantes en la concentración de las especies electroactivas. La variable que nos interesa es la modificación del potencial de un electrodo sencillo o de la semicélula en que tienen lugar variaciones de la concentración de uno o de ambos componentes. Como el potencial de un electrodo sencillo no puede medirse directamente, el par de electrodos de la célula consiste en un **electrodo de referencia** que mantiene un potencial constante y un **electrodo indicador**, cuyo potencial depende de la composición de la disolución electrolítica.

Electrodos de referencia

Si un electrodo debe mantener un potencial fijo, su composición debe permanecer fija, lo cual exige que (virtualmente) no pase corriente por él. Esto se consigue mediante el circuito y el método operativo del potenciómetro utilizado para medir la fem de la célula y mediante la composición del electrodo de referencia, que se reajusta a su situación original si pasa solamente una pequeña cantidad de corriente. Los electrodos de referencia se aproximan una despolarizabilidad ideal. Las semicélulas siguientes se utilizan como electrodo de refe-

Fig. 32-4 Electrodo de hidrógeno.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
FUNDADA EN 1620
QUITO

rencia. En todos los casos el alumno debe considerar la forma en que el electrodo mantiene o reajusta su composición original al pasar una *pequeña* corriente en cualquier sentido.

1. **Electrodo de hidrógeno.** En la Fig. 32-4 se indica su composición; una lámina de platino platinado se introduce parcialmente en una disolución 1 *M* de H^+ y se hace burbujear gas hidrógeno. La conexión con otra semicélula cualquiera se consigue mediante un puente salino. La formulación de la semicélula es

$$Pt|H_2(1\text{ atm})|H^+(1\ M)\|$$

El valor del potencial normal, $E^\circ = 0{,}00$ v, se elige arbitrariamente y es el potencial a que se refieren las demás semicélulas. El electrodo de hidrógeno presenta ciertos inconvenientes en su utilización, porque exige una fuente de hidrógeno puro, que debe mantenerse a presión constante; además, el electrodo se envenena con facilidad con trazas de compuestos de arsénico y de azufre.

2. **Electrodo de calomelanos.** Este electrodo consiste en una mezcla de mercurio metálico y de cloruro mercurioso (calomelanos) en contacto con una disolución de cloruro potásico:

$$Hg|Hg_2Cl_2(s)|KCl\ (\text{conc. conocida})\|$$

La semirreacción es

$$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftarrows 2Hg + 2Cl^-$$

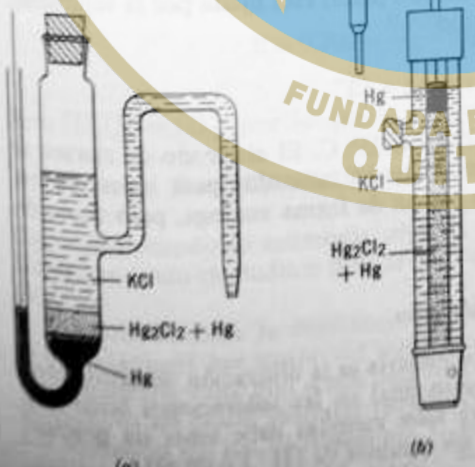


Fig. 32-5 Electrodos de calomelanos. (*a*) Tipo bazo lateral. (*b*) Tipo casquillo.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Como el Hg y el Hg_2Cl_2 están en estado *standard*, el potencial de la semicélula depende de la concentración del ion cloruro en la disolución:

$$E = E^\circ - \frac{0{,}059}{2} \log \frac{[Hg]^2[Cl^-]^2}{[Hg_2Cl_2]} = E^\circ - 0{,}059 \log[Cl^-]$$

La mayoría de los electrodos de referencia de calomelanos utilizan una disolución saturada de cloruro potásico y KCl sólido en exceso; este electrodo se conoce con el nombre de electrodo de calomelanos saturado (E.C.S.) para el que $E^\circ = 0{,}2413$ v a 25° C. En el electrodo de calomelanos normal (E.C.N.) El cloruro de potasio es 1 *N* y $E^\circ = 0{,}2842$ v.

En los primeros electrodos de calomelanos el puente salino para conseguir la conexión a través de la solución con el otro electrodo, era un tubo en U, lleno con disolución de cloruro potásico, como se ve en la Fig. 32-5(*a*). En los electrodos comerciales actuales el contacto se consigue mediante un casquillo de vidrio triturado y aglutinado que recubre un agujerito practicado en el fondo del tubo de vidrio que contiene el electrodo, como indica la Fig. 32-5(*b*) o mediante un filamento empotrado que atraviesa la pared de vidrio; el casquillo de vidrio, o el filamento, se mantienen humedecidos por la disolución de cloruro potásico del electrodo, y el electrodo completo se sumerge directamente en la disolución problema.

3. **Electrodo de quinhidrona.** Aunque este electrodo puede utilizarse como electrodo de referencia, tiene el inconveniente de que la quinhidrona y el ácido deben renovarse cada uno o dos días. Con más frecuencia se utiliza como electrodo indicador para los iones hidrógeno, por lo que se discutirá con detalle posteriormente.

4. **Electrodo de cloruro de plata.** Este electrodo consiste en un alambre de plata recubierto parcialmente por una ligera película de cloruro de plata; la concentración de ion cloruro (y la del ion plata) está fijada por la solubilidad del cloruro de plata. La semirreacción

$$AgCl + e \rightleftarrows Ag + Cl^-$$

tiene un potencial normal $E^\circ = 0{,}2222$ v a 25° C. El electrodo de cloruro de plata puede también utilizarse como electrodo indicador para iones cloruro. Otros electrodos de haluros de plata actúan de forma análoga, pero tienen diferentes valores de E°.

Electrodos indicadores para iones hidrógeno

Una aplicación común de la potenciometría es la utilización de datos potenciométricos para la detección del punto final en las valoraciones ácido-base. El electrodo indicador utilizado para tales medidas debe tener un potencial que varíe de una forma definida con los cambios de $[H^+]$ o de *p*H.

1. Electrodo de hidrógeno. El electrodo de hidrógeno puede servir no solo como electrodo de referencia, sino también como electrodo indicador de la concentración de H^+. A la presión de una atmósfera de gas hidrógeno,

$$E = E^\circ - \frac{0{,}059}{2} \log \frac{[H_2]}{[H^+]^2} = 0{,}00 + \frac{0{,}059}{2} \log [H^+]^2$$
$$= 0{,}00 + 0{,}059 \log [H^+] = -0{,}059\ pH$$

El potencial del electrodo es así una función lineal del *p*H de la disolución.

2. Electrodo de quinhidrona. La quinhidrona es un compuesto molecular de quinona e hidroquinona. Es ligeramente soluble en agua y la disolución se comporta como una mezcla de los dos componentes

$$C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2 \rightleftarrows \underset{\text{Quinona, Q}}{C_6H_4O_2} + \underset{\text{Hidroquinona, } H_2Q}{C_6H_4(OH)_2}$$

Para la medida de la concentración de ion hidrógeno, el electrodo está constituido por un metal inerte (platino u oro) introducidos en la disolución que contiene quinhidrona:

$$Pt \mid Q,\ H_2Q,\ H^+\ (x\ M) \parallel$$

Los dos compuestos constituyen un sistema redox:

$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows C_6H_4(OH)_2 \qquad E^\circ = 0{,}700\ v$$

La ecuación de Nernst para la semirreacción es

$$E = 0{,}700 - \frac{0{,}059}{2} \log \frac{[H_2Q]}{[Q][H^+]^2}$$

Pero $[H_2Q] = [Q]$, por lo que el potencial depende solo de $[H^+]$:

$$E = 0{,}700 + 0{,}059 \log [H^+] = 0{,}700 - 0{,}059\ pH$$

Como un electrodo de referencia, consiste en una disolución saturada de quinhidrona en ácido clorhídrico 0,10 *M* en contacto con un exceso de quinhidrona sólida.

El electrodo tiene la desventaja de que la hidroquinona en disolución se oxida lentamente por acción del aire a quinona, y, debido a esto, el electrodo debe prepararse cada uno o dos días como máximo. El electrodo indicador de quinhidrona no puede utilizarse para valores de *p*H mayores de 8 o 9, debido a la formación del ion hidroquinona, $C_6H_4O_2^{--}$. Esta disminución de la concentración de la hidroquinona, $[H_2Q]$, hace que la concentración de ésta sea

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIORI FACIES SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

menor que la de [Q], con lo que deja de ser sencilla la relación entre el potencial y la $[H^+]$. Además esta reacción consume álcali, por lo que no puede utilizarse en valoraciones de ácidos. Tampoco puede utilizarse en disoluciones que contengan ácido bórico o boratos, que forman complejos fuertemente ácidos con la hidroquinona.

3. Electrodo de vidrio. Este electrodo consiste en una membrana delgada de vidrio en forma de pequeño bulbo, en el extremo de un tubo lleno con una disolución tampón de *p*H conocido (o al menos constante). En los electrodos comerciales, la conexión externa de la disolución se efectúa mediante un pequeño electrodo de referencia de calomelanos o de cloruro de plata, colocado dentro del electrodo de vidrio. Cuando el electrodo se coloca en una disolución que contiene iones hidrógeno a diferente concentración de la existente en el interior de la membrana, se origina un potencial a través de la membrana de vidrio. El electrodo es en realidad una célula de concentración, cuyo potencial depende de la diferencia entre las concentraciones de iones hidrógeno a ambos lados de la membrana.

La acción del electrodo parece depender de la permeabilidad de la membrana de vidrio; los iones hidrógeno, por tener un pequeño tamaño y alta movilidad, penetran a través de la membrana más rápidamente que los demás iones de la disolución. La permeabilidad de la membrana depende sobre todo de su composición. Se han preparado vidrios especiales para fabricar electrodos que puedan utilizarse de forma continua en disoluciones de elevada alcalinidad (*p*H = 13 o 14) y altas temperaturas. (Actualmente se dispone también de electrodos indicadores para otros cationes, como alcalinos y alcalinotérreos.)

Los electrodos de vidrio no pueden utilizarse con potenciómetros convencionales, porque la resistividad de la membrana de vidrio es tan grande (del orden de megaohmio) que solo puede atravesarla una corriente muy débil al bajo potencial del electrodo. Esta corriente es demasiado pequeña para que pueda medirse con el galvanómetro de un potenciómetro ordinario, pero puede hacerse pasar a través de un amplificador a vacío y equilibrarse con un potencial de trabajo.

El electrodo de vidrio es muy versátil, ya que no se ve afectado por los gases disueltos, agentes oxidantes o reductores, materia orgánica, etc. Puede ser de tamaño pequeño y combinarse con electrodos de referencia también pequeños, para la medida de sustancias biológicas, y construirse también resistentes para el control continuo de flujos de corriente en procesos industriales. En sistemas de concentración de ion hidrógeno constante el electrodo de vidrio puede utilizarse como electrodo de referencia.

4. Electrodos de metal-óxido metálico. Algunos metales cuya superficie está recubierta parcialmente por una capa de óxido del mismo metal, pueden servir como electrodos indicadores para los iones hidrógeno. Entre ellos, el más utilizado es el electrodo de antimonio. La semirreacción es

$$Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e \rightleftarrows 2Sb + 3H_2O \qquad E^\circ = 0{,}152 \text{ v}$$

El potencial del electrodo depende solo, por tanto, de la concentración de iones hidrógeno de la disolución:

$$E = 0{,}152 + 0{,}059 \log [H^+] = 0{,}152 - 0{,}059\ pH$$

El electrodo es útil, porque no se necesitan reactivos para su preparación; es resistente y adecuado para el registro continuo y para operaciones de control. Su intervalo de utilización de *p*H es de 2 a 8; no puede utilizarse para alcalinidades superiores, pues el óxido de antimonio(III) se disuelve en el álcali. Otros electrodos metal-óxido metálico bastante utilizados son los de teluro, tungsteno y hierro pasivado.

Electrodos indicadores para otros iones

Eligiendo adecuadamente los materiales, pueden obtenerse electrodos indicadores del cambio de la concentración de ciertos iones, como Cl^-, Ag^+, etc., que además permiten conocer los cambios de la relación entre las concentraciones de la forma oxidada y reducida en las valoraciones redox. Entre ellos se describen a continuación los más utilizados.

1. **Electrodo de plata-cloruro de plata.** No solo constituye un electrodo de referencia (véase pág. 524), sino que, además, es un electrodo indicador de la concentración de ion cloruro.

$$AgCl + e \rightleftarrows Ag + Cl^- \qquad E^\circ = 0{,}2222\ v$$

$$E = E^\circ - 0{,}059 \log \frac{[Ag][Cl^-]}{[AgCl]}$$

$$= 0{,}2222 - 0{,}059 \log [Cl^-]$$

Se utiliza este electrodo como indicador en las valoraciones de precipitación de cloruro con el ion plata. Para la valoración del ion bromuro puede utilizarse un electrodo de bromuro de plata.

2. **Metales.** Un metal en contacto con una disolución de sus iones puede utilizarse para medir la concentración de dicha disolución

$$M^{n+} + ne \rightleftarrows M \qquad E = E^\circ + \frac{0{,}059}{n} \log [M^{n+}]$$

Por ejemplo, en electrodo de plata introducido en una disolución de iones plata mide la concentración:

$$E = 0{,}7991 + 0{,}059 \log [Ag^+]$$

y puede utilizarse en la valoración de iones plata con distintos reactivos.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620

3. Metales inertes. El platino y el oro se utilizan en las valoraciones redox como colectores de los electrones puestos en juego en la reacción

$$\mathrm{Ox} + ne \rightleftarrows \mathrm{Red}$$

de la sustancia que se valora (antes del punto de equivalencia) y de la valorante (después del punto de equivalencia). El potencial del electrodo inerte es el de la semirreacción que tiene lugar y viene dado por

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\mathrm{Red}]}{[\mathrm{Ox}]}$$

El electrodo indica la relación de las concentraciones [Red]/[Ox] y por ello el progreso de la reacción de valoración. Los electrodos metálicos inertes se utilizan con frecuencia combinándolos con electrodos de vidrio (como electrodos de referencia) en valoraciones redox.

Medida de la fem

Los elementos fundamentales del circuito de un potenciómetro sencillo se presentan en la Fig. 32-6. Se conecta una célula de trabajo, E_t (que puede ser una pila seca o una batería de potencial mayor que el que se desea medir), a una resistencia AB, con caída de potencias uniforme a lo largo de su longitud. La célula que se desea medir, E_x, se conecta a la misma resistencia con su polaridad en oposición a la E_t, mediante el contacto fijo A y un contacto deslizante C. El galvanómetro G en serie nos mide el paso de corriente y el voltímetro V.

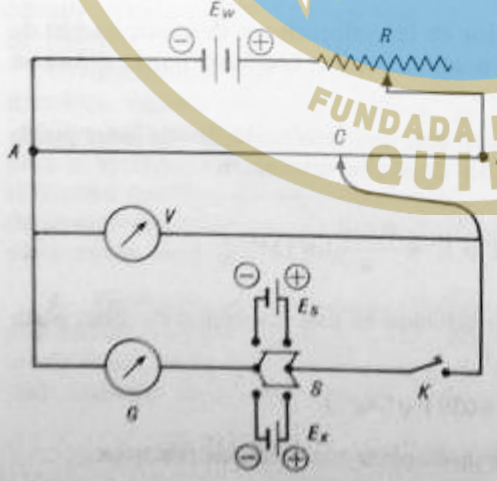


Fig. 32-6 Diagrama de un circuito potenciométrico.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIUM
FUNDADA EN 1620
QUITO

en paralelo a la célula problema, da las lecturas aproximadas del voltaje. Para calibrar el instrumento, se conecta el conmutador a la célula patrón, E_p, cuyo potencial se conoce con exactitud y se mueve el contacto C hasta coincidir con B. Se cierra ahora el circuito en K, y se observa una desviación en el galvanómetro. Se ajusta a continuación la resistencia R hasta que no se aprecie paso de corriente en el galvanómetro (punto cero). En estas condiciones la caída de potencial entre A y B es la misma que el voltaje de la célula patrón. Se retira luego E_p y se conecta la célula que se desea medir, E_x, moviéndose a continuación el contacto C hasta que el galvanómetro no registre paso de corriente. En este momento la caída de potencial entre A y C es igual al potencial de la célula problema y representa una fracción AC/AB conocida del voltaje de la célula patrón E_p utilizada para la calibración. Generalmente la resistencia AB está enrollada en forma circular, y tiene acoplada una escala en voltios y milivoltios, de tal forma que cualquier porción del contacto C puede leerse directamente en la escala. Se calibra el instrumento colocando la escala de forma que indique el voltaje exacto de la célula patrón E_p y ajustando R hasta corriente cero. Cualquier voltaje desconocido, E_x, puede leerse en la escala en voltios o milivoltios.

Para medir el *p*H puede graduarse directamente la escala, teniendo en cuenta que un cambio de una unidad de *p*H corresponde a un cambio de 0,059 v (a 25 °C) en la fem de la célula. El instrumento se calibra utilizando una disolución tampón de *p*H conocido en la célula E_x, y ajustando la resistencia R hasta que el galvanómetro indique corriente cero. La disolución a medir se coloca en la célula, moviendo luego el contacto C hasta que no pase corriente por el galvanómetro; el *p*H se lee directamente de la escala graduada. Cuando se utiliza un electrodo de vidrio para medir *p*H, se sustituye el galvanómetro por un amplificador de vacío. En la Fig. 32-7 se expone un tipo de *p*H-metro comercial.

Valoraciones potenciométricas

El potencial creado en cualquier célula de valoración incluye al potencial del electrodo de referencia. Los cambios de fem se deben a los de la composición de la disolución en valoración. El par de electrodos se selecciona teniendo en cuenta los sistemas que se manejan. Los siguientes ejemplos indican algunos de los pares de electrodos más utilizados.

1. *Electrodos de hidrógeno y de calomelanos*, para valoraciones de neutralización. La formulación de la célula es

$$(-) \quad \mathrm{Pt}\,|\,\mathrm{H_2}\,(1\ \mathrm{atm})\,|\,\mathrm{H^+}\,(x\ M)\,\|\,\mathrm{KCl\,(satd.)}\,|\,\mathrm{Hg_2Cl_2}\,|\,\mathrm{Hg} \quad (+)$$

Con el convenio de signos ya adoptado:

$$\begin{array}{l} \mathrm{Hg_2Cl_2} + 2e \rightleftarrows 2\mathrm{Hg} + 2\mathrm{Cl^-} \\ 2\mathrm{H^+} + 2e \rightleftarrows \mathrm{H_2} \\ \hline \mathrm{Hg_2Cl_2} + \mathrm{H_2} \rightleftarrows 2\mathrm{Hg} + 2\mathrm{Cl^-} + 2\mathrm{H^+} \end{array} \qquad \begin{array}{r} E^\circ_1 = 0{,}242\ \mathrm{v} \\ E^\circ_2 = 0{,}00\ \mathrm{v} \\ \hline E^\circ_1 - E^\circ_2 = 0{,}242\ \mathrm{v} \end{array}$$

Fig. 32-7. pH metro Beckman. (Cortesía de Beckman Instruments, Inc.)

Pero Hg_2Cl_2, H_2 y Hg están en estados *standard* y la concentración constante de Cl^- en KCl saturado queda incluida en E°_1; de donde,

$$E_{cel} = 0{,}242 - 0{,}059 \log [H^+] = 0{,}242 + 0{,}059\ pH$$

La fem de la célula se incrementa en 0,059 v por cada unidad que aumente el *p*H.

2. *Electrodos de vidrio y calomelanos*, para valoraciones de neutralización. Ya se indicó antes que los electrodos de vidrio comerciales están constituidos por otro interior de calomelanos saturado en contacto con la disolución de concentración de ion hidrógeno conocida dentro de la membrana. La combinación de un electrodo de vidrio con un electrodo de calomelanos externo para volumetrías de neutralización se representa de la forma que se indica a continuación; se supone que la disolución conocida de ion hidrógeno está constituida por un tampón de *p*H 7.

$$\underbrace{Hg\,|Hg_2Cl_2|\,KCl\,(sat.)\,\|H^+\,(x\,M)}_{\text{célula } r\text{, disolución en valoración}}\;|\text{vidrio}|\;\underbrace{H^+\,(10^{-7}\,M)\,\|\,KCl\,(sat.)\,|Hg_2Cl_2|\,Hg}_{\text{célula } l\text{, electrodo de vidrio}}$$

(calomelanos externo) (calomelanos interno)

En esta célula se pueden considerar dos células distintas conectadas en serie, a través de la membrana de vidrio, de forma que los electrones fluyan de una célula a la otra, como también que los iones hidrógeno emigran a través de la

membrana de vidrio debido a su diferente concentración. El voltaje total de la célula es la suma de los voltajes de las dos semicélulas por separado, pues están en serie, pero ambos voltajes tienen signo contrario por la dirección opuesta de la reacción que les corresponde. Por tanto, $E_{total} = E_i + E_r$

$$E_i = 0{,}242 + 0{,}059\ pH = 0{,}242 + (0{,}059 \times 7) = 0{,}655 \text{ v}$$

$$E_r = -(0{,}242 + 0{,}059\ pH) = -0{,}242 - 0{,}059\ pH$$

$$E_{total} = 0{,}655 - 0{,}242 - 0{,}059\ pH = 0{,}413 - 0{,}059\ pH$$

La discusión anterior nos permite pensar (con cierta lógica) que el electrodo de vidrio que contiene la disolución tampón de *p*H constante es realmente el electrodo de referencia y que el electrodo de calomelanos externo es el electrodo indicador. Sin embargo, se considera generalmente que el electrodo de vidrio incluye la disolución externa; pues el electrodo crea un voltaje solamente cuando la concentración de ion hidrógeno a ambos lados de la membrana de vidrio es diferente.

La ecuación antes dada indica que el voltaje de la célula es cero a $pH = 7$, cuando la concentración de iones hidrógeno de la disolución que se valora se haga igual a la concentración de iones hidrógeno en el interior de la membrana de vidrio, y cambie la polaridad del voltaje al pasar desde *p*H menor de 7 a *p*H mayor de 7, o viceversa. Por esta razón, los potenciómetros que se utilizan como *p*H-metros, llevan un dispositivo para cambiar la polaridad de las conexiones de la célula, y los *p*H-metros están provistos de dos escalas de *p*H, una de 0 a 7, y otra de 7 a 14. Algunos modelos de *p*H-metros modernos tienen una sola escala desde 0 a 14.

3. *Electrodos de quinhidrona y calomelanos*, para valores de neutralización. Las células se formulan de la forma siguiente:

$$(-) \quad Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid KCl\ (satd.) \parallel H_2Q,\ Q,\ H^+\ (x\ M) \mid Pt \quad (+)$$

La reacción en la célula es

$$Q + 2H^+ + 2Hg + 2Cl^- \rightleftharpoons H_2Q + Hg_2Cl_2 \qquad E^\circ_{cel} = 0{,}458 \text{ v}$$

Pero $[Q] = [H_2Q]$ y Hg, Hg_2Cl_2 y Cl^- están en estado standard; luego,

$$E_{cel} = 0{,}458 - \frac{0{,}059}{2} \log \frac{1}{[H^+]^2} = 0{,}458 + 0{,}059 \log [H^+]$$

$$= 0{,}458 - 0{,}059\ pH$$

Cuando esta combinación de electrodos se utiliza en valoraciones de un ácido por una base, la fem disminuye a medida que aumenta el *p*H, haciéndose cero cuando $pH = 0{,}458/0{,}059 = 7{,}9$. A *p*H mayor el electrodo de quinhidrona

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST FUNDADA EN 1620 QUITO

se hace negativo con respecto al electrodo de calomelanos. Por razones ya indicadas, el electrodo de quinhidrona no es estable para valores de *p*H superiores a 8 o 9, por lo que solo puede utilizarse para la valoración de ácidos fuertes con una base (nunca al contrario) y la valoración no puede continuar más allá del punto de equivalencia.

4. *Electrodos de plata y calomelanos*, para valoración de ion plata. La formulación, reacción y relaciones de voltaje son:

$$(-) \quad Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid KCl\,(satd.) \parallel KNO_3 \mid Ag^+\,(x\,M) \mid Ag \quad (+)$$

$$2Ag^+ + 2Hg + 2Cl^- \rightleftarrows Hg_2Cl_2 + 2Ag \qquad E^\circ_{cel} = 0{,}557 \text{ v}$$

$$E = 0{,}557 - 0{,}059 \log (1/[Ag^+]) = 0{,}557 + 0{,}059 \log [Ag^+]$$

El electrodo de calomelanos no se introduce directamente en las disoluciones a valorar, sino que se conecta a través de un puente salino que contiene disolución de nitrato potásico, para evitar la reacción del cloruro potásico con el ion plata.

5. *Electrodos de metal inerte y calomelanos*, para valoraciones redox. Las relaciones existentes se indicaron con motivo de la valoración de hierro(II) con permanganato en disolución ácida. La formulación, reacción de la célula[*] y relaciones de voltaje son:

$$(-) \quad Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid KCl\,(satd.) \parallel Fe^{+++}\,(y\,M),\ Fe^{++}\,(x\,M) \mid Pt \quad (+)$$

$$2Fe^{+++} + 2Hg + 2Cl^- \rightleftarrows 2Fe^{++} + Hg_2Cl_2 \qquad E^\circ_{cel} = 0{,}529 \text{ v}$$

$$E_{cel} = 0{,}529 - 0{,}059 \log \frac{[Fe^{++}]}{[Fe^{+++}]} = 0{,}529 + 0{,}059 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$$

El voltaje de la célula de valoración se incrementa durante la valoración, a medida que aumenta la relación $[Fe^{+++}]/[Fe^{++}]$. Después del punto estequiométrico la semirreacción del valorante ($KMnO_4$) hace la semicélula en combinación con la célula de calomelanos; la reacción en la célula y las relaciones de voltaje son:

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10Hg + 10Cl^- \rightleftarrows 2Mn^{++} + 8H_2O + 5Hg_2Cl_2 \qquad E^\circ_{cel} = 1{,}27 \text{ v}$$

Haciendo $[H^+] = 1$ (disolución tampón de *p*H 0),

$$E_{cel} = 1{,}27 - \frac{0{,}059}{5} \log \frac{[Mn^{++}]}{[MnO_4^-]} = 1{,}27 + \frac{0{,}059}{5} \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{++}]}$$

y el voltaje continúa aumentando después del punto de equivalencia.

[*] La reacción de la *célula* no debe confundirse con la reacción de *valoración*.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

De una forma general, cuando se estudian semirreacciones redox con un electrodo inerte contra un electrodo de referencia, se puede escribir:

$$E_{cel} = E^{\circ}_{reactivo} - E^{\circ}_{referencia} - \frac{0{,}059}{n} \log K_{eq}$$

donde n es el número de electrones transferidos en la reacción de la *célula* y K_{eq} es la constante de equilibrio para la reacción. Como los componentes del electrodo de referencia están en estado *standard*, la expresión anterior se reduce a

$$E_{cel} = E^{\circ}_{reactivo} - E^{\circ}_{referencia} - \frac{0{,}059}{n} \log \frac{[Red]}{[Ox]}$$

donde n es el número de electrones por molécula de reductor (u oxidante) en la semirreacción.

Tratamiento de los datos obtenidos.

En la mayor parte de las valoraciones potenciométricas, los datos se obtienen por lecturas del instrumento, en voltios o milivoltios, o en unidades de *pH* que corresponden a los distintos volúmenes de valorante añadido y el punto final se obtiene en la representación gráfica de la primera de estas magnitudes en función de la otra. El punto final corresponde a la posición de mayor pendiente de la curva (casi vertical). Las curvas de las reacciones de neutralización son de la misma forma que se indicó en el Cap. 23, en que se calculaba el *pH* en función del reactivo añadido. En la Fig. 26-3 se representa una curva de valora-

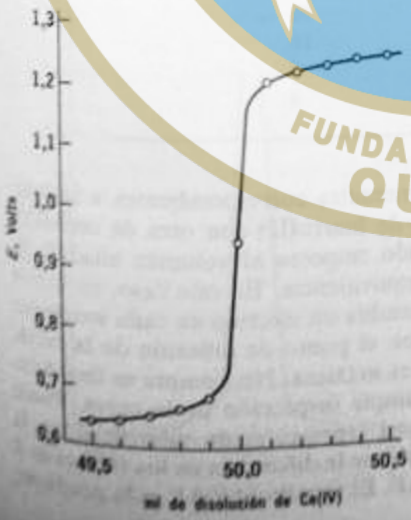


Fig. 32-8 Valoración potenciométrica de 50,0 ml de hierro(II) 0,100 *N* con cerio(IV) 0,100 *N*.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

ción de hierro(II) con cerio(IV), en que se han calculado los potenciales a partir de los valores de E° y de la fracción valorada; en dicha curva los potenciales se refieren a $E^{\circ} = 0{,}00$ v para el electrodo de hidrógeno.

Tabla 32-1 Valoración potenciométrica. Disolución de hierro(II) valorado con disolución de 0,1000 *N* de cerio(IV), utilizando electrodos de platino y de calomelanos saturado

Disol. de Ce(IV) añadida, ml	*E* medido, mv	$\Delta E/\Delta V$, mv/ml	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,0	(Indeterminado)		
1,0	411		
5,0	467	14	
10,0	488	4	
25,0	524	2	
45,0	582	3	
48,0	606	8	
49,0	624	18	
49,5	641	34	
49,6	647	60	+ 20
49,7	655	80	+ 30
49,8	666	110	+ 60
49,9	683	170	+ 2440
50,0	944	2610	− 10
50,1	1204	2600	− 2430
50,2	1221	170	− 50
50,3	1233	120	− 50
50,4	1240	70	− 20
50,5	1245	50	
51,0	1264	38	
52,0	1280	16	
55,0	1307	9	
60,0	1324	3	

La Tabla 32-1 indica los datos experimentales correspondientes a la valoración potenciométrica de una disolución de hierro(II) con otra de cerio(IV). La Fig. 32-8 representa el potencial medido respecto al volumen añadido de reactivo en los alrededores del punto de equivalencia. En este caso, en que se trata de una valoración simétrica (se intercambia un electrón en cada semirreacción), el punto de equivalencia coincide con el punto de inflexión de la curva, es decir, con el punto en que la pendiente es máxima. No siempre es fácil localizar el punto de equivalencias por una simple inspección de la curva. Puede localizarse con más exactitud mediante una representación diferencial, en la cual se represente frente al volumen de valorante la diferencia en los valores de *E* por unidad de volumen de valorante, $\Delta E/\Delta V$. El término $\Delta E/\Delta V$ es la pendiente

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

de la curva de la Fig. 32-8 para cualquier valor dado de V; la representación diferencial constituye un medio más exacto para calcular el volumen de valorante correspondiente a la máxima pendiente de la curva de valoración ordinaria. En la Tabla 32-1, los valores de la tercera columna se obtienen dividiendo la diferencia entre valores contiguos de E por la correspondiente diferencia de volúmenes. La representación diferencial para la región del punto de equivalencia se presenta en la Fig. 32-9. Cada punto $\Delta E/\Delta V$ se indica en el eje de abscisas por el valor medio del volumen para el que se ha calculado $\Delta E/\Delta V$. El pico de la curva indica el volumen de equivalencia del valorante.

En algunos casos y como consecuencia de una pendiente muy pequeña es difícil localizar exactamente este punto a partir de la curva diferencial; se puede utilizar entonces la diferencial segunda $\Delta^2 E/\Delta V^2$. En el punto estequiométrico exacto la segunda derivada es cero, es decir, la pendiente de la primera curva diferencial es cero. Esto tiene lugar en el pico de la curva diferencial primera, en que la pendiente pasa de positiva a negativa. En la Tabla 32-1, en la última columna, se dan los valores de las diferenciales segundas en las proximidades del punto de equivalencia. Estos valores están representados en la Fig. 32-10.

Las representaciones diferenciales tienen la ventaja de localizar con exactitud los puntos finales de valoraciones «asimétricas» tales como las reacciones redox en que los números de electrones intercambiados en las dos semirreacciones son diferentes, o en las valoraciones de ácido (o base) débil frente a una base (o ácido) fuerte. En estos casos, la curva E frente a V no es simétrica en las proximidades del punto de equivalencia y la posición del máximo no se determinan fácilmente por inspección de la curva.

Cuando se hace la representación diferencial de los datos de una valoración potenciométrica, hay una ventaja práctica para simplificar los cálculos que

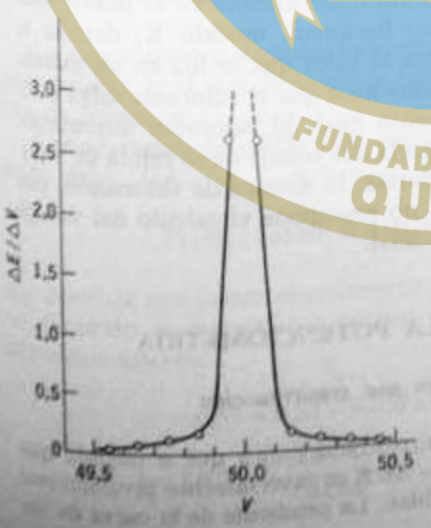


Fig. 32-9 Curva derivada primera de los datos de la Fig. 32-8.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

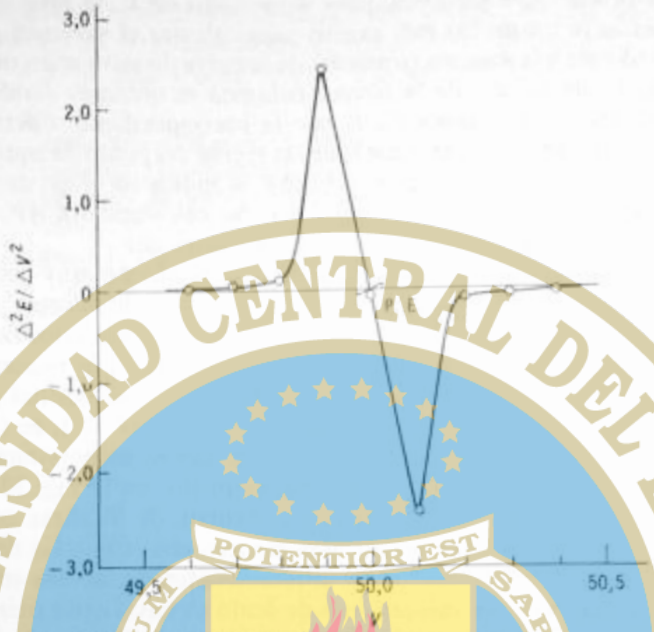


Fig. 32-10 Curva derivada segunda de los datos de la Fig. 32-8.

consiste en añadir el valorante en incrementos iguales, por ejemplo, de 0,10 ml, cuando se aproxima el punto final y después de sobrepasado.

Puede conseguirse una automatización del proceso de la valoración acoplando un circuito eléctrico en que una válvula, a través de la cual se vierte el agente valorante desde la bureta, se cierre automáticamente en el punto final de la valoración. El valorador automático Beckman, modelo K, detiene la valoración cuando el voltaje (o el *p*H), llega al valor que se fija en un mando del instrumento; un circuito de «anticipación» hace que el valorante salga cada vez con más lentitud al aproximarse el punto final. El valorador automático Sargent-Malmstat utiliza la diferencial segunda del voltaje de la célula de valoración para actuar sobre la válvula de la bureta. El sistema de valoración, por tanto, determina su propio punto final, y no presupone el calculo del voltaje o *p*H que hay que alcanzar en el punto final.

APLICACIONES ADICIONALES DE LA POTENCIOMETRIA

Determinación del número de electrones en una semirreacción

La ecuación de Nernst para una semirreacción indica que a medida que varía en relación [Red]/[Ox], la variación de E es inversamente proporcional al número de electrones n que se intercambian. La pendiente de la curva de va-

loración, en la cual E se representa frente a la fracción valorada, es más pequeña (la curva es aplanada) cuanto mayor es el número de electrones intercambiados. La curva es aproximadamente simétrica en los alrededores del punto de semivaloración. En la Fig. 26-3 se ve que la curva de valoración para la oxidación de Fe^{++} a Fe^{+++} es simétrica en la semivaloración y tiene una pendiente constante entre el 10-90 % de la valoración (5-45 ml de valorante).

Si el proceso de transferencia de electrones es electroquímicamente reversible, el número de electrones intercambiables en la semirreacción se puede determinar a partir de la pendiente de la curva potenciométrica, preferentemente en los puntos que corresponde al 25 % y al 75 % de la valoración, entre los cuales la curva es lineal. Cuando se ha valorado el 25 % de un reductor, $[Red]/[Ox] = 3/1$, y

$$E = E^\circ - \frac{0{,}059}{n} \log 3 = E^\circ - \frac{0{,}059 \times 0{,}477}{n} = E^\circ - \frac{0{,}028}{n}$$

Para un intercambio de un solo electrón, la diferencia en los valores de E es 0,028 v, desde el 25 % al 50 % de la valoración, o desde el 50 % al 75 %. Si son dos los electrones intercambiados (no dos intercambios consecutivos de un electrón) la diferencia de los valores de E es $0{,}028/2 = 0{,}014$ v, para tres electrones la diferencia es $0{,}028/3 = 0{,}009$ v. Una interpretación de la simetría y de la pendiente de las curvas potenciométricas de valoración ha resultado valiosa para deducir el número de electrones en reacciones redox de compuestos orgánicos y en averiguar si las reacciones en que se movilizan dos o más electrones se verifican en una sola etapa o en reacciones sucesivas de un solo electrón.

Determinación de la constante de ionización de un ionógeno débil

La concentración de iones hidrógeno de una disolución se puede determinar por medidas de la fem de la célula formada por una semicélula de hidrógeno y otra de referencia.

Consideremos la célula que contiene una concentración conocida de un ácido débil, HA:

$$Pt \mid H_2\,(1\ atm) \mid HA\,(0{,}10\ M) \parallel KCl\,(1\ M) \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$$

que presenta una fuerza electromotriz de 0,53 v. La semicélula de la derecha es un electrodo de calomelanos normal, para el cual $E^\circ = 0{,}28$ v. Siguiendo los convenios usuales,

$$0{,}53 = 0{,}28 - 0{,}059 \log [H^+]$$

$$\log [H^+] = \frac{0{,}28 - 0{,}53}{0{,}059} = -4{,}24 \qquad \text{y} \quad [H^+] = 5{,}7 \times 10^{-5}$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
SCIENTIOR ET SCIENTIOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

En la ionización del ácido débil, $HA \rightleftarrows H^+ + A^-$, $[H^+] = [A^-] = 5{,}7 \times 10^{-3}$ en la disolución de HA 0,10 *M*. Por tanto,

$$K_a = \frac{(5{,}7 \times 10^{-3})(5{,}7 \times 10^{-3})}{0{,}10} = 3{,}2 \times 10^{-8}$$

La constante de disociación (o la de formación) de un ion complejo puede determinarse de una manera similar, montando una célula en la cual una semicélula es un electrodo de referencia (por ejemplo, el electrodo de calomelanos) y la otra es una semicélula metal-ión metálico, que contiene el agente complejante, por ejemplo,

$$Ni \mid Ni^{++}\ (x\ M),\ KCN\ (y\ M) \parallel$$

De la fem medida, se calcula la $[Ni^{++}]$; partiendo de cantidades conocidas de Ni^{++} y CN^-, pueden calcularse $[Ni(CN)_4^{--}]$ y $[CN^-]$. Después se calcula la constante de equilibrio de la reacción $Ni(CN)_4^{--} \rightleftarrows Ni^{++} + 4CN^-$

$$K_{disoc} = \frac{[Ni^{++}][CN^-]^4}{[Ni(CN)_4^{--}]} \quad y \quad K_f = 1/K_d$$

Determinación del producto de solubilidad

Por elección de semicélulas adecuadas, las medidas de fem pueden servir para calcular productos de solubilidad de ionógenos poco solubles. Supongamos que se desea determinar el K_{ps} del bromuro de plomo; la célula utilizada es la siguiente:

$$Pb,\ PbBr_2(s) \mid KBr\ (1\ M) \mid AgBr(s),\ Ag$$

encontrándose que tiene una fuerza electromotriz de 0,36 v. Se conocen los potenciales normales de las dos semicélulas Pb^{++}, Pb y AgBr, Ag. Siguiendo los convenios usuales,

$$\begin{array}{lll} AgBr + e \rightleftarrows Ag + Br^- & E^\circ_1 = 0{,}07\ v \\ \underline{Pb^{++} + 2e \rightleftarrows Pb} & E^\circ_2 = -0{,}13\ v \\ 2AgBr + Pb \rightleftarrows 2Ag + 2Br^- + Pb^{++} & E^\circ_1 - E^\circ_2 = 0{,}20\ v \end{array}$$

Pero el Pb, AgBr y Ag están en estados *standard* y el Pb^{++} y Br^- están en equilibrio con el sólido $PbBr_2$. Por tanto,

$$E_{cel} = E^\circ_1 - E^\circ_2 - \frac{0{,}059}{n} \log\{[Pb^{++}][Br^-]^2\}$$

$$= E^\circ_1 - E^\circ_2 - \frac{0{,}059}{n} \log K_{ps}$$

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

$$0{,}36 = 0{,}20 - \frac{0{,}059}{2} \log K_{ps}$$

$$\log K_{ps} = -\frac{0{,}36 - 0{,}20}{0{,}0295} = -5{,}42$$

$$K_{ps} = 3{,}8 \times 10^{-6}$$

III. ELECTROLISIS CON ELECTRODOS PEQUEÑOS: POLAROGRAFIA. VALORACIONES AMPEROMETRICAS

En la Sección I se expusieron los principios fundamentales implicados en las reacciones en las células electroquímicas y su formulación matemática. En esta sección se tratan cierto tipo de células electrolíticas, de la interpretación de los datos intensidad-potencial obtenidos con ellas, y algunas aplicaciones analíticas.

Curvas intensidad-potencial

Cuando se verifica la electrólisis de un soluto en una célula formada por un electrodo despolarizado (grande y en reposo o electrodo de referencia) y otro polarizado, aparecen relaciones intensidad-potencial de características especiales. El método se denomina **polarografía** (también **voltametría**) y las curvas intensidad-potencial, **polarogramas**. Por interpretación de los polarogramas se pueden deducir la composición cualitativa y cuantitativa de la disolución electrolizada.

Consideremos una célula electrolítica formada por un electrodo de referencia de gran superficie y otro pequeño, fácilmente polarizable, introducidos en una disolución que contiene una concentración baja del ion metálico reducible, M^{n+}. El electrodo grande toma un potencial casi constante, cuando pasa la corriente; el potencial del electrodo pequeño puede variar dentro de un cierto intervalo (está polarizado), sin que tengan lugar reacciones electródicas continuas. Si se aplica una fem externa, de forma que el electrodo pequeño haga de cátodo, la corriente no pasa hasta que la fem aplicada exceda a la opuesta de la célula. Esta condición está representada en la Fig. 32-11, por la región *AB*. Un aumento mayor de E_{ap} da lugar a una reducción en el cátodo, $M^{n+} + ne \rightarrow M$ y, si la disolución se agita para renovar el catión en la superficie del electrodo, la corriente aumenta rápidamente (región *BC*) al ritmo impuesto por la ley de Ohm. (La pendiente de la línea es inversamente proporcional a la resistencia de la célula.) Si no se agita la disolución y E_{ap} permanece constante al valor correspondiente a *C*, la corriente decrece gradualmente con la concentración de M^{n+}, la cual disminuye por reducción en la superficie del electrodo, llegando eventualmente a un valor constante, en *D*, determinado por la velocidad de difusión de

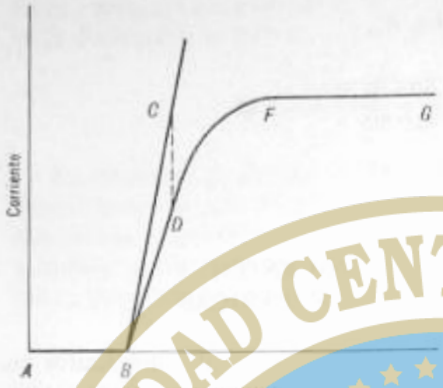


Fig. 32-11 Curvas corriente-voltaje. *GBC* sin polarización.

M^{n+} hacia la superficie del electrodo. A medida que E_{ap} se hace más negativa, la concentración de M^{n+} en la superficie del electrodo se hace cada vez más pequeña, hasta que llega a ser despreciable comparada con la concentración de la disolución y ya no cambia la intensidad de la corriente aunque varíe E_{ap}. El electrodo pequeño se encuentra entonces en un estado de polarización completa por concentración y ésta parte de la curva (*FG*) se denomina **región de la corriente de difusión.** La corriente está determinada por la velocidad de difusión de M^{n+} desde la disolución al electrodo; y como esta velocidad está determinada por la diferencia de concentración en las dos regiones, *la corriente de difusión es proporcional a la concentración de* M^{n+} en la disolución. Este hecho es la base de la polarografía cuantitativa. La corriente que pasa es muy pequeña, normalmente menor de cincuenta microamperios, por lo que la concentración de la sustancia reducible no varía de forma apreciable en la disolución. Puede obtenerse el mismo polarograma en dirección inversa haciendo decrecer E_{ap}.

Los iones electroactivos disueltos pueden llegar a la superficie del electrodo no solo por difusión, sino también por migración iónica, bajo la influencia del gradiente de potencial de la disolución entre los electrodos. Por reducción de los cationes, la migración iónica aumenta la velocidad de transferencia de masa hacia el cátodo, dando lugar a una corriente límite más grande; si se reducen aniones en el cátodo, la migración iónica actúa en oposición a la difusión y se produce una corriente límite más pequeña. La corriente es transportada por *todos* los iones de la disolución; la fracción transportada por cada ion depende de su concentración relativa y de su número de transporte. La corriente de migración de la especie electroactiva diluida se puede reducir a un valor despreciable, adicionando una elevada cantidad de **electrólito soporte,** el cual es inactivo en los electrodos en las condiciones experimentales existentes. Es muy ventajoso utilizar como electrólito soporte una disolución de una sal, en la que el catión y el anión tengan aproximadamente el mismo número de transporte; por esta razón, el cloruro potásico 0,1 *M* o 1 *M*, se utiliza con mucha frecuencia. El palier de la **corriente límite** de la **onda polarográfica** es el resultado de dos

componentes principales, la **corriente de difusión** y **una corriente residual** (que aumenta con E_{ap}) formada principalmente por la **corriente de migración** (se omite en este tratamiento una corriente «condensadora» o «de carga», muy pequeña). La corriente de difusión se calcula restando la de emigración.

Si se utiliza como electrodo polarizable un pequeño electrodo de platino estacionario, hay un cierto lapso de tiempo después de cada cambio de E_{ap}, antes de que se establezca la corriente definitiva. Si el electrodo gira rápidamente se obtiene inmediatamente una corriente estable. Sin embargo, las características superficiales del electrodo pueden variar un poco por depositarse una cierta cantidad de metal; además, la aplicabilidad del electrodo de platino a las reducciones catódicas está limitada también por la relativa facilidad con que puede reducirse el ion hidrógeno. Como ánodo, en cambio, su intervalo de aplicabilidad está limitado solamente por la oxidación del agua, a unos +1,7 v.

Muchas de las desventajas de estos electrodos sólidos se evitan utilizando el electrodo de gotas de mercurio (E.G.M.). La renovación continua de su superficie imprime una alta reproductibilidad a las relaciones intensidad-potencial, independientemente de la historia previa de la disolución. Las pequeñas gotas crean unas condiciones ideales para la polarización por concentración; aunque cuando se forma la gota tienen lugar oscilaciones de la corriente, así como al separarse la gota del capilar, son estas tan uniformes que es muy fácil de observar su valor medio. El que la sobretensión del hidrógeno sobre el mercurio sea muy elevada y la pequeña actividad del metal depositado por su amalgamación con el mercurio, constituyen ventajas especiales del electrodo de gotas, que permite la determinación de iones relativamente difíciles de reducir (como aluminio, alcalinotérreos y alcalinos) sin interferencias debidas a la reducción del ion hidrógeno. La oxidación anódica en el E.G.M. queda limitada a sustancias fácilmente oxidables debido a la relativa facilidad con que se oxida el mercurio (hacia +0,6 v) dando una corriente anódica ilimitada.

Significado del potencial de onda media. El potencial para el cual la corriente alcanza el valor medio de la corriente límite (después de corregir ambos valores en la corriente de emigración) se denomina **potencial de onda media**, $E_{1/2}$. Se indicó en la ecuación (32-20) que para una reacción reversible tiene el mismo valor que E°, potencial normal de la reacción electródica, tanto si la corriente es enteramente catódica, enteramente anódica, o está compuesta de las dos. El valor de $E_{1/2}$ es, por tanto, una característica de la reacción electródica y establece la *identidad* de la sustancia sometida a la reacción en el electrodo. Esta es la base de la polarografía cualitativa.

La aplicación del electrodo de gotas de mercurio a la química analítica fue introducida por vez primera en 1922 por Heyrovsky[8], que también inventó un instrumento, llamado polarógrafo[9], por medio del cual se pueden obtener automáticamente las curvas intensidad-potencial por registro fotográfico. La polarografía ha tenido un rápido desarrollo[10]; se dispone actualmente de equipos

[8] J. Heyrovsky, *Chem. Listy*, **16**, 256 (1922).
[9] J. Heyrovsky y M. Shikata, *Rec. trav. chim.*, **44**, 496 (1925).
[10] I. M. Kolthoff y J. J. Lingane, *Polarography*, 2 vols., New York, Interscience, 1952.

variados. Heyrovsky obtuvo el premio Nobel de Química a los cuarenta años de su descubrimiento.

Aparatos

En la Fig. 32-12 se representan en forma de diagrama los componentes fundamentales de un circuito polarográfico. *A* es un depósito de mercurio conectado por un tubo flexible a un tubo capilar de vidrio, *C*, de diámetro interior muy pequeño, por el cual sale el mercurio a una velocidad de una gota cada 3 a 6 segundos. El extremo del capilar está introducido en el interior de la disolución que se analiza. *P* es lecho de mercurio en la célula que contiene la disolución.

Fig. 32-12 Diagrama de un circuito polarográfico sencillo.

El mercurio en el electrodo en reposo (lecho) y el del depósito (y, por tanto, el electrodo de gotas) se conectan a una fuente de potencial, *S*, aproximadamente de 3 v, suministrado por una batería, a través de una resistencia variable, *R*, y de un galvanómetro, *G*. Aunque el electrodo de gotas puede adoptar cualquier polaridad, positiva o negativa, se emplea más extensamente como electrodo reductor o cátodo. El galvanómetro debe tener un periodo que sea grande comparado con el tiempo de goteo del mercurio desde el capilar. Utilizando un divisor de potencial movido por un motor sincronizado con un registrador, se pueden registrar automáticamente las curvas intensidad-potencial; puede operarse con diversas sensibilidades y grados de amortiguamiento de las oscilaciones periódicas por incorporación al aparato de los componentes eléctricos apropiados, para dar más versatilidad al aparato. En la Fig. 32-13 se presenta un polarograma comercial.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620

Fig. 32-13 Polarógrafo Sargent, modelo XV (Cortesía de E. H. Sargent and Co.)

Como caso típico, consideremos el análisis de ion cinc en una disolución, utilizando cloruro potásico como soporte. Después de hacer pasar nitrógeno (para eliminar el oxígeno disuelto, que da una onda polarográfica), se hace aumentar gradualmente el potencial del electrodo, es decir, se va haciendo más negativo el electrodo de gotas. A medida que una gota de mercurio se forma y crece en el extremo del capilar, la pequeña corriente transportada por el electrólito soporte, aumenta con el tamaño de la gota, y el galvanómetro indica esta corriente por una oscilación hacia un lado. Cuando la gota cae, la corriente se hace momentáneamente cero, e inmediatamente otra gota empieza a formarse y a crecer. Como el cátodo se hace cada vez más negativo, se llega a alcanzar un valor del potencial aplicado para el cual empieza a reducirse el ion en el electrodo de gotas, al mismo tiempo el mercurio se oxida en el ánodo y reacciona con el ion cloruro del soporte para formar cloruro mercurioso.

$$\text{En el cátodo:} \quad Zn^{++} + 2e \rightarrow Zn$$

$$\text{En el ánodo:} \quad 2Hg + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2 + 2e$$

Cuando el ion cinc empieza a electrolizarse, tiene lugar un aumento considerable de la corriente a través de la célula. Este aumento continúa, con el incremento del potencial aplicado en el electrodo de gotas, hasta alcanzar la corriente límite, que depende de la concentración del ion cinc en la disolución. La Fig. 32-14 representa los polarogramas obtenidos para dos concentraciones diferentes de ion cinc. La altura de onda sobre la corriente residual [1] es la corriente de difusión; véase C_1 y C_2 en la Fig. 32-14. Los polarogramas trazados en dicha figura indican

[1] El término «altura de onda», que se utiliza en lo sucesivo, supone que se ha efectuado la corrección de la corriente residual.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

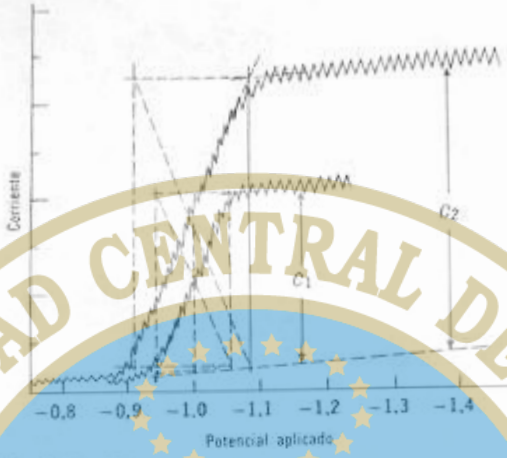


Fig. 32-14 Polarograma de ion cinc a dos concentraciones diferentes.

una forma de obtener el potencial de onda media $E_{1/2}$, a partir de los polarogramas. Si se desea obtener valores muy reproducibles para los potenciales de onda media se utiliza como electrodo estacionario un electrodo de calomelanos saturado; la mayor parte de las tablas de potenciales de onda media están referidas a este electrodo.

Un polarograma da la composición cualitativa (mediante el potencial de onda media) de una disolución. Para determinar la concentración de un ion determinado en disolución es necesario sencillamente obtener los polarogramas de dicha solución y de una disolución patrón de la misma sustancia y medir las alturas de onda, que son directamente proporcionales a las concentraciones. Si es preciso analizar muchas muestras que contienen el mismo componente, es más práctico construir una gráfica de calibración de alturas de onda frente a concentraciones, con una serie de patrones. Otro método, llamado «método de adición *standard*», consiste en obtener un polarograma de la disolución problema y añadir posteriormente a la muestra una cantidad conocida del mismo soluto, obteniéndose un polarograma de la nueva disolución. Del incremento en la altura de onda producido por la cantidad conocida de sustancia añadida se calcula por proporcionalidad directa la concentración de la disolución original. Otros métodos hacen uso de patrones internos o de un «ion piloto», y tienen como fundamento el hecho de que, a concentraciones iguales, dos sustancias electroactivas dan lugar a una relación constante de sus alturas de onda en un electrólito soporte dado a la misma temperatura; en la bibliografía[10,12] se encuentran detalles de estos métodos.

[12] H. H. Willard, L. L. Merritt, Jr., y J. A. Dean, *Instrumental Methods of Analysis*, 4.ª ed., Princeton, N. J., Van Nostrand, 1965, págs. 695-696.

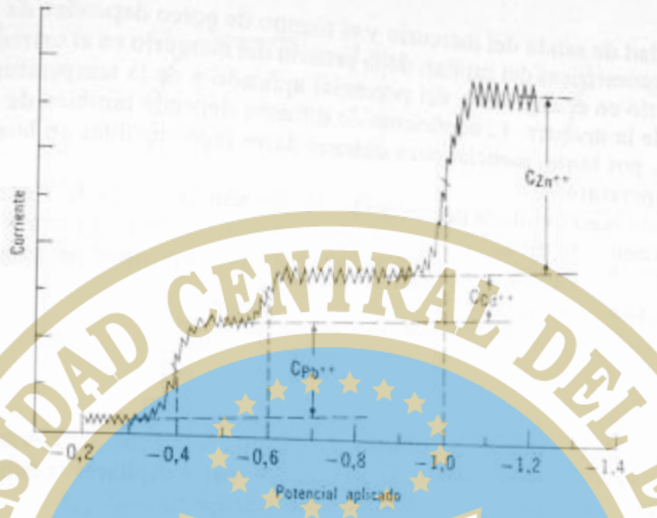


Fig. 32-15 Polarograma de una disolución que contiene iones plomo, cadmio y cinc en relación molar 2:1:4.

Si una disolución contiene varios iones de diferente potencial de onda media, cada ion presenta su onda polarográfica característica y potencial de onda media característico, por medio del cual se identifica el ion y de la altura de onda se deduce su concentración en la disolución. La Fig. 32-15 representa el polarograma de una disolución que contiene iones plomo, cadmio y cinc en una relación molar de 2:1:4; el potencial de onda media que identifica a estos iones en un electrólito soporte de cloruro potásico 0,10 *M* es de −0,40, −0,60 y −1,0 v (frente a E.C.S.), respectivamente. La altura de onda para cada ion es independiente de la presencia de otros iones y comprende la altura de su onda propia más la de las ondas que aparecieron antes.

Mediante consideraciones teóricas, se ha encontrado la relación entre la corriente de difusión media y los distintos parámetros de que depende, relación que constituye la ecuación de Ilkovic[13]:

$$i_d = 607nD^{1/2}Cm^{2/3}t^{1/6}$$

donde i_d = corriente de difusión en microamperios
n = número de faraday por mol de la sustancia electroactiva
D = coeficiente de difusión del soluto, en cm^2/seg
C = concentración del soluto, en milimoles/litro
m = masa de mercurio por unidad de tiempo, en mg/seg
t = tiempo necesario para formar cada gota de mercurio, en segundos
607 = combinación de constantes numéricas que incluyen la geometría de la gota y el número de faraday en culombios.

[13] D. Ilkovic, *Collection Czechoslov. Chem. Communs.*, **6**, 498 (1934).

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

La velocidad de salida del mercurio y el tiempo de goteo dependen de las características geométricas del capilar, de la presión del mercurio en el extremo (altura del mercurio en el depósito), del potencial aplicado y de la temperatura y composición de la muestra. El coeficiente de difusión depende también de la temperatura. Es, por tanto, esencial para obtener datos reproducibles un buen control de la temperatura.

Para una reacción dada de electrodo, los términos 607, n y $D^{1/2}$ son constantes; la corriente de difusión, i_d, es proporcional a la concentración C y al producto $m^{2/3}t^{1/6}$, donde m y t son característicos del dispositivo de goteo de mercurio. La ecuación de Ilkovic da

$$\frac{i_d}{Cm^{2/3}t^{1/6}} = 607nD^{1/2} = I_d$$

La constante de la corriente de difusión, I_d, permite la comparación y correlación de las corrientes de difusión obtenidas con diferentes capilares o con el mismo capilar, pero en diferentes condiciones de trabajo.

Otra relación fundamental en polarografía es la ecuación de la onda polarográfica, dada por Heyrovsky e Ilkovic para una reducción catódica,

$$E_{e.g.} = E_{1/2} - \frac{0{,}059}{n} \log \frac{i}{i_d - i} \qquad \text{(a 25° C)}$$

donde $E_{e.g.}$ = potencial del electrodo de gotas durante el desarrollo de la onda polarográfica
$E_{1/2}$ = potencial de onda media del reaccionante
n = número de electrones en la reacción
i_d = corriente de difusión
i = corriente para cualquier valor dado de $E_{e.g.}$

Si la reacción en el electrodo es reversible, la representación de $\log i/(i_d - i)$ en función de $E_{e.g.}$ es una línea recta cuya pendiente recíproca es $0{,}059/n$ v a 25° C. Tal representación puede utilizarse para determinar el número de electrones que interviene en la reacción electródica, así como el potencial de onda media, que coincide con $E_{e.g.}$ cuando el término logarítmico se hace cero. Una representación típica de esta clase se presenta en la Fig. 32-16(*b*), junto con el polarograma, Fig. 32-16(*a*), del cual se han tomado los datos.

Ondas anódicas y compuestas. Cuando el electrodo de gotas de mercurio se conecta como ánodo en el circuito, las especies oxidables son activas en dicho electrodo y dan ondas polarográficas. En la representación de polarogramas es convencional dar a la corriente catódica signo positivo y a la corriente anódica signo negativo. Para un ion metálico que puede existir en dos estados de oxidación (por ejemplo, Fe^{+++} y Fe^{++}), la reducción de la forma oxidada da una

[14] J. Heyrovsky y D. Ilkovic, *Collection Czechoslov. Chem. Communs.*, 7, 198 (1935).

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIA EST SAPIENTIA
FUNDADA EL 1620

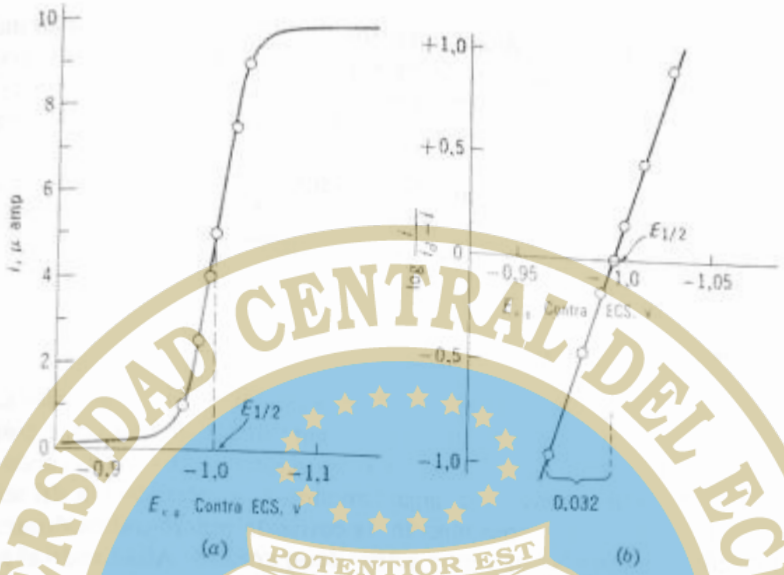


Fig. 32-16 (*a*) Polarograma de ion cinc. (*b*) Comprobación de la ecuación de Heyrovsky-Ilkovic. Pendiente reciproca = 0,032. n = 0,059/0,032 = 2 electrones por cada ion cinc. (Los círculos indican puntos experimentales.)

onda catódica y la oxidación de la forma reducida da una onda anódica, cuya ecuación tiene signo positivo delante del término logarítmico. La forma de la ecuación indica que el potencial de onda media es el mismo para la onda anódica que para la catódica. Si la reacción en el electrodo es reversible, una mezcla de la forma oxidada y reducida da lugar a una onda compuesta anódica-catódica, que presenta el mismo potencial de onda que las ondas catódica y anódica separadas.

Aplicaciones

Las aplicaciones de la polarografía son numerosas y variadas. Muchos iones inorgánicos sencillos pueden determinarse por reducción en un electrodo de gotas de mercurio. Cuando dos iones presentan potenciales de onda media parecidos, de forma que no pueden obtenerse sus ondas separadas, con frecuencia uno de ellos puede transformarse en un complejo cuyo potencial de onda media sea bastante diferente. Las medidas polarográficas son aplicables a muchos iones complejos. Cambiando la polaridad del electrodo de gotas, puede efectuarse la electrooxidación del soluto. Muchas sustancias orgánicas pueden ser reducidas u oxidadas con el electrodo de gotas de mercurio. El método polarográfico es aplicable a solutos en un intervalo de concentraciones de 10^{-3} a 10^{-6} molar con una veracidad aproximada del 2 al 5 %. El método es no destructivo de la muestra, pues solo reacciona en el electrodo una cantidad

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

infinitesimal del soluto. Si se desea, la misma disolución puede polarografiarse sin cesar, con idénticos resultados. Se han construido microcélulas que permiten el análisis de los diversos componentes de una sola gota de disolución, si están suficientemente separados los potenciales de onda media de las diferentes especies (0,1 o 0,2 v).

Los cambios de la concentración de un soluto como consecuencia de una reacción pueden seguirse por polarografía; el método conocido como valoración amperométrica se discute en la sección siguiente.

Valoraciones amperométricas

Si se fija el potencial de un electrodo de gotas de mercurio a un valor comprendido en la zona correspondiente a la corriente límite de una onda polarográfica de un soluto dado, la corriente es proporcional a la concentración del soluto. Si se añade un reactivo que haga disminuir la concentración del soluto activo, por neutralización o precipitación, la corriente polarográfica disminuye en proporción a la cantidad de soluto activo desaparecido. Añadiendo el reactivo valorante hasta sobrepasar el punto estequiométrico de la reacción, puede determinarse el punto final en la gráfica de la corriente frente al volumen de valorante añadido. Sólo se necesitan unos cuantos puntos experimentales y la extrapolación de los segmentos hallados experimentalmente en la gráfica permite determinar el punto final.

Son posibles diversas formas de curvas amperométricas, lo que depende fundamentalmente del valor del potencial fijado en el electrodo de gotas con respecto a la actividad electródica del valorante o de la sustancia que se valora. A continuación se estudian algunas de dichas formas; en todos estos casos el electrodo de gotas hace de cátodo.

1. **Sustancia reducible valorada con sustancia no reducible.** En la Fig. 32-17 se presenta la valoración de ion plomo en ácido oxálico a un potencial de $-0{,}1$ v.

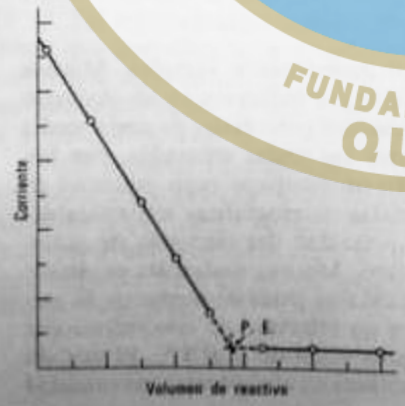


Fig. 32-17 Valoración amperométrica de ion plomo con ácido oxálico a $-1{,}0$ v contra E.C.S.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

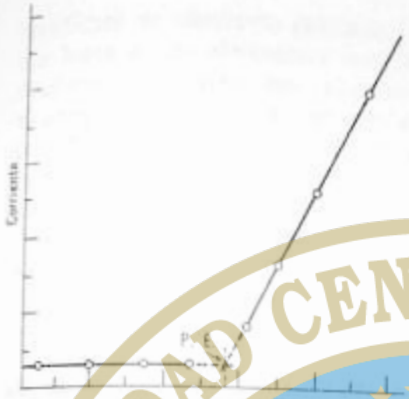


Fig. 32-18 Valoración amperométrica de ion plomo en tampón acetato con ion dicromato, a potencial cero contra E.C.S.

A este potencial se ha alcanzado la corriente límite del plomo, pero el potencial no es el mínimo necesario para que tenga lugar la reducción del ácido oxálico. Al añadir el ácido oxálico, precipita el oxalato de plomo y la corriente polarográfica disminuye a medida que decrece la concentración de ion plomo. En el punto de equivalencia la corriente es muy pequeña, debido a la pequeña solubilidad del oxalato de plomo. Al añadir un exceso de valorante, no varía la corriente, ya que el potencial del cátodo es inferior al de descomposición del ácido oxálico.

2. **Sustancia no reducible valorada con sustancia reducible.** En la Fig. 32-18 se puede ver la valoración de ion plomo (en disolución tampón de acetato como soporte electrolítico) con dicromato potásico:

$$2Pb^{++} + Cr_2O_7^{--} + H_2O \rightarrow 2PbCrO_4 + 2H^+$$

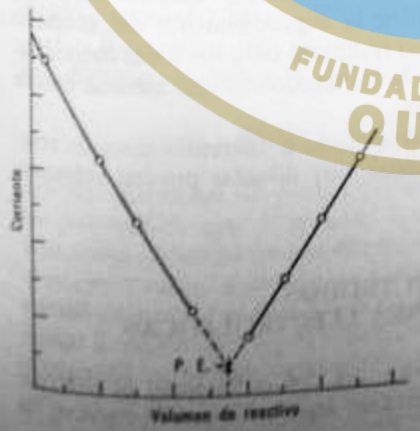


Fig. 32-19 Valoración amperométrica del ion plomo con ion dicromato; electrólito soporte, nitrato potásico; potencial aplicado −1,0 v frente a E.C.S.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SCIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

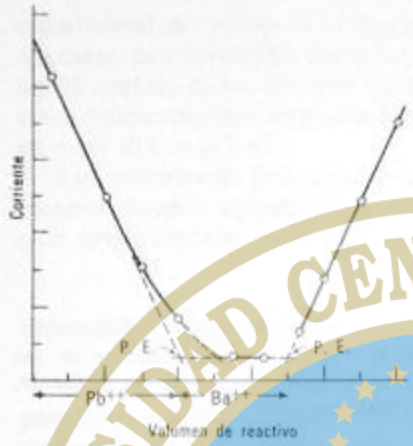


Fig. 32-20 Valoración amperométrica de una mezcla de iones plomo y bario con dicromato, a un potencial aplicable de −1,0 v frente a E.C.S.

a un potencial aplicado de valor cero, para el cual el ion plomo no da onda polarográfica, pero sí la da el dicromato. Es una valoración inversa a la estudiada en la sección 1 que da lugar a la curva representada en la Fig. 32-18. Una determinación importante de este tipo es la volumetría de precipitación del ion sulfato con ion plomo, a un potencial aproximado de −1,0 v.

3. **Ambos reactivos son reducibles.** En la Fig. 32-19 se presenta la valoración amperométrica del ion plomo con ion dicromato, utilizando como soporte nitrato potásico y aplicando un potencial de −1,0 v.

4. **Valoración de mezclas de dos iones.** Una disolución neutra de iones plomo y bario puede valorarse, de igual forma, con cromato potásico o dicromato a un potencial de −1,0 v en un electrodo de gotas. El ion plomo y el ion dicromato son reducibles a este potencial, pero no lo es el ion bario. La curva de valoración se presenta en la Fig. 32-20. El cromato de plomo, que es menos soluble, precipita primero; el primer punto final aparece algo después del punto estequiométrico para el ion plomo, debido a la coprecipitación del cromato de bario con el cromato de plomo. Aunque el resultado para los iones individuales no es muy exacto, el segundo punto sí lo es, dándonos una medida exacta de la suma de los dos iones en disolución.

Las valoraciones amperométricas se han aplicado a diferentes tipos de reacciones inorgánicas y orgánicas. Las soluciones muy diluidas pueden valorarse con gran exactitud.

IV. ELECTROLISIS CON MACROELECTRODOS: ELECTRODEPOSICION. SEPARACIONES ELECTROLITICAS

En los métodos de deposición electrolítica, sea con la finalidad de determinar la cantidad de un constituyente o de efectuar separaciones, se producen las

reacciones de electrodo aplicando a la célula una fem externa suficiente para dar lugar a una electrólisis con una velocidad apreciable. Con frecuencia, el depósito es un metal que se sedimenta sobre el cátodo, pero en algunos casos el constituyente deseado se deposita como óxido en el ánodo, como sucede con PbO_2 y MnO_2. Si se determina la cantidad de depósito por el incremento de peso del electrodo, el método se denomina **electrogravimetría.** Si la cantidad del constituyente en disolución se determina por la medida de la corriente y del tiempo (culombios) y por la aplicación de la ley de Faraday, el método se denomina **culombimetría.**

La fem total aplicada entre los electrodos de una célula electrolítica se distribuye en varios sumandos:

$$E_{ap} = E_a - E_c + iR = E_{cont} + iR$$

donde E_a y E_c son los potenciales del ánodo y del cátodo, respectivamente, i es la corriente y R la resistencia de la célula. Tanto E_a como E_c son potenciales reversibles de Nernst más una sobretensión. En ausencia de sobretensión por concentración y por activación (efectos de transferencia de carga y/o reacciones lentas) la fcem es igual a la fem reversible de la célula galvánica creada por los productos de la electrólisis formados al pasar la corriente. La polarización por concentración puede eliminarse utilizando una gran superficie de electrodo y agitando la disolución para dar lugar a una transferencia rápida de especies electroactivas hacia el electrodo.

Reacciones de electrólisis

La reacción que tiene lugar en un electrodo durante la electrólisis depende, entre otras cosas, del material del electrodo, de la naturaleza de los iones en disolución (incluyendo H^+ y OH^- procedentes del agua) y de las concentraciones iónicas. En los ejemplos siguientes se supone que la disolución es acuosa.

1. Electrólisis con electrodos inertes, tales como platino. Consideremos, por ejemplo, la célula de electrólisis siguiente:

$$(+) \quad Pt \,|\, Cu^{++}\,(1\,M),\, SO_4^{--}\,(1\,M),\, H^+\,(1\,M) \,|\, Pt \quad (-)$$

con los electrodos de platino conectados a una fuente externa de voltaje con las polaridades que se indican. Cuando el circuito está cerrado, tienen lugar reacciones químicas en los electrodos y pasa corriente. Pero si E_{ap} es inferior a un cierto valor, la corriente se hace pronto cero, pues los productos de la electrólisis originan una fem galvánica opuesta a E_{ap}. La electrólisis no puede continuar a menos que E_{ap} sea superior a la fcem. La fuerza electromotriz teórica o reversible se calcula mediante la ecuación de Nernst aplicada a los dos electrodos. En la célula que nos ocupa, los solutos se encuentran en estado *standard* y $E = E^\circ$ en los electrodos. Cuando se haya depositado sobre el platino una

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

película de cobre, este electrodo (cátodo) se comporta como un electrodo de cobre. El ion Cu^{++} se reduce con más facilidad que el H^+ y $E_c = E^\circ = +0{,}34$ v. En el ánodo, el agua se oxida con más facilidad que el ion sulfato y $E_a = E^\circ = +1{,}23$ v. La fem reversible de la célula es $1{,}23 - 0{,}34 = +0{,}89$ v. Pero la sobretensión de oxígeno sobre un electrodo de platino es de unos 0,5 v, y E_{ap} ha de alcanzar un valor de unos 1,4 v para que tenga lugar la electrólisis con una velocidad apreciable.

A medida que continúa la electrólisis, la relación [Red]/[Ox] aumenta en el cátodo y E_c se modifica hacia valores negativos alcanzando eventualmente un valor que inicia otra reacción, como la reducción del ion hidrógeno de un ácido o del agua. Cosa parecida ocurre en el ánodo, el potencial de un ánodo de platino evoluciona hacia valores positivos hasta que queda limitado por la oxidación del agua o del ion haluro, etc.

2. La electrólisis de una disolución que contiene cationes de un elemento relativamente inactivo (Ag^+, Cu^{++}, etc.) entre dos electrodos de dicho elemento da lugar a una disolución del metal en el ánodo y a su deposición en el cátodo. La reacción catódica es exactamente la inversa de la reacción anódica. Este tipo de electrólisis se emplea en la electrorrefinación de metales y en la obtención de recubrimientos metálicos.

3. Pueden utilizarse como materiales para los electrodos algunos compuestos insolubles, o bien pueden depositarse éstos en el transcurso de la electrólisis. Si se electroliza una disolución de cloruro sódico con un ánodo de plata, se deposita cloruro de plata en el electrodo:

$$Ag + Cl^- \rightarrow AgCl + e$$

Si una disolución contiene un ion fácilmente oxidable a un estado superior de oxidación, cuyo óxido sea insoluble, puede depositarse en el ánodo el óxido superior. Por ejemplo,

$$Pb^{++} + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+ + 2e$$

Mediante reacciones de este tipo pueden depositarse anódicamente PbO_2, MnO_2 y Co_2O_3.

4. Los iones que pueden existir en más de un estado de oxidación pueden sufrir cambios en los electrodos sin «liberación» o deposición de productos. Por ejemplo, en la electrólisis de una disolución de Fe^{++} y Fe^{+++}, el último se reduce en el cátodo y el Fe^{++} se oxida en el ánodo. Si se agita enérgicamente la disolución durante la electrólisis, no se produce ningún cambio neto en las concentraciones de estos iones.

5. En una disolución que contenga una mezcla de iones, el ion que reacciona (al voltaje apropiado) en el cátodo es el que se reduzca con más facilidad, es decir, el que requiere un potencial menos negativo (o más positivo). De forma análoga, el ion que reacciona en el ánodo es el que requiere el potencial menos positivo (o más negativo). Estos hechos sirven de base para las separaciones

por electrólisis. Estas afirmaciones generales pueden, no obstante, modificarse debido a la restricción que se indica en el epígrafe 1 al hablar de la influencia de las condiciones sobre la separación, pág. 554.

6. El producto que se libera de una mezcla depende también de las concentraciones de los iones en disolución. Al utilizar una tabla de potenciales normales para decidir que la separación de iones puede efectuarse, debe recordarse que los potenciales normales son válidos para los reactivos en estado *standard* (por ejemplo, solutos en concentración 1 *M*.) y que el «potencial de trabajo» del electrodo viene muy influenciado por los cambios grandes de concentración de las especies electroactivas. Por ejemplo, E° para el electrodo de ion hidrógeno-hidrógeno es 0,00 v. Pero si se va a descargar el ion hidrógeno a partir de una disolución neutra ($[H^+] = 10^{-7}$) el potencial del cátodo debe ser de unos $-0,41$ v. La descarga continuada de H^+ en el cátodo a partir de disoluciones neutras da lugar a que la disolución en el entorno del cátodo se vaya poniendo alcalina; una oxidación continua del agua (o de los iones OH^- procedentes de su disociación) hace que la región anódica de la disolución se vaya poniendo ácida. Estas modificaciones repercuten en los potenciales de los electrodos de trabajo, tal como se deduce de la ecuación de Nernst.

Separaciones

A la luz de las consideraciones anteriores, las separaciones realizables por electrólisis pueden predecirse a partir de la serie de actividades, es decir, a partir de los potenciales normales de las reacciones de semicélula; véase la Tabla 32-2. Consideremos por ejemplo, una disolución 1 *M* en cada uno de los iones Zn^{++}, H^+ y Cu^{++}, disueltos en forma de sulfatos. ¿Qué voltaje debe aplicarse entre unos electrodos sumergidos en dicha disolución para conseguir un depósito de cobre sobre un electrodo de platino pulido sin que se deposite cinc? Como el agua se oxida con más facilidad que el ion sulfato, las reacciones ion-electrón que pueden tener lugar y sus potenciales normales son:

$$Zn^{++} + 2e \rightarrow Zn, \qquad E^\circ = -0,76 \text{ v}$$
$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2, \qquad E^\circ = 0,00 \text{ v}$$
$$Cu^{++} + 2e \rightarrow Cu, \qquad E^\circ = +0,34 \text{ v}$$
$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O \qquad E^\circ = +1,23 \text{ v}$$

La combinación sucesiva de cada una de las tres primeras semirreacciones con la cuarta de los potenciales reversibles 1,99, 1,23 y 0,89 v para las disoluciones de $ZnSO_4$, H_2SO_4 y $CuSO_4$, respectivamente. Pero la sobretensión del oxígeno sobre un electrodo de platino es de unos 0,5 v. Despreciando la pequeña sobretensión del hidrógeno sobre el platino (y también la resistencia de la disolución electrolítica), los potenciales toman los valores 2,5; 1,7 y 1,4 v, respectivamente. Si se aplica una fem de, por ejemplo, 1,5 v, solo se reduce y deposita

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIUM
FUNDADA EN 1620
QUITO

Tabla 32-2 Serie de actividad de los metales

	Metal	E°, v*			
Muy activos; reaccionan con agua fría, reaccionan violentamente con los ácidos	Li	−3,045	Desplazan el hidrógeno de los ácidos	Se combinan directamente con oxígeno	Los óxidos no se reducen con H_2 ni CO, sino solo por electrólisis o por calentamiento con un metal más activo
	K	−2,925			
	Ba	−2,90			
	Sr	−2,89			
	Ca	−2,87			
	Na	−2,714			
	Mg	−2,37			
Menos activos; reaccionan con vapor de agua (a ebullición) o con los ácidos	Al	−1,66			Los óxidos se reducen con C o Al a elevada temperatura
	Mn	−1,18			
	Zn	−0,762			
	Cr (a Cr^{++})	−0,74			
	Fe (a Fe^{++})	−0,440			
	Cd	−0,403			
Moderadamente activos; reaccionan con los ácidos	Co	−0,277			
	Ni	−0,250			
	Sn (a Sn^{++})	−0,136			
	Pb	−0,126			
Reaccionan solo con los ácidos oxidantes o con otros ácidos en presencia de oxígeno	HIDRÓGENO	0,000			Los óxidos se reducen fácilmente con H_2 o CO a elevada temperatura
	Sb (a SbO^+)	+0,212			
	As (a As^{+++})	0,234			
	Bi (a BiO^+)	0,32			
	Cu (a Cu^{++})	0,337			
	Ag	0,799			
	Hg (a Hg^{++})	0,854			Los óxidos se descomponen por el calor
Se disuelven solo en agua regia	Pt (a Pt^{++})	1,2			
	Au (a Au^{+++})	1,42			

* E° tiene signo negativo si el metal es más reductor que el hidrógeno.

en el cátodo el ion cobre, liberándose oxígeno en el ánodo. Aplicando una fem de 2,0 v se deposita cobre y se libera también algo de hidrógeno en el cátodo, pero no se deposita cinc.

El ejemplo anterior indica que puede conseguirse la separación electrolítica de dos iones cuando sus potenciales de semicélula son suficientemente diferentes. Especialmente realizable es la separación de dos cationes cuyos potenciales normales sean de diferente signo si la electrólisis se verifica en disolución ácida, a causa de que se origina la descarga del ion hidrógeno a hidrógeno molecular. Aunque este último desprendimiento puede influir en las propiedades físicas del depósito metálico, evita de forma total la descarga del ion del metal más activo.

Influencia de las condiciones de separación. Diversas circunstancias influencian la nitidez de las separaciones eléctricas. Las explicaciones breves que aquí se dan se refieren a reducción catódica de iones metálicos.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN 1620 QUITO

1. *Concentración.* La ecuación de Nernst relaciona el potencial de una reacción de semicélula ion metálico-metal, $M^{n+} + ne \rightarrow M$, el metal está en estado *standard* y

$$E = E^\circ + \frac{0{,}059}{n} \log[M^{n+}]$$

Cuando $[M^{n+}]$ es muy pequeño, E es más negativo que E°; debido a esto es necesario un potencial más negativo para conseguir la descarga del ion. Si se somete a electrólisis una disolución que contiene dos iones cuyos potenciales normales (frente a sus estados metálicos) no son bastante diferentes, la separación no puede ser muy completa si el ion más fácilmente reducible (E° más positivo) está presente en concentración relativa muy pequeña respecto a la concentración del catión menos reducible.

2. *Efecto del pH.* Los metales situados por debajo del hidrógeno en la serie potencial pueden depositarse electrolíticamente a partir de sus disoluciones ácidas, debido a que los iones de los elementos inactivos son más fáciles de reducir que los iones hidrógeno. Los metales más activos que el hidrógeno no pueden depositarse en disolución ácida, excepto en condiciones en que la sobretensión de hidrógeno en el cátodo es tan alto que la posición efectiva del potencial del hidrógeno se traslada a un valor más negativo que el del metal a depositar. Para la deposición de los metales más activos se necesitan disoluciones alcalinas. En estas condiciones la concentración de ion hidrógeno es tan pequeña que el potencial necesario para su descarga es mucho más negativo que el potencial normal y, gracias a esto, puede depositarse el metal más activo. En la separación del cobre y del níquel, se electroliza la disolución que contiene Cu^{2+}, Ni^{2+} y ácido depositándose el cobre. Después se pone la disolución en medio amoniacal y se electroliza con un electrodo limpio; se deposita así el níquel. La determinación cuantitativa de ambos metales se realiza por pesada del electrodo antes y después de la deposición del metal.

3. *Agitación y temperatura elevada.* Después de establecida la electrólisis durante un cierto tiempo, la zona de disolución que rodea al electrodo queda agotada en ion reducible (polarización por concentración) y el potencial del cátodo se hace más negativo. Como resultado de esto, pueden descargarse otros cationes con valores de E° más negativos, contaminándose así el depósito catódico. Una buena agitación de la disolución evita el establecimiento de gradientes de concentración cerca del electrodo y con ello facilita una separación más perfecta entre los iones de la disolución. Las corrientes de convección creadas por calentamiento tienen el mismo efecto cualitativo que la agitación. Además, las reacciones a temperatura elevada son más rápidas, por lo que la electrólisis puede completarse a elevada temperatura en un tiempo más corto.

4. *Efecto de la densidad de corriente.* Una densidad de corriente elevada (gran velocidad de electrólisis) puede consumir el ion reducible en la superficie del electrodo, con los mismos resultados que en ausencia de agitación.

5. *Sustancias despolarizantes.* De la misma forma que la presencia de ion hidrógeno limita el potencial que puede aplicarse al cátodo en la electrólisis

de una disolución de ion cobre, otras sustancias pueden proporcionar también una reacción competitiva. Tales sustancias se llaman **despolarizantes.** Por ejemplo, el ion nitrato es reducible catódicamente a ion amónico ($E^\circ = +0{,}87$ v). La presencia de ion nitrato en la electrólisis del cobre presenta la ventaja de que evita ampliamente la descarga del ion hidrógeno a hidrógeno gaseoso y da lugar a un depósito de cobre adherente y brillante. Sin embargo, en la deposición del níquel, la presencia de ion nitrato es nociva, pues dicho ion se reduce más fácilmente que el ion níquel, y éste no se deposita. Si existe de forma inevitable ion nitrato en la disolución a electrolizar, puede destruirse por acción química con urea o con sulfato. El ion férrico (E° para el sistema férrico ferroso $+0{,}77$ v) actúa como despolarizante e interfiere en la deposición del cobre. Por otra parte, la presencia de Fe^{+++} y Fe^{++} en la disolución constituye un **tampón de electrones o tampón de potencial** y hace posible obtener una separación perfecta de plata y cobre sin control del potencial aplicado. La presencia de ion férrico en la disolución evita que el potencial catódico alcance el potencial de deposición del cobre. A medida que en el cátodo se reduce ion férrico, se va oxidando el ferroso en el ánodo, manteniéndose así prácticamente constante la relación entre las concentraciones de los componentes del tampón.

Naturaleza del depósito. Para determinar cuantitativamente un metal por medida de incremento de peso del electrodo es esencial que el depósito quede adherido y sea de grano fino, de forma que no se desprenda durante la manipulación del electrodo para efectuar la pesada. Existen varios factores que intervienen en esto.

1. *Concentración de los iones.* Los metales que se depositan de disoluciones de elevada concentración en sus iones son generalmente poco cristalinos y se adhieren con dificultad al electrodo, mientras que en disolución diluida se obtienen en general recubrimientos satisfactorios. Normalmente, los recubrimientos electrolíticos comerciales se obtienen con disoluciones que contienen el metal en forma de iones complejos, por ejemplo, $Ag(CN)_2^-$, en que la concentración del catión es pequeña. Sin embargo, en algunos casos, puede reducirse directamente el complejo.

2. *Naturaleza del metal del electrodo y del depósito.* El cobre forma fácilmente un depósito adherente sobre la mayor parte de los metales, pero la plata depositada en condiciones análogas puede dar lugar a un depósito esponjoso y poco adherente. El cromo se adhiere bien a una superficie de cobre o de cadmio, pero no al hierro, por ello se obtiene un depósito preliminar de cobre o del cadmio antes de cromar el hierro o el acero.

3. *Densidad de corriente.* Una densidad de corriente elevada al consumir los iones reducibles en el cátodo, da lugar a un desprendimiento de hidrógeno en el cátodo y a un depósito posiblemente quebradizo y poco adherente. En muchos casos pueden utilizarse sin peligro elevadas densidades de corriente si se simultanean con una agitación intensa.

4. *Desprendimiento de gas.* Como se acaba de indicar, no es conveniente una producción de gases excesiva. Puede minimizarse o evitarse mediante

agitación, temperatura elevada, densidad de corriente pequeña, acidez baja y utilización de despolarizantes.

Métodos y aplicaciones

1. Electrólisis a corriente constante. En este método, a medida que progresa la electrólisis aumenta la relación [Red]/[Ox], con lo que el potencial del cátodo se va haciendo más negativo. Este descenso de potencial puede dar lugar a la iniciación de otra reacción catódica (con frecuencia, reducción de iones hidrógeno). Por tanto, el método no es muy selectivo y se aplica normalmente a la deposición de metales cuyos potenciales de reducción son más positivos que el del hidrógeno. Así, por ejemplo, en disolución ácida se pueden electrodepositar plata o cobre, pero no puede separarse la plata del cobre a menos que se utilice un despolarizador catódico adecuado.

2. Electrólisis a voltaje aplicado constante. Si la fem total aplicada es pequeña, es posible completar la reacción catódica deseada antes de que el potencial catódico alcance el valor necesario para que comience la reacción interferente. A medida que progresa la electrólisis va aumentando la fuerza

Fig. 32-21 Analizador electrolítico Sargent-Slomin. (Cortesía de E. H. Sargent and Co.)

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM SCIENTIAE SAPIENTIAE
FUNDADA EN 1620
QUITO

contraelectromotriz, por lo que, si se mantiene constante E_{ap}, la caída iR a través de la célula decrecerá y con ello la corriente. Se mantiene constante si E_a es un valor superior al E_{ap} necesario para que se produzca la reacción, pero inferior al de la reacción que se trata de evitar, eventualmente $E_{cont} = E_a$ y la electrólisis se detiene antes de que comience dicha reacción. Para conseguir estas condiciones de trabajo, la corriente inicial debe ser pequeña, por lo que la electrólisis completa exige un tiempo largo de electrólisis; no obstante, se alcanza así un cierto grado de selectividad.

En la Fig. 32-21 se expone un electroanalizador comercial. Se alimenta con corriente continua tomada de la red ordinaria de alterna y rectificada. Una tela metálica de platino constituye el cátodo y un agitador de alambre de platino el ánodo, que, además, se mueve mediante la acción de un motor para agitar la disolución. El voltaje y/o la corriente necesarios, indicados por un voltímetro y un amperímetro, se ajustan mediante un reóstato. En la base del aparato hay un calentador eléctrico que permite trabajar a temperatura elevada cuando sea necesario. En el Exp. 40-3 (pág. 682) se dan instrucciones detalladas para la electrodeposición del cobre.

3. Electrólisis a potencial catódico controlado. Puede conseguirse la electroseparación de dos elementos con potenciales de electrodo bastante cercanos (unas cuantas décimas de voltio) mediante control del potencial del cátodo, manteniéndolo constantemente en un valor comprendido entre los potenciales de deposición de las dos sustancias. El método introducido por Sand en 1907, exige la medida del potencial del cátodo respecto a la porción de disolución que lo rodea. Junto al electrodo de trabajo se coloca un electrodo de referencia, por ejemplo, un electrodo de calomelanos; estos dos electrodos se conectan a un potenciómetro en el que se mide el potencial del cátodo. En la Fig. 32-22 se expone un diagrama esquemático de las partes funcionales del aparato. Se

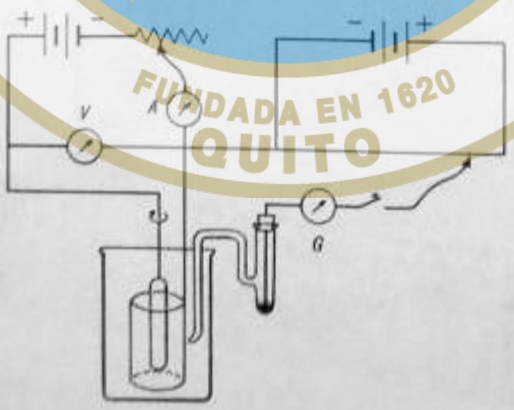


Fig. 32-22 Diagrama del aparato para electrólisis con potencial catódico controlado.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
FUNDADA EN 1620
QUITO

mide el potencial catódico a lo largo de la electrólisis y se va modificando la resistencia externa del circuito para mantener el potencial del cátodo en un valor que evite la iniciación de otra reacción diferente de la que interesa producir. Mediante un circuito electrónico apropiado se automatiza este control del potencial catódico.

A medida que transcurre la electrólisis, la corriente inicial va disminuyendo, llegando a ser cero (o a tener un valor muy pequeño) cuando se completa la reacción. Si se controla el potencial del electrodo de trabajo de forma que solo tenga lugar en él una reacción con un rendimiento de corriente del 100 %, el descenso de la corriente en función del tiempo es exponencial: la corriente, i, en cualquier instante, t, es proporcional a la concentración de las especies electroactivas que quedan en disolución, y i_t/i_0 es una medida del grado de reacción alcanzado. Si se conoce el tiempo necesario para que i_0 descienda a $i_0/2$ (tiempo de semielectrólisis), prolongando la electrólisis durante tres períodos análogos, la sustancia electroactiva ha reaccionado en un 99,9 % y apenas interesa continuar la electrólisis. Normalmente, para conseguir electrólisis rápidas es suficiente un potencial mayor al de deposición en unos 0,2 v.

4. Separaciones con cátodo de mercurio. En un cátodo de mercurio puede efectuarse la deposición de muchos elementos más activos que el hidrógeno a partir de disoluciones débilmente ácidas. El método es posible debido a la elevada sobretensión del hidrógeno sobre el mercurio y a que el metal que se va depositando se amalgama con el mercurio de forma que la concentración o actividad del metal se hace mucho menor que la del metal puro. El primer efecto consiste en el descenso de potencial del hidrógeno a un valor más negativo y el segundo en elevar el potencial del metal depositado a un valor menos positivo. Por tanto, el efecto neto es un traslado de los potenciales relativos sobre la escala de potenciales que da lugar a que la deposición del metal sea más fácil que la del hidrógeno. Es esencial una vigorosa agitación para mantener reciente la superficie de mercurio en contacto con la disolución y para arrastrar al interior del mercurio el metal que se va depositando. Los metales situados hasta el cinc (y también éste) en la escala de actividades se pueden electrodepositar de esta forma.

Se utiliza este método principalmente para eliminar los elementos menos activos y evitar sus interferencias en el análisis de los menos activos. De esta forma se pueden eliminar elementos tales como hierro, níquel, cromo y cobre en el análisis de aleaciones de aluminio y magnesio. En la Fig. 32-23 se expone un equipo comercial de electrólisis con cátodo de mercurio. Después de la separación, se extrae el mercurio con los metales depositados y se analizan los demás elementos en la disolución. El mercurio utilizado se recupera mediante lavado con ácido nítrico para disolver los metales que lo acompañan o por destilación a presión reducida.

5. Deposición por desplazamiento. La serie de actividades de la Tabla 32-2 indica el orden en que cualquier elemento de la serie puede desplazar a los elementos que le siguen en una disolución de sus iones. Este tipo de reacción redox

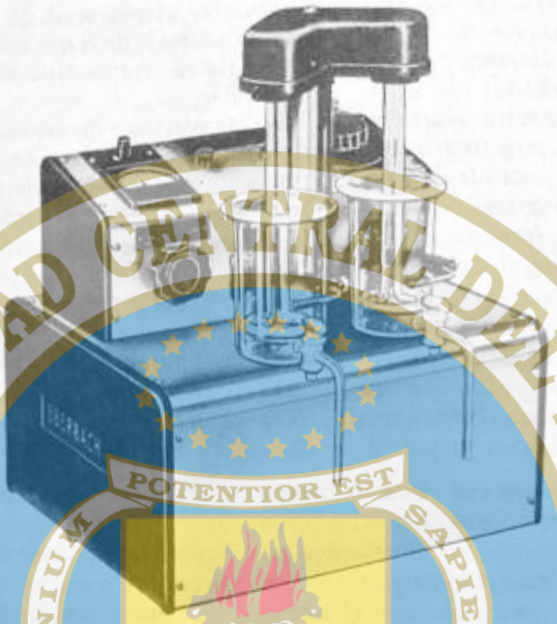


Fig. 32-23. Aparato para electrólisis con cátodo de mercurio. (Cortesía de Eberbach Corp.)

es bastante familiar al alumno: desplazamiento del cobre del hidrógeno de los ácidos con metales activos como el cinc. Se utilizan estos métodos de deposición por desplazamiento en la precipitación de los metales del platino a partir de las disoluciones de sus iones; como metales activos reductores se utiliza cinc, magnesio o aluminio. Una deposición de este tipo es sencillamente un caso particular de la reducción *química* (diferente de la electrolítica) al estado metálico. Además de los metales activos, se utilizan con este fin otros agentes reductores, tales como ácido hipofosforoso, hidracina (base libre o sales) e hidroquinona.

Culombimetría

Cuando en un electrodo tiene lugar una reacción con un rendimiento en corriente del 100 %, se pueden relacionar mediante la ley de Faraday la cantidad de electricidad que circula y la cantidad de sustancia que reacciona. Concretamente, la reacción de un equivalente gramo de sustancia va asociada a 96.490 culombios (1 faraday, tomado como 96.500 culombios excepto en casos en que se exija la más exagerada precisión); Q (culombios) = i (amperios) × t (segundos). Tanto la intensidad como el tiempo pueden determinarse con exactitud;

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA OMNIUM
FUNDADA EN 1826
QUITO

existen comercialmente generadores de corriente constante con los instrumentos de medida adecuados. Aun en el caso de que la corriente varía a lo largo de la electrólisis, se puede determinar la cantidad de electricidad por integración de la intensidad respecto al tiempo; esto se consigue calculando el área barrida por la curva de intensidad respecto al tiempo.

En lugar de pesar un depósito o de medir el volumen de un gas producido en un electrodo, puede determinarse la cantidad de sustancia por medida de la intensidad y del tiempo necesario para que reaccione de forma completa. Este método es especialmente útil para la determinación exacta de cantidades muy pequeñas de sustancias que no pueden determinarse con exactitud por otros métodos. Por ello, se utiliza para la determinación de cantidades traza (miligramos) de diversos cationes, sea por deposición catódica o por disolución anódica.

Generación culombimétrica de reactivos. La generación electrolítica interna o externa de un reactivo que ha de reaccionar en una disolución con el constituyente que se analiza constituye una técnica conocida por el nombre de **valoración culombimétrica.** En lugar de determinar el volumen de disolución patrón para completar la reacción, como en una valoración ordinaria, determinan la intensidad de corriente y el tiempo necesario para generación de la cantidad exacta de reactivo, necesaria para alcanzar el punto de equivalencia. El punto final puede ponerse de manifiesto por diversos medios, como indicadores ácido-base, modificaciones bruscas de potencial o detección fotométrica. Operando por este método, pueden determinarse cloruro, bromuro o yoduro por reacción con ion plata generado por disolución de un ánodo de plata; pueden llevarse a cabo reacciones yodimétricas con yodo generado por oxidación anódica de ion yoduro. Se puede generar cloro internamente (para utilizarlo como oxidante) haciendo circular una disolución de cloruro a través de un tubo especial que lleva unos electrodos, etc.

Un método muy adecuado para preparar disoluciones patrón de ácido y de base consiste en hacer pasar una disolución acuosa de sulfato sódico a

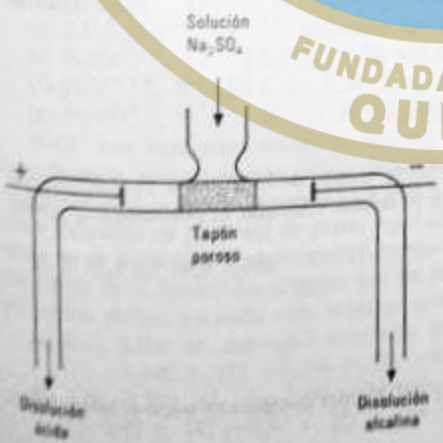


Fig. 32-24 Aparato para generar ácido o álcali por electrólisis.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR ESTO
FUNDADA EN 1620
QUITO

través de las ramas de un tubo en T, cada una de cuyas ramas lleva un electrodo de platino, conectado uno al polo positivo y el otro al polo negativo de una fuente de corriente; véase la Fig. 32-24. En el ánodo se libera oxígeno por oxidación del agua, dejando H^+ en disolución; en el cátodo la reducción libera hidrógeno, dejando OH^- en disolución. Si se trabaja con un rendimiento en corriente del 100 % y se determinan la intensidad y el tiempo, se conocerá con exactitud las cantidades de H^+ y OH^- producidos. Además, se forman una disolución ácida y otra alcalina exactamente equivalentes.

PROBLEMAS

Potenciometría

Véase en los Apéndices I-V las constantes necesarias.

32-1 Calcular la fem de la célula formada por un electrodo de hidrógeno, cuando se introduce en cada una de las siguientes disoluciones.

(*a*) HCl 0,0010 *M*
(*b*) CH_3COOH 0,50 *M*
(*c*) NH_3 0,040 *M*
(*d*) H_2SO_4 0,0050 *M*
(*e*) C_6H_5COOH 0,020 *M*
(*f*) HBO_2 0,10 *M*
(*g*) NaOH 0,0010 *M*
(*h*) $Ca(OH)_2$ 0,020 *M*

Resp. (*a*) 0,419 v; (*b*) 0,391 v.

32-2 Repetir los cálculos del Problema 32-1, utilizando un E.C.S. y un electrodo de vidrio.

32-3 Repetir los cálculos del Problema 32-1, desde (*a*) hasta (*f*), utilizando E.C.S. y un electrodo de quinhidrona.

32-4 Repetir los cálculos del Problema 32-1, desde (*a*) hasta (*f*), utilizando un E.C.S. y un electrodo de antimonio-óxido de antimonio.

32-5 Dadas las siguientes células y sus fem, calcular la concentración de hidrogeniones de la disolución ácida. E.C.S. = electrodo de calomelanos saturado; E.C.N. = electrodo de calomelanos normal.

(*a*) E.C.N. ‖ Q, H_2Q, H^+ (x *M*)|Pt; 0,386 v. *Resp.* 0,060 *M*.
(*b*) E.C.N. ‖ Q, H_2Q, H^+ (y *M*)|Pt; 0,356 v.
(*c*) E.C.N. ‖ Q, H_2Q, HA (0,030 *M*)|Pt; 0,254 v.
(*d*) Sb, Sb_2O_3|H^+ (z *M*)‖E.C.S.; 0,150 v.
(*e*) Sb, Sb_2O_3|HX (0,25 *M*)‖E.C.N.; 0,406 v.
(*f*) Sb, Sb_2O_3|H^+ (x *M*)‖E.C.N.; 0,542 v.

32-6 Una célula formada por un E.C.S. y un electrodo de hidrógeno, (1 atm) introducido en las disoluciones dadas, tiene la fem que se indica. Calcular el porcentaje de ionización y la constante de ionización del soluto.

(*a*) Acido acético 0,20 *M*; 0,403 v. *Resp.* 0,93 %; $1,75 \times 10^{-5}$.
(*b*) Acido benzoico 0,0010 *M*; 0,454 v.
(*c*) Acido bórico 0,020 *M*; 0,564 v.
(*d*) Acido «HA» 0,10 *M*; 0,478 v.
(*e*) Acido nitroso 0,50 *M*; 0,348 v.

32-7 A partir de E° del par catión-metal y del K_{ps} del compuesto poco soluble, calcular E para la semicélula que se indica.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

(*a*) Pb, $PbSO_4(s)|K_2SO_4$ (0,20 *M*).
(*b*) Hg, $Hg_2Cl_2(s)|KCl$ (0,10 *M*). *Resp.* −0,335 v.
(*c*) Cu, $CuC_2O_4(s)|Na_2C_2O_4$ (1,0 *M*).
(*d*) Pb, $PbBr_2(s)|KBr$ (0,50 *M*).
(*e*) Zn, $ZnS(s)|Na_2S$ (0,40 *M*).

32-8 Dadas las células siguientes y un fem y el K_{ps} de algunos compuestos insolubles, calcular el K_{ps} de los compuestos que se indican a continuación.
(*a*) Tl, $TlBr(s)|KBr$ (1 *M*)$|AgBr(s)$, Ag; 0,733 v. Calcular K_{ps} de TlBr.
(*b*) Pb, $PbI_2(s)|KI$ (1 *M*)$|AgI(s)$, Ag; 0,217 v. Calcular K_{ps} de PbI_2.
(*c*) Cu, $CuBr(s)|KBr$ (0,1 *M*)$|Hg_2Br_2(s)$, Hg; 0,039 v. Calcular K_{ps} de Hg_2Br_2.
(*d*) Cd, $CdS(s)|Na_2S$ (0,1 *M*)$|Ag_2S(s)$, Ag; 0,484 v. Calcular K_{ps} de CdS.
(*e*) Zn, $ZnCO_3(s)|Na_2CO_3$ (0,50 *M*)$|CuCO_3(s)$, Cu; 1,141 v. Calcular K_{ps} de $ZnCO_3$.

32-9 A partir del E del par catión-metal y de la constante de formación del complejo, calcular E de la semicélula. Se supone que el catión está en equilibrio con el complejo y con el ligando en exceso, y que no se forma ningún complejo intermedio.
(*a*) $Cd|Cd(CN)_4^{--}$ (0,10 *M*), CN^- (0,010 *M*). *Resp.* −0,702 v.
(*b*) $Cu|Cu(NH_3)_4^{++}$ (0,20 *M*), NH_3 (0,050 *M*).
(*c*) $Ag|Ag(CN)_2^-$ (0,050 *M*), CN^- (0,10 *M*).
(*d*) $Hg|HgI_4^{--}$ (0,010 *M*), I^- (0,020 *M*).
(*e*) $Zn|Zn(NH_3)_4^{++}$ (0,025 *M*), NH_3 (0,050 *M*).

32-10 Dadas las siguientes células y sus fem calcular la constante de formación del complejo. Suponer un equilibrio sencillo entre el catión, el ligando y el complejo dado, y que no existen complejos intermedios.
(*a*) $Ni|Ni^{++}$ (*x M*), $Ni(CN)_4^{--}$ (0,010 *M*), KCN (0,010 *M*)‖E.C.S.; 1,230 v. *Resp.* $1,0 \times 10^{31}$.
(*b*) E.C.S.‖NH_3 (0,20 *M*), $Ag(NH_3)_2^+$ (0,10 *M*), Ag^+ (*x M*)|Ag; 0,166 v.
(*c*) $Cd|Cd^{++}$ (*x M*), $CdCl_4^{--}$ (0,050 *M*), KCl (0,30 *M*)‖E.C.S.; 0,710 v.
(*d*) E.C.S.‖NH_3 (0,020 *M*), $Hg(NH_3)_4^{++}$ (0,010 *M*), Hg^{++} (*x M*)|Hg; 0,184 v.
(*e*) $Ag|Ag^+$ (*x M*), $Ag(S_2O_3)_2^{---}$ (0,040 *M*), $Na_2S_2O_3$ (0,020 *M*)‖E.C.S.; 0,119 v.

32-11 Dadas las siguientes células y su fem, calcular el porcentaje de la especie iónica en forma reducida.
(*a*) E.C.S.‖Fe^{+++}, Fe^{++}|Pt; 0,492 v. *Resp.* 81,
(*b*) Pt|Sn^{4+}, Sn^{++}‖E.C.S.; 0,13 v.
(*c*) Pt|TiO^{++}, Ti^{+++}, H^+ (1 *M*)‖E.C.S.; 0,242 v.
(*d*) E.C.S.‖Ce^{4+}, Ce^{+++} (solución sulfatada)|Pt; 1,29 v.
(*e*) Pt|Cr^{+++}, Cr^{++}‖E.C.S.; 0,73 v.
(*f*) Pt|V^{+++}, V^{++}‖E.C.S.; 0,38 v.
(*g*) Pt|VO^{++}, V^{+++}, H^+ (1 *M*)‖E.C.S.; 0,00 v.

32-12 Las sustancias dadas se valoran potenciométricamente con disolución de nitrato de plata, utilizando una célula de valoración formada por un electrodo de referencia de calomelanos saturado, conectado a través de un puente de nitrato potásico, y un electrodo indicador de plata-sal de plata, Ag-AgX, donde X representa el anión que se valora. Véase en el Apéndice V el potencial normal de la semicélula AgX-Ag. Calcular el tanto por ciento de la disolución original que ha sido valorado cuando la fem de la célula tome los valores dados. En cada caso suponer que el E.C.S. está colocado a la derecha.
(*a*) KCl 0,100 *M*, Ag-AgCl electrodo indicador; fem: (1) −0,039 v. (2) −0,057 v. (3) −0,140 v. (4) −0,268 v. (5) −0,437 v.
(*b*) KBr 0,200 *M*, Ag-AgBr electrodo indicador; fem: (1) 0,13 v. (2) 0,09 v. (3) 0,05 v. (4) −0,19 v. (5) −0,44 v.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

(*c*) KI 0,100 *M*, Ag-AgI electrodo indicador: fem: (1) 0,33 v, (2) 0,31 v, (3) 0,26 v, (4) −0,08 v, (5) −0,38 v.

(*d*) Na_2S 0,050 *M*, Ag-Ag_2S electrodo indicador: fem: (1) 0,91 v, (2) 0,90 v, (3) 0,87 v, (4) 0,45 v, (5) −0,39 v.

Resp. (*a*) 0, 50, 98, 100, 109 (9 % exceso de valorante)

32-13 En la valoración potenciométrica de 25,00 ml de un ácido débil, HA, con NaOH 0,1000 *N*, utilizando un electrodo de calomelanos normal y un electrodo de hidrógeno (1 atm), se obtuvieron los datos siguientes:

ml NaOH	fem, mv	ml NaOH	fem, mv
0,00	457	14,90	691
1,00	501	14,95	717
5,00	546	15,00	795
10,00	578	15,05	870
14,00	633	15,10	895
14,50	651	15,15	905
14,80	672	15,20	912
14,85	676	16,00	966

(*a*) Utilizando los datos de los incrementos de NaOH desde 14,80 a 15,20 ml, calcular los valores de la diferencial primera (ΔE/0,05 ml) y de la diferencial segunda ($\Delta^2 E$/0,05 ml) y trazar la curva ordinaria (*E* en función de ml), la curva diferencial primera y la curva diferencial segunda.

(*b*) Determinar las normalidades de la disolución ácida original y el *p*H del punto estequiométrico.

(*c*) Calcular la constante de ionización del ácido HA, utilizando (1) los datos del punto estequiométrico, (2) los valores para 5 ml de NaOH añadidos.

32-14 Fueron obtenidos los siguientes valores en la valoración potenciométrica de 25,00 ml de un reductor con una disolución 0,1000 *N* de un oxidante, utilizando electrodos de platino y de calomelanos saturados.

ml oxidante	fem, mv	ml oxidante	fem, mv
23,00	570	24,50	805
23,50	590	24,60	853
24,00	615	24,70	876
24,10	625	24,80	888
24,20	641	24,90	894
24,30	665	25,00	898
24,40	715	25,50	913

(*a*) Calcular los valores de la diferencial primera (ΔE/0,1 ml) y los valores de la diferencial segunda ($\Delta^2 E$/0,1 ml) y representar las curvas ordinarias de la diferencial primera y de la segunda.

(*b*) En estas curvas, estimar el volumen de oxidante y la fem del punto estequiométrico, y comparar con los valores calculados (con aproximaciones de 0,01 ml y de 1 milivoltio) a partir de los valores $\Delta^2 E$.

(*c*) Calcular la normalidad del reductor.

(*d*) Utilizando el valor de la fem para 23,00 ml de oxidante y demás información obtenida, calcular E° del reductor, suponiendo que en la oxidación se intercambia un electrón.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1826
QUITO

32-15 Una muestra de 0,2500 g de un metal puro, M, se disuelve en ácido sulfúrico diluido para formar M^{++}. Esta disolución se valora potenciométricamente utilizando E.C.S. como referencia y electrodo de platino como indicador. Se gastan hasta el punto final 40,00 ml de $Ce(SO_4)_2$ 0,1000 *N*. La fem para el 25 % de la valoración es 0,184 v; la fem para 75 % es 0,212 v; la curva de valoración es lineal desde el 10 % hasta el 90 % de la valoración.

(*a*) Calcular E° (contra el electrodo de hidrógeno = 0,00 v) de la semicélula de la sustancia que se valora.

(*b*) Calcular el número de electrones intercambiados en la reacción.

(*c*) Calcular el peso atómico del elemento M.

(*d*) Deducir la reacción en la célula durante la valoración (1) antes del punto estequiométrico; (2) después del punto estequiométrico.

Polarografía

32-16 Una disolución que contiene dos sustancias reducibles, A y B, en KCl *M* como electrólito soporte, presenta los datos polarográficos tabulados a continuación. Las dos sustancias tienen el mismo coeficiente de difusión y A se reduce a un potencial más negativo que B.

E_{ap}, v	i, μamp	E_{ap}, v	i, μamp	E_{ap}, v	i, μamp
0,00	0,0	−0,72	22,5	−1,20	40,5
−0,20	1,0	−0,76	28,5	−1,24	47,5
−0,40	2,0	−0,80	33	−1,28	53
−0,50	2,5	−0,84	34	−1,32	57
−0,54	2,9	−0,90	34,5	−1,40	57,5
−0,58	3,5	−1,00	35	−1,50	58
−0,60	5	−1,10	35,5	−1,60	58,5
−0,64	10	−1,14	36	−1,80	60
−0,68	16	−1,18	37,6		

(*a*) Representar la intensidad frente al potencial aplicado y determinar el potencial de onda media para A y B.

(*b*) Si la concentración de A es $4,0 \times 10^{-4}$ *M* ¿cuál es la concentración de B?

32-17 (*a*) Dibujar el polarograma que se obtendría para una disolución que es $2,0 \times 10^{-3}$ *M* en X^{++} ($E_{1/2} = -1,0$ v) y $1,0 \times 10^{-3}$ *M* en Y^{++} ($E_{1/2} = 0,40$ v).

(*b*) El sulfato de Y^{++} es insoluble, pero XSO_4 es soluble. La mezcla de X^{++} e Y^{++} se valora con Na_2SO_4 en $E_{ap} = -0,70$ v. Dibujar el diagrama de la valoración.

32-18 (*a*) Dibujar el polarograma que se obtiene de una disolución que es 0,010 *M* en el catión Q ($E_{1/2} = -0,20$ v) y 0,0040 *M* en el catión R ($E_{1/2} = -0,70$ v).

(*b*) El anión Z, que se reduce polarográficamente ($E_{1/2} = -1,0$ v) forma un precipitado con Q, pero no con R. La mezcla de Q y R se valora amperométricamente con Z a −1,2 v. Dibujar el diagrama de la valoración.

32-19 Una disolución que contiene Bi^{+++} en un electrólito soporte ácido 1 *M*, tiene una constante de la corriente de difusión, I, de 4,60. Utilizando un capilar que deja caer 2,50 mg de mercurio por segundo y un tiempo de goteo de 3,00 segundos, la corriente de difusión, i_d, es 3,50 μamp. Calcular la concentración de bismuto en la disolución.

Resp. 0,345 m*M*.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

32-20 La constante de la corriente de difusión para una cierta disolución de Zn^{++} es 3,50. Cuando $m = 3{,}00$ mg seg^{-1} y $t = 4{,}00$ segundos, la corriente de difusión, i_d, es 7,00 μamp. Calcular la concentración del ion Zn^{++} en la disolución.

32-21 Cambiando la altura de mercurio, con un capilar dado, se varian m y t de forma que el producto mt es constante.

(*a*) Con $m = 2{,}50$ mg/seg y $t = 3{,}40$ seg, se obtiene una corriente de 6,70 μamp. Se varía ahora la altura de la columna de mercurio de forma que el tiempo de goteo sea 4,00 seg. Calcular la corriente obtenida en las nuevas condiciones.

Resp. 6,16 μamp

(*b*) Con $m = 3{,}00$ mg/seg y $t = 3{,}50$ seg, se obtiene una corriente de 5,65 μamp. Calcular la corriente obtenida en las nuevas condiciones.

(*c*) Con $m = 2{,}13$ mg/seg y $t = 4{,}00$ seg, se obtiene una corriente de 6,18 μamp. Se varía la altura de la columna de mercurio siendo $m = 2{,}59$ mg/seg. Calcular la corriente obtenida en las nuevas condiciones.

32-22 El coeficiente de difusión del oxigeno en una disolución acuosa diluida es $2{,}6 \times 10^{-5}$ cm^2/seg. Una disolución de oxigeno 0,25 m*M* en un electrólito soporte apropiado da una corriente de difusión, i_d, de 5,8 μamp, para un potencial aplicado y con un capilar en el que $m = 1{,}85$ mg/seg y $t = 4{,}09$ seg. ¿A qué producto se reduce el oxigeno en estas condiciones? ¿Cuántos electrones se intercambian en la reacción electródica?

32-23 Las sustancias X, Y y Z son reducibles en un electrodo de gotas de mercurio; sus potenciales de onda media son, respectivamente, $-0{,}20$ v, $-1{,}20$ v y 0,60 v. K_{ps} de $XZ = 10^{-12}$ y K_{ps} de $YZ = 10^{-6}$. Dibujar la curva de valoración amperométrica indicada en cada parte y decir como se obtiene el punto de equivalencia.

(*a*) Valoración de una solución de X con una solución de Z para un potencial aplicado de $-0{,}50$ v.

(*b*) Valoración de una disolución de X con una disolución de Z con un potencial aplicado de $-1{,}0$ v.

(*c*) Valoración de una disolución que es 0,0010 *M* en X y 0,0020 *M* en Y con una disolución de Z, a un potencial aplicado de $-1{,}0$ v.

Electrodeposición

En los problemas siguientes se utiliza el valor 96.500 culombios como número de Faraday. Se supone que la fem aplicada es superior al potencial de descomposición de la disolución y que el rendimiento de la corriente de la reacción electródica es del 100 %, a menos que en el problema se indique lo contrario.

32-24 Calcular el tiempo necesario para depositar el peso dado de metal, de la disolución electrolítica dada, por electrólisis con la corriente que se indica.

Peso del metal	Electrólito	Corriente, amp
(*a*) 0,3000 g de cobre	$CuSO_4$	1,500
(*b*) 1,000 g de oro	$AuCl_3$	0,2500
(*c*) 0,5500 g de plata	$AgNO_3$	0,2000
(*d*) 0,4877 g de platino	$PtCl_4$	0,2500
(*e*) 0,4877 g de platino	$PtCl_2$	0,2500

Resp. (*a*) 607,3 seg. (*b*) 5878 seg.

32-25 ¿Qué peso de metal se deposita en el cátodo en la electrólisis que se indica?
(*a*) Disolución de $AgNO_3$ durante 2 horas 20 minutos a 0,100 amperios.

(*b*) Disolución de $Hg(NO_3)_2$ durante 40 minutos a 0,8000 amperios.
(*c*) Disolución de $Hg_2(NO_3)_2$ durante 40 minutos a 0,8000 amperios.
(*d*) Disolución de $CuSO_4$ durante 10 minutos a 1,500 amperios.
(*e*) Disolución de $PdCl_2$ durante 10 minutos a 1,500 amperios.

32-26 Calcular la corriente necesaria para las reacciones electrolíticas siguientes.
(*a*) 0,4230 g de yodo (en el ánodo) a partir de una disolución de BaI_2 durante media hora.
(*b*) 0,4800 g de iridio a partir de una disolución de Cl_4Ir durante 16,0 minutos.
(*c*) 0,2500 g de cobre a partir de una disolución de $CuSO_4$ durante 20,0 minutos.
(*d*) 0,3000 g de níquel a partir de una disolución ammoniacal de $NiCl_2$ en una hora.
(*e*) 0,1000 g de plata a partir de una disolución de Ag_2O_3 durante 10 minutos.

Resp. (*a*) 0,940 g. (*b*) 1,995 g.

32-27 Una disolución que contiene 0,2500 g de cobre, como $CuSO_4$, necesita 20 minutos para depositar completamente el cobre en 1,250 amp. Calcular el rendimiento de la corriente.

Resp. (*a*) 0,174 amp. (*b*) 0,904 amp.

32-28 Una disolución nítrica de $Pb(NO_3)_2$ se electroliza durante 18 minutos a 0,450 amp.
(*a*) ¿Qué peso de PbO_2 se deposita en el ánodo?
(*b*) Si el volumen de la disolución es 200 ml ¿cuál es el aumento de la normalidad de ácido, como resultado de la electrólisis?
(*c*) ¿Qué volumen de gas hidrógeno (C.N.) se libera en el cátodo?

Resp. (*a*) 0,536 g. (*b*) 0,0224. (*c*) 50,2 ml.

32-29 Se electroliza con 3,00 amp una disolución diluida de ácido sulfúrico. ¿Qué tiempo se requiere para liberar un total de 450 ml de gas (oxígeno más hidrógeno, C.N.)?

32-30 Una disolución que contiene 0,3500 g de rodio, como $Rh_2(SO_4)_3$, se electroliza con 0,5000 amp.
(*a*) ¿Qué tiempo se requiere para depositar el rodio?
(*b*) Si la electrólisis continúa durante 20 minutos después de depositarse el rodio, ¿qué volumen de gas (C.N.) se libera?
(*c*) ¿Cuál es el cambio (cantidad y dirección) en la normalidad de ácido al final de la electrólisis, si el volumen de la disolución es de 100 ml?

32-31 Calcular el peso de metal depositado por una corriente constante de 0,00500 amp que pasa durante 24 horas a través de cada una de las siguientes disoluciones.
(*a*) Ag^+. (*b*) Cu^{++}. (*c*) Tl^{+++}. (*d*) Pt^{4+}.

32-32 Calcular el volumen de oxígeno (C.N.) liberado en el ánodo durante la deposición de 0,5000 g de plata en el cátodo en la electrólisis de una disolución de $AgNO_3$.

32-33 ¿Qué volumen de gas (hidrógeno más oxígeno) se forma en un culombímetro de agua con una corriente de 0,800 amperios durante 3 segundos.

32-34 (*a*) ¿Qué peso de cobre puede depositarse a partir de $Cu(NO_3)_2$ con una corriente de 0,150 amp durante 8 horas?
(*b*) Si se depositan 1,1250 g de cobre en las condiciones dadas en (*a*) ¿cuál es el rendimiento de la corriente respecto a la deposición del cobre?

32-35 200,0 ml de una disolución, que contiene 0,6567 g de oro en forma de $AuCl_3$, se electrolizan a 0,5000 amp.
(*a*) ¿Qué tiempo se requiere para depositar todo el oro?
(*b*) ¿Cuál es la modificación de normalidad del ácido, cuando todo el oro se haya depositado?
(*c*) ¿Qué volumen de oxígeno (C.N.) se produce en el ánodo durante la deposición del oro?

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
FUNDADA EN 1826

(*d*) Si la electrólisis continúa durante 30 minutos después de que todo el oro se ha depositado (1) ¿Cuál es el cambio en la normalidad ácida de la disolución? (2) ¿Qué volumen *total* de gas se ha liberado?

32-36 Se prepara una solución disolviendo 0,6300 g de plomo y 0,1200 g de cobre en ácido nítrico y diluyendo 150,0 ml; después se electroliza.

(*a*) ¿Qué deposición la de Cu en el cátodo o la de PbO_2 en el ánodo se completa antes? Preséntense los cálculos.

(*b*) ¿Cómo se ha modificado la normalidad del ácido al terminar de depositarse el cobre?

(*c*) ¿Qué volumen de gas (C.N.) se ha liberado cuando todo el plomo se ha depositado?

(*d*) Si la electrólisis se continúa durante 30 minutos a 0,4000 amp después de que todo el plomo se ha depositado, (1) ¿cuál es la modificación *total* en la normalidad del ácido? (2) ¿cuál es el volumen *total* de gas desprendido?

32-37 100 ml de una disolución que es 0,1000 *M* en Ag^+ y 0,1000 *M* en H^+ se electroliza a intensidad constante y con un rendimiento del 100%. La deposición de toda la plata requiere exactamente una hora.

(*a*) ¿Qué corriente se utilizó para la electrólisis?

(*b*) Si la electrólisis se continúa durante 30 minutos con la misma intensidad, (1) ¿cuál es la concentración molar de H^+ en la disolución? (2) ¿qué volumen de gas hidrógeno se ha liberado en el cátodo?

32-38 Una disolución de permanganato se reduce a ion manganeso con ion ferroso generado culombimétricamente con una corriente constante de 2,500 miliamp que actúa durante 10,50 minutos. Calcular la concentración molar del permanganato si el volumen inicial es 50,00 ml.

32-39 El arsénico(III) de un cierto residuo requiere 3 minutos y 30 segundos para oxidarse a arsénico(V) con el bromo generado con una corriente constante de 0,0500 amp. Calcular los miligramos de As_2O_3 en el residuo.

32-40 El ion cloruro de una disolución se precipita en forma de ClAg con Ag^+ generado culombimétricamente; para la reacción completa se requiere una corriente de 3,000 miliamp durante 15,00 minutos. Calcular los miligramos de ion cloruro en disolución.

32-41 Una muestra de 100,0 ml de «agua sulfhídrica» se analiza mediante valoración culombimétrica con yodo generado por oxidación anódica de ion yoduro. La reacción se completa con una corriente de 25,00 miliamperios durante 15 minutos. Calcular la concentración de sulfuro de hidrógeno de la muestra, en partes por millón.

32-42 Una disolución de sulfato de sodio se pasa a través del aparato presentado en la Figura 32-24 manteniendo una corriente constante de 0,6000 amperios. ¿Cuál es la normalidad del ácido y base formados, si 250 ml de la solución es recogida por cada brazo en 6,50 minutos?

32-43 El cobalto puede ser depositado anódicamente como Co_2O_3 de una solución de ácido nítrico de Co^{++}. 100,0 ml de la solución conteniendo 0,1473 g de Co^{++} se electroliza a corriente constante de 0,800 amperios.

(*a*) ¿Qué tiempo se necesita para depositar todo el cobalto?

(*b*) ¿Cuál es el cambio en la concentración de casos hidrógenos en el momento que todo el cobalto se ha depositado?

32-44 200,0 ml de una solución acuosa neutra conteniendo 1,502 g de $Pd(NO_3)_2$ se electrolizan durante unas horas a 0,400 amperios.

(*a*) ¿Qué volumen de gas oxígeno se desprende en el ánodo?

(*b*) ¿Qué volumen de gas hidrógeno se desprende en el cátodo?

(*c*) ¿Cuál es la normalidad como ácido de la solución en el punto final de la electrólisis?

32-45 Una muestra de 0,6850 g conteniendo un yoduro alcalino (y materia inerte)

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN 1620 QUITO

se disuelve en agua la cual contiene un poco de ácido nítrico. La solución se electroliza en una célula con electrodos de platino. Se emplea un potencial adecuado para depositar el yoduro en el ánodo por la reacción $Ag + I^- \rightarrow AgI + e$. Un culombímetro de agua en serie con la célula electrolítica genera 1,864 ml de gas (a 25° C y 760 mm de presión) durante el depósito del yoduro. El culombímetro de agua genera 0,1939 ml de mezcla de hidrógeno y oxígeno por culombio. Calcular el porcentaje de yodo en la muestra.

32-46 Un cubo metálico de 5,00 cm de arista, se recubre en todas sus caras de cobre depositado catódicamente de solución de Cu^{++} (ligeramente acidificado con NO_3H) por electrólisis con 2,000 amperios. Densidad del cobre = 8,9. Suponer que se deposita en toda el área.

(*a*) ¿Cuál es el espesor del depósito producido por la electrólisis durante una hora?

(*b*) ¿Cuánto tiempo se requiere para producir un espesor 0,0200 mm?

Parte V. Experimentos de laboratorio

33

TECNICA DE LAS OPERACIONES COMUNES DE LABORATORIO

Este capítulo da algunas directrices generales para la ejecución del trabajo de laboratorio y describe algunas de las operaciones comunes utilizadas en los métodos de precipitación y de valoración. El alumno debe leer cuidadosamente las normas generales antes de comenzar el trabajo de laboratorio del curso. Las secciones sobre técnicas específicas deben estudiarse con anterioridad a la realización del trabajo que implique su utilización.

NORMAS GENERALES

Comportamiento

El alumno debe atender con regularidad y puntualidad su asistencia a las horas programadas para el laboratorio. Es esencial tener un ambiente sereno y ordenado si se desean obtener buenos resultados. Alguien ha ideado la advertencia, «En este laboratorio utilice las cinco primeras letras, no las ocho últimas». Un alumno que haya planeado su trabajo con esmero estará ocupado durante su sesión de laboratorio. Cuando necesite ayuda o información adicional, debe *consultar al instructor de laboratorio.*

La pulcritud y la limpieza son absolutamente esenciales en el trabajo cuantitativo. La mesa del alumno, la balanza y sus alrededores, así como la parte que le corresponda del equipo general, deben mantenerse en orden perfecto. Los aparatos deben estar colocados en la taquilla de forma que cualquiera de ellos pueda ser localizado inmediatamente cuando se necesite. En la medida que sea practicable, los objetos que se utilicen con más frecuencia deben colocarse en la parte delantera del armario o cajón. Siempre debe tenerse a mano una

toalla *limpia*. Las sustancias que se viertan deben limpiarse con una esponja o paño húmedo. Al terminar el trabajo de laboratorio, después de retirado todo el equipo, debe limpiarse el espacio de trabajo con una esponja o paño mojado. Todos los grifos de servicio (gas, agua, aire), deben quedar cerrados.

Limpieza del material de vidrio

La limpieza del material de vidrio se lleva a cabo con un cepillo, agua y jabón u otro detergente. Debe utilizarse de preferencia una disolución de jabón o detergente y rara vez se necesita utilizar polvos abrasivos. A veces se recomienda la mezcla crómica (disolución de dicromato y ácido sulfúrico) para eliminar sustancias pegajosas; en el trabajo cuantitativo ordinario no se encuentran residuos de este tipo y esta disolución es peligrosa si se vierte en ropas o personas. El material se lava con jabón y agua del grifo, se enjuaga bien con *más agua* y, finalmente, se vuelve a enjuagar dos o tres veces con *pequeñas* porciones de agua destilada de un frasco lavador.

El material de vidrio se limpia con más facilidad si se realiza esta operación inmediatamente después de su utilización. Los vasos y matraces adecuadamente lavados quedarán limpios y secos en la sesión de laboratorio si se colocan invertidos sobre una toalla limpia en la taquilla; para muchos usos no es necesario que la superficie interior del vidrio esté seca. Las llaves de vidrio de las buretas que han contenido disoluciones alcalinas deben lavarse inmediatamente después de su uso, para evitar que el macho quede soldado dentro de la llave.

Reactivos

Cada vez que se toman reactivos de un frasco con tapón de vidrio, el tapón debe mantenerse entre los dedos; *no* debe dejarse en la mesa ni en el estante. No deben destaparse simultáneamente dos frascos para evitar el trueque de los tapones y con ello la contaminación de los reactivos. Bajo **ninguna circunstancia debe** volver al frasco de **origen la porción de un reactivo que no haya sido utilizado.** Los alumnos pueden ahorrar tiempo y reactivos observando atentamente el nivel del líquido del frasco, mientras toman el reactivo que contienen, para tomar así la cantidad adecuada. Los frascos de los reactivos deben conservarse en los estantes correspondientes. El material que se maneja debe colocarse en un receptáculo adecuado —papel o vidrio de reloj para los sólidos, tubo de ensayo o vaso para los líquidos—. Después de utilizado el frasco, debe devolverse a su lugar en el estante.

Debe evitarse el despilfarro de reactivos calculando o haciendo una estimación moderada del reactivo necesario y tomando solo la cantidad precisa. Si después se necesita más cantidad de reactivo, puede tomarse; en cambio, las cantidades sobrantes no deben volverse a recoger en los frascos. Un gasto excesivo de reactivos indica falta de interés por parte del alumno. La utilización

adecuada de los reactivos es una parte de una buena técnica de laboratorio. Debe evitarse también el derroche de gas y de agua destilada. El agua destilada debe emplearse solo para la preparación de disoluciones y en *pequeñas* cantidades para enjuagar el material ya lavado con agua corriente.

Eliminación de los desperdicios

Los desperdicios tales como material de vidrio roto, papel de filtro y cerillas usadas deben colocarse en los recipientes dedicados a desperdicios. Bajo ninguna circunstancia deben echarse dichos materiales en las pilas o vertederos, que deben reservarse para líquidos exclusivamente. Los reactivos altamente corrosivos, como los ácidos y álcalis concentrados, deben verterse directamente en el *vertedero*, mejor que en la pila, y diluirse añadiendo mucha agua. El no hacerlo así puede dar lugar a averías en la tubería.

Medidas de seguridad

El alumno no debe degustar u oler cualquier sustancia ni mantener, innecesariamente, cerrados los aparatos en que se calienta un material. En la mayor parte de los laboratorios industriales, es obligatoria la utilización de gafas de seguridad y esta medida resulta interesante en los laboratorios de alumnos. Todo accidente, por leve que parezca, debe comunicarse inmediatamente al instructor de laboratorio. El mejor tratamiento cuando se vierten sobre la piel ácidos o álcalis fuertes, u otro reactivo corrosivo cualquiera, es lavarse inmediatamente con *gran* cantidad de agua; después se le debe comunicar al instructor, que dispondrá las medidas necesarias. Cuando se ha sufrido una proyección de ácidos o álcalis en los ojos es conveniente proceder, después del lavado con agua, a mitigar la picazón mediante un lavado con una disolución de ácido bórico o de bicarbonato sódico. Las salpicaduras de ácido en las prendas de vestir pueden limpiarse con hidróxido amónico *muy diluido*, cuyo exceso se evaporará al secarse la prenda. Las salpicaduras de álcalis en la ropa deben limpiarse con ácido acético *diluido* y después con hidróxido amónico *diluido*. Los líquidos corrosivos o venenosos no deben pipetearse succionando directamente con la boca; a tal efecto debe utilizarse una pera de succión de goma o un tubo conectado a un aspirador. Las evaporaciones que originan humos corrosivos (ácidos fuertes, amoniaco, bromo, etc.), deben verificarse bajo vitrina. Los reactivos corrosivos que se viertan en la mesa o en el suelo deben limpiarse inmediatamente. Si se vierte una cantidad considerable de reactivo, avísese en seguida al instructor.

Planificación y ritmo de trabajo

Los análisis deben realizarse con la máxima rapidez, compatible con un trabajo inteligente y esmerado. El aprovechamiento eficaz del tiempo de per-

manencia en el laboratorio es el resultado de un plan de trabajo escrupuloso. El alumno debe haber leído sus libros y las instrucciones del laboratorio y haberse trazado un plan para su trabajo del día antes de ir al laboratorio. Con una planificación adecuada, pueden ponerse en práctica generalmente dos determinaciones simultáneas. Un buen alumno no deberá estar ocioso durante su estancia en el laboratorio. Mientras se van calcinando o enfriando los precipitados, debe aprovechar el tiempo en la preparación de la operación siguiente, en la limpieza de su equipo, en la realización de cálculos, etc. Un trabajo analítico rápido es la consecuencia de un conocimiento exacto de lo que debe hacerse y de por qué debe hacerse, de una estimación del tiempo aproximado a invertir en cada etapa, de un conocimiento de los puntos en que puede interrumpirse el análisis, cuando ello fuese necesario, y de la utilización eficaz de todo el tiempo disponible. Los movimientos rápidos en la ejecución del trabajo tienen como resultado muestras vertidas, material roto y pérdida de tiempo en general.

Algunas operaciones no deben interrumpirse y por ello no deben iniciarse si no se dispone de tiempo para terminarlas. Así, por ejemplo, no debe comenzarse una filtración si no se dispone de tiempo para completarla y para el *lavado* del precipitado. En general, es favorable dejar un precipitado en sus aguas madres desde una sesión de laboratorio a la siguiente. No obstante, en la separación del calcio (como oxalato) del magnesio debe filtrarse después de una hora de digestión; en dicha separación debe realizarse en la misma sesión de laboratorio la precipitación, la filtración y el lavado de los precipitados; son precisos una planificación cuidadosa y una actuación eficaz.

Aunque la exactitud no debe sacrificarse en beneficio de la rapidez, es importante que el ritmo de trabajo del laboratorio se mantenga y que los resultados analíticos se entreguen en el horario previsto. Los alumnos que planifiquen su trabajo escrupulosamente dispondrán de tiempo suficiente para realizar un número de análisis superior al mínimo exigido.

Cuaderno de laboratorio

Los diferentes profesores muestran preferencias ligeramente distintas en cuanto a la forma de llevar las notas del laboratorio, pero existe una concordancia unánime en lo siguiente: Todos los datos deben **anotarse escritos en tinta en un cuaderno de notas definitivo en el momento en que se observan; la toma de datos en hojas de papel sueltas o en un cuaderno borrador queda expresamente prohibida.** No deben tolerarse las violaciones a esta norma. La pulcritud en la toma de datos constituye una parte importante de la técnica de laboratorio. Las anotaciones deben ser inteligibles en el momento en que se toman o en cualquier fecha posterior y no solo para el alumno, sino, además, para que cualquier analista experimentado pueda, si es necesario, repetir el trabajo como comprobación o terminar un análisis incompleto, sin necesidad de más información que la que aparece en el cuaderno. No debe olvidarse el valor de una anotación clara y permanente, verificada en el momento de la observación.

Los datos originales no deben ser alterados por borraduras. Cuando, después de anotado algo, se descubre un error que se ha cometido en la observación, se efectúa una corrección de los datos marcando con una línea sencilla las cifras incorrectas y escribiendo las correctas en su lugar. No deben admitirse las borraduras o las tachaduras de datos originales, ni la eliminación de páginas del cuaderno de notas. En el caso de que deba prescindirse de los resultados completos del análisis de una o varias muestras, los datos se señalan trazando una sola línea o una «X», indicando además la razón que motiva su supresión.

Las páginas del cuaderno deben estar numeradas. Las dos o tres primeras páginas deben reservarse para el índice, que debe irse componiendo a medida que progresa el trabajo. Cada determinación debe estar encabezada con su título en la parte superior de la página de datos, por ejemplo: «Determinación gravimétrica de cloruro». Precediendo a los datos, debe escribirse un *breve* esquema del método, incluyendo las ecuaciones iónicas de las reacciones; puede hacerse esto en la parte superior de la página de datos o en la hoja que antecede a dichos datos. Todas las anotaciones de datos deben llevar sus fechas. En general, la página de la izquierda del cuaderno de notas se utiliza para consignar datos detallados, como los correspondientes a las pesadas. La página de la derecha se utiliza para datos resumidos, como pesos de muestras, pesos de crisoles y sus contenidos y datos de valoraciones (lecturas de la bureta). Conviene consignar comentarios breves respecto a pequeños errores y observaciones extraordinarias. Después de terminada la determinación, debe consignarse la fecha y la firma. La firma del analista en un cuaderno de datos analíticos se considera como la garantía de sus propias notas y datos.

El autor tiene preferencia por un cuaderno de notas de unos 15 por 20 cm, con cuadrícula de rayado tenue para facilitar la alineación de los datos en líneas y en columna. La forma práctica que se recomienda para la anotación de datos es la que se presenta en las tablas adjuntas. La Tabla 33-1 indica cómo se anotan los datos de una pesada con una balanza de brazos iguales; si solo son necesarias unas cuantas pesadas, como sucede en análisis volumétrico, todos los pesos deben consignarse en la página de la izquierda, mientras que los datos y cálculos relativos a la valoración deben anotarse en la página de la derecha. En análisis gravimétrico, en que se verifica mayor número de pesadas, el registro detallado de pesos puede ocupar dos o tres páginas. Se resumen los resultados como indica la Tabla 33-2. La Tabla 33-3 es el registro del análisis de una muestra por un método volumétrico. Las operaciones de pesada deben anotarse con todos sus detalles (véase la Tabla 33-1). Esto permite comprobar los posibles errores, mientras que dicha comprobación resulta imposible si solamente se anotan los pesos totales obtenidos. Con frecuencia se evita la repetición de un análisis disponiendo de unas anotaciones detalladas para efectuar comprobaciones.

Aunque los métodos que aquí se ilustran para la anotación de datos no son los únicos que pueden utilizarse, la experiencia ha demostrado que son muy adecuados. La adopción de una forma tipificada de tomar anotaciones y realizar cálculos facilita al instructor la inspección de los cuadernos de laboratorio.

Esta inspección debe ser frecuente y los cuadernos pueden ser solicitados con esta finalidad en cualquier momento.

Cálculos

Como regla general, los cálculos analíticos deben realizarse en el propio laboratorio. Esto es especialmente interesante en los métodos volumétricos,

Tabla 33-1 Modelo de registro de pesada*

Determinación gravimétrica de sulfato — 11 de octubre 1967

Pesada del pesasustancias + contenido				Pesada del pesasustancias, 1.ª muestra			
90	120	20.	√√	88	132	20.	√√
93	118	5.	√√	90	130	5.	√√
95		3.	√√		127	3.	√√
93	119	1.	√√	89	130	0,500	√√
	93	0,200	√√		89	0,300	√√
	2)212	0,100	√√		2)219	0,010	√√
	106	0,030	√√		110	R 0,002	√√
0,033		R 0,006	√√	0,033		S 0,003	√√
× 6*		S 0,0002	√√	× 10			
0,198 mg		29,3362	g √	0,33 mg		28,8123	g √

Pesada del pesasustancias, 2.ª muestra				Pesada del pesasustancias, 3.ª muestra			
75	105	20.	√√	88	144	20.	√√
78	102	5.	√√	91	140	5.	√√
81		3.	√√		137	2.	√√
78	104	0,200	√√	90	140	0,500	√√
	78	0,050	√√		90	0,200	√√
	2)182	0,020	√√		2)230	0,050	√√
	91	R 0,007	√√		115	0,030	√√
		28,270				0,010	√√
0,033		S −0,0003	√√	0,033		R 0,002	√√
× 9				× 15		S 0,0005	√√
0,297 mg		28,2767	g √	0,495 mg		27,7925	g √

* Las pesadas se efectuaron con una balanza de brazos iguales con una sensibilidad recíproca de 0,033 mg/div. Si se utiliza una balanza monoplato, las lecturas se anotan directamente en la tabla resumen, como se indica en las Tablas 32-2 o 33-3.

* En las pesadas por diferencia realizadas dentro de una sesión de laboratorio, no es preciso determinar el punto cero de la balanza; el ajuste final del peso por cálculo a partir de la sensibilidad se efectúa suponiendo que el punto cero de la balanza está en el 100. Como todas las pesadas quedan referidas al mismo punto cero supuesto, cualquier error debido a este valor supuesto queda anulado al hacer la pesada por diferencia. No obstante, cuando las pesadas que deben restarse se efectúan en sesiones de laboratorio diferentes, deben referirse a la posición verdadera del punto cero de la balanza en el momento de hacer la pesada.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620 QUITO

en que se exige un cierto grado de precisión. A menos que los cálculos estén terminados en seguida, el alumno no podrá saber en el momento si ha alcanzado la precisión necesaria. Si el alumno realiza sus cálculos en su casa y la precisión obtenida en el análisis no es la correcta, al tener que repetirse el trabajo se consumirá tiempo en cargar de nuevo la bureta. El ahorro de tiempo, además de una normal curiosidad por conocer los resultados de su propio esfuerzo,

Tabla 33-2 Modelo de registro abreviado

Determinación gravimétrica de sulfato

Método: La muestra seca de sulfato soluble se pesa, se disuelve en agua, se acidifica ligeramente con HCl y a la disolución caliente se añade gota a gota $BaCl_2$ hasta precipitación completa:

$$SO_4^{--} + Ba^{++} \rightarrow BaSO_4$$

El precipitado digerido se filtra por papel, se lava, deseca y calcina hasta peso constante en forma de $BaSO_4$. El factor gravimétrico respecto a SO_3 es $SO_3/BaSO_4 = 80,06/233,40 = 0,34302$

$$\text{Porcentaje de } SO_3 = \frac{\text{g } BaSO_4 \times 0,34302 \times 100}{\text{g de muestra}}$$

Comenzado el 11 de octubre 1967

Muestra	I	II	III	
Peso pesasust. + contenido	29,3362	28,8123	28,2767	
Peso pesasust. − muestra	28,8123	28,2767	27,7925	
g de muestra	0,5239	0,5356	0,4842	
Peso crisoles vacíos				
Después del 1.er calentamiento	16,3724	16,6536	14,0887	
Después del 2.° calentamiento	16,3722	16,6534	14,0886	
Peso crisoles + $BaSO_4$				
Después de 1.ª calcinación	16,8848	17,1770	14,5600	
Después de 2.ª calcinación	16,8840	17,1772	14,5600	
Después de 3.ª calcinación	16,8838			
Peso crisoles vacíos	16,3722	16,6534	14,0886	
Peso de $BaSO_4$, g	0,5116	0,5238	0,4714	
Cálculos				
Log g $BaSO_4$	$\bar{1},7089$	$\bar{1},7192$	$\bar{1},6734$	
Log factor × 100	1,5353	1,5353	1,5353	
	1,2442	1,2545	1,2087	
Log g muestra	$\bar{1},7192$	$\bar{1},7289$	$\bar{1},6850$	
Log porcentaje SO_3	1,5250	1,5256	1,5237	Valor medio
Porcentaje SO_3	33,50	33,55	33,40	33,48
Desviación ‰	1	2	2	2

Terminado el 20 de octubre 1967

(Firmado) John Doe

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
FUNDADA EN 1620
QUITO

debe constituir para el alumno una motivación suficiente para que efectúe sus cálculos en el laboratorio.

Tabla 33-3 Modelo de registro de un método volumétrico

Normalización de una disolución de NaOH

Método: Muestras pesadas de ftalato ácido de potasio patrón primario (del 100,0 %) se valoran con disolución de NaOH hasta aparición del color rosado del indicador fenolftaleína:

$$HC_8H_4O_4^- + OH^- \rightarrow C_8H_4O_4^{2-} + H_2O$$

Peso meq de $KHC_8H_4O_4$ = peso mol./1.000 = 0,20423. Cálculos:

$$N_{NaOH} = g\ KHC_8H_4O_4/0{,}20423 \times ml\ NaOH$$

Comenzado el 3 de noviembre 1967

	I	II	III
Muestras[a]			
Peso pesasust. + muestra	21,5677	20,7512	19,9678
Peso pesasust. − muestra	20,7512	19,9678	19,1345
g muestra	0,8165	0,7734	0,8333
Bureta con NaOH			
Lectura final	39,87	36,68	39,16
Lectura inicial	0,70	0,28	0,65
ml de NaOH añadidos	39,17	36,40	38,51
Bureta con HCl (valor-retroceso)			
Lectura final	1,55		
Lectura inicial	0,15		
ml de HCl añadidos	1,40		
ml NaOH = HCl añadido[b]	1,30		
ml netos de NaOH añadidos	37,87		
Cálculos			
Log g muestra	$\bar{1}$,9120	$\bar{1}$,8940	$\bar{1}$,9280
Log ml NaOH	1,5783	1,5611	1,5856
	2,3337	2,3329	2,3352
Log meq	$\bar{1}$,3100	$\bar{1}$,3100	$\bar{1}$,3100
Log normalidad de NaOH	$\bar{1}$,0237	$\bar{1}$,0229	$\bar{1}$,0252
Normalidad de NaOH	0,1056	0,1054	0,1060
Desviación °/₀₀	1	3	3

Valor medio: 0,1057; 2

Normalidad de HCl = 0,1057 × 0,9290[b] = 0,09820

Terminado el 3 de noviembre 1967
(Firmado) John Doe

[a] Si se utiliza una balanza de brazos iguales, se anotan los datos de la pesada al lado izquierdo de la página, tal como se indica en la Tabla 33-1.

[b] Mediante una comparación previa de la relación volumétrica entre las dos disoluciones se obtuvo el valor *ml* NaOH/ml HCl = 0,9290.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1826
QUITO

Todos los cálculos deben realizarse con logaritmos, que deben quedar claramente consignados en el cuaderno, de forma que en cualquier momento el alumno o el instructor puedan comprobar los cálculos con un esfuerzo mínimo. En general, son suficientes logaritmos con cuatro cifras, puesto que los datos rara vez se expresan por números con más de cuatro cifras significativas. **Todos los cálculos deben comprobarse con la regla de cálculo.** Aunque la regla de cálculo de 25 cm no es suficientemente exacta para la mayor parte de los cálculos originales del análisis cuantitativo, su comprobación por este método pondrá de manifiesto cualquier error importante en los cálculos logaritmicos. Antes de entregar los resultados de un análisis, deben revisarse cuidadosamente *todos* los cálculos, incluyendo las operaciones de adición y sustracción.

Informes

Los resultados de los análisis deben presentarse en informes adecuados a este fin, dentro de la fecha que corresponda. Si se descubre un error de cálculo después de calificado un informe de análisis, debe presentarse otro informe correcto; el nuevo informe debe quedar claramente consignado como tal, con explicación específica del error cometido en el primero. Debe presentarse el cuaderno de laboratorio al instructor para que pueda comprobar el error y las correcciones.

Cuando un análisis merece una calificación insuficiente, debe repetirse la determinación. Con bastante frecuencia, la calificación insuficiente es consecuencia de errores de cálculo, si bien tales errores pueden evitarse si el alumno comprueba con atención los datos y los cálculos, tal como se ha indicado. Antes de decidir si es necesaria la repetición, el alumno debe volver a comprobar todas sus anotaciones. Las anotaciones de los análisis repetidos deben ser completas, si en un análisis volumétrico se utiliza una nueva disolución patrón, deben consignarse los datos relativos a su normalización. En otras palabras, todos los informes, se trate de análisis originales, recalculados o repetidos, deben quedar suficientemente completos para que puedan ser calificados sin necesidad de más información.

Equipo suplementario

Es necesario disponer de un frasco lavador adecuadamente montado (Figura 33-1). Para ello resulta idóneo un matraz de Florencia de unos 500 ml de capacidad. Los codos de los tubos de vidrio deben ser de sección constante. El tubo de salida debe quedar colocado de forma que la boquilla pueda mantenerse entre los dedos cuando se toma el frasco por el cuello. La boquilla debe llevar un orificio de unos 0,5 mm de forma que proporcione un chorro *fino*. Cuando se va a utilizar con agua caliente, el cuello del matraz debe ir cubierto con un material aislante; una cinta como la que se utiliza en las persianas, proporciona

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR E LUMINE LUMEN
FUNDADA EN 1620
QUITO

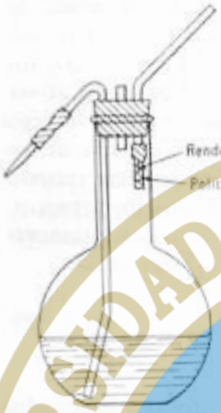


Fig. 33-1 Frasco lavador con válvula Bunsen.

una envoltura adecuada. Puede evitarse la posible entrada de líquido en la boca mediante una válvula Bunsen (véase la Fig. 33-1); la salida de agua se controla mediante presión del pulgar sobre el tubo de vidrio corto insertado en el tercer orificio del tapón.

Los frascos de plástico flexible son bastante adecuados como lavadores, pues no precisan presión bucal; presentan las desventajas de que no pueden calentarse con llama o placas para proporcionar agua caliente para el lavado.

Conviene disponer de varias varillas de agitación de diferentes tamaños. Una varilla debe tener una longitud 5 cm mayor que la diagonal del vaso en que vaya a utilizarse. Con el equipo se reciben varillas de agitación provistas de «policía». El extremo de una varilla que lleva el policía no debe utilizarse nunca durante la descomposición de la muestra, ni para agitar en una precipitación o digestión. Solamente se utiliza en las últimas etapas de la transferencia de un precipitado a un filtro, para recuperar las partículas de precipitado adheridas a la superficie de la vasija.

Para que los vidrios de reloj que cubren un vaso queden separados de los bordes del mismo con objeto de facilitar una evaporación, se utilizan unos ganchos de vidrio, preparados con varillas de vidrio de 5 mm doblados en ángulo y con brazos de unos 2 a 4 cm.

PREPARACION DE LA DISOLUCION PARA EL ANALISIS

Independientemente del método de medida que se utilice al final en la determinación, la mayor parte de los análisis exigen las mismas etapas iniciales de desecación, pesada y disolución de la muestra, como fase previa a las separaciones y medidas. A continuación se describen estas operaciones.

En los cursos de análisis cuantitativo elemental se acostumbra a proporcionar a los alumnos muestras adecuadamente tomadas, pulverizadas y tamizadas. Si se desea que la pulverización final sea realizada por el propio alumno, este debe disponer de un mortero de ágata con su mano y de tamices de luz de malla adecuada.

Desecación de las muestras

La mayor parte de las muestras se analizan y se informan respecto al residuo de su desecación en estufa. La desecación se realiza colocando la muestra en un pesasustancias seco, poniendo después el pesasustancias *destapado* junto a su tapa en un vaso pequeño, que se coloca a su vez en la estufa de desecación cubierto con un vidrio de reloj. La identidad de la muestra y del alumno que la analiza se indica marcándola de forma *tenue* con un lápiz *vidriográfico* (no con tinta) en la superficie interior de la tapa y en ese caso. En general, es suficiente desecar las muestras durante un período de tiempo de una hora a 110 °C; para algunas muestras se necesitan temperaturas más elevadas, se indicará en las instrucciones específicas para su análisis. Después de realizada la desecación, se colocan el pesasustancias destapado y su tapa en un desecador y se dejan enfriar hasta la temperatura ambiente (al menos 20 minutos) antes de la pesada. Después de alcanzada la temperatura ambiente, debe taparse el pesasustancias.

La desecación debe iniciarse al comienzo de la sesión de laboratorio con objeto de que las muestras puedan quedar en el desecador antes de que el alumno abandone el laboratorio. No deben quedar en la estufa las muestras de un día para otro; pueden estorbar, perturbando el trabajo de otras secciones de laboratorio.

Desecador

Las muestras desecadas en estufa y los crisoles calcinados, bien estén vacíos o contengan residuos, se enfrían y almacenan en la atmósfera interior de un desecador, con un contenido en vapor de agua escaso y constante. Generalmente se utiliza como agente desecante cloruro cálcico anhídrido granulado; una altura de dicho sólido sobre el fondo, de alrededor de un centímetro y medio, suele ser suficiente. El cloruro cálcico debe renovarse de vez en cuando, e inmediatamente si en un momento dado se observa aglutinación. El borde esmerilado del desecador y de su tapa deben engrasarse *ligeramente* con parafina (*no* con grasa de buretas) para conseguir un cierre hermético y además para que resulte fácil el *deslizamiento* de la tapa del desecador cuando se trata de abrir. Los crisoles que han sido sometidos a calcinación deben dejarse enfriar en el aire durante 30-60 segundos, hasta que irradian poco calor, introduciéndose

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1920
QUITO

después en el desecador. Durante los primeros momentos el desecador debe quedar ligeramente abierto para igualar su presión interior con la externa, pues en caso contrario puede resultar difícil quitar la tapa y cuando se consigue penetra en el desecador una corriente de aire que puede expulsar los precipitados fuera de los crisoles. (Este accidente puede evitarse tapando los crisoles dentro del desecador.) El desecador se transporta junto a la balanza para extraer los objetos a pesar. En este transporte debe evitarse el posible desplazamiento de la tapa por deslizamiento por presión con los pulgares.

Los desecadores[1] de aluminio laminado o fundido presentan la ventaja de su escaso peso, rápida nivelación de temperaturas y la de no romperse. Pero cuando se utilizan debe tenerse en cuenta que muchos desecantes, especialmente el cloruro cálcico, atacan al aluminio, por lo que deben colocarse en el desecador dentro de una cápsula de porcelana; también pueden utilizarse como desecantes óxido de aluminio o gel de sílice.

Pesada de la muestra

Las muestras se pesan normalmente por diferencia del contenido de un pesasustancias. Después de pesado con exactitud el pesasustancias (y su contenido), se destapa éste con cuidado sobre el vaso destinado a recibir la muestra, e inclinando el pesasustancias e imprimiéndole un movimiento de rotación de vaivén, se vierte en el vaso la cantidad de sólido que se estime necesaria. Debe inclinarse el vaso para que el sólido resbale a su interior. Se endereza el pesasustancias manteniéndolo sobre el vaso y haciendo caer a éste cualquier partícula que quede adherida al borde del pesasustancias. Se coloca luego la tapa con cuidado y se pesa de nuevo. Generalmente, se efectúa una primera pesada aproximada y si resulta demasiado pequeña la muestra tomada, se toma otra nueva porción, verificando luego una pesada exacta (cuando se ha tomado una muestra excesivamente grande, no debe recogerse de nuevo en el pesasustancias el exceso de muestra). La diferencia entre las dos pesadas da el peso exacto de la muestra tomada. La segunda pesada sirve como pesada inicial para una segunda muestra, y así sucesivamente. Debe tenerse un cuidado especial en la manipulación de materiales muy pulverizados y poco densos, pues es fácil cierta pérdida de material, en forma de polvo, al realizar la transferencia y al tapar y abrir el pesasustancias.

Con la práctica se aprende pronto a estimar la cantidad de sólido a tomar para obtener una muestra de la magnitud necesaria. Se facilita esta estimación conociendo el peso aproximado de la sustancia contenida en el pesasustancias. En la mayor parte de los casos es suficiente que la muestra tomada tenga un peso aproximado al indicado en el procedimiento en un $\pm 20\ \%$. Por ejemplo,

[1] Un pequeño desecador barato puede improvisarse con un recipiente redondo de plástico con tapa de plástico ajustada herméticamente. La placa sujeta sobre tres patas de varilla de aluminio consiste en una lámina de aluminio con orificios para sujetar los crisoles. Se utiliza como desecante gel de sílice.

si las instrucciones hablan de 0,5 g de muestra, es adecuada una muestra de 0,4 a 0,6, si bien debe pesarse con precisión de 0,1 mg.

A veces es necesario pesar con exactitud cantidades especificadas de un sólido, como sucede con los patrones primarios para preparar disoluciones valorantes por el método directo. Entonces se pesa con exactitud un vidrio de reloj. Si se realiza la pesada con una balanza de dos platillos, se coloca como tara en el otro platillo un segundo vidrio de reloj de peso igual al primero, para obtener una pesada más rápida. En el platillo derecho se colocan las pesas que sumen el peso del sólido a tomar y se equilibra la balanza añadiendo la sustancia en el vidrio de reloj de la izquierda. Si se utiliza una balanza monoplato, añadir las pesas adicionales necesarias con el mando correspondiente y anotar la posición final de la escala óptica para conseguir el peso necesario de sustancia. En cualquier caso, el ajuste final del peso se realiza mediante una pequeña espátula o «cucharilla». Al pasar la sustancia pesada al vaso que se le destina, debe recogerse cualquier partícula que quede adherida al vidrio de reloj mediante un chorro de agua destilada de un frasco lavador, aplicado con cuidado para evitar salpicaduras.

Cuando se tenga que trabajar con muestras repetidas de una sustancia, es importante que los vasos estén numerados para identificar las muestras con los datos del cuaderno de laboratorio. Con este fin, deben utilizarse las zonas esmeriladas de los vasos y matraces, que se marcan con un lápiz ordinario. Los crisoles de porcelana y sus tapas pueden numerarse de forma *permanente* con un grabador graso azul (por ejemplo, Blaisdell núm. 168-T), calcinando después la señal superficialmente por calefacción al rojo incipiente. Los matraces volumétricos, los frascos de disoluciones patrón, etc., deben reseñarse mediante etiquetas que indiquen contenido, concentración, fecha de preparación y nombre del analista.

Descomposición de las muestras

Las muestras para análisis gravimétrico se manipulan generalmente en vasos cubiertos con vidrios de reloj, que se separan un poco hacia un lado para añadir los reactivos (agua, ácido, etc.) o introducir una varilla de agitación. Si se presenta una efervescencia intensa, el vidrio de reloj impide la pérdida de material. Después de terminadas las reacciones rápidas, el material adherido a la parte inferior del vidrio de reloj se lleva a la disolución principal mediante la acción de un chorro fino de agua destilada del frasco lavador. Cuando es necesario realizar un calentamiento prolongado para efectuar una disolución, puede ocurrir que haya que ir añadiendo nuevas cantidades de reactivos para compensar las pérdidas por evaporación. A menos que se indique lo contrario, no debe evaporarse nunca la mezcla a sequedad. Para el análisis volumétrico se colocan normalmente las muestras en matraces Erlenmeyer en que se verifica la valoración final. Los Erlenmeyers de forma alta y boca estrecha son adecuados para evitar pérdidas de material en la efervescencia o en un calentamiento

prolongado para conseguir una disolución, pues la parte alta del matraz actúa como condensador de vapores, con lo que se retarda la evaporación.

Si se desea evaporar una disolución, debe quedar separado el vidrio de reloj del borde del vaso, consiguiéndose esto mediante la colocación sobre éste de ganchitos de vidrio que proporcionan un hueco para la salida de los vapores. (Existen vidrios de reloj con partes sobresalientes en los bordes que separan el vidrio del borde del vaso). Un sobrecalentamiento de un líquido en una evaporación puede dar lugar a una proyección violenta con pérdida de muestra, incluso en vasos cubiertos con vidrios de reloj. A veces una varilla de agitación introducida en la disolución puede evitar estas proyecciones; también pueden minimizarse calentando las muestras en placas de calefacción en lugar de hacerlo con llamas directas. Las disoluciones que se evaporan a sequedad pueden salpicar al final de la evaporación; en ese momento debe completarse la operación mediante calentamiento suave. La evaporación de volúmenes grandes de disolución es un proceso lento, que no puede acelerarse. Cuando es posible, conviene realizar las evaporaciones dejando los vasos de matraces en un baño de vapor o en una placa a temperatura *baja* durante la noche o desde una sesión de laboratorio a la siguiente. De esta forma se realiza la evaporación a temperatura inferior a la de ebullición y no tiene lugar ninguna proyección ni salpicadura.

TECNICAS DE PRECIPITACION GRAVIMETRICA

Adición de precipitante

Las partículas de un precipitado son más grandes y más puras si se forman con lentitud, es decir, si se originan en condiciones de escasa sobresaturación relativa (véase Cap. 14). La disolución precipitante debe añadirse lentamente y bajo intensa agitación. Esta adición lenta se realiza cómodamente con una pipeta o bureta.

Digestión

Aunque no todos, la mayor parte de los precipitados deben dejarse en contacto con sus aguas madres durante algún tiempo antes de la filtración; este proceso se denomina digestión del precipitado. (Los fenómenos que tienen lugar durante la digestión se discuten en el Cap. 14.) Este proceso de digestión es más rápido a temperatura elevada, por lo que muchas digestiones se verifican manteniendo la mezcla a temperatura cercana a la ebullición. Debe cuidarse de no alcanzar esta temperatura, pues ello da lugar a la proyección del precipitado en contacto con el fondo y a una probable pérdida de material. Un precipitado bien digerido se sedimenta con rapidez después de una agitación y deja un líquido transparente. Siempre es necesario comprobar que la precipitación fue completa adicionando un poco de reactivo y observando si se produce algo de precipitado; incluso una ligera turbidez indica formación de más fase sólida.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

Se elige el medio filtrado de acuerdo con el tratamiento subsiguiente que debe aplicarse al precipitado. Si el precipitado va a someterse a una calcinación, se utiliza generalmente papel de filtro. Si se va a desecar en estufa, se utilizan crisoles filtrantes de fondo poroso. Independientemente del tipo de filtro que se utilice, debe elegirse una porosidad adecuada; los poros deben ser pequeños para que retengan las partículas del precipitado, pero no tan pequeños como para que la filtración y el lavado sean excesivamente lentos.

Papel de filtro. El papel de filtro utilizado para precipitados que vayan a calcinarse, debe estar libre de cenizas; consiguen esto los fabricantes mediante lavados con ácidos fluorhídrico y clorhídrico, que eliminan los constituyentes inorgánicos. En la caja que contiene los filtros se indica el peso de las cenizas que normalmente es de 0,1 mg o inferior para papeles de 9 a 11 cm de círculo. Cada fabricante proporciona varias calidades, que se diferencian entre sí en retentividad, densidad, resistencia a la humedad, peso de cenizas, etc. Los papeles de retentividad y resistencia elevada a la humedad proporcionan en general filtraciones lentas. Para la filtración de precipitados gelatinosos, como óxidos hidratados, se utilizan papeles de textura blanda y poco compacta. Para el sulfato de bario se necesita un papel de elevada retentividad.

El tiempo invertido en el plegado de un papel de filtro y en su adaptación al embudo queda sobradamente compensado con el tiempo ganado en la filtración y en el lavado. Si se observa con atención un papel de filtro circular, se verá que el borde está ligeramente vuelto. Primeramente se dobla el papel por la mitad, de forma que los bordes torcidos queden divergentes [Fig. 33-2(*a*)]; luego se dobla en cuartos. A unos 2 cm del primer doblez se rasga el papel en diagonal respecto a dicho doblez, como indica la Fig. 33-2(*b*). Se abre luego el papel en forma de cono y el segmento rasgado se coloca de forma que traspase el doblez, como se indica en la Fig. 33-2(*c*). El ángulo en el vértice del cono es de 60° con lo que ajusta exactamente en un embudo bien construido. Sujetando el papel para que los dobleces no se deshagan, se coloca en el embudo y se sostiene con el dedo índice mientras se vierte sobre él agua destilada. Se comprime bien el papel contra el embudo, cuidando de que los dobleces y los bordes su-

Fig. 33-2 Método de doblar el papel de filtro. (*a*) Vista lateral extendido (línea de trazos) y doblado por la mitad (línea continua). (*b*) Doblado en cuartos. (*c*) Cerrado en forma de cono.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

periores queden adheridos al vidrio; si queda entre el papel y el embudo alguna burbuja de aire, debe expulsarse presionando con los dedos. Si el embudo tiene el ángulo adecuado, su vástago está limpio y el papel se adapta exactamente al vidrio; todo el vástago del embudo se llena de líquido, no pasará ninguna burbuja de aire por los bordes o dobleces y cuando el líquido atraviesa el papel de filtro el vástago permanecerá lleno de líquido.

Un embudo bien construido tiene un ángulo de 60° y bordes rectos; si el ángulo es superior o inferior a 60°, el segundo doblez de papel se realiza con un ángulo ligeramente diferente de un ángulo recto, abriendo luego para formar el cono el cuadrante más amplio o el más pequeño, según sea el ángulo del embudo.

Existen filtros con estrías verticales o canales moldeados en su cara interna, con lo que dan lugar a filtraciones más rápidas. Las estrías conducen el líquido que atraviesa el papel hacia el vástago. Los embudos con vástago largo dan también lugar a filtraciones más rápidas, debido a la succión más intensa de la columna líquida en la parte inferior del papel.

Crisoles filtrantes. Se utilizan mucho en las filtraciones crisoles con fondo poroso. Los crisoles Pyrex tienen el fondo constituido por trozos de vidrio aglutinado; los de porcelana tienen el fondo de porcelana porosa (sin esmaltar). Tanto unos como otros pueden adquirirse con porosidades diferentes para utilizarse con precipitados de diversos tamaños de partícula. En ciertos casos particulares se utilizan crisoles con fondo poroso de óxido de aluminio (alundo) o de esponja de platino (crisoles Munroe). Cuando no existían los filtros de vidrio aglutinados ni de porcelana porosa, se utilizaban los crisoles de Gooch, que aún se usan con frecuencia; el medio filtrante de éstos es un lecho de fibras de asbesto que se prepara sobre el fondo perforado del crisol.

Los crisoles filtrantes de vidrio no pueden calentarse por encima de 500° C. Si es preciso calentar un precipitado a temperatura superior se utilizan crisoles

(a) (b)

Fig. 33-3 Filtración por succión con crisoles filtrantes. (*a*) Soporte de crisol de Walter. (*b*) Tubo para filtro de Gooch.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

de porcelana porosa o de Gooch. Para las calcinaciones con mechero, se coloca el crisol filtrante en otro crisol de porcelana más grande o en un radiador metálico. Cuando se efectúa la desecación o calcinación en estufa o en horno, se prepara el crisol vacío por calentamiento hasta peso constante en las mismas condiciones en que después va a utilizarse con el precipitado.

La filtración por crisoles filtrante se realiza siempre por succión, como indica la Fig. 33-3. El crisol se coloca en un soporte o en un embudo tubular adaptado a un matraz de succión conectado a una trompa de agua o a una línea de vacío. Entre el matraz de succión y la trompa se coloca un frasco o matraz de seguridad que evita la posible contaminación del filtrado, si retrocede por cualquier causa el agua de succión.

Con papel de filtro se filtra casi siempre por gravedad. Con precipitados gelatinosos *no* debe utilizarse *nunca* succión, pues por su acción rápida los poros del filtro y el paso de líquido se verían muy impedidos y retardado. La filtración por gravedad de precipitados gelatinosos, a veces muy lenta es, no obstante, más rápida que cuando se realiza con succión.

El tamaño del papel de filtro utilizado en una filtración se elige teniendo en cuenta el volumen de líquido a filtrar y el tamaño del precipitado. En general, se utilizan con profusión papeles de 9 a 11 cm de diámetro y embudos de 7,5 cm de diámetro. El borde del papel debe quedar al menos a 1 cm del borde del embudo. Los embudos se colocan en un soporte (preferiblemente de madera) de forma que el pico del embudo toque la cara lateral del recipiente, que recibe el líquido que filtra, pues de esta forma se evitan salpicaduras. Puede realizarse simultáneamente la filtración hasta de cuatro muestras, procurando que embudos y matraces, o vasos, estén convenientemente diferenciados por el número de las muestras que les corresponden.

Se facilita la filtración si el precipitado está bien sedimentado, de forma que la mayor parte del líquido pueda decantarse al filtro exento o casi exento de partículas sólidas. Si la solubilidad del precipitado lo permite, el líquido debe estar caliente, pues la filtración es así más rápida. El líquido se vierte con ayuda de una varilla que se mantiene en contacto con el pico del vaso y se puede introducir fácilmente hasta cerca del fondo del filtro, con lo que se consigue evitar el goteo de líquido fuera del vaso y las salpicaduras al caer el líquido sobre el filtro; véase la Fig. 33-4. El nivel de líquido en el filtro debe estar como máximo a 1 cm del borde del papel. Algunos precipitados trepan por la capa líquida que moja las paredes de una vasija; este fenómeno puede evitarse añadiendo pequeñas cantidades de un agente tensioactivo.

Lavado

El lavado eficaz de un precipitado se consigue añadiéndole una cantidad pequeña del líquido de lavado adecuado al precipitado, la mayor parte del cual debe quedar aún en el vaso después de que el líquido en que se formó se ha vertido sobre el filtro. La mezcla se agita bien, se deja sedimentar el precipita-

Fig. 33-4 Filtración por gravedad.

do y se vierte el líquido que sobrenada en el filtro; se repite varias veces esta operación. Este proceso se conoce con el nombre de **lavado por decantación.** Finalmente se transfiere el precipitado totalmente al filtro. Gran parte del precipitado habrá pasado ya al filtro en la última decantación. Se completa la transferencia manteniendo la varilla de agitación contra el vaso con el dedo índice e inclinando el vaso por encima de la posición horizontal. La varilla conduce el material al embudo. Se somete después la superficie interior del vaso a la acción de un chorro de agua del frasco lavador (o de otro líquido de lavado específico) para que todas las partículas sólidas pasen al embudo. Se coloca el vaso en la mesa, se le añade una pequeña cantidad de líquido de lavado y se separan las partículas de precipitado adheridas a sus paredes por frotamiento con un policía, vertiendo luego la suspensión obtenida en el filtro y repitiendo la operación las veces que se considere necesario para completar la recogida del precipitado.

Las operaciones anteriores dejan casi completado el lavado del precipitado. Se verifica luego un lavado adicional con un chorro frío de líquido del frasco lavador o añadiendo el líquido mediante una varilla, conduciendo siempre el líquido alrededor del borde superior del papel. Es más eficaz el lavado con pequeñas cantidades de líquido añadidas de forma sucesiva que con la misma cantidad de líquido utilizada de una sola vez. Debe dejarse escurrir cada porción de líquido de lavado antes de añadir la siguiente. En general el lavado debe prolongarse hasta que unas gotas del último líquido que filtra den negativo el ensayo de algún componente (generalmente el precipitante) del filtrado principal. Cuando el lavado termina, el precipitado está reunido de forma compacta en el vértice del filtro, que puede retirarse con el embudo sin peligro de pérdidas de precipitado.

Cuando se utilizan crisoles filtrantes, se sigue en general la misma técnica descrita. Debe aplicarse una succión *suave* y debe agregarse el líquido a un ritmo tal que no haya nunca más de unos milímetros de altura de líquido en el crisol; nunca debe llegar este nivel cerca del borde del crisol. Cuando se ha con-

cluido la filtración y el lavado, se va quitando vacío al sistema, aflojando lentamente el tubo de goma antes de cerrar la trompa o la línea de vacío.

Desecación y calcinación

Precipitados en crisoles filtrantes. Se coloca en un vaso pequeño el crisol que contiene el precipitado y se cubre el vaso con un vidrio de reloj, sometiéndolo a calefacción en una estufa a la temperatura prescrita en el método, generalmente a 110-135° C. Se verifica una desecación inicial durante un período de una a dos horas y a continuación se enfría el crisol en un desecador y se pesa. Se vuelve a calentar aproximadamente durante media hora, se enfría y se repite la pesada, continuando de esta forma hasta obtener peso constante.

Precipitados en papel de filtro. La *humedad* del papel se elimina dentro del embudo, teniendo cuidado de no tocar la parte interior del papel. Se aplasta el cono y se dobla el borde superior del papel para que quede cubierto el precipitado y se pliega luego en fragmentos más pequeños, manteniendo por fuera las tres capas de papel. Cualquier partícula de precipitado que haya quedado en el embudo se recoge con un trocito de papel de filtro sin cenizas humedecido y se añade al precipitado principal. Se coloca el papel que contiene el precipitado en un crisol previamente calcinado y pesado. Debe de secarse el papel antes de someterse a carbonización. En este momento puede interrumpirse el análisis, si es necesario, colocando los crisoles con sus contenidos en un vaso y cubriendo éste con un vidrio de reloj y dejándolos en esta situación hasta la sesión de trabajo siguiente.

Se coloca el crisol con el papel y el precipitado en un triángulo de alambre de cromo-níquel o de hierro cubierto con tubo de arcilla o sílice (cuando los crisoles son de platino, deben utilizarse triángulos de sílice, no de cromo-níquel). Se comienza a calentar *lentamente* con una llama *pequeña* de un mechero Tirrill colocado bajo el crisol. Si el papel está húmedo, debe conseguirse su desecación antes de que comience a carbonizarse; el carbón formado a partir del papel húmedo resulta después muy difícil de quemar. Se realiza la desecación colocando el crisol inclinado y con su tapa abierta puesta en la boca del crisol para que refleje el calor directo que recibe al interior del crisol, tal como se indica en la Fig. 33-5. Obsérvese que el fondo del crisol queda apoyado en uno de los lados del triángulo con la boca del crisol hacia el ángulo opuesto.

Cuando ya está seco el papel, se calienta el crisol en posición vertical y destapado, aumentando gradualmente la temperatura para carbonizar el papel. Debe evitarse una combustión con llama; si, a causa de un calentamiento demasiado rápido, comenzase a arder el papel, se cubre el crisol en seguida para apagar la llama. Se quema el carbón, operación que se realiza mejor inclinando el crisol en el triángulo, como se ve en la Fig. 33-5, y aplicando la llama al fondo del crisol. Esta posición favorece la circulación de aire dentro del crisol, lo cual facilita la combustión del carbón. Si el crisol estuviese en posición vertical, al calentar con llama fuerte podría quedar envuelta la boca del crisol en gases

no oxidantes y esto daría lugar a una eliminación muy lenta del carbón. Cuando es blanco o casi blanco el residuo del papel, se sustituye el mechero Tirrill por un mechero Meker u otro de inyección de aire y se calienta el crisol inclinado durante unos diez minutos. Es importante un buen acceso de aire al crisol.

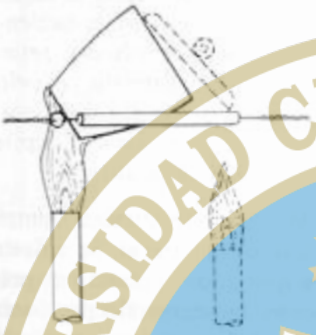


Fig. 33-5 Desecación (líneas de puntos) y calcinación de un precipitado.

Se deja enfriar el crisol durante un minuto, se coloca en un desecador, se deja enfriar del todo y se pesa. Se vuelve a calcinar otros diez minutos, se enfría y se pesa, repitiendo estas operaciones hasta obtener peso constante.

Para efectuar calcinaciones completas lo mejor es utilizar un horno eléctrico, en que se puede regular fácilmente la temperatura.

TECNICA DE UNA VALORACION

Comprobación de la bureta

La llave de la bureta, cuando está bien engrasada, debe aparecer transparente a través de sus superficies de contacto, debe girar fácil y suavemente y no debe tener fugas. Mientras la llave funcione de forma adecuada, no debe quitarse el macho de su sitio; pero, si es preciso, volver a engrasar la llave, se retira el macho de su caja y, macho y caja de la llave, se limpian de toda la grasa que les impregne con un paño humedecido con un disolvente, como el tetracloruro de carbono. Se aplica una película *fina* de grasa de buretas formando dos anillos alrededor del macho de la llave, cerca de sus extremos, introduciéndolo luego en la caja, colocándolo en su sitio, mientras se le hace girar con movimiento de vaivén, para que se engrasen las superficies de contacto. Debe evitarse cuidadosamente cualquier exceso de grasa, pues pasaría al orificio de la llave, de donde resulta difícil de eliminar.

Las paredes interiores de la bureta deben estar limpias. Cualquier suciedad o parte grasienta en el vidrio da lugar a la adherencia del líquido en forma de gotas grandes al bajar el nivel del líquido y los resultados obtenidos en la me-

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
FUNDADA EN 1826
QUITO

dida del volumen adolecen de un error importante. Para limpiar la bureta se lava bien con agua y después con una disolución de jabón o detergente y un cepillo de buretas, después de lo cual se enjuaga repetidamente con agua. La comprobación de fugas y del vertido se realizan cargando la bureta con agua. Se llena con agua hasta un punto ligeramente más alto que el trazo de arriba (cero) y se abre un momento la llave para llenar el pico completamente de líquido. Se deja la bureta durante unos quince minutos en su soporte. Si pierde agua por el pico o por la llave, esta debe limpiarse y engrasarse de nuevo con más cuidado. Para comprobar el vertido, se abre la llave; la cantidad máxima vertida debe ser de unos 0,5 ml por segundo. Si el orificio del pico es del tamaño adecuado, se obtiene una velocidad de vertido correcta cuando la llave está totalmente abierta. Sin embargo, puede no cumplir la bureta esta condición y, si el orificio es más bien grande, puede controlarse el flujo cerrando parcialmente la llave. A medida que desciende el nivel de líquido en la bureta, se debe observar con atención. La película de líquido adherida al vidrio no debe romperse en ningún momento, pues si esto sucediese se quedarían gotas adheridas a la bureta por encima del menisco; en este caso debe limpiarse de nuevo la bureta. Conviene que las buretas queden llenas de agua destilada cuando no se utilizan.

Llenado de la bureta

La bureta debe lavarse dos o tres veces con *pequeñas* porciones de la disolución valorante. Su llenado debe realizarse directamente desde el frasco (o matraz volumétrico) que contiene la disolución patrón sin utilizar vasos o embudos intermedios, manteniendo la bureta en una mano mientras se sostiene el frasco con la otra. Un paño que se sostiene alrededor de la bureta recogerá cualquier cantidad de líquido que accidentalmente caiga fuera. Cuando se han introducido en la bureta unos 5 ml de disolución se coloca en posición casi horizontal y se hace girar de forma que toda la extensión de sus paredes resulte mojada por la disolución. Se vierte esta disolución a través del pico (para lavarlo también) y se repite el proceso completo con una segunda y una tercera porción de la disolución. Finalmente, se llena la bureta hasta un punto ligeramente superior al trazo cero y se coloca en su soporte. No deberá quedar por encima de la superficie del líquido ninguna gota de la disolución adherida a las paredes, pues podría caer al líquido después de tomada una lectura y dar lugar a un error. Se abre la llave, del todo al principio, para desplazar completamente el aire del pico y se deja salir lentamente líquido hasta que el menisco quede en el cero o un poco por debajo. Existen diferentes opiniones sobre si debe ajustarse o no el nivel exactamente al trazo 0,00. Algunos analistas opinan que son posibles lecturas más correctas si el menisco no coincide exactamente con ningún trazo de la graduación. La opinión del autor es que no se gana nada en exactitud ajustando exactamente al trazo cero la lectura inicial y que, en cambio, se pierde tiempo en verificar dicho ajuste.

Lectura de la bureta

Siempre se lee el trazo que coincide con el *fondo* del menisco (superficie curva) a menos que la disolución sea tan intensamente coloreada (como sucede a la de permanganato) que no sea posible hacer esto con exactitud. Pueden alcanzar valores considerables los errores de paralaje: el menisco, el trazo de graduación más aproximado y el ojo deben estar en la misma horizontal; véase la Fig. 33-6. Se verifica directamente la lectura con aproximación de 0,1 ml y se estima hasta 0,01 ml. Para hacer más visible el menisco se puede utilizar una pequeña cartulina blanca con una línea negra y ancha o una cartulina cuya mitad inferior es totalmente negra, que permiten hacer más visible el menisco cuando el límite blanco-negro está cerca del nivel del menisco.

Existe un cierto número de dispositivos que ayudan a evitar errores de paralaje en la lectura de buretas con trazos de graduación cortos. Uno de los más sencillos consiste en una tira recta de papel alrededor de la bureta que proporciona una línea delante y otra detrás de la bureta para colocar el ojo en la posición correcta de visual horizontal. La arandela de papel se desliza a lo largo de la bureta hasta que el borde anterior y posterior, el fondo del menisco y el ojo están al mismo nivel; en aquel momento se hace la lectura. Si la superficie interna del papel está pintada de negro, su reflexión en el menisco proporciona un buen contraste con la disolución. El mejor tipo de buretas es el que tiene los trazos ocupando al menos la mitad de la circunferencia de su sección de adelante atrás y las divisiones que indican mililitros enteros ocupando toda la circunferencia. En buretas de esta clase se evitan fácilmente los errores de paralaje ajustando el nivel del ojo hasta que se perciba la línea más cercana al menisco como una línea recta; puede utilizarse la cartulina en blanco y negro para proporcionar al menisco un contraste adecuado.

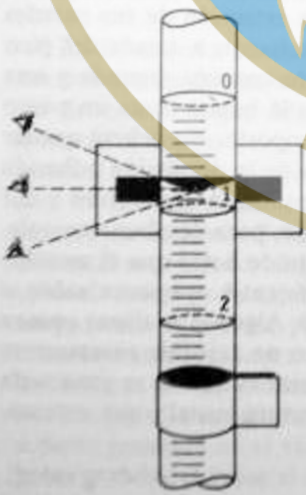


Fig. 33-6 Ilustración del paralaje en la lectura de una bureta; dispositivos para la lectura.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
FUNDADA EN 1620
QUITO

La lectura de la bureta, con una aproximación de 0,01 ml, se anota como «lectura inicial». Si queda una gota de líquido pendiente del pico de la bureta, debe eliminarse tocándola con un paño, una varilla de vidrio o un vaso. La bureta en estas condiciones está lista para su uso.

Valoración

Normalmente, la disolución a valorar se coloca en un Erlenmeyer; en estos matraces se agitan bien los líquidos moviendo circular e *intensamente* el recipiente. Las buretas se construyen siempre de forma que la empuñadura de la llave quede a la derecha con los números de la graduación enfrente. La llave debe manejarse con el pulgar y los dos primeros dedos de la mano *izquierda*. Los otros dedos, que se mantienen al lado opuesto del pico de salida por debajo de la llave, se utilizan para dar cierto apoyo contra el que el pulgar y los dedos pueden ejercer una ligera presión sobre el macho de la llave para evitar que se deslice hacia fuera. Deben realizarse las valoraciones con buena luz y contra un fondo blanco[2], tal como la base de porcelana de un soporte de buretas, un azulejo de porcelana o un papel (el autor prefiere esto último), de forma que pueda percibirse fácilmente el punto final. El reactivo valorante se va añadiendo lentamente mientras se agita el matraz con la mano derecha. Una adición demasiado rápida de reactivo no solo hace aumentar el error de vertido, sino que hace mayor la posibilidad de pasarse del punto final. En general, se puede observar una advertencia de que se aproxima el punto final por virajes momentáneos del indicador en los lugares de la disolución en que va cayendo el reactivo, dando lugar a un exceso local del mismo. Este exceso local de reactivo desaparece más lentamente a medida que se aproxima el punto final, hasta que finalmente con una gota, e incluso con una fracción de gota, se alcanza el punto final. Cuando cerca del punto final quede pendiente del pico de la bureta una fracción de reactivo, debe tomarse tocando dicho pico con el matraz de valoración y arrastrando la gota tomada a la mezcla de valoración con un chorrito de agua destilada del frasco lavador. Cuando surja duda sobre si se ha alcanzado o no el punto final, debe tomarse la lectura de la bureta, añadirse una nueva gota (o fracción de gota) de reactivo y observarse de nuevo la mezcla, continuando de esta forma hasta que se obtenga un punto final positivo. Debe observarse que cualquier cantidad de la disolución valorante que quede colgando del pico de la bureta está incluida en el volumen medido de disolución vertida, aunque no se añada a la muestra. Esto último no debe ocurrir nunca.

Después de esperar 30 segundos para que escurra el líquido que moja las paredes de la bureta, se procede a la lectura del reactivo gastado, de nuevo con exactitud de 0,01 ml. Esta «lectura final» se anota encima de la «lectura inicial» para realizar después la sustracción que da como resultado el volumen de disolución vertido.

[2] Las valoraciones en que el punto final es la aparición de la primera turbidez o la desaparición de un precipitado se realizan contra un fondo negro.

Cuando se valoran muestras repetidas y el alumno no está familiarizado con la detección del punto final, es útil conservar la disolución valorada en primer lugar para que sirva de término de comparación en la valoración de las muestras siguientes.

Matraces volumétricos

Los matraces volumétricos se utilizan principalmente con dos finalidades: (1) preparación de disoluciones patrón por el método directo y (2) obtención de muestras de volumen conocido para tomar de ellas fracciones definidas o partes alícuotas. Debido a la estrechez del cuello, generalmente no pueden añadirse directamente sólidos ya pesados al matraz. Normalmente, se disuelve primero el sólido y luego se vierte en el matraz la disolución con ayuda de una varilla de vidrio que se mantiene introducida en la boca del matraz. El vaso debe enjuagarse bien y añadir todas las fracciones líquidas al matraz. Finalmente, se añade disolvente hasta el enrase; las últimas gotas deben añadirse con un cuentagotas o con una pipeta. No deben quedar gotas de líquido adheridas al cuello del matraz y separadas de la disolución. A medida que se va añadiendo el líquido, de vez en cuando, se mezcla el contenido del matraz por agitación y después de enrasado el matraz, se mezcla bien su contenido por inversiones repetidas (20 a 40 veces) del matraz tapado, agitando cada vez mientras el matraz está en posición invertida.

Partes alícuotas

Si el peso de muestra a tomar para una valoración es tan pequeño que el error de pesada que se cometería al tomarlo resulta relativamente grande, puede evitarse este error pesando una muestra mayor, disolviéndola y llevándola a un volumen conocido en un matraz volumétrico y tomando para el análisis una fracción definida de esta disolución con una pipeta. Supongamos, por ejemplo, que se necesita una muestra de 0,1 g. Se pesa con exactitud una muestra de 0,5 g, se disuelve y se enrasa en un matraz volumétrico de 250 ml; utilizando una pipeta de 50 ml se toma la quinta parte de esta disolución, que corresponde a una quinta parte de la muestra original.

Como es lógico, las partes alícuotas repetidas de una determinada disolución necesitarán volúmenes idénticos de reactivo valorante. Debe tenerse cuidado al estimar los puntos finales en estas valoraciones. Los errores de pesada de la muestra original no se ponen de manifiesto por falta de precisión entre los resultados de las valoraciones de partes alícuotas.

Utilización de la pipeta

La superficie interior de la pipeta debe estar limpia para que el vertido sea adecuado. Durante el vertido no debe romperse la película líquida ni dejar

gotas de líquido adheridas en el interior de la pipeta (vástago, bulbo o pico). La limpieza de las pipetas se realiza normalmente con una disolución templada (*no* caliente) de jabón o detergente.

Se enjuagan las pipetas succionando pequeñas cantidades de la disolución, colocando la pipeta en posición horizontal y haciéndola girar para mojar la totalidad de su superficie interior, incluyendo la parte del vástago que está por encima del trazo de enrase. La disolución de lavado se vierte a través del pico y se repite la operación dos o tres veces. A continuación se carga la pipeta por succión hasta que el líquido sobrepase en unos centímetros el enrase. Mientras se realiza esta operación debe tenerse el cuidado de asegurar que el pico de la pipeta quede bajo la superficie del líquido que se toma, pues en caso contrario entra aire en la pipeta. Después se tapa bien el vástago de la pipeta con el dedo índice (*no* con el pulgar); aflojando la presión del dedo entra lentamente aire por la parte superior de la pipeta y se controla fácilmente el flujo de líquido por el pico hasta conseguir que el fondo del menisco coincida exactamente con el trazo de enrase.

Las transferencias de líquido se efectúan colocando la pipeta cargada y enrasada en posición vertical, retirando el dedo y dejando fluir el líquido libremente por el pico. El orificio del pico debe ser pequeño, de forma que el vertido sea suficientemente lento para que permita el drenaje adecuado de la película líquida que moja el interior de la pipeta. No debe soplarse para que caiga la pequeña porción de líquido que queda en la parte estrecha del pico de la pipeta. Se pone en contacto el pico con la superficie del líquido o con la pared del recipiente receptor para recoger cualquier porción de líquido que cuelgue del pico, pero el líquido que no salga por la acción de este contacto debe quedar en la pipeta. Una pipeta de vertido está calibrada para verter el volumen de líquido que indica y, por tanto, al utilizarla debe seguirse la misma técnica que sirvió para su calibración.

34

UTILIZACION DE LA BALANZA ANALITICA

Referencia: Cap. 2.

Casi todos los análisis cuantitativos, independientemente del método que utilicen para la medida final, exigen el uso de la balanza analítica. En los métodos gravimétricos *todas* las medidas se realizan por pesada. En otros muchos métodos deben pesarse exactamente patrones primarios y muestras para análisis. La pesada rápida y exacta, lo mismo que cualquier otra operación, requiere práctica. Es inútil que el alumno proceda al trabajo analítico hasta que no pueda pesar con confianza en su seguridad. La mayor parte de las pesadas del análisis cualitativo se realizan con exactitud de 0,1 mg (0,0001 g). La balanza analítica es un instrumento delicado del que no se debe abusar, pero que suministra un servicio excelente, si se trata con el debido cuidado.

Reglas para el uso de la balanza

Tanto a la balanza de brazos iguales como a la monoplato se aplican las reglas siguientes. Las reglas o procedimientos aplicables solo a casos particulares se indicarán en el lugar apropiado del Exp. 34-1.

1. El alumno debe utilizar solamente la balanza que se le ha asignado, siendo personalmente responsable del cuidado de dicha balanza.
2. Cuando está convenientemente ajustada, la caja de la balanza está nivelada y la cruz se dispara y los platillos se detienen suavemente; los correspondientes mecanismos deben manejarse lentamente para no deteriorar sus soportes.
3. La cruz y los platillos deben estar en reposo cuando la balanza no se utiliza y cuando se colocan o se retiran objetos de los platillos. No deben quedar objetos en los platillos cuando no está utilizándose la balanza.

4. Para pesar un objeto debe de estar limpio, seco y a la temperatura ambiente. Los crisoles que han sido calentados al rojo requieren por lo menos 30 minutos en un desecador para alcanzar la temperatura ambiente. Los objetos que han estado en el desecador deben pesarse tan rápidamente como sea posible, porque tienden a humedecerse durante las pesadas, especialmente si el aire está bastante húmedo. Llevar el desecador a la sala de balanzas de forma que el objeto esté expuesto al aire el menor tiempo posible.

5. Solamente se pueden colocar directamente en los platillos de las balanzas objetos de vidrio, porcelana, plástico o metal. Los sólidos pulverulentos se pesan en un vidrio de reloj o en un papel saturado tarado, o por diferencia en un pesasustancias; los líquidos se pesan solamente en frascos tapados o en matraces. Cualquier cantidad de sólido que caiga accidentalmente en el platillo o en la caja debe limpiarse inmediatamente con un pincel o cepillito suave.

6. Colocar el objeto a pesar en el centro del platillo, para evitar vibraciones cuando se suelte el platillo.

7. No recargar la balanza. Las balanzas para alumnos tienen usualmente una capacidad de 100 a 200 g, pero es raro que sea necesario pesar objetos de más de 20 g en los trabajos analíticos ordinarios.

8. Efectuar todos los ajustes finales y lecturas con la caja de la balanza cerrada, para evitar perturbaciones en la cruz por corrientes de aire.

9. El alumno *no* debe hacer por su cuenta ajustes en el mecanismo de la balanza, sino comunicar cualquier defecto de funcionamiento al instructor de laboratorio.

10. Controlar por duplicado cada pesada y anotar el peso inmediatamente en el cuaderno de laboratorio.

EXPERIMENTO 34-1 PRACTICA DE LA PESADA

Pesada con una balanza de brazos iguales

Lectura de la escala del fiel. Aunque hay varios métodos para determinar los valores en la lectura de la escala del fiel, el preferido por el autor se expone

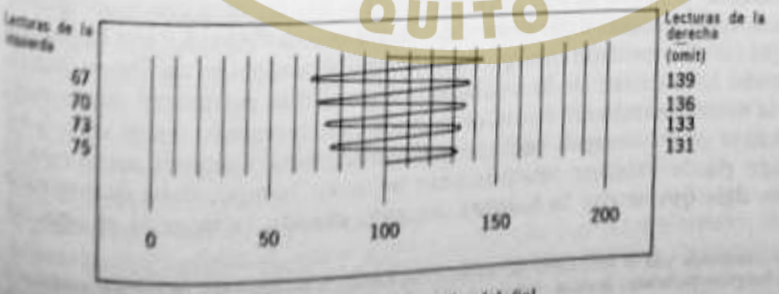


Fig. 34-1 Lectura de la escala del fiel.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
FUNDADA EN 1620
QUITO

en la Fig. 34-1[1]. Los trazos principales, leídos de izquierda a derecha, están numerados 0, 50, 100 (centro), 150 y 200. Con ello, el espacio entre dos trazos adyacentes tiene un valor de 10. Los puntos de retorno de las oscilaciones se estiman siempre hasta la décima del espacio entre dos divisiones.

La posición de equilibrio de la cruz cuando oscila libremente se calcula a partir de las lecturas de cinco puntos de retorno, como representa la Fig. 34-1:

	Izquierda	Derecha
	67	139
	70	136
	73	
	3)210	2)275
Valor medio:	70	138
		70
		2)208
Punto de equilibrio:		104

El punto de equilibrio con la balanza descargada se denomina **punto cero**; con alguna carga en los platillos o brazos, se llama **punto de reposo**.

Determinación del punto cero. La determinación de la condición de equilibrio en la balanza ha sido discutida en el Cap. 2. Sin peso en los platillos, con el reiter alzado del brazo o descansando exactamente en el trazo cero (o, en una balanza de cadena, con la cadena colocada en cero), y con la caja de la balanza cerrada, disparar la cruz lentamente por giro del mando existente en el centro de la caja en sentido contrario a las agujas de un reloj; después dejar que los platillos se detengan lentamente, con lo que oscilará suavemente la cruz. Si es necesario poner en movimiento la cruz, tocar un platillo *muy débilmente* con la punta del pincel de pelo de camello. El operador debe sentarse enfrente de la escala del fiel para evitar errores de paralaje; prescindiendo de la primera oscilación, regístrense las lecturas del punto de retorno o inflexiones del fiel, utilizando cinco inflexiones *consecutivas*. Detener la cruz y platillos (esto debe hacerse en *el momento en que el fiel se encuentre cerca del centro de la escala*), y calcular el punto de equilibrio (cero). (En una balanza con amortiguador magnético, sencillamente dejar libre el fiel hasta que se detenga y leer la posición que adopte; el alumno debe conseguir que se equilibre el fiel en un tiempo mínimo modificando la amplitud de la oscilación original o la intensidad del empuje.) Repetir la determinación del punto cero tres o cuatro veces (o tantas veces como sea necesario para conseguir resultados concordantes). Como el punto cero de la balanza puede cambiar relativamente en poco tiempo, debe determinarse todos los días que se use la balanza, excepto cuando la muestra se pesa por

[1] Se recomienda que el instructor de laboratorio enseñe a los alumnos en grupos pequeños el uso de la balanza de brazos iguales. Así puede dárseles muchos detalles, no mencionados aquí, con sus razones y explicaciones.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST QUI LEGIBUS PARENDO
FUNDADA EN 1620
QUITO

diferencia. Si el punto cero queda fuera del intervalo de 80 a 120, consultar al instructor del laboratorio para ajustar la balanza.

Determinación de la sensibilidad. La sensibilidad de la balanza es el desplazamiento del fiel, expresado en divisiones, producido por una sobrecarga de 1 mg en el brazo derecho de la cruz. En vista de que la sensibilidad puede variar con la carga en los platillos, se determina para varias cargas. La sensibilidad permanece constante durante largos periodos de tiempo si no se modifica la posición del centro de gravedad. La sensibilidad o su recíproca, se utiliza cada vez que se realiza una pesada, por lo que debe determinarse con extremo cuidado. Colocar 10 g (en una sola pesa) en cada platillo, tomar lecturas de las oscilaciones y calcular el punto de equilibrio. (A causa de pequeñas desigualdades de las pesas, este punto de equilibrio puede no coincidir exactamente con el punto cero). Ahora añadir el reiter (o cadena) en el brazo derecho de la balanza, en la posición 1 mg, y determinar otra vez el punto de equilibrio. La diferencia entre los dos puntos de equilibrio es la sensibilidad de la balanza para 10 g de carga; es más conveniente utilizar la sensibilidad recíproca, que es el peso en miligramos, capaz de originar un desplazamiento de una división de la escala. Se ilustra esto con el siguiente ejemplo:

Punto de equilibrio para una carga de 10 g 104
Punto de equilibrio para una carga de 10 g + una sobrecarga de 1 mg 86
Sensibilidad para 10 g de carga 18 div/mg
Sensibilidad recíproca para 10 g de carga = 1/18 = 0,056 mg/div

Por el mismo método, determinar la sensibilidad y la sensibilidad recíproca para 20, 30 y 50 g de carga. Hacer que las sensibilidades determinadas sean comprobadas por el instructor de laboratorio antes de proceder al ejercicio de pesada. Anotar los valores de la sensibilidad recíproca en algún lugar accesible, por ejemplo, en una pequeña tarjeta pegada en la parte interior de la cubierta del cuaderno de notas.

Pesada de un objeto. Colocar algún objeto, como un crisol o un vidrio de reloj, en el platillo izquierdo de la balanza. Observar que las pesas deben manejarse exclusivamente con pinzas de puntas de marfil o plástico. Se debe tener cuidado de que no se doblen las pesas fraccionarias. Añadir pesas en el platillo derecho, utilizándolas en el orden en que se encuentran colocadas en la caja de pesas, comenzando con la pesa que se estime es un poco más pesada que el objeto. Después de colocada la pesa en el platillo, soltar la cruz *lentamente*, para observar la dirección en que el fiel comienza a moverse (a la izquierda, si la pesa es más pesada que el objeto). Si la pesa es más pesada que el objeto, detener la cruz y platillos, quitar la pesa, sustituirla por la pesa inferior inmediata y comprobar de nuevo la dirección del movimiento del fiel. Continuar en esta forma, utilizando sistemáticamente las pesas de mayor a menor, y utilizando

pesas fraccionarias y el reiter[2] hasta que se logre el equilibrio en el margen de 1 mg, de tal modo que el fiel oscile aproximadamente a distancias iguales, a cada lado de la escala. Tomar lecturas de las oscilaciones y calcular el punto de equilibrio. La diferencia de divisiones entre el punto de equilibrio y el punto cero, multiplicada por la sensibilidad recíproca de la corrección, en miligramos, a que se debe aplicar al valor de las pesas del platillo y del reiter (o cadena); esta corrección es negativa si el punto de equilibrio es anterior al punto cero, y positiva si el punto de equilibrio es posterior a dicho punto.

Supongamos, por ejemplo, que se ha pesado un crisol en una balanza, cuyo punto cero es 104, y que tiene una sensibilidad recíproca de 0,056 mg/div. Se obtiene un equilibrio aproximado con 13,730 g en el platillo de la derecha y con el reiter en la posición 4 mg. Con este ajuste el punto de equilibrio está en 89, o sea, 15 divisiones antes que el punto cero; el peso correspondiente a 15 divisiones es $0{,}056 \times 15 = 0{,}84$ mg o 0,0008 g. (Redondeando el primer decimal de los miligramos, que es el cuarto decimal de los gramos, después de haber multiplicado.) Las pesas utilizadas son 0,0008 g más pesadas que el peso correcto y este es $13{,}734 - 0{,}0008 = 13{,}7332$ g. Si, al pesar el crisol, el reiter ha quedado en la posición 3 mg, dando un punto de equilibrio de 107, las pesas utilizadas pesan menos que el objeto en $0{,}056 \times 3 = 0{,}168$ mg o (redondeando) 0,0002 g, y el peso correcto es $13{,}733 + 0{,}0002 = 13{,}7332$ g, lo mismo que antes. Antes de retirar las pesas del platillo, tómese su valor así como el de la posición del reiter, anotando siempre los pesos de mayor a menor; comprobar los pesos anotados observando los lugares libres en la caja de pesas y comprobar de nuevo las pesas al devolverlas a su lugar propio en la caja de pesas. Véase en la Tabla 33-1, pág. 578, el método de completar la anotación del peso. (Muchos errores del alumno se deben a *descuidos* al anotar las piezas utilizadas de forma adecuada.)

Pesada con una balanza de monoplato

Comprobación de la nivelación. Cada cierto tiempo, durante el uso de las balanzas[3], comprobar el nivel. Si la burbuja del nivel no está exactamente centrada en el círculo inscrito en el tubo de vidrio, ajustar atornillando el nivelador en la base hasta que el nivel esté centrado exactamente en dicho círculo.

Comprobación del cero. Girar el botón de disparo de la cruz (en el lado izquierdo de la caja) en sentido contrario a las agujas de un reloj para que quede en libertad, y observar la escala de proyección. Si el trazo cero no está exacta-

[2] Las balanzas de cadena no precisan pesas fraccionarias inferiores a 100 mg. Después de añadidas las pesas de 100 (0,1 g) necesarias, se realiza el ajuste final añadiendo un peso de cadena del orden del miligramo y determinando después el punto de equilibrio de la forma usual. Si la balanza tiene, además, la cruz con muescas y está provista de reiter, no se necesita ninguna pesa fraccionaria. Los incrementos de 0,1 g se añaden moviendo el reiter sobre la cruz, y los pesos inferiores a 100 mg se añaden con la cadena.

[3] Las instrucciones que se dan aquí se refieren a la balanza Mettler, tipo H5 o H6. Otras balanzas monoplato pueden tener los mandos de control localizados en porciones distintas, pero todas operan según el mismo principio general.

mente centrado en la escala, girar lentamente el mando de ajuste del cero hasta que dicho trazo quede centrado. El punto cero debe comprobarse cada vez que se use la balanza.

Pesada de un objeto. El operador debe estar seguro de que la cruz está bloqueada y entonces colocar el objeto (crisol, vidrio de reloj, etc.) en el centro del platillo. Hágase girar el mando de la cruz apropiadamente para dejarla en libertad parcial. Girar el mando de pesas que corresponda para añadir un peso mayor que el del objeto, hasta que la escala de proyección cambie de dirección respecto al cero y después volver el mando hasta la siguiente posición inferior. Por ejemplo, si se estima que el objeto pesa unos 15 g, girar el mando «de las decenas» para añadir 10 g (observar la escala) y después a la posición 20 g; si ahora la escala se mueve en dirección opuesta, volver a la posición 10 g. Entonces hágase girar el control de los pesos más bajos (1, 2, 3, etc.) hasta que la escala cambie de dirección, y retrocede una posición. Cuando se haya utilizado la pesa menor que puede manejarse con los mandos, hacer girar el mando de la cruz hasta el tope en sentido contrario al de las agujas de un reloj (libertad total). Si el índice de la escala no queda exactamente en un trazo de la misma, hágase girar el mando de la escala micrométrica hasta que el trazo inmediatamente inferior de la graduación en la escala óptica coincida con el centro. El peso del objeto es la suma de los pesos indicados en los mandos de pesas con los pesos que aparecen en la escala de proyección y en la escala del micrómetro. Anotar el peso con aproximación de 0,1 mg (0,0001 g). Bloquéese la cruz, póngase en cero los mandos de control de pesas, retírese el objeto y ciérrese la caja de la balanza. Nota: Los mandos de control de las pesas se deben mover *lentamente*, de unidad en unidad; *no* deben hacerse girar rápidamente; ello podría dejar las pesas en posición incorrecta en la cruz.

Ejercicio de pesada

Independientemente del tipo de balanza que se utilice pésense exactamente varios objetos pequeños, anotando los pesos en el cuaderno de notas; anotar también el tiempo invertido en cada pesada. (Si se utiliza una balanza de brazos iguales, continuar la práctica de pesada hasta que se consiga realizar una pesada exacta como máximo en cinco minutos.) Después obtener del instructor de laboratorio un bloque de metal. Limpiar el bloque con un paño limpio y seco, y pesarlo exactamente, anotando los datos que antes se indican; anotar también el tiempo invertido en realizar la pesada. Devolver el bloque metálico inmediatamente después de acabada la pesada. Rellenar el informe correspondiente y entregarlo al instructor de laboratorio.

Pesadas por diferencia (en pesasustancias)

Colocar unos gramos de sal común en un pesasustancias limpio. Después de colocada la tapa, limpiar con cuidado todas las partículas adheridas en su

exterior procurando manosear el recipiente lo menos posible durante la limpieza. Pesar el recipiente con su contenido exactamente y anotar los datos en el cuaderno. (Nota: cuando se utiliza una balanza de brazos iguales para pesar muestras por diferencia en un pesasustancias, el punto cero puede ser fijado en 100 a efectos del cálculo del ajuste de peso final; cualquier error originado por esta forma de actuar se compensa cuando se efectúa la resta para calcular el peso de la muestra.) Colocar el recipiente encima de un vaso y con precaución retirar la tapa; tener cuidado de que no caigan partículas fuera del vaso. Verter desde el pesasustancias mediante un movimiento rotatorio, una cantidad de sólido estimado alrededor de 1 g; cuidadosamente, colocar la tapa en tanto que permanece el recipiente sobre el vaso. Pesar el recipiente y su contenido exactamente y anotar los datos. De la misma forma, transferir una segunda porción de sólidos a otro vaso, y pesar de nuevo; continuar de esta manera hasta adquirir facilidad en pesar muestras por diferencia de un pesasustancias. Recopilar los resultados tabulando pesos en el lado derecho de la página del cuaderno de notas, utilizando el formato que aparece en la Tabla 33-2, pág. 579.

Cuando se ha concluido la práctica pesada, asegurarse de que no quedan colocados objetos o pesas en el platillo de la balanza, y de que el brazo y los platillos están bloqueados y la caja de la balanza cerrada. Debe limpiarse cualquier sólido que haya caído accidentalmente en los alrededores de la balanza.

35

DETERMINACIONES GRAVIMETRICAS

Referencia: Cap. 14; Cap. 33, págs. 582-592.

Las determinaciones programadas para el trabajo de laboratorio del curso deben realizarse por triplicado a menos que se indique lo contrario. Anótense los resultados individuales, sus valores medios, la desviación (en partes por mil, ‰) de cada resultado respecto a la media y la desviación media en ‰.

Antes de comenzar cualquier trabajo práctico que implique precipitación gravimétrica, el alumno debe leer atentamente la parte del Cap. 33, que trata de las técnicas de precipitación, filtración, lavado, desecación y calcinación. El aprovechamiento eficaz del tiempo de permanencia en el laboratorio presupone que el alumno haya leído las instrucciones de trabajo y haya planificado un esquema para realizar la determinación. Debe estar prevista con anticipación la disponibilidad de crisoles adecuadamente preparados y pesados, que deben estar listos para su utilización en cualquier etapa de un análisis en que sean necesarios. Debe tenerse estudiado con detenimiento todo lo concerniente a la determinación que se vaya a efectuar, entendiendo perfectamente el principio del método, la función de cada reactivo y las posibles fuentes de error.

EXPERIMENTO 35-1 DETERMINACION DEL AGUA DE UN HIDRATO

Referencia: Cap. 16.

Existen varias técnicas posibles para realizar esta determinación; el método elegido dependerá de la disponibilidad del equipo necesario. La determinación se realiza por triplicado; no es preciso que las tres muestras se analicen por el mismo método; pueden utilizarse métodos diferentes y compararse los resultados. Debe analizarse la muestra *tal como se recibe*.

Método 1: Calentamiento en estufa. Si los pesasustancias y sus tapas no están numerados, procédase a marcarlos (nota 1) de forma que puedan identificarse. Colocar los pesasustancias destapados con sus tapas en un vaso (marcado con las iniciales del alumno) dentro de una estufa de desecación a 130° C durante una media hora o más. Enfriar pesasustancias y tapas en el desecador durante 20 o 30 minutos y pesar con exactitud los pesasustancias tapados. Poner como un gramo de problema en cada pesasustancias y pesas de nuevo exactamente. Colocar abiertas las tapas en cada pesasustancias, poner éstos en un vaso y volverlos de nuevo a la estufa, calentando a 130° C durante una hora. Enfriar los pesasustancias destapados, con su tapa y contenido, en el desecador durante unos 20 o 30 minutos y luego pesar en seguida (nota 2) exactamente cada pesasustancias tapado. De nuevo calentar en la estufa durante media o una hora, enfriar y pesar; repetir el proceso hasta obtener peso constante en ±0,5 mg. Calcular y anotar el tanto por ciento de agua en la muestra.

Método 2: Calentamiento en un baño de aire (nota 3). Colocar los baños de aire sobre triángulos en soportes de anillo o trípodes. Calentar los crisoles numerados y sus tapas (nota 1) en los baños de aire durante una media hora. Utilizar llamas muy pequeñas; la punta de la llama no debe tocar la cápsula de evaporación. Enfriar los crisoles tapados en el desecador durante 30 minutos y pesarlos después exactamente. Poner aproximadamente un gramo del problema en cada crisol y pesar de nuevo con exactitud. Calentar las muestras en los baños de aire durante una hora. Los crisoles deben mantenerse un poco destapados para facilitar la salida del vapor de agua. Comenzar el calentamiento con suavidad para evitar posibles pérdidas de muestra por decrepitación y aumentar gradualmente la temperatura. Enfriar los crisoles tapados en el desecador durante 30 minutos y pesar tan pronto como estén fríos. Repetir la operación hasta peso constante ±0,5 mg. Calcular y anotar el tanto por ciento de agua en la muestra.

Método 3: Calentamiento directo. Colocar los crisoles numerados y sus tapas (nota 1) en triángulos sobre trípodes y calentar durante 15 o 20 minutos con llama *no luminosa* el fondo del crisol, moviendo el mechero con la mano hacia atrás y hacia adelante. Enfriar los crisoles y sus tapas en el desecador durante 30 minutos y luego pesar con exactitud. Poner aproximadamente un gramo de problema en cada crisol y volver a pesar exactamente. Colocar los crisoles con las muestras en triángulos sobre trípodes, mantenerlos ligeramente destapados y calentar 15 o 20 minutos, con mucha lentitud al principio, con llama de vaivén sobre los crisoles: Cúidese de ir subiendo la temperatura lentamente para evitar pérdidas mecánicas por decrepitación al expulsar el agua. Utilizar una *llama muy pequeña* que no debe tocar el crisol; *no* calentar al rojo ni hasta el punto de fusión sólido (nota 4). Enfriar los crisoles tapados en el desecador durante 30 minutos y luego pesar con exactitud tan pronto como estén fríos. Repetir el proceso hasta peso constante en ±0,5 mg. Calcular y anotar el tanto por ciento de agua en la muestra.

1. Véase el método de marcar el material de vidrio en la pág. 583. Véase el método de marcar la porcelana en la pág. 585.
2. Si no se realiza una pesada inmediata, los pesasustancias deben taparse al final del periodo de enfriamiento.
3. El baño de aire para este experimento consiste en una cápsula de evaporación de porcelana de unos 7-8 cm cubierta con una placa de asbesto que tiene en su centro un orificio para soportar un crisol de porcelana empotrado hasta cerca de su borde superior.
4. Si la muestra es cloruro bárico hidratado, frecuentemente utilizado en este experimento, un calentamiento intenso puede volatilizar algo de cloruro bárico.

EXPERIMENTO 35-2 DETERMINACION GRAVIMETRICA DE CLORURO

Referencia: Cap. 17.

Preparar crisoles filtrantes (nota 1) para utilizarlos de la forma siguiente: limpiar el crisol y colocarlo en un soporte de crisoles en un matraz de succión (Fig. 33-3, pág. 588). Con succión suave, hacer pasar varias porciones pequeñas de agua destilada por el filtro. Colocar tres crisoles así preparados en un vaso (marcados con las iniciales del alumno), cubrir éste con un vidrio de reloj y colocar el vaso con su contenido en la estufa a 120-130° C durante una o dos horas. Con unas pinzas de crisoles bien limpias llevar los crisoles al desecador, enfriar 20-30 minutos y pesar exactamente. Repetir el calentamiento durante media hora, enfriar y pesar; continuar el tratamiento hasta que se obtenga peso constante en $\pm 0{,}3$ mg.

Poner en vasos numerados de 400 ml, pesadas exactamente por diferencia de un pesasustancias, muestras triplicadas del problema desecado (nota 2) de unos 0,5 g. Disolver la muestra en agua destilada y diluir a unos 150 ml. Añadir 1 ml de ácido nítrico exento de cloruro (notas 3, 4 y 5). La adición lenta de nitrato de plata a esta disolución se realiza mejor con ayuda de una bureta. Lavar la bureta con agua corriente, enjuagar con tres o cuatro porciones pequeñas de agua destilada y finalmente con disolución de nitrato de plata (notas 6 y 7). A partir de este momento evítese trabajar a la luz solar directa, e incluso a la luz diurna o artificial intensas (nota 8). Añadir a la primera muestra lentamente disolución de nitrato de plata, agitando enérgicamente, hasta un ligero exceso; 40 ml de nitrato de plata 0,25 *M* o un volumen equivalente de otra concentración, serán suficientes para la precipitación completa de una muestra de 0,5 g, aunque siempre debe hacerse un ensayo para comprobar la precipitación completa. (No es preciso anotar el volumen de nitrato de plata necesario.) Precipitar las otras muestras de la misma forma. Calentar las suspensiones casi a ebullición con agitación frecuente o constante, para coagular el cloruro de plata (nota 9).

Comprobar la precipitación completa por adición cuidadosa de unas gotas de nitrato de plata a líquido sobrenadante claro; si aparece más precipitado a turbidez, añadir unos mililitros de disolución de nitrato de plata, agitar bien, calentar, dejar sedimentar el precipitado y comprobar de nuevo. Continuar de esta forma hasta conseguir la precipitación completa. Dejar reposar sobre la mesa el contenido de los vasos, cubiertos éstos, y protegidos de la luz durante dos horas al menos antes de la filtración; puede prolongarse el reposo durante una noche o de una sesión de laboratorio a otra.

Preparar en un vaso una disolución de lavado por adición de 1 o 2 ml de ácido nítrico concentrado exento de cloruro (nota 10) a unos 600 ml de agua destilada. Decantar la disolución de la primera muestra a través de la primera placa filtrante vertiendo la disolución con ayuda de una varilla de agitación y operando con succión suave. Debe procurarse que el precipitado se mueva lo menos posible. Añadir al precipitado que sigue en su vaso unos 25 ml de la disolución de lavado, agitar enérgicamente, dejar asentar el precipitado y decantar la disolución a través del crisol filtrante. Repetir cuatro veces el lavado por decantación y finalmente pasar el precipitado al filtro, utilizar para esta transferencia pequeñas porciones de la disolución de lavado. Recoger con un policía cualquier partícula sólida adherida al vaso. Continuar lavando el precipitado en el crisol con la disolución de lavado hasta que las últimas porciones del líquido de lavado den negativo el ensayo del ion plata (nota 11). Se necesitan diez o más lavados. Filtrar y lavar de la misma forma la segunda y la tercera muestra.

Colocar los crisoles con sus precipitados en un vaso tapado en una estufa a 120-130 °C durante dos horas. Enfriar los crisoles en el desecador y pesar exactamente. Volver a calentar en periodos de una hora hasta obtener pesos constantes en $\pm 0{,}3$ mg. Calcular y anotar el tanto por ciento de cloro en la muestra.

Después de terminados los análisis, limpiar los crisoles de la forma siguiente. Retirar la pasta de cloruro de plata, colocar los crisoles en un vaso, añadir unos 5 ml de hidróxido amónico concentrado en cada crisol y tapar el vaso con un vidrio de reloj. Después de 10-15 minutos, colocar cada crisol sobre el soporte de crisoles en un matraz de succión y lavar con varias porciones de agua destilada. Si la placa filtrante está oscura, trátese de la misma forma con unos mililitros de ácido nítrico concentrado y lavar después.

Notas

1. Véase la pág. 587. Los más adecuados son los crisoles Pyrex con fondo de vidrio aglutinado; márquense con números sencillos (1, 2, 3) y con las iniciales del alumno; pág. 585. Si se utilizan crisoles de porcelana de fondo filtrante, márquense como se indica en la pág. 585.

2. A menos que se indique lo contrario, todas las muestras deben desecarse antes de pesarse; véase la pág. 583.

3. Comprobar un poco del ácido nítrico añadiéndole unas gotas de disolución de nitrato de plata. Si se origina alguna turbidez, el ácido nítrico contiene ion cloruro y debe pedirse otro reactivo diferente.

4. En lugar de 1 ml de ácido nítrico diluido, pueden utilizarse 10 gotas (0,5 ml) de ácido nítrico concentrado.

5. El ácido nítrico evita la precipitación de las sales de plata de aniones, tales como el carbonato y el fosfato y favorece también la coagulación del precipitado de cloruro de plata.

6. El nitrato de plata es un reactivo caro, *no debe desperdiciarse*.

7. El nitrato de plata produce manchas oscuras en la piel y en las ropas; evítense sus salpicaduras.

8. El cloruro de plata es sensible a la luz y sufre una descomposición cuando se expone a la luz intensa.

9. El calentamiento se lleva a cabo adecuadamente en un baño de vapor o en una placa caliente y debe prolongarse hasta que el precipitado se sedimente rápidamente después de la agitación, dejando un líquido transparente.

10. El ácido nítrico de la disolución de lavado evita la peptización del precipitado. Si se lavase con agua, el precipitado iría pasando a través del filtro a medida que se fueran eliminando los electrolitos.

11. Ensayar por adición de unas gotas de ácido clorhídrico diluido al líquido procedente del lavado. Ausencia de precipitado o turbidez indica que el lavado ha sido completo.

EXPERIMENTO 353. DETERMINACION DE SULFATO

Referencia: Cap. 18.

En vasos de 400 ml numerados, poner, pesadas exactamente por diferencia de un pesasustancias, tres muestras de 0,5 g del problema desecado. Añadir a cada muestra unos 50 ml de agua destilada. Si la muestra es completamente soluble en agua, añadir 1 ml de ácido clorhídrico concentrado. Si no es completamente soluble, añadir ácido clorhídrico concentrado gota a gota, con agitación, hasta que la muestra se disuelva completamente y 1 ml de ácido en exceso (nota 1). En cualquier caso, después de añadido el ácido, diluir a unos 200 ml con agua. Calentar la muestra justamente a ebullición (nota 2) y añadir disolución de cloruro bárico 0,25 *M* gota a gota (nota 3) con agitación constante. Después de añadidos 20 ml de la disolución de cloruro bárico, dejar en reposo el precipitado (nota 4) y ensayar en el líquido claro si la precipitación fue completa añadiendo unas gotas más de cloruro bárico. Si se forma precipitado o turbidez, añadir gota a gota 5 ml más de cloruro bárico, agitar enérgicamente, dejar asentar y ensayar de nuevo. Cuando la precipitación es completa, tapar los vasos con vidrios de reloj y dejar las mezclas en caliente durante una hora (nota 5) o más tiempo si fuera necesario para conseguir un líquido sobrenadante perfectamente transparente (nota 6).

Los crisoles para recoger los precipitados se preparan de forma adecuada mientras dura la digestión. Cerciorarse de que los crisoles están rotulados (nota 7). Colocar los crisoles, sin tapa, en triángulos y calentar al rojo durante 10 minutos con toda la temperatura que alcance el mechero Meker. Dejar enfriar al aire durante unos minutos, hasta que el calor irradiado por los crisoles se perciba débilmente al acercar la mano; en este momento, pasarlos al desecador. Dejar el desecador cubierto, pero ligeramente abierto durante un minuto y luego cerrarlo completamente. Después de 30 minutos o más, pesar los crisoles exactamente. Repetir el calentamiento, el enfriamiento y la pesada hasta peso constante en $\pm 0{,}3$ mg.

Al final del período de digestión, comprobar de nuevo que la precipitación es completa. Si el tiempo de que se dispone permite la filtración en la misma sesión de laboratorio, filtrese la disolución caliente como se indica después (nota 8). Si es preciso interrumpir el trabajo para continuarlo en la siguiente sesión de laboratorio, déjense en la taquilla. En este caso, es preferible no calentar las muestras antes de la filtración, debido al peligro de proyección durante el calentamiento.

Prepárense embudos, rotulados con los números que corresponda a las muestras y con papel de filtro sin cenizas, y comprobar que funcionan adecuadamente (nota 9). Debajo de cada embudo colóquese un vaso limpio y numerado, de forma que los picos de los embudos toquen el interior de cada vaso. Filtrese por decantación a través del papel, moviendo el precipitado lo menos posible. Ensayar el filtrado con unas gotas de disolución de cloruro básico. Si no aparece nada de precipitado o turbidez, prescíndase del filtrado, lávese el vaso que lo contenía y vuélvase a poner debajo del embudo (nota 10). Lavar el precipitado por decantación tres o cuatro veces con pequeñas porciones de agua caliente y, finalmente, llévese al papel con la ayuda de un chorro de agua caliente de un frasco lavador. En ningún momento debe quedar el papel lleno de líquido en más de su mitad, debido a la tendencia del precipitado a trepar por la película líquida. De vez en cuando tirar el filtrado *transparente*, de forma que si en un momento dado el precipitado comienza a atravesar el filtro, no haya que volver a filtrar un gran volumen. Si en cualquier momento, durante la transferencia o el lavado del precipitado, algo de éste atravesase el filtro, que se observa por la aparición de una turbidez en el filtrado, calentar y agitar el filtrado turbio para coagular el precipitado y filtrar de nuevo por el mismo papel. Un poco de pulpa de papel, preparada por maceración de un trozo de papel de filtro, constituye un colector eficaz para pequeñas cantidades de precipitado. Despegar con un policía cualquier partícula adherida al vaso. Lavar el precipitado sobre el filtro varias veces con agua caliente, dirigiéndola sobre la parte superior del papel y dejando que salga el líquido completamente antes del último lavado. Después de 8 a 10 lavados, recoger las últimas porciones del agua de lavado en un tubo de ensayo y ensayar el ion cloruro por adición de unas gotas de disolución de nitrato de plata. Si el ensayo es positivo, continuar los lavados hasta que un ensayo negativo indique que todas las sales solubles han sido eliminadas.

Retirar con cuidado el papel del embudo (nota 11), aplastar el papel, doblar su borde superior y plegarlo en pequeños segmentos. Con un trocito de papel de filtro sin cenizas recoger toda partícula que haya quedado en el embudo y unirla al precipitado principal. Colocar el papel y precipitado en un crisol previamente calcinado y pesado, rotulado con el número de la muestra (nota 12).

Colocar el crisol sin tapar sobre un triángulo y calentarlo con una llama *pequeña* suavemente, de forma que el papel se seque antes de que empiece a carbonizarse (nota 13). Después elevar gradualmente la temperatura para carbonizar el papel; debe evitarse la combustión con llama (nota 14). Finalmente, elevar la temperatura y quemar todo el carbono. Durante esta operación y hasta el final, inclinar el crisol en el triángulo y calentar aplicando la llama al fondo del crisol inclinado de forma que los gases de la llama no rodeen la boca del crisol; *es esencial un buen acceso de aire* (nota 15). Enfriar los crisoles y sus contenidos lo mismo que antes y después de 30 minutos o más en el desecador, pésense exactamente. Repetir el calentamiento al rojo durante diez minutos, enfriar y pesar y continuar así hasta conseguir peso constante en ±0.3 mg.

Calcular y anotar el tanto por ciento de $SO_4^{=}$ (nota 16) en la muestra.

Notas

1. El ácido utilizado en la disolución evita la precipitación de sales de bario de otros aniones, como carbonato, fosfato, etc.
2. La precipitación de disoluciones calientes da lugar a partículas de precipitado más grandes y más puras.
3. La adición del cloruro de bario gota a gota se realiza mejor con auxilio de una bureta.
4. Retirar la llama durante la sedimentación del precipitado para evitar proyecciones y posibles pérdidas de muestra.
5. La digestión en caliente se realiza con comodidad, dejando los vasos en una placa caliente. La temperatura debe ser inferior a la de ebullición para evitar proyecciones.
6. La digestión del precipitado es muy importante en orden a obtener un precipitado de grano grueso exento de contaminación.
7. Véase en la pág. 585 el método para rotular crisoles de porcelana.
8. Como los líquidos calientes filtran con más rapidez que los fríos, se gana tiempo filtrando inmediatamente después de la digestión.
9. Véase en la pág. 587 el método para adoptar un papel de filtro a un embudo.
10. Si al añadir cloruro bárico se forma precipitado o turbidez, la precipitación no ha sido completa y debe desecharse la muestra.
11. No tocar el interior del papel con los dedos ni con otro objeto.
12. En este momento puede interrumpirse el trabajo si es necesario; colocar los crisoles con sus precipitados en un vaso tapado y guárdense hasta la sesión de laboratorio siguiente.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR SAPIENTIA

13. Si el papel se carboniza antes de secarse, se forma una variedad de carbono que resulta luego muy difícil de quemar.

14. Es prudente tener a mano una tapa de crisol para apagar en seguida la llama, cubriendo el crisol, si comienza a arder el papel de filtro.

15. Si no se ha conducido adecuadamente la calcinación, puede ocurrir que algo de sulfato bárico se haya reducido a sulfuro por la acción del carbono y/o los gases reductores. La reoxidación a sulfato es probablemente lenta e incompleta. El sulfuro de bario puede convertirse en sulfato de bario añadiendo una o dos gotas de ácido sulfúrico diluido (6 *N*) y calentando *suavemente* con una llama *pequeña* para eliminar el exceso de ácido; normalmente, al final, pueden aparecer humos densos de SO_3. Finalmente, calentar el crisol inclinado con la temperatura máxima que proporcione el mechero durante 10 minutos. Enfriar, pesar y repetir la calcinación a peso constante.

16. El resultado del análisis de los oxianiones se refiere generalmente al anhídrido del ácido correspondiente; por esta razón el sulfato se expresa en forma de SO_3.

ANÁLISIS DE LA CALIZA

Los métodos utilizados en el análisis de la caliza son los característicos del análisis de los minerales y rocas en general. Aunque la disolución de muchos minerales y rocas exige tratamientos enérgicos, la caliza se disuelve con facilidad. Se ha elegido la caliza como ejemplo del análisis de una muestra compleja y, además, por su gran importancia comercial; por otra parte, el análisis de los diversos componentes de la caliza, que aquí se realiza, es adecuado para los laboratorios industriales. Aunque el método de análisis de cada constituyente es, en general, el mismo que cuando el elemento está aislado, el análisis es más difícil, ya que implica la separación cuantitativa de los constituyentes, debiéndose evitar cualquier pérdida o contaminación de la muestra y procurando obtener separaciones analíticas netas. Un error en una de las determinaciones puede arrastrarse a las determinaciones que la siguen. Todos los vasos, embudos, crisoles, etc., utilizados en el trabajo con muestras en paralelo deben estar claramente rotulados para que no haya cambios ni confusiones entre ellos.

Para muchos fines es suficiente hacer un análisis parcial o «aproximado», que exige la determinación de los constituyentes principales solamente, realizando, además, una determinación conjunta de los constituyentes secundarios, como, por ejemplo, en forma de óxidos, «R_2O_3». Puede ser innecesaria la determinación de ciertos constituyentes, como sodio, potasio y azufre. Los análisis corrientes de caliza comprenden las determinaciones siguientes:

1. Pérdida por calcinación, debida fundamentalmente a la pérdida de dióxido de carbono.
2. Sílice bruta (sin corregir), a veces llamada «sílice e insolubles».
3. Suma de óxidos o «R_2O_3», que comprende todas las sustancias que precipitan con hidróxido amónico diluido.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST SAPIENTIA FUNDADA EN 1620 QUITO

4. Calcio, que se separa como oxalato y se puede determinar por diversos métodos.

5. Magnesio, que se separa en forma de fosfato amónico magnésico, sustancia que normalmente se calcina y se pesa en forma de pirofosfato magnésico. (También puede valorarse la forma separada con AEDT).

EXPERIMENTO 35-4 DETERMINACION DE LA PERDIDA POR CALCINACION DE UNA CALIZA

Para determinar la pérdida por calcinación solamente se utiliza una muestra, tomando una fracción de la muestra, *tal como se recibe*. Se calienta un crisol de porcelana, con su tapa y colocado en un triángulo, a la temperatura máxima del mechero Meker durante 10 minutos. Se deja el crisol enfriar un poco, se pasa a un desecador y después de, al menos, 30 minutos se pesa con exactitud el crisol tapado. Se coloca 1 g de la muestra de caliza en el crisol, se tapa y se pesa con exactitud, obteniéndose el peso exacto de la muestra por diferencia. Colóquese el crisol tapado con su contenido sobre un triángulo y caliéntese con un mechero ordinario, suavemente al principio (nota 1) y aumentando gradualmente la temperatura de forma que a los 15 minutos se obtenga la temperatura máxima del mechero. Después sustitúyase el mechero por otro Meker de entrada de aire y caliéntese al máximo durante una hora aproximadamente. Enfriar (desecador) y pesar en un intervalo de 30 a 40 minutos, *no mayor* (nota 2). Repetir la calcinación en periodos de media hora hasta que el residuo alcance un peso constante en ±2 mg (nota 3). Calcular y anotar el tanto por ciento de pérdida por calcinación (notas 4 y 5).

Notas

1. Un calentamiento muy fuerte al principio daría lugar a pérdidas mecánicas del sólido como consecuencia de una expulsión rápida de dióxido de carbono.

2. El residuo, constituido principalmente por óxido cálcico, absorbe con facilidad agua y dióxido de carbono, reaccionando con ellos a la temperatura ambiente. El óxido cálcico es un agente desecante superior al cloruro cálcico utilizado en los desecadores y puede tomar humedad de éste. Por esta razón el residuo debe pesarse en seguida una vez que ha alcanzado la temperatura ambiente.

3. Algunas muestras, después de perder el dióxido de carbono, sufren un ligero aumento de peso por calentamiento prolongado; este fenómeno se debe a la oxidación de los óxidos inferiores de hierro y/o de manganeso a óxidos superiores.

4. El constituyente principal de la caliza es el carbonato cálcico; puede contener también cantidades más o menos grandes de carbonato magnésico y a veces también cantidades muy pequeñas de carbonato de hierro(II). La pér-

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SCIENTIA
FUNDADA EN 1826
QUITO

dida de peso por calcinación se debe principalmente a la volatilización del dióxido de carbono. Naturalmente, en esta pérdida quedan incluidos todos los demás cambios de peso, como volatilización de humedad, dióxido de azufre, dióxido de carbono procedente de la descomposición de materia orgánica y oxidación de óxidos inferiores a superiores. Todos estos cambios son de pequeña magnitud comparados con la pérdida debida al dióxido de carbono, por lo que la pérdida por calcinación puede servir de base para la estimación de la cantidad de carbonato presente.

5. En el Exp. 35-9 se explica la determinación de dióxido de carbono en un carbonato, por pérdida de peso al tratarlo con ácido.

EXPERIMENTO 35-5 DETERMINACION DE SILICE BRUTA

Referencia: Cap. 19, I.

Pésese exactamente, en un pesasustancias y por diferencia, muestras triplicadas de 1 g en crisoles de porcelana numerados (que no es preciso que estén previamente pesados) de la muestra de caliza desecada en la estufa. Colocar el crisol tapado en un triángulo y, calentando lentamente al principio, aumentar gradualmente la temperatura y calentar finalmente al máximo durante media hora con un mechero Meker (nota 1). Dejar que la muestra se enfríe al aire y después transfiérase sin pérdidas desde el crisol a un vaso de 250 ml rotulado con el mismo número. Añadir al crisol unos mililitros de ácido clorhídrico 1 : 1, calentar suavemente para disolver cualquier partícula sólida y unir esta disolución con la muestra principal, lavando el crisol y arrastrando todo lo que contenga, procurando utilizar la mínima cantidad de agua que sea posible. Añadir a cada muestra aproximadamente 10 ml de agua destilada, 15 ml de ácido clorhídrico concentrado y 1 ml de ácido nítrico concentrado (nota 2). Utilizar una varilla de agitación para disgregar las masas sólidas aglutinadas (nota 3) y calentar para que la muestra se desintegre del todo. Enjuagar los bordes del vaso con una *pequeña* cantidad de agua. Tapar el vaso con un vidrio de reloj separado de los bordes por ganchitos de vidrio y facilitar así la evaporación y evaporar a sequedad en baño de vapor. Después calentar el residuo a 120° C durante una hora al menos sobre una placa de calefacción cubierta de asbesto, hasta que el residuo quede completamente seco (nota 4). Añadir 10 ml de ácido clorhídrico concentrado (nota 5), calentar la mezcla y disgregar los trozos sólidos grandes, con una varilla de vidrio. Añadir 25 ml de agua destilada, arrancar por frotamiento los residuos adheridos al vidrio (policía) y calentar casi a ebullición hasta disolver todas las sales solubles, pero sin prolongar innecesariamente el calentamiento (nota 6). Decantar la disolución a través de un filtro de papel sin cenizas y recoger el filtrado en un vaso de 400 ml. Añadir al residuo en el vaso original 20 ml de ácido clorhídrico 1 : 9 (nota 7), calentar y filtrar, haciendo pasar el precipitado al filtro. Lavar el precipitado diez veces con pequeñas porciones de ácido clorhídrico 1 : 100; recoger todas las aguas de lavado y unirlas al filtrado principal (nota 8). *Reservar el filtrado y aguas de lavado para la determinación posterior* (suma de óxidos).

Colocar el papel de filtro con la sílice en un crisol de porcelana previamente calcinado y pesado (nota 9); desecar, calcinar el papel y finalmente calcinar al máximo con mechero Meker de inyección de aire durante 10 minutos. Enfriar y pesar. Repetir la calcinación en periodos de 10 minutos hasta peso constante (±0,3 mg) del precipitado (nota 10). Calcular y anotar el tanto por ciento de sílice en la de caliza.

Notas

1. Véase en la pág. 244 la razón por la que debe calcinarse la muestra antes de añadir el ácido.
2. El ácido nítrico oxida el hierro(II) a hierro (III).
3. La varilla debe dejarse en el vaso hasta la filtración subsiguiente.
4. Véanse en la pág. 245 las razones de esta operación y los errores que pueden cometerse si no se verifica a la temperatura adecuada.
5. Durante este calentamiento del residuo, se convierten en óxidos o sales básicas insolubles en agua los cloruros de hierro y aluminio y también en cierta extensión el calcio y el magnesio. Estos compuestos son solubles en ácido clorhídrico; este ácido evita también la peptización de la sílice.
6. Una ebullición prolongada incrementa la pérdida de sílice en la separación.
7. El ácido clorhídrico evita la peptización de la sílice en el lavado.
8. Para conseguir una determinación más exacta evaporar el filtrado y las aguas de lavado casi a sequedad, añadir 5 ml de ácido clorhídrico concentrado, evaporar a sequedad, calentar el residuo, tomar el residuo con ácido clorhídrico y continuar como antes se indicó. Filtrar el segundo precipitado de sílice en un nuevo filtro de papel, más pequeño que el primero y lavar lo mismo que antes. Calcinar conjuntamente los dos precipitados.
9. Si se va a determinar la «sílice corregida» por volatilización con ácido fluorhídrico, calcínese en un crisol de platino.
10. Para determinar la sílice corregida, añadir al residuo calcinado en crisol de platino 5 ml de ácido fluorhídrico y tres o cuatro gotas de ácido sulfúrico concentrado. (Precaución: si se recibe una salpicadura de ácido fluorhídrico en la piel, lavarse *en seguida* con *mucha* agua y después con amoniaco *muy diluido*.) Evapórese lentamente, *bajo vitrina*, evitando salpicaduras. Finalmente, calcinar al rojo durante 10 a 15 minutos, enfriar y pesar. Repetir la calcinación hasta peso constante. La pérdida de peso corresponde a la sílice. Véase en la pág. 245 las funciones que ejercen los ácidos fluorhídrico y sulfúrico.

EXPERIMENTO 35-6 DETERMINACION DE LA SUMA DE OXIDOS, R_2O_3

Referencia: Cap. 19, pág. 250.

Se añade al filtrado y aguas de lavado procedentes de la determinación de la sílice (nota 1) 1 ml de agua de bromo saturada (nota 2) y se calienta a ebu-

llición (nota 3). A esta disolución caliente se añade lentamente y con agitación intensa, hidróxido amónico diluido (1 : 1) (nota 4); el color amarillo originado por el exceso de bromo desaparecerá en cuanto la mezcla esté alcalina; utilizar solamente un pequeño exceso de hidróxido amónico (notas 5 y 6). Agitando la mezcla, sométase a ebullición durante uno o dos minutos (nota 7) y luego dejar asentar el precipitado durante unos minutos (nota 8).

Sin pérdida de tiempo, filtrar por decantación a través de papel sin cenizas y recoger el filtrado en un vaso de 600 ml. Inmediatamente, lavar el precipitado varias veces con pequeñas porciones de disolución caliente de nitrato amónico al 1 % (nota 9). Retirar temporalmente el vaso que contiene el filtrado y aguas de lavado y colocar bajo el embudo el vaso en que se efectuó la precipitación. Disolver el precipitado contenido en el filtro haciendo gotear alrededor de la parte superior del papel una disolución hirviente de ácido clorhídrico 1 : 5, empleando para cada muestra un volumen total de 25 ml. Lavar el papel con tres o cuatro porciones pequeñas de ácido clorhídrico 1 : 100 hirviente y, finalmente, con agua caliente, hasta que la disolución y aguas de lavado alcancen un volumen de unos 75 ml. No tirar el papel de filtro. Poner débilmente alcalina la disolución con hidróxido amónico 1 : 1, hervir durante uno o dos minutos, dejar en reposo para que coagule y se sedimente el precipitado durante unos minutos y después filtrar a través del mismo filtro utilizado en la primera filtración. Recoger el filtrado y las aguas de lavado en el vaso que contiene el primer filtrado. Lavar el precipitado seis u ocho veces con una disolución de nitrato amónico al 1 % y reunir las aguas de lavado con el filtrado principal (nota 10). Rotular los filtrados para la determinación del calcio, añadir unas gotas de indicador rojo de metilo, neutralizar la disolución con ácido clorhídrico (nota 11) y comenzar la evaporación de la disolución para la determinación del calcio.

Colocar el papel de filtro que contiene el precipitado de hidróxido en un crisol de porcelana previamente calcinado y pesado; desecar y calcinar el papel a baja temperatura y, finalmente, calcinar al rojo vivo durante 10 minutos con el crisol en posición inclinada y la llama del mechero Meker aplicada al fondo del crisol (nota 12). Enfriar y pesar. Repetir la calcinación hasta peso constante (±0,3 mg). Calcular y anotar el tanto por ciento de suma de óxidos o R_2O_3 (nota 13).

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

Notas

1. Los métodos consignados en este experimento pueden aplicarse a la determinación de hierro y/o aluminio en muestras de «hierro soluble» o «aluminio soluble» para análisis de alumnos. En este caso pésense muestras de unos 0,5 g y trátense con 25 ml de ácido clorhídrico 1 : 1, calentando si es necesario para conseguir la disolución. No debe evaporarse la mezcla a un volumen inferior a 5 ml. Puede añadirse más ácido para remplazar el eliminado por evaporación Añadir 1 ml de ácido nítrico y hervir la disolución uno o dos minutos para oxidar el hierro(II). Si aparece un residuo de sílice, filtrese por un papel de filtro pequeño y lávese el residuo varias veces con ácido clorhídrico 1 : 100.

Reúnanse las aguas de lavado con el filtrado principal, diluyase a unos 250 ml y procédase a la adición de hidróxido amónico.

2. En presencia de ion amonio, no puede precipitar totalmente con amoniaco el óxido hidratado de manganeso(II). Pero el óxido hidratado de manganeso(IV) es extremadamente insoluble. Oxidando con bromo el manganeso(II) a manganeso(IV) se elimina totalmente el manganeso que queda en el precipitado.

3. La precipitación, la filtración y el lavado del precipitado deben realizarse sin interrupción; por tanto, debe comenzarse el análisis al iniciar la sesión de laboratorio.

4. La disolución de hidróxido amónico debe estar completamente transparente; filtrese si es necesario.

5. Debe evitarse un gran exceso de hidróxido amónico. El hidróxido de aluminio, al ser anfótero, es algo soluble incluso en las bases débiles.

6. La disolución procedente de la separación de sílice contiene el equivalente a 10 ml de ácido clorhídrico concentrado. La neutralización con amoniaco da lugar a ion amonio, que ejerce las funciones siguientes:

(*a*) Retrograda la ionización del hidróxido amónico, evitando la precipitación del magnesio.

(*b*) Por un mecanismo análogo, evita la disolución del hidróxido de aluminio.

(*c*) Favorece la coagulación del precipitado.

(*d*) Desplaza en cierta extensión a otros cationes (Ca^{++}, Mg^{++}) que coprecipitan con los óxidos hidratados.

7. La ebullición elimina cualquier exceso elevado de amoniaco; véase la nota 5. Después de soplar para retirar los vapores de esta disolución, los vapores que emergen de ella deben oler débilmente a amoniaco. La ebullición favorece también la coagulación del precipitado. Sin embargo, una ebullición prolongada tiende a formar un precipitado limoso que resulta difícil de filtrar y de lavar. Es conveniente utilizar como colector de estas partículas un poco de pulpa de papel.

8. La mezcla no debe reposar más de 10 minutos antes de la filtración, pues en caso contrario la disolución alcalina puede absorber algo de dióxido de carbono del aire y dar lugar a la precipitación de calcio en forma de carbonato.

9. Los precipitados de óxidos hidratados se repetirán fácilmente si se lavan con agua. Un electrólito en el agua de lavado evita la peptización.

10. El primer precipitado es normalmente muy impuro, debido a la coprecipitación de calcio y magnesio; es necesario una reprecipitación.

11. El filtrado debe acidificarse para evitar la absorción de dióxido de carbono, que originaría precipitación de calcio en forma de carbonato. (Si no se va a realizar ningún análisis más, pueden tirarse el filtrado y las aguas de lavado.)

12. Para evitar la reducción de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 o a FeO es necesario un buen acceso de aire.

13. Cuando se desea un análisis más completo, el precipitado de R_2O_3 puede utilizarse para la determinación de sus componentes individuales. Si la cantidad de R_2O_3 es pequeña, como ocurre normalmente en el análisis de la caliza, se utilizan generalmente métodos espectrofotométricos o colorimétricos para la determinación de hierro, manganeso, titanio y fósforo, y el aluminio se calcula por diferencia.

EXPERIMENTO 35-7 DETERMINACION DE CALCIO

Referencia: Cap. 19, IV.

Evapórese el filtrado acidificado procedente de la separación de los óxidos (nota 1) a unos 200 ml. Añadir 5 ml de ácido clorhídrico concentrado (nota 2). Adicionar a la disolución caliente 50 ml de disolución de oxalato amónico al 4 % (notas 3, 4 y 5) y unas gotas de indicador rojo de metilo. Manteniendo la disolución a una temperatura próxima a la de ebullición, añadir, de una bureta, hidróxido amónico 1 : 4 (nota 6), rápidamente al principio, hasta que comience la precipitación y luego gota a gota durante 10 a 20 minutos hasta que el indicador vire de rosáceo a amarillo débil. Dejar el precipitado en reposo y comprobar si la precipitación fue completa añadiendo más oxalato amónico. Cuando la precipitación es completa, dejar reposar la mezcla durante una hora; debe evitarse un reposo más largo, debido a la posible coprecipitación de oxalato magnésico. Filtrar y lavar por decantación tres o cuatro veces con disolución fría de oxalato amónico al 1 %; hacer que quede en el vaso la cantidad máxima posible de precipitado (nota 7). Añadir a los filtrados y aguas de lavado que contienen el magnesio, 50 ml de ácido nítrico concentrado y comenzar la evaporación de la disolución para preparar la determinación del magnesio.

Colocar bajo el embudo el vaso que contiene el precipitado principal. Calentar a ebullición unos 25 ml de ácido clorhídrico 1 : 4 y viértase gota a gota alrededor de la parte superior del filtro para disolver el oxalato cálcico que contiene. Lávese el papel varias veces con ácido clorhídrico caliente a 1 % y reúnanse las aguas de lavado con la disolución principal. Si no se ha disuelto completamente el precipitado del vaso, caliéntese un poco la mezcla y si es necesario, añadir unas gotas de ácido clorhídrico concentrado. Diluir la disolución a unos 250 ml, añadir 5 ml de disolución de oxalato amónico al 4 %, calentar a ebullición y neutralizar como antes. Dejar en reposo una hora y luego filtrar por decantación con porciones de 10 ml de disolución fría de oxalato amónico al 1 % y después añadir el filtrado y los líquidos de lavado a la disolución reservada para la determinación del magnesio. Lavar el vaso dos veces con porciones pequeñas de agua después de efectuar la transferencia de la disolución. Pasar cuantitativamente el precipitado de oxalato cálcico al papel de filtro y lavar el precipitado sobre el papel repetidamente con pequeñas porciones de agua fría (nota 8) hasta que las últimas porciones del líquido de lavado estén exentas de ion oxalato (notas 9 y 10).

Retírese el papel de filtro que contiene el precipitado, desdóblese y colóquese

el papel húmedo sobre la pared interior de un vaso de 400 ml. Con un chorro de agua del frasco lavador, arrástrese el precipitado del papel al vaso. En otro vaso prepárese ácido sulfúrico diluido añadiendo 20 ml del ácido concentrado sobre 200 ml de agua (nota 11). Utilícese un tercio de este ácido diluido para cada muestra. Hágase gotear el ácido sulfúrico diluido *caliente* mediante una varilla sobre el papel de filtro para disolver el oxalato cálcico que quede en él. Lávese el papel de filtro dos veces con agua destilada y luego tírese (nota 12). Dilúyase la disolución a unos 200 ml y caliéntese casi a ebullición.

Límpiese una bureta y enjuáguese con disolución patrón de permanganato potásico (notas 13 y 14). Anótese la lectura inicial de la bureta con una aproximación de 0,01 ml y valórese la disolución caliente de oxalato con el permanganato. La reacción presenta un período de inducción, por lo que las primeras porciones de permanganato que se añaden tardan en decolorarse varios segundos. Continúese la adición lenta de permanganato y, finalmente, llegar al punto final añadiendo el permanganato gota a gota, hasta que una gota dé lugar a la aparición de una tonalidad rosa que persiste de 15 a 30 segundos. Si mientras se valora, la temperatura desciende por debajo de 60° C, calentar de nuevo y continuar la valoración de la disolución caliente. Una vez alcanzado el punto final, anotar la lectura de la bureta con una aproximación de 0,01 ml. Volver a cargar la bureta y valorar las otras muestras de la misma forma (nota 15). Calcular y anotar el tanto por ciento de óxido cálcico, CaO, en la muestra (nota 16).

Notas

1. Si se valoran muestras de calcio exentas de sílice y de iones de los metales pesados, pésense por triplicado muestras de 0,5 g de problema y póngase en vasos de 600 ml. A cada una añadir 25 ml de agua, tapar el vaso con un vidrio de reloj y añadir cuidadosamente 5 ml de ácido clorhídrico concentrado, poco a poco, y retirando el vidrio de reloj hacia un lado para verter el ácido resbalando por la pared del vaso. Téngase cuidado de que no se pierda nada de material en forma de gotículas, debido a una efervescencia rápida. Cuando la reacción pierde intensidad, calentar la mezcla, si es necesario, para completar la disolución. Lavar el vidrio de reloj y las paredes del vaso de forma que el líquido de lavado pase a la disolución y, finalmente, diluir a 200 o 250 ml. Continuar el análisis, como se indica en el procedimiento anterior, comenzando con la adición de oxalato amónico a la disolución caliente.

2. Debe filtrarse el precipitado de oxalato cálcico después de un período de digestión de una hora. Debe comenzarse la precipitación al comienzo de la sesión de laboratorio para tener tiempo de completar la filtración.

3. Si no se dispone de una disolución preparada de oxalato amónico al 4%, añadir a cada muestra una disolución preparada por disolución de 2 g de dicho compuesto en 25 ml de agua.

4. La disolución de oxalato amónico debe estar perfectamente transparente; filtrar la disolución si fuese necesario.

5. Si la cantidad de calcio es grande, en este momento puede precipitar

un poco de oxalato cálcico y debe añadirse el ácido clorhídrico concentrado justamente necesario para disolver el precipitado formado.

6. Existe otro procedimiento, en que el amoniaco puede generarse de forma homogénea en la disolución, para obtener una precipitación lenta del oxalato cálcico. A la disolución caliente se añaden 10 o 12 g de urea y se hierve suavemente hasta que el indicador vire a amarillo pálido. La operación dura entre media hora y una hora. Si después de una hora el indicador no ha variado, añadir 5 g más de urea y continuar la ebullición. Dejar reposar el precipitado y comprobar la precipitación completa añadiendo un poco de oxalato amónico. Digerir el precipitado, etc., como en el procedimiento ordinario.

7. Si se sabe que no hay magnesio en la muestra o que solo existe una pequeña cantidad, no es necesaria la reprecipitación del oxalato cálcico. Poner el precipitado en el filtro y terminar el análisis como se indica después de la segunda precipitación.

8. Cuando se va a realizar la determinación volumétricamente, como en este experimento, el lavado final debe hacerse con agua; cualquier cantidad de oxalato amónico retenido por el precipitado dará un error positivo en el resultado. Cuando la determinación se va a realizar gravimétricamente, todo el lavado se efectúa con oxalato amónico diluido, pues este compuesto se volatiliza al calcinar el precipitado. Véanse en la pág. 253 los diversos métodos para terminar la determinación por vía gravimétrica.

9. Ensayar con unas gotas de disolución de cloruro cálcico.

10. Si fuese necesario, puede interrumpirse el análisis en este momento; si se disuelve el oxalato cálcico, no se puede esperar a otro día para realizar su valoración.

11. Siempre el ácido sulfúrico se añade sobre el agua, nunca al revés.

12. Si el contenido en calcio es muy grande, puede formarse algo de sulfato cálcico insoluble; pero este hecho no da lugar a ninguna interferencia en la valoración.

13. Véase en las págs. 582-585 el procedimiento para cargar una bureta y para efectuar lecturas en ella, así como la técnica general de una valoración.

14. Para la determinación de calcio en una caliza, en que el contenido en calcio es elevado, debe utilizarse permanganato aproximadamente 0,4 *N*. Para muestras de bajo contenido en calcio, la normalidad del permanganato debe ser proporcionalmente menor.

15. A partir del volumen de permanganato gastado al valorar la primera muestra puede estimarse el volumen aproximado a gastar en las otras muestras, cuya valoración puede realizarse con más rapidez. Sin embargo, debe alcanzarse lentamente el punto final para no sobrepasarlo.

16. La disolución del oxalato cálcico en ácido fuerte origina ion bioxalato:

$$CaC_2O_4 + H^+ \rightarrow Ca^{++} + HC_2O_4^-$$

que se oxida con permanganato, según

$$HC_2O_4^- \rightarrow 2CO_2 + H^+ + 2e$$

El meq de óxido de calcio será, por tanto, $CaO/2.000 = 56,08/2.000 = 0,02804$ y

$$\text{ml } KMnO_4 \times \text{normalidad } KMnO_4 \times 0,02804 = \text{g CaO}$$

El contenido en metal de las muestras de sales de oxianiones (como $CaCO_3$ en la caliza) se refiere normalmente al óxido metálico.

EXPERIMENTO 35-8 DETERMINACION DE MAGNESIO

Referencia: Cap. 10, y

Evaporar a sequedad la disolución procedente de la separación del calcio (nota 1), después de añadir 50 ml de ácido nítrico concentrado (nota 2). Durante la evaporación, el vaso debe estar tapado con un vidrio de reloj separado de los bordes del vaso con ganchitos de vidrio. La última parte de la evaporación debe conducirse con cuidado para evitar pérdidas por proyección; resulta muy adecuado para este trabajo un baño de vapor, pues es preferible efectuar una evaporación rápida sin ebullición activa. Si queda un residuo salino muy grande, añadir 20 ml de agua, 10 ml de ácido clorhídrico concentrado y 30 ml de ácido nítrico concentrado; agitar enérgicamente y evaporar de nuevo a sequedad a la temperatura más elevada posible sin que haya proyecciones. Añadir al residuo seco 2 ml de ácido clorhídrico concentrado y 40 o 50 ml de agua, calentando un poco para disolver todas las sales solubles. Es probable que en el residuo insoluble quede una pequeña cantidad de sílice procedente del vidrio e introducida por ataque del mismo con las disoluciones alcalinas antes utilizadas. Si la disolución no está completamente transparente, filtrar por papel, recogiendo el filtrado en un vaso de 400 ml (nota 3). Lavar el precipitado varias veces con agua y reunir los líquidos de lavado con el filtrado principal.

Añadir a la disolución 5 ml de ácido clorhídrico concentrado y diluir a no más de 150 ml. Añadir de 20 a 25 ml de disolución transparente de fosfato diamónico al 20 %, enfriar la mezcla a la temperatura ambiente o mejor aún en un baño de hielo (nota 4), adicionar unas gotas de indicador rojo de metilo y después hidróxido amónico transparente con mucha lentitud y energica agitación hasta que el indicador vire a amarillo. Agitar vigorosamente unos minutos, evitando raspar el vaso con la varilla (nota 3). Después añadir un exceso de 5 ml de hidróxido amónico concentrado y agitar de nuevo. Dejar la mezcla en reposo unas cuatro horas en frío o toda la noche a la temperatura ambiente (nota 5).

Filtrar la disolución fría por decantación a través de un papel de filtro sin cenizas y lavar el precipitado en el vaso tres veces por decantación con pequeñas porciones de hidróxido amónico 1 : 20. Operar de forma que pase al filtro la menor cantidad posible de precipitado (nota 6). Colocar bajo el embudo el vaso en que se obtuvo el precipitado y en el que aún se encuentra la mayor parte del mismo. Calentar a ebullición 10 ml de ácido clorhídrico 1 : 1 y adicionarlo gota a gota alrededor del borde superior del papel de filtro para disolver el pre-

cipitado que quede en el papel. Recoger el filtrado en el vaso junto al filtrado principal. Lavar el papel varias veces *con pequeñas* porciones de ácido clorhídrico 1 : 4 caliente. Recoger las aguas de lavado con el filtrado ácido. Si es necesario, calentar hasta disolución completa del precipitado en el ácido. Añadir 1 ml de disolución de fosfato diamónico y reprecipitar el fosfato magnésico amónico lo mismo que antes por adición de hidróxido amónico. Después de un reposo de al menos cuatro horas, filtrar la disolución fría por decantación a través de papel sin cenizas y lavar dos veces por decantación con hidróxido amónico 1 : 20. Pasar el precipitado al filtro y continuar el lavado hasta que el líquido de lavado quede exento, o casi exento de ion cloruro (nota 7). Transferir el papel y el precipitado a un crisol de porcelana previamente calcinado y pesado. Desecar y carbonizar el papel a la temperatura más baja posible (nota 8). Inclinar el crisol en el triángulo, aumentar gradualmente la temperatura y, finalmente, calentar al máximo con el mechero Meker de inyección de aire durante 20 a 30 minutos. Enfriar y pesar. Repetir la calcinación hasta peso constante del pirofosfato magnésico, $Mg_2P_2O_7$ (nota 9). Calcular y anotar el tanto por ciento de MgO en la muestra.

Notas

1. Para analizar muestras independientes de magnesio, pesar exactamente y por triplicado porciones de 1 a 1,5 g. Véase la nota 3. Añadir 100 a 150 ml de agua destilada y 5 ml de ácido clorhídrico concentrado y calentar si es necesario para disolver la muestra. Continuar el análisis como antes se ha indicado, comenzando con la adición de fosfato diamónico.

2. Los iones oxalato y amonio, que interfieren en la determinación del magnesio, se destruyen por oxidación con ácido nítrico:

$$HC_2O_4^- + 2NO_3^- + 3H^+ \rightarrow 2CO_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

$$NH_4^+ + NO_3^- \rightarrow N_2O + 2H_2O$$

3. El vaso en que se ha precipitado el magnesio deberá estar exento de residuos en su superficie interna. El precipitado de fosfato amónico magnésico se adhiere tenazmente a los lugares sucios sobre el vidrio y es muy difícil de separar.

4. El fosfato magnésico amónico es uno de los precipitados más solubles utilizados como forma de precipitación. Aunque su solubilidad disminuye en presencia de amoniaco y en exceso de fosfato, el volumen de la disolución más aguas de lavado debe ser pequeño y debe enfriarse la disolución para que disminuyan las pérdidas por solubilidad.

5. El fosfato magnésico amónico forma con facilidad disoluciones sobresaturadas aun cuando en presencia de fase sólida, el establecimiento de su equilibrio de solubilidad es lento. Debe esperarse suficiente tiempo para que se complete la precipitación antes de filtrar.

6. El primer precipitado está considerablemente contaminado por sales de amonio y/o por fosfatos coprecipitados. Estos errores quedan ampliamente eliminados por reprecipitación.
7. Ensayar con nitrato de plata y ácido nítrico.
8. Es especialmente importante en esta determinación *desecar* el papel antes de carbonizarlo, pues en caso contrario resulta muy difícil eliminar el carbono en la calcinación.
9. La temperatura correcta de calcinación, 1.000-1.100° C, puede ser difícil de alcanzar con un mechero, con lo que el residuo alcanza peso constante con mucha lentitud. Para efectuar la calcinación es muy conveniente la utilización de un horno eléctrico.

EXPERIMENTO 35-9 DETERMINACION DE DIOXIDO DE CARBONO EN CARBONATO: METODO ALCALIMETRICO

Referencia: Cap. 16, pág. 227.

El aparato a utilizar es el alcalímetro de Schroedter, que se expone en la Fig. 16-2 (nota 1). Preparar un tubo para la muestra cerrando un extremo de un tubo de vidrio de 3 mm y de unos 10 cm de longitud, pulir un poco al fuego el extremo abierto del tubo. Llenar casi totalmente el tubo con la muestra de carbonato (nota 2) y pesar el tubo con su contenido. Introducir sin pérdidas la muestra a través del tubo lateral de la cámara de reacción del alcalímetro. Pesar el tubo vacío para obtener por diferencia el peso de la muestra.

Utilizar un chorro de agua del frasco lavador para humedecer la muestra en la cámara de descomposición. Llenar casi totalmente el bulbo del alcalímetro con ácido perclórico 2 *N*. Poner ácido sulfúrico concentrado en la válvula para retener la humedad hasta un tercio de su volumen. Colocar los tapones de vidrio y el tubo de desprendimiento y tapar el tubo de salida de la válvula con tubo corto de goma y un trozo de varilla de vidrio. Pesar el aparato completo (nota 3).

Quitar el tapón del bulbo y el tubo de goma que cierra el tubo de salida de la válvula. Sujetar con cuidado el alcalímetro en un soporte de anillo. Descomponer la muestra de carbonato por admisión lenta de un poco de ácido perclórico en el matraz de reacción; cerrar la llave del depósito después de cada adición de ácido. En cuanto la reacción cesa, añadir lentamente más ácido; evítese un desprendimiento demasiado rápido de gas. La descomposición tiene lugar en 15 o 20 minutos. Cuando ha terminado casi del todo el desprendimiento de dióxido de carbono (y se ha añadido todo el ácido perclórico) conectar el tubo de salida de la válvula con una trompa aspiradora o línea de vacío, insertando una válvula entre la trompa o línea y el alcalímetro. Además conectar la parte superior del bulbo a un tubo con cal sodada (nota 4). Hágase pasar una corriente lenta de aire por el aparato mientras se calienta el matraz de reacción *muy suavemente* con una *llama pequeña*; *no hervir*. Es probable que el aumento de tem-

peratura ocasione un nuevo desprendimiento de dióxido de carbono. Continuar el calentamiento suave hasta que no aparezca efervescencia y luego dejar que se enfríe el aparato a la temperatura ambiente mientras se sigue pasando aire a su través. Finalmente, cerrar el depósito de ácido, obturar el tubo de salida y pesar de nuevo el aparato. Calcular el tanto por ciento de dióxido de carbono en la muestra.

Notas

1. Pedir el alcalímetro al instructor del laboratorio o en el almacén; devuélvase sin falta al terminar la sesión de trabajo.
2. El método es aplicable a cualquier carbonato.
3. Si se pesa en una balanza de brazos iguales, debe utilizarse como tara o contrapeso un matraz del mismo peso que el alcalímetro.
4. La cal sodada elimina el dióxido de carbono que pueda estar acumulado en el aire en los alrededores del aparato como consecuencia de la reacción.

UTILIZACION DE PRECIPITANTES ORGANICOS

Referencia: Cap. 40, págs. 159-164.

La utilización de precipitantes orgánicos para efectuar separaciones analíticas de iones inorgánicos se discute brevemente en la referencia indicada. Muchos de los precipitados son formas de pesada adecuadas después de desecados en estufa. A continuación se exponen dos determinaciones de este tipo.

EXPERIMENTO 35-10 DETERMINACION DE MAGNESIO CON 8-QUINOLINOL

Pesar por triplicado muestras de 0,5 g del problema que contiene magnesio (notas 1 y 2) en vasos de 400 ml. Añadir 25 ml de agua y 5 ml de ácido clorhídrico concentrado, y calentar un poco si es necesario para conseguir la disolución completa (nota 3). Diluir a unos 100 ml, añadir 2 g de cloruro amónico (nota 4) y 0,5 ml (10 gotas) de indicador o-cresolftaleína (nota 5). Añadir hidróxido amónico 1 : 1 hasta viraje del indicador a violeta y luego 5 ml en exceso. Calentar la disolución a 60-80° C y añadir disolución de 8-quinolinol al 5 % (nota 6) lentamente desde una bureta (nota 7) y agitar intensamente, hasta que la disolución presente el color amarillo propio del exceso de reactivo; después añadir un 10 % de reactivo en exceso. Digerir el precipitado durante 20 o 30 minutos en un baño de vapor. Filtrar la disolución caliente a través de un crisol filtrante de vidrio aglutinado previamente pesado y lavar el precipitado con 50 ml de amoníaco 1 : 50 templado utilizando pequeñas porciones (nota 8). Desecar el precipitado en una estufa a 150-160° C hasta peso constante en forma de $Mg(C_9H_6ON)_2$ (nota 9). Calcular y anotar el tanto por ciento de MgO en la muestra.

Notas

1. Las muestras para análisis que recibe el alumno contienen normalmente sulfato magnésico. Las instrucciones que se han dado son válidas para muestras con un 5 a 10 % de MgO. La disolución de la muestra en que se va a precipitar debe contener no más de 0,1 g de MgO por 100 ml.

2. La aplicación del 8-quinolinol a la precipitación del magnesio exige la ausencia de los cationes comunes excepto los alcalinos. En el análisis sistemático de la caliza se han eliminado los iones que interfieren y puede determinarse el magnesio con 8-quinolinol en el filtrado procedente de la separación del calcio, después de su evaporación con ácido nítrico.

3. Si queda algún residuo sin disolver (probablemente sílice), separarlo por filtración y lavarlo con ácido clorhídrico 1 : 100, uniendo el líquido de lavado con el filtrado.

4. El cloruro amónico retrograda la ionización del hidróxido amónico, evitando así la precipitación del hidróxido magnésico.

5. Disolución del indicador al 0,02 % en alcohol; intervalo de pH 8,2 a 9,8, incoloro a rojo violeta.

6. Reactivo: 5 g de 8-quinolinol finalmente pulverizado, 12 ml de ácido acético glacial y unos 75 ml de agua destilada. Calentar a 60° C hasta disolución completa, filtrar y diluir el filtrado a 100 ml. Conservar la disolución en un frasco topacio. Esta disolución no es estable indefinidamente, pero se conserva durante varias semanas.

7. No es preciso medir exactamente el reactivo utilizado. Sin embargo, debe conocerse el volumen aproximado para poder añadir la cantidad adecuada de reactivo en exceso, para que sea posible mantener la alcalinidad adecuada en la mezcla. El reactivo es aproximadamente 2 *M* en ácido acético; si la cantidad de ácido añadida al reactivo se aproxima al exceso de amoniaco en disolución debe añadirse más amoniaco antes de añadir el reactivo, para mantener alcalina la disolución.

8. Debe prolongarse el lavado hasta que no desaparezca del todo el color amarillo propio del reactivo en los líquidos de lavado.

9. El precipitado obtenido es $Mg(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$, que puede utilizarse como forma de pesada desecándolo a 105-110° C, aunque a veces resulta difícil lavar el exceso de reactivo, pudiendo quedar parcialmente ocluido. Desecando a 150-160° C se volatiliza el exceso de reactivo y el dihidrato pasa a la sal anhidra, que queda como forma de pesada.

EXPERIMENTO 35-11 DETERMINACION DE NIQUEL CON DIMETILGLIOXIMA

La determinación de níquel en minerales y en aceros difiere principalmente en la preparación de la disolución para el análisis. Las instrucciones siguientes se refieren a la determinación de níquel en aceros exentos de cobalto.

Pesar por triplicado muestras (nota 1) del acero, tal como se recibe, en vasos de 400 ml. Disolver en 30 ml de ácido clorhídrico concentrado (nota 2). Cuando la reacción enérgica cesa se añade ácido nítrico 1 : 2, unas gotas de vez en cuando, hasta completar la adición de 10 ml (nota 3). Evaporar la disolución hasta que quede una fase sólida húmeda y después añadir 30 ml de ácido clorhídrico concentrado y evaporar a unos 15 ml (nota 4). Diluir con 50 ml de agua y si queda algún residuo, filtrar en seguida y lavar el precipitado con ácido clorhídrico 1 : 1 y después con agua (nota 5). Diluir la disolución a unos 150 ml y añadir 50 ml de disolución ácido tartárico al 20 % (nota 6). Calentar casi a ebullición y añadir hidróxido amónico 1 : 1 hasta que la disolución esté alcalina (nota 7). Si, durante la adición de amoníaco, aparece precipitado de hidróxido férrico, disuélvase añadiendo ácido clorhídrico, adicionar de nuevo ácido tartárico y volver a neutralizar con amoníaco (nota 8).

Poner débilmente ácida la disolución con ácido clorhídrico, calentar a unos 60° C y añadir lentamente 15 ml (nota 9) de dimetilglioxima al 1 % (nota 10). Añadir lentamente hidróxido amónico 1 : 1 con agitación enérgica hasta que la disolución quede amoniacal. Digerir el precipitado en baño de vapor durante una hora; enfriar a la temperatura ambiente y dejar en reposo durante una hora (nota 11). Filtrar por un crisol filtrante de vidrio sinterizado pesado (nota 12). Asegurarse de que la disolución está alcalina y comprobar en el filtrado si la precipitación fue completa añadiendo un poco de dimetilglioxima. Lavar el precipitado con agua fría hasta que el líquido de lavado quede exento de ion cloruro (nota 13). Desecar el precipitado hasta peso constante a 110-120° C y pesar el dimetilglioxinato de níquel, $Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$. Calcular y anotar el tanto por ciento de níquel en la muestra (nota 14).

Notas

1. El peso de muestra a utilizar depende del contenido en níquel, para contenidos en níquel comprendidos entre 0,1 y 1 %, utilícense muestras de 2 g; para contenidos del 1 al 3 %, muestras de 1 g; para contenidos del 3 al 8 %, muestras de 0,5 g; para contenidos superiores al 8 %, muestras de 0,25 g.

2. Si la reacción es tan intensa que existiese peligro de pérdidas por la formación de espuma, modérese la reacción añadiendo agua fría.

3. El hierro(II) precipita con dimetilglioxima; el ácido nítrico oxida el hierro(II) al hierro(III), que quede en la disolución complejado con tartrato.

4. La evaporación con ácido clorhídrico destruye el exceso de ácido nítrico, que podría oxidar a la dimetilglioxima añadida.

5. El residuo está formado por ácidos silícico y/o wolfrámico. Si el residuo es pequeño, prescíndase de él después de lavarlo. Si es grande, debe tratarse con ácidos fluorhídrico y sulfúrico para volatilizar la sílice y luego fundirse con pirosulfato potásico para recuperar el níquel que pueda contener; el fundido se disuelve en agua y se reúne con la disolución principal.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
QUITO
FUNDADA EN 1620

6. El ácido tartárico (non tartrato) forma con el hierro(III) un complejo estable del cual no precipita el óxido hidratado al añadir amoníaco. También pueden utilizarse con este fin ácido cítrico o citrato amónico.

7. Al ir añadiendo hidróxido amónico la disolución irá modificando su color; verde pálido, anaranjado oscuro, pardo amarillo y finalmente verde cuando la disolución está alcalina. La disolución final debe oler claramente a amoniaco (después de soplar para retirar los vapores que queden encima de la disolución).

8. Si aparece un precipitado blanco o gris, probablemente de sílice, debe separarse por filtración.

9. Por cada 10 mg de níquel presente deben añadirse 5 ml de dimetilglioxima al 1 %, poniéndose, además, un exceso de 10 ml de reactivo.

10. El reactivo es una disolución de dimetilglioxima al 1 % en alcohol etílico del 95 %; esta disolución es estable.

11. No perjudica un reposo más prolongado y en cambio es conveniente si la cantidad de níquel es muy pequeña. Es este un momento adecuado para interrumpir el análisis si fuera necesario.

12. El precipitado manifiesta una enorme tendencia a trepar por la película líquida. Durante la filtración y el lavado no debe llenarse el crisol con el líquido, sino mantenerse seco 1 cm del crisol a partir de su borde.

13. El precipitado debe presentar su color rojo brillante característico; si no es así, disuélvase en una disolución caliente de 20 ml de ácido clorhídrico 1 : 1 y 5 ml de ácido nítrico, lávese el filtro, dilúyase a unos 300 ml, añádase 10 ml de la disolución de ácido tartárico y reprecipítese con dimetilglioxima y amoniaco operando lo mismo que antes.

14. Después de utilizada, se limpia la placa filtrante disolviendo el precipitado en ácidos clorhídrico o nítrico concentrados y lavando bien con agua.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR ET SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

36

DETERMINACIONES VOLUMETRICAS: METODOS DE NEUTRALIZACION

Referencias: Caps. 20, 21, 22 y 23.

En éste y en los dos próximos capítulos se dan instrucciones detalladas para determinaciones que ilustran los principales tipos de métodos volumétricos. Las determinaciones seleccionadas son análisis que deben realizarse, pero su objetivo primordial es el aprendizaje de los métodos volumétricos de la química de las determinaciones y de los cálculos a partir de los datos obtenidos en el laboratorio. En gran parte de estos métodos se dan instrucciones para la preparación de dos disoluciones patrón (ácido y base, reductor y oxidante, etc.), utilizadas ambas en el análisis de muestras desconocidas. Si se omiten algunas de las determinaciones propuestas, puede no ser necesario preparar ambas disoluciones patrón. Antes de comenzar la práctica de los métodos volumétricos, el alumno debe leer detenidamente las referencias que se indican.

EXPERIMENTO 36-1 CALIBRACION DE LAS BURETAS

Referencia: Cap. 20, pág. 277.

Antes de comenzar la calibración, asegurarse de que la bureta a calibrar está limpia, comprobando su comportamiento en el vertido y que la llave se mueva suave y herméticamente. Después llenar la bureta con agua destilada a la temperatura ambiente. Medir la temperatura en un termómetro suspendido cerca de la bureta. Pueden utilizarse dos procedimientos de calibración.

Método 1: Utilización de una pipeta de calibración. Se recomienda este método cuando se dispone de la pipeta indicada; véase la pág. 277.

Método 2: Pesada del agua vertida. Pesar un matraz limpio de 50 ml provisto de tapón; puede ser un matraz volumétrico de 50 ml. No es preciso que el

cuello del matraz esté seco por dentro. Todas las pesadas realizadas en este método deben ser aproximadas solamente en ±10 mg. Pésese el matraz vacío. Ajustar el fondo del menisco en la bureta en una posición un poco por debajo del trazo cero; anotar la lectura con aproximación de 0,01 ml. Dejar caer agua de la bureta al matraz pesado hasta que el menisco alcance los alrededores del trazo correspondiente a 10,0 ml. No es preciso ajustarse exactamente a este trazo, pero debe leerse con exactitud (0,01 ml) la posición del nivel del líquido, anotándose en seguida. Pesar el matraz tapado con su contenido.

Sin vaciar el matraz, agréguese más agua de la bureta hasta que el menisco se encuentre en las proximidades del trazo correspondiente a 20,0 ml. Anotar la lectura exacta de la bureta y el peso exacto del matraz. Continuar de la misma forma empleando intervalos de la bureta aproximadamente de 10 ml. En el último intervalo debe cuidarse de no sobrepasar el trazo correspondiente a 50 ml. Debe observarse la temperatura después de cada evacuación de 10 ml, de forma que puede tenerse en cuenta en la calibración cualquier cambio importante de temperatura. Grabar en la bureta un número que sirva para identificarle sin lugar a dudas. Si es necesario, señalar la bureta con un rotulador de vidrio o pegando una etiqueta. Calíbrese la segunda bureta de la misma forma.

Los datos obtenidos y los cálculos correspondientes se resumen como indica la Tabla 36-1.

Tabla 36-1 Calibración de la bureta N.º 435. Temperatura, 30° C

Intervalo	Lectura, ml	Dif. en las lecturas	Peso, g	Dif. en peso	Volumen vertido, ml	Corr., ml	Correc. total, ml
40-50							
30-40							
20-30	etc.	etc.					
10-20	20,04	9,97	51,18	9,95	10,00	+0,03	+0,04
0-10	10,07	10,02	41,23	9,98	10,03	+0,01	+0,01
Inicial	0,05		31,25				

Es conveniente efectuar la tabulación en orden inverso con objeto de facilitar las sustracciones.

A partir del peso de agua vertida en cada intervalo, se calcula el volumen vertido multiplicando el peso en gramos por el volumen que ocupa un gramo de agua a la temperatura de calibración. La Tabla 36-2 indica en función de la temperatura el volumen específico aparente del agua, es decir, el volumen de un gramo de agua pesado en el aire con pesas de latón.

A partir de las lecturas de la bureta y del volumen verdadero de agua vertida, calcular la corrección para cada intervalo y las correcciones totales, tal como se indica en la Tabla 36-1; indicar sin duda de ninguna clase el signo de la corrección. Representar en papel milimetrado las lecturas nominales de la

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR OMNIUM POTENTIOR SAPIENTIA FUNDADA EN 1620 QUITO

Tabla 36-2 Volumen específico aparente del agua

Temp.	Volumen	Temp.	Volumen	Temp.	Volumen	Temp.	Volumen
20	1,0028	24	1,0036	28	1,0046	32	1,0057
21	1,0030	25	1,0038	29	1,0048	33	1,0060
22	1,0032	26	1,0041	30	1,0051	34	1,0063
23	1,0034	27	1,0043	31	1,0054	35	1,0066

bureta en una estaca vertical (con el 0 en la parte superior) en función de las correcciones totales sobre una escala horizontal (+ correcciones a la derecha, − correcciones a la izquierda); trazar una curva (*no* una serie de líneas rectas) por los puntos obtenidos. Las curvas de calibración de las dos buretas deben representarse en la misma gráfica, y preferiblemente con los mismos ejes de coordenadas y escalas. A partir de la gráfica, se lee la corrección total con aproximación de 0,01 ml para cada intervalo de 2 ml y se tabulan estas correcciones con claridad. Entregar la gráfica y las correcciones tabuladas al instructor del laboratorio. Debe obtenerse un duplicado de la gráfica y de la tabla de correcciones para uso del alumno, que debe conservarlo fuera de su cuaderno de notas, colocado en un lugar adecuado para poderlo consultar con rapidez.

En las determinaciones volumétricas se utilizan las correcciones totales sencillamente por adición *algebraica* a las lecturas observadas en la bureta. La diferencia entre la lectura final e inicial corregidas es el volumen verdadero tomado de la bureta. En análisis volumétrico elemental no se cometen errores dignos de tenerse en cuenta, utilizando las buretas a temperaturas que difieran en unos cuantos grados por exceso o por defecto de la temperatura de calibración.

En el Cap. 20 se dan detalles sobre la calibración de pipetas y matraces volumétricos.

EXPERIMENTO 36-2 COMPARACION ENTRE UN ACIDO Y UNA BASE[1]

Referencias para los Exp. 36-2 a 36-7: Caps. 23 y 24.

Preparación de las disoluciones (nota 1)

Acido clorhídrico. En una probeta graduada limpia, medir 9 ml de ácido clorhídrico concentrado y viértase en un frasco limpio de 1 litro con tapón de vidrio. Añadir agua destilada hasta llenarlo (*sin* que llegue al cuello del frasco), taparlo y *mezclar bien* por repetidas inversiones y agitaciones del frasco. Suponiendo que el ácido clorhídrico concentrado tiene una densidad de 1,18 g/ml

[1] Si se dispone del equipo necesario, alguna de las valoraciones de neutralización puede llevarse a cabo con detección potenciométrica del punto final. Véase al respecto el Exp. 40-1.

y que contiene 36 % de HCl en peso, ¿cuál es la normalidad aproximada de la disolución?

Hidróxido sódico. En una balanza granataria, pesar de 4 a 5 g de hidróxido sódico en lentajas; no debe colocarse el producto sólido en contacto directo con la balanza, sino que debe utilizarse al efecto un vidrio de reloj o un vaso pequeño tarado. Cualquier partícula de sólido que accidentalmente se vierta debe desecharse inmediatamente. Asegurarse de que el frasco que contiene el hidróxido sódico sólido queda perfectamente tapado después de utilizado. Transferir el hidróxido sódico a un vaso de 400 ml limpio, añadirle unos 150 ml de agua destilada, en seguida agitar enérgicamente hasta que el sólido se disuelva del todo (nota 2). Añadir otros 150 ml de agua y pasar la disolución a un frasco de 1 litro limpio. Enjuagar el vaso con agua destilada que se pasa al frasco y llenar éste con agua destilada y taparlo con un tapón de goma (nota 3). Homogeneizar la disolución por inversiones y agitaciones repetidas. ¿Cuál es la normalidad aproximada de esta disolución?

Etiquetar los frascos haciendo constar su contenido, la fecha, el nombre del alumno y dejando espacio para reseñar la normalidad después de que se determine con exactitud (Exp. 36-3).

Comparación de las disoluciones

Utilizando la técnica descrita en la pág. 592, lavar y cargar una bureta con la disolución de ácido clorhídrico y la otra con la de hidróxido sódico. Dejar salir líquido hasta que el nivel quede en el trazo correspondiente al cero o un poco por debajo (nota 4). Leer el nivel del líquido (fondo del menisco) en ambas buretas, estimando hasta 0,01 ml y anotar las lecturas en el cuaderno como «lectura inicial» de la bureta correspondiente. De la bureta que contiene la base tomar unos 35 ml de disolución en un matraz Erlenmeyer de 250 ml. Añadir a esta porción 40 ml de agua destilada (medida de forma aproximada) y dos gotas de indicador púrpura de metilo (nota 5). Colocar el matraz debajo de la bureta que contiene el ácido y añadir de ella ácido clorhídrico lentamente mientras se agita el matraz en forma rotatoria para mezclar su contenido. Cuando se aproxima el punto final (momento que se aprecia por un viraje local del indicador), añadir la disolución con más lentitud y terminar haciéndolo gota a gota hasta viraje desde verde pasando por gris a violeta permanente. Hacer pasar a la disolución todo el líquido que moja las paredes del matraz con un chorrito de agua destilada del frasco lavador. Hervir la disolución durante un minuto (nota 6); enfriar a la temperatura ambiente aplicando un chorro de agua del grifo a la parte exterior del matraz. La disolución debe presentar de nuevo el color alcalino (verde) del indicador. Entonces, completar la valoración por adición cuidadosa de más cantidad de ácido clorhídrico, tomando medias gotas del pico de la bureta, hasta aparición de la primera tonalidad violeta permanente. Justamente antes de este instante, enjuáguense las paredes

del matraz interiormente con agua destilada. Si, por operar sin el debido cuidado, se sobrepasa el punto final, añadir unas gotas de la disolución de hidróxido sódico de la otra bureta y ajustar con cuidado el punto final, que debe aparecer con una sola gota.

Una vez alcanzado el punto final correcto, leer ambas buretas con precisión de 0,01 ml, anotando las lecturas como «lectura final» de cada una. La lectura final debe anotarse encima de la inicial, para facilitar la sustracción que permite el cálculo del volumen gastado (nota 7). Calcular, con el número adecuado de cifras significativas, la relación ácido/base dividiendo los mililitros de ácido por los de base.

Volver a cargar las dos buretas y llevar a cabo otras dos comparaciones, *utilizando volúmenes algo diferentes* de la disolución de hidróxido sódico (nota 8). Calcular en cada caso la relación ácido/base. Los tres valores calculados para esta relación deben diferenciarse como máximo en tres o cuatro partes por mil (3 o 4 ‰), si la concordancia es menos perfecta, deben repetirse las valoraciones hasta conseguir la concordancia especificada (nota 9). La desviación media de las tres determinaciones no debe exceder del 2 ‰. A partir del valor medio de las relaciones ácido/base, calcular su recíproca, relación base/ácido. Anotar los resultados obtenidos.

Notas

1. Si en el curso práctico programado no fuese preciso preparar más que una de las dos disoluciones patrón, procédase a su preparación y después normalícese, según el Exp. 36-3.
2. El hidróxido sódico tiende a formar un bloque compacto de sólido si se demora la agitación o éste es insuficiente.
3. Las disoluciones alcalinas tienden a «soldar» los tapones de vidrio.
4. No debe perderse tiempo en ajustar el menisco al trazo 0,00.
5. En esta valoración pueden utilizarse otros indicadores con tal de que su viraje se presente en un margen de *p*H de 4 a 10 aproximadamente; puede invertirse la dirección de la valoración. Cuando se utiliza fenolftaleína como indicador se acostumbra a agregar la base sobre el ácido deteniendo la adición cuando aparece la primera tonalidad rosada persistente.
6. La ebullición elimina el dióxido de carbono de los carbonatos que pueden existir en la disolución alcalina.
7. Si se van a utilizar correcciones de la bureta, apliquense éstas a las lecturas iniciales y finales antes de efectuar la sustracción para el cálculo del volumen consumido.
8. Los alumnos manifiestan una tendencia común a repetir las valoraciones con volúmenes idénticos de disolución; esta forma de proceder está en contra del propósito que se persigue con la repetición de medidas para llegar a establecer un valor veraz. Cuando se utilizan en valoraciones repetidas volúmenes idénticos, se expone el analista a obrar con un cierto prejuicio a la hora de apreciar el punto final. Además, no es preciso tomar *exactamente* 35,00 o 40,00 ml

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST SAPIENTIA OMNIUM FUNDAMENTUM QUITO

de una disolución; el ajuste a valores enteros exactos solo supone una pérdida de tiempo. Si se ha sobrepasado el punto final y ha sido necesario reajustarlo, es imposible que prevalezca el criterio de tomar volúmenes originales «enteros». El instructor debe desconfiar de las anotaciones e informes en que gran parte de las lecturas iniciales son 0,00 y en que los volúmenes tomados son siempre números enteros como 35,00 o 40,00. *Solo* de forma casual puede conseguirse una concordancia perfecta en análisis de muestras por triplicado; debe esperarse cierta desviación si los aparatos de medida son suficientemente exactos.

9. Deben realizarse los cálculos inmediatamente, para saber si se ha alcanzado la precisión exigible. En caso negativo, deben valorarse más muestras, operación siempre rápida si las buretas están dispuestas para poderse utilizar en cualquier momento.

EXPERIMENTO 36-3 NORMALIZACION DEL ACIDO Y DE LA BASE

La normalidad del ácido y de la base puede determinarse por normalización de una de las disoluciones contra un patrón primario adecuado, calculando después la normalidad de la otra disolución con ayuda de su relación de volumen, determinada en el Exp. 36-2. La disolución de ácido clorhídrico se va a utilizar en el análisis de sosa comercial (carbonato sódico impuro) por lo que puede ser conveniente normalizar el ácido clorhídrico contra carbonato sódico puro, pues así se evitan ciertos errores sistemáticos (como el error debido al indicador). Por otra parte, si se utiliza como patrón ftalato ácido de potasio, que tiene un peso equivalente mucho más elevado que el carbonato sódico, es necesaria una muestra más grande, con lo que el error de pesada repercute en un porcentaje de error más pequeño.

Normalización del ácido clorhídrico

En matraces Erlenmeyer numerados de 250 ml pesar por triplicado con exactitud (en pesasustancias, por diferencia) muestras de 0,2 g de carbonato sódico patrón primario. Lavar y cargar una bureta con la disolución de ácido clorhídrico. Disolver la primera muestra de patrón en unos 75 ml de agua destilada. Añadir dos gotas de púrpura de metilo como indicador. Anotar la lectura inicial de la bureta y después valorar la disolución de carbonato sódico con el ácido clorhídrico, siguiendo al pie de la letra el procedimiento indicado en el Exp. 36-2 para la comparación de las disoluciones, incluyendo el calentamiento y enfriamiento de la disolución seguido de un ajuste cuidadoso del punto final (nota 1). Anotar la lectura final de la bureta. Disolver y valorar las otras dos muestras de la misma manera.

Calcular (nota 2) la normalidad de la disolución ácida. La desviación media de los tres resultados no debe exceder del 2 ‰. Si los resultados no concuerdan

con esta precisión, deben valorarse otras muestras. Partiendo de la normalidad media del ácido y utilizando la relación ácido/base, antes determinada, calcular la normalidad de la disolución de hidróxido sódico. (También se puede normalizar directamente la disolución de hidróxido sódico; véase más adelante.) Informar sobre el resultado. Escribir la normalidad de la disolución en la etiqueta del frasco.

Normalización del hidróxido sódico

Pesar (en pesasustancias, por diferencia) exactamente y por triplicado en matraces Erlenmeyer de 250 ml, muestras de 0,8 g de ftalato ácido de potasio, $KHC_8H_4O_4$, patrón primario. A cada muestra se añaden unos 75 ml de agua destilada (nota 3) y dos gotas de disolución de fenolftaleína. Lavar y cargar una bureta con la disolución de hidróxido sódico y leer y anotar la lectura inicial de la bureta. Añadir a la primera muestra la disolución de hidróxido sódico hasta la primera tonalidad rosada que se pueda detectar. Leer de nuevo la bureta y anotar la lectura final. Valorar las otras dos muestras de la misma forma. Calcular (nota 2) la normalidad de la disolución de hidróxido sódico. La desviación media no debe exceder del 2‰. A partir de la normalidad media del hidróxido sódico y utilizando la relación base/ácido, calcular la normalidad de la disolución de ácido clorhídrico. (También puede normalizarse el ácido clorhídrico directamente, como antes se explicó.) Informar sobre los resultados. Escribir la normalidad de la disolución en la etiqueta del frasco.

Notas

1. Si se sobrepasa el punto final, es posible la valoración por retroceso con la disolución «opuesta». No obstante, se ahorra tiempo en el trabajo y en los cálculos si se valora de forma directa hasta el punto final exacto.
2. Aplicar el factor de pureza del patrón primario para obtener el peso verdadero del patrón primario tomado.
3. Si es necesario, calentar un poco para facilitar la disolución de ftalato ácido de potasio.

EXPERIMENTO 36-4 DETERMINACION DE LA ACIDEZ DE UN VINAGRE

En la sesión anterior de laboratorio debe haberse solicitado al instructor de laboratorio un matraz pequeño, seco y provisto de tapón (puede servir un matraz volumétrico de 50 ml) que debe etiquetar el alumno con su nombre y número de sección. Cuando se reciba la muestra, *no* debe diluirse, sino utilizarse tal como se recibe.

Lavar una pipeta de 5 ml con pequeñas porciones de la muestra y después pipetear porciones de 5,00 ml del problema a tres Erlenmeyer. Añadir a cada uno 75 ml de agua destilada y dos gotas de indicador fenolftaleína y valorar con disolución patrón de hidróxido sódico hasta aparición de la primera tonalidad rosa persistente. Suponer que la densidad de la muestra es 1,004 g/ml y calcular e informar del porcentaje de ácido acético, $HC_2H_3O_2$, en la muestra.

EXPERIMENTO 36-5 DETERMINACION DE LA ALCALINIDAD DE LA SOSA COMERCIAL

Referencia: Cap. 24, págs. 337-340.

Normalmente, este producto contiene bicarbonato sódico y materia inerte. La alcalinidad total del carbonato sódico comercial se determina por valoración con ácido patrón, utilizando púrpura de metilo como indicador (u otro indicador que vire a *p*H situado en el intervalo de 4 a 5). Por este método, el carbonato y el bicarbonato se valoran a ácido carbónico. En el análisis se informa como si el ácido gastado reaccionase con carbonato sódico. (Mediante una valoración con dos indicadores u otros métodos especiales es posible determinar por separado las cantidades de carbonato y bicarbonato presentes; véase el Cap. 24.)

En Erlenmeyer de 250 ml numerados pesar exactamente por triplicado (de pesasustancias, por diferencia) muestras de 0,4 g del carbonato sódico a analizar seco. Disolver y valorar tal como se indica en el Cap. 36-3 para la normalización del ácido clorhídrico contra carbonato sódico. Calcular e informar del porcentaje de Na_2CO_3 en la muestra.

Nota: Conservar las disoluciones patrón de ácido clorhídrico y de hidróxido para el Exp. 36-7, si es que va a realizarse; en caso contrario, el resto de dichas disoluciones debe desecharse una vez calificados los informes de análisis de los Exp. 36-4 y 36-5. Una disolución patrón de un reactivo cualquiera no debe desecharse hasta que el alumno sabe que no va a necesitarla más.

EXPERIMENTO 36-6 DETERMINACION DEL DIOXIDO DE CARBONO EN EL AIRE

Preparación de las disoluciones

Disolución patrón de ácido oxálico. En la balanza granatoria, pesar 1,5 g de cristales de ácido oxálico. Pulverizar finamente dichos cristales en un mortero y después exponer el sólido, extendido en forma de capa fina sobre un vidrio de reloj, a la acción del aire durante varias horas para que tome la composición del dihidrato estable, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (nota 1). Pesar con exactitud 1,305 g

del ácido dihidratado, disolverlo en agua destilada recién hervida (nota 2) y enrasar a 500 ml en un matraz volumétrico (nota 3).

Hidróxido bárico. Utilizando agua destilada recién hervida y $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ sólido preparar unos 500 ml de disolución de hidróxido bárico que sea aproximadamente equivalente a la disolución anterior de ácido oxálico.

La relación en volumen de las disoluciones puede establecerse mediante una valoración de comparación realizada el mismo día en que se vayan a efectuar los análisis; lo mejor es hacer esto mientras se está determinando el dióxido de carbono, como se dice después.

Toma de las muestras

Deben analizarse por triplicado muestras de aire libre y de aire del laboratorio. Pedir tres matraces Erlenmeyer de 1 litro, equipados con tapones de goma con dos orificios obturados con varillas de vidrio cortas y de bordes redondeados al fuego. Determinar el volumen de cada matraz de la forma siguiente: insertar el tapón (sin los obturadores) apretado en la boca del matraz y hacer una señal en el matraz que coincida con la parte inferior del tapón; llenar el matraz hasta la señal de agua del grifo y determinar el volumen de agua con una probeta graduada.

Para recoger una muestra de aire libre llenar el matraz de agua, llevarlo al lugar donde se desea obtener la muestra, verter lentamente el agua y en seguida colocar el tapón obturado. Debe tenerse cuidado de que el matraz no se caliente al contacto con la mano y de que no penetre en el frasco ninguna porción del aire exhalado por la respiración del analista. Para obtener una muestra de aire de un local, desecar el matraz y colocar un tapón de goma de dos orificios, uno de los cuales lleva un tubo de vidrio que llega casi al fondo del matraz y que está equipado con una pesa de goma. Colocar el matraz en el lugar en que se desea tomar la muestra, con preferencia un laboratorio en que haya bastantes personas y mecheros funcionando. Llenar el matraz con el aire del laboratorio haciendo funcionar la pesa de goma durante bastante tiempo para desplazar todo el aire que originalmente llenaba el matraz. Retirar luego el tapón y la pesa e inmediatamente taparlo con el tapón obturado.

Valoración

Cuando las muestras han alcanzado la temperatura ambiente, quitar los obturadores del tapón y poner en el matraz (con pipeta) 25,0 ml de la disolución de hidróxido de bario. Tapar los orificios del tapón y dejar el matraz en reposo 15 o 20 minutos, sacudiéndolo con frecuencia. Aprovechando este intervalo de tiempo, determinar la relación de volúmenes del ácido oxálico y del hidróxido de bario. Para ello utilícense matraces Erlenmeyer *secos* de 125 o 200 ml, que estén tapados después de hacerlos desplazar el aire con una co-

rriente de nitrógeno (de una bala). Verter desde la bureta de ácido al matraz de valoración una cantidad de disolución de ácido oxálico solo ligeramente inferior a la total que se va a necesitar (nota 4) y después, con la máxima rapidez posible, 25,0 ml (pipeta) de disolución de hidróxido bárico y dos gotas de fenolftaleína y valorar con ácido oxálico hasta la desaparición del color rosa. Repetir para comprobar.

En este momento habrá terminado la reacción entre el dióxido de carbono de las muestras de aire y el hidróxido bárico. Determinar el exceso de hidróxido bárico por valoración con ácido oxálico. Retirar uno de los obturadores del tapón y a través del orificio añadir dos gotas de fenolftaleína. Después insertar el pico de la bureta en dicho orificio y añadir ácido rápidamente al principio y después gota a gota hasta el punto final. Si es necesario, hacer disminuir la presión dentro del matraz quitando un instante el segundo obturador del tapón. Cerca del punto final, desconectar la bureta, quitar el tapón del todo y enjuagar las paredes interiores del matraz con agua destilada. Conectar de nuevo el tapón y la bureta y terminar la valoración.

Cálculo

Los cálculos se fundan en los datos siguientes:

(1) Volumen de disolución de hidróxido de bario añadido a la muestra.

(2) Volumen de la disolución de ácido oxálico equivalente al hidróxido de bario añadido.

(3) Volumen de ácido oxálico gastado para valorar el exceso de hidróxido de bario.

(4) La diferencia (2) − (3) = volumen de ácido oxálico equivalente al dióxido de carbono de la muestra.

(5) Volumen de dióxido de carbono equivalente al ácido oxálico en (4). (Véase la nota 3.)

(6) Volumen de la muestra de aire = volumen del matraz − volumen de la disolución de hidróxido de bario añadido.

Hacer los cálculos e informar sobre el volumen de dióxido de carbono en 10.000 volúmenes de aire.

Notas

1. Si así lo desea el alumno, puede solicitar el patrón primario ya preparado.

2. La utilización de agua exenta de dióxido de carbono es inexcusable en esta determinación. Hervir el agua destilada en un matraz, que debe taparse en seguida; enfriar el matraz a la temperatura ambiente mediante un chorro de agua del grifo.

3. La concentración de los reactivos es tal que 1 ml de la disolución de ácido oxálico es aproximadamente equivalente a 0,50 ml de dióxido de carbono

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
FUNDADA EN 1620
QUITO

en la mayor parte de los laboratorios. El valor exacto debe calcularse tomando en cuenta la temperatura y la presión barométrica.

4. La relación de volúmenes de ácido a base puede determinarse mediante una comparación rápida, prescindiendo de las precauciones usuales.

EXPERIMENTO 36-7 DETERMINACION DE NITROGENO: METODO KJELDAHL EN ESCALA SEMIMICRO

En el método que se recomienda a continuación, se utiliza la técnica de Hengar en escala semimicro (nota 1) y se aplica a la determinación de proteína bruta en harina de trigo. Puede aplicarse del mismo modo al análisis de una amplia variedad de compuestos nitrogenados.

Preparación de las disoluciones

A partir de las normalidades conocidas de las disoluciones de ácido clorhídrico y de hidróxido sódico, antes preparadas (Exps. 36-2 y 36-3), se calcula el volumen necesario para preparar 500 ml de ácido clorhídrico 0,0200 *N* y 250 ml de hidróxido sódico 0,0200 *N*. Medir con auxilio de una bureta el volumen necesario de ácido clorhídrico patrón vertiéndolo en un matraz volumétrico de 500 ml. Enrasar y homogeneizar la disolución. De la misma forma, medir el volumen necesario de hidróxido sódico patrón, vertiéndolo en un matraz volumétrico de 250 ml, enrasar y homogeneizar (nota 2). Comprobar la exactitud de las diluciones verificando una valoración de comparación entre las dos disoluciones obtenidas, utilizando como indicador 10 gotas de disolución acuosa saturada de rojo de metilo (nota 3).

Digestión de la muestra

Analícense tres muestras de la harina de trigo integral (sin separar del salvado) y realizar una determinación en blanco con un peso igual de sacarosa pura (nota 4). Adaptar un disco de papel impermeable al recipiente especial de vidrio en que se va a pesar, con ayuda del taco apropiado. Pesar el recipiente con el disco. Suponer que la harina contiene como máximo un 2 % de nitrógeno y calcular el peso aproximado de muestra que debe tomarse para gastar unos 15 ml de ácido patrón en la valoración del amoniaco liberado. Pesar la muestra en el recipiente preparado al efecto, después pintar los bordes superiores del papel y extraerlo de forma que no se extienda la muestra e introducido en un matraz Kjeldahl de 100 ml *seco*. Añadir 1-1,5 g de sulfato potásico «exento de nitrógeno» (con la cucharilla especial suministrada al efecto) y un gránulo del catalizador con selenio. Añadir al matraz 2,5 ml de ácido sulfúrico concentrado puro (nota 5). Insertar el tubo Hengar equipado con su cinta de papel en el cuello del matraz y proceder a la digestión utilizando una llama de unos

2 cm de altura. Al principio, manténgase el matraz bastante alejado y por encima de la llama e ir bajando el matraz en la pinza a medida que progresa la digestión. Esta operación debe conducirse con cierto cuidado hasta que aparezcan corrientes de líquido condensado «oleaginoso» que descienden justamente por encima del líquido. Cuando la mezcla está casi incolora, hágase girar el matraz en la pinza en intervalos de unos cuantos minutos para que el líquido condensado se deslice de forma uniforme por toda la superficie interior del matraz. La digestión está completa cuando el líquido es incoloro y las paredes del matraz quedan completamente limpias. Retirar el tubo Hengar, en el que se habrá sublimado selenio rojo y limpiarlo siguiendo las instrucciones que se dan al final del experimento.

Destilación

Enfriar el matraz de digestión y añadirle *con cuidado* y en *pequeñas* proporciones, 35 ml de agua. Las primeras porciones deben resbalar por las paredes e irse mezclando con agitación suave del matraz después de cada adición (nota 6). Enfriar el matraz y su contenido a la temperatura ambiente o a una temperatura inferior. Poner en un vaso de 100 ml un volumen exactamente medido de unos 30 ml de ácido clorhídrico 0,0200 *N* (si el contenido en nitrógeno es excepcionalmente elevado, unos 45 ml). Conectar el tubo de desprendimiento al condensador de aire mediante una cesión de goma. Colocar el vaso que contiene el ácido debajo del tubo de desprendimiento, después ajustar éste de forma que su extremo superior quede en contacto con el extremo del condensador y su extremo inferior quede justamente sumergido bajo la superficie del ácido. Por ser conveniente, al final de la destilación sujetar el vaso a unos dos centímetros del tablero de la mesa. Conectar la segunda junta de goma en el condensador. Añadir al matraz dos trocitos de vidrio o porcelana para favorecer la ebullición y 4-5 g (con la cucharilla) de hidróxido sódico en lentejas. Hacer que las lentejas resbalen por el matraz inclinado. *Inmediatamente*, conectar el sistema condensador mediante el empalme de goma; humedézcase el extremo del empalme con agua destilada para facilitar la conexión. Mover suavemente el matraz para disolver el hidróxido sódico y homogeneizar la disolución. Destilar sobre una llama *pequeña* que alcance exactamente el matraz hasta que haya salido del matraz un tercio o la mitad del líquido que contiene. El condensador de aire puede estar caliente en la mitad superior del tubo vertical que desciende hasta el vaso, pero no debe calentarse en lo largo de un trayecto mayor. Cuando la destilación ha terminado, desconectar del condensador el tubo de desprendimiento y dejarlo dentro del vaso.

Valoración

Valorar el exceso de ácido en el vaso receptor con hidróxido sódico 0,0200 *N* y 10 gotas de disolución acuosa reciente (nota 3) saturada de rojo de metilo. El tubo de desprendimiento, que permanece en el vaso durante la valoración,

se utiliza como agitador. Valorar hasta desaparición del color. El punto final puede aparecer con una fracción de gota del reactivo valorante. Si se enjuagan las paredes del vaso, debe hacerse con *porciones de agua muy pequeñas*. No es conveniente disminuir el color, ya débil, del indicador por diluciones innecesarias.

En el cálculo de los resultados, téngase en cuenta la cantidad del blanco. Informar sobre el porcentaje de nitrógeno. Normalmente se estima en la harina la proteína bruta, multiplicando el contenido en nitrógeno por el factor 5,7.

Después de utilizados, se calienta al rojo los tubos Hengar con una llama calorífica *bajo vitrina* para dejarlos en condiciones de utilizarse de nuevo. Dejar enfriar los tubos calientes en una placa limpia de asbesto.

Notas

1. El equipo necesario puede adquirirse en Hengar Company Philadelphia, Pa. Un equipo Hengar consta de un matraz Kjeldahl de 100 ml, un condensador de aire con tubo de desprendimiento, dos empalmes de goma, un tubo Hengar para recoger trióxido de azufre y un semimicro mechero. Cuando se analizan simultáneamente varias muestras, se necesita un equipo completo para cada una. Un equipo auxiliar comprende tira de papel, recipiente de vidrio para pesar, discos de papel de pesada, gránulos que contienen selenio, cuentas de vidrio y cucharillas de medida.

2. En un trabajo muy exacto debe desalojarse con nitrógeno el aire del matraz que va a contener la disolución de hidróxido sódico. Si se ponen las disoluciones en frascos, debe desplazarse con nitrógeno el aire de los mismos antes de introducir la disolución de hidróxido sódico.

3. El indicador debe estar recién preparado o, si se deja de un día para otro, su frasco *no* debe taparse, pues se estropearía la disolución y perdería su color rojo. Cuando no se está utilizando, el indicador debe estar protegido de contaminaciones cubriéndolo con una tapadera de vidrio.

4. La determinación en blanco tiene por finalidad efectuar la corrección que corresponde al contenido en nitrógeno que pueda existir en los reactivos utilizados.

5. El ácido sulfúrico utilizado debe estar protegido de contaminaciones con vapores de amoniaco de la atmósfera del laboratorio, manteniendo el frasco bajo una tapa de vidrio (por ejemplo, en forma de campana). Si la muestra a analizar contiene mucha agua (por ejemplo, las muestras de leche), debe utilizarse ácido sulfúrico fumante.

6. El mezclado de agua con ácido sulfúrico origina un gran desprendimiento de calor. Cuando se añade agua al ácido, la reacción puede alcanzar una violencia tal que el agua llegue a alcanzar su punto de ebullición y puede proyectarse la mezcla. Debe tenerse mucho cuidado al efectuar esta dilución para evitar el peligro del operador, además de la pérdida de la muestra. La boca del matraz debe apuntar a un lugar en que no haya ninguna persona; además, el operador debe estar provisto de gafas de seguridad.

37

PRECIPITACION Y COMPLEJACION VOLUMETRICAS

Referencia: Cap. 25.

EXPERIMENTO 37-1 DISOLUCIONES PATRON DE NITRATO DE PLATA Y TIOCIANATO POTASICO

Preparación de las disoluciones

Nitrato de plata. Desecar un pesasustancias limpio con su tapa, en la estufa de unos 110° C durante media hora. Enfriarlo destapado con su tapa en el desecador durante 20 minutos y después taparlo y pesarlo con exactitud. Tomar una muestra de 6-7 g de nitrato de plata puro y seco (nota 1); pasar el producto al pesasustancias y pesar ambos exactamente. Transferir sin pérdidas el nitrato de plata pesado a un vaso pequeño; lavar bien el pesasustancias con agua destilada y añadir el agua al vaso. Disolver el nitrato de plata completamente en unos 100 ml de agua destilada. Pasar cuantitativamente la disolución a un matraz volumétrico de 500 ml (nota 1). Lavar bien el vaso con varias porciones de agua destilada, que se añaden luego al matraz. Enrasar la disolución y homogeneizarla. Calcular su normalidad.

También puede normalizarse la disolución, del valor nominal deseado, contra muestras pesadas de cloruro sódico patrón primario, siguiendo las instrucciones dadas en el Exp. 37-3, determinación del cloruro.

Tiocianato potásico. En la balanza del laboratorio pesar unos 2,5 g de tiocianato potásico. Pasar el producto a un matraz de 500 ml, añadir agua des-

tilada hasta el enrase y homogeneizar la disolución. ¿Cuál será la normalidad aproximada de la disolución en su reacción con ion plata?

Comparación de las disoluciones

A unos 30 ml de la disolución de nitrato de plata, medidos con exactitud con una bureta (nota 4), añadir unos 25 ml de agua destilada, 10 ml de ácido nítrico 6 *M*, exento de cloruro y de óxidos de nitrógeno (notas 2 y 3) y 5 ml de indicador alumbre férrico. Valorar con la disolución de tiocianato hasta la aparición de una tonalidad roja débil en la disolución. Valorar porciones adicionales de nitrato de plata, de volúmenes ligeramente diferentes (nota 5). Hacer los cálculos e informar sobre la normalidad del tiocianato potásico.

Notas

1. Si el nitrato de plata no está ya seco, colóquese en el pesasustancias y desséquese a 100° C en una estufa al menos durante una hora; enfríese y pésese. Si no se va a poner en práctica el Exp. 37-3, determinación de cloruro, utilizar solamente 3 g de nitrato de plata y enrasarlo a 250 ml.
2. Ensayar el ácido nítrico con unas gotas de disolución de nitrato de plata; no debe aparecer opalescencia ni turbidez.
3. Los óxidos de nitrógeno molestan la acción indicadora en la valoración de la plata con tiocianato. Si el ácido nítrico 6 *M* exento de cloruro no está completamente incoloro, hervir unos 40 ml del ácido en un Erlenmeyer hasta que se ponga incoloro y dejarlo en la oscuridad (dentro de la taquilla) hasta que se vaya a utilizar.
4. Casi toda la disolución preparada de nitrato de plata se gasta en las valoraciones siguientes. Lavar la bureta con no más de dos porciones de 5 ml de esta disolución.
5. Generalmente, se recogen los residuos de plata para recuperar la plata. En este experimento, así como en los Exps. 37-2 y 37-3, después de realizadas las valoraciones, verter la mayor parte del líquido que sobrenada y pasar los residuos a un frasco para los «residuos de plata».

EXPERIMENTO 37-2 DETERMINACION DE PLATA EN UNA ALEACION

Transferir tres muestras pesadas (nota 1) a matraces Erlenmeyer de 250 ml. Añadir 10 ml de ácido nítrico 6 *M* (nota 2) y calentar *suavemente* para disolver completamente el metal (si aparece puede prescindirse de un *pequeño* residuo oscuro). Hervir la disolución para expulsar los óxidos de nitrógeno. Cuando la disolución se haya enfriado, enjuagar las paredes del matraz, añadir 10 ml de

ácido nítrico 6 *M* (véase la nota 3, Exp. 37-1), 5 ml de indicador alumbre férrico y unos 50 ml de agua destilada. Valorar con disolución patrón de tiocianato potásico color rojo débil lo mismo que en el Exp. 37-1. Hacer los cálculos e informar del porcentaje de plata en la aleación.

Otra determinación de la plata. Se va a determinar la concentración de una disolución problema de nitrato de plata. En la sesión de laboratorio anterior, entregar al instructor del laboratorio un matraz volumétrico de 100 ml etiquetado con el nombre y número del alumno. Diluir la muestra recibida exactamente a 100 ml. Valorar porciones de esta disolución tomadas de una bureta (volúmenes un poco diferentes) con disolución patrón de tiocianato potásico, siguiendo la receta indicada en el Exp. 37-1. Háganse los cálculos e infórmese sobre el número total de gramos de plata que existen en la muestra.

Notas

1. La muestra pesada debe contener 0,15-0,20 g de plata; consultar al instructor del laboratorio respecto al peso de muestra a tomar: hágase el análisis por triplicado. Puede servir como muestra monedas que contengan plata: límpiese la superficie de la moneda con un polvo abrasivo, enjuáguese bien y séquese con un paño limpio. Pésese la moneda con exactitud, disuélvase (en un vaso) en 15 ml de ácido nítrico 6 *M* (nota 2) calentando suavemente si es necesario. Enfriar esta disolución, enjuáguense las paredes del vaso y pásese cuantitativamente la disolución a un matraz de 250 ml; añádase agua destilada hasta el enrase y homogeneícese bien. Valórense partes alícuotas de 25,0 ml de la disolución (o volúmenes algo diferentes medidos con una bureta) utilizando las mismas cantidades de ácido nítrico, alumbre férrico y agua que se han indicado en las instrucciones anteriores. Infórmese sobre el porcentaje de plata.

2. El ácido nítrico debe estar exento de ion cloruro; véase la nota 2, Exp. 37-1.

EXPERIMENTO 37-3 DETERMINACION DE CLORURO

El cloruro puede determinarse volumétricamente con nitrato de plata por cualquiera de los métodos siguientes. El método de Mohr queda limitado a las disoluciones casi neutras. El de Fajans puede utilizarse para disoluciones débilmente ácidas o alcalinas (*p*H entre 5 y 9). El método de Volhard es aplicable en presencia de ácido nítrico.

Método de Fajans (indicador de adsorción). En matraces Erlenmeyer se pesan por triplicado muestras de 0,15 a 0,17 g del cloruro problema seco (nota 1). Disolver la muestra en unos 75 ml de agua destilada, añadir 5 ml de disolución de dextrina al 5 % (nota 2) y 10 gotas de indicador diclorofluoresceína al 0,1 %. Valorar, en luz difusa (nota 3) con una disolución patrón de nitrato de plata hasta el primer viraje permanente de amarillento a rojo salmón en la suspensión

y en el precipitado depositado. No es posible utilizar prueba en blanco. Hacer los cálculos e informar del porcentaje de cloro en la muestra.

Método de Mohr. En matraces Erlenmeyer pesar por triplicado muestras de 0,15 a 0,17 g (nota 1) del cloruro problema seco. En otro matraz, poner unos 0,3 g (pesados aproximadamente) de carbonato cálcico exento de cloruro. A cada uno de los matraces, añadir unos 75 ml de agua destilada y 1 ml de disolución indicadora de cromato potásico al 5 %. Se añade *gota a gota* una disolución de nitrato de plata a la suspensión de carbonato cálcico con ayuda de una bureta hasta la aparición de un tinte rojo anaranjado permanente justamente detectable, diferente del color amarillo del ion cromato (notas 4 y 5). Valorar la primera muestra de cloruro con disolución de nitrato de plata hasta la primera tonalidad rojo anaranjado permanente y comparar el color con el de la prueba en blanco. Valorar la segunda muestra y comparar la coloración con la de la primera. Agítense ambas muestras para que quede suspendido el precipitado cuando se comparan los colores. Añadir a una de estas muestras valoradas un cristalito de cloruro sódico o potásico para restablecer el color amarillo. Este procedimiento da ahora dos muestras para la comparación, una en un punto justamente anterior al de equivalencia y otra en un punto justamente después del punto de equivalencia. Valorar la tercera muestra y compararla con las dos anteriores para apreciar el punto final. Corregir los volúmenes gastados deduciendo el volumen consumido por la prueba en blanco, hacer los cálculos e informar sobre el porcentaje de cloro en la muestra.

Método de Volhard: modificación de Caldwell. Pésense tres muestras de 0,15 a 0,17 g de cloruro problema seco en matraces o frascos que puedan taparse con tapones de vidrio (nota 6). Disuélvase cada muestra en unos 75 ml de agua destilada, añadiendo después 10 ml de ácido nítrico 6 *M* exento de cloruro y recién hervido. Con ayuda de una bureta añadir una disolución patrón de nitrato de plata hasta que haya en la mezcla un exceso. Cerca del punto de equivalencia coagulará el precipitado. Cuando esto ocurra, agitar bien, dejar sedimentar el precipitado y añadir un poco más de nitrato de plata al líquido sobrenadante. Si la precipitación es completa, no se originará más precipitado ni enturbiamiento. Continúese añadiendo reactivo hasta que estemos seguros de que hay nitrato de plata en exceso. Añadir entonces unos 2 ml de nitrobenceno, tapar el matraz y agitar enérgicamente. Añadir 5 ml de indicador alumbre férrico y valorar el exceso de ion plata con una disolución patrón de tiocianato potásico. Cuando aparece en la disolución la primera tonalidad roja, agitar circularmente el contenido y dejar después que se sedimente el precipitado. Si ha desaparecido el color rojo, agregar más tiocianato gota a gota hasta que aparezca de nuevo. Continuar de esta forma, hasta que después de una de las agitaciones, el líquido quede con un color rojo débil, pero permanente.

Del volumen total de la disolución de nitrato de plata utilizado, se resta el volumen de nitrato de plata equivalente al tiocianato potásico gastado en la valoración por retroceso, para obtener el volumen neto de nitrato de plata

consumido en la precipitación del cloruro (nota 7). Háganse los cálculos e infórmese sobre el porcentaje de cloro en la muestra.

Notas

1. Los pesos indicados son los que se toman cuando las muestras tienen una proporción elevada de cloruro. Para contenidos más bajos en cloruro, tómense muestras proporcionalmente mayores.
2. En la utilización de indicadores de adsorción es fundamental que se mantenga el precipitado bien disperso en partículas pequeñas para que presente una elevada superficie específica. La dextrina impide la coagulación del precipitado de cloruro de plata.
3. Si antes de alcanzarse el punto de equivalencia el precipitado se oscurece intensamente a causa de acción fotoquímica, no es posible determinar con exactitud el punto final. En este caso, valórese una nueva muestra con luz más atenuada y valorar más de prisa hasta cerca del punto final para terminar, como siempre, gota a gota.
4. Se aprecia mucho mejor el punto final observándolo bajo una luz amarilla.
5. Solo deben ser necesarias *unas cuantas gotas* de nitrato de plata. Esta prueba en blanco es necesaria para determinar la cantidad de reactivo valorante que reacciona con el indicador cromato para formar una cantidad visible de cromato de plata. Se utiliza el carbonato cálcico para simular el precipitado que se obtiene en la valoración del cloruro.
6. Se realiza mejor la valoración en un matraz o frasco que pueda taparse con un tapón de vidrio, pues de este modo se puede agitar fuertemente después de añadido el nitrobenceno. En la valoración por retroceso, no obstante, deben evitarse las sacudidas demasiado enérgicas, aunque se necesita una buena homogeneización de la mezcla.
7. También puede restarse el número de meg de tiocianato del número de meg de nitrato de plata para obtener el de meg de cloruro en la muestra.

EXPERIMENTO 37-4 DETERMINACION DE MAGNESIO CON AEDT

Referencia: Cap. 25, págs. 365-369

Preparación de las disoluciones

AEDT. Disolver 4-5 g de etilendiaminotetracetato disódico dihidratado en unos 250 ml de agua destilada (nota 1); mézclese bien. ¿Cuál será la concentración molar aproximada de la disolución de AEDT y cuál su equivalencia o título en magnesio?

Tampón de *p*H. (Nota 2.) Disolver 6,8 g de cloruro amónico en 20 ml de agua destilada y añadir 57 ml de hidróxido amónico concentrado y diluir a 100 ml.

Normalización

Pesar con exactitud por triplicado muestras de 0,10 a 0,12 g (nota 3) de carbonato cálcico puro en matraces Erlenmeyer. Añadir unos 10 ml de agua destilada y después ácido clorhídrico 1 *M* gota a gota exactamente hasta que se disuelva el precipitado (nota 4). Diluir a unos 75 ml, añadir 1 ml de hidróxido sódico 6 *M* y unos 0,2 g de indicador murexida (nota 5). Valorar la disolución con disolución de AEDT hasta viraje de rojizo a violeta. Hacer los cálculos e informar sobre la molaridad de la disolución (nota 6) y su equivalencia en magnesio y en óxido magnésico.

Determinación del magnesio

Pesar tres muestras de 0,6-0,8 g del problema seco (nota 7). Disolver cada una de ellas en unos 75 ml de agua destilada (nota 8). Agregar 10 ml del tampón de *p*H 10 y cinco o seis gotas de indicador negro eriocromo T (al 0,4 % en alcohol). Valorar con AEDT patrón hasta que el color rojo vinoso del complejo magnesio indicador vira al color azul del indicador en disolución alcalina. En el punto final no debe permanecer la más leve traza de color purpúreo (nota 9). Hacer los cálculos e informar del porcentaje de magnesio en la muestra.

Determinación de la dureza del agua del grifo

1. Dureza total. Transferir exactamente 10 ml (pipeta) de la disolución patrón de AEDT a un matraz aforado de 100 ml y diluir hasta el enrase con agua destilada; mezclar bien. Dejar salir durante 30 segundos agua del grifo y después tomar tres muestras de ella de 100 ml exactamente en matraces Erlenmeyer (nota 10). Agregar 10 ml del tampón de *p*H 10 y cinco o seis gotas de indicador negro eriocromo T y valorar con la disolución diluida de AEDT. Hacer los cálculos e informar sobre la dureza expresándola en partes por millón (ppm) de magnesio y también en decigramos por litro (notas 11 y 12).

2. Dureza magnésica. Tomar tres muestras de agua del grifo como en 1 (nota 10), añadir a cada una 5 ml de ácido clorhídrico diluido y disolución de oxalato sódico. Agregar cuatro o cinco gotas de indicador rojo de metilo, calentar la disolución casi a ebullición y precipitar el oxalato cálcico por neutralización lenta de la disolución con hidróxido amónico. Dejar la mezcla en reposo como media hora y después filtrar rápidamente. Lavar el precipitado con varias porciones pequeñas de agua y recoger los líquidos de lavado junto al filtrado

principal. Añadir 10 ml de disolución tampón, cinco o seis gotas de indicador negro eriocromo T y valorar con la disolución de AEDT diluida hasta viraje de rojo vinoso a azul. Hacer los cálculos e informar de los contenidos en calcio y en magnesio (nota 13) en partes por millón (ppm) (nota 14).

Notas

1. Si se van a poner en práctica las dos partes de este experimento, prepárese una cantidad doble de disolución de AEDT.

2. La disolución tampón puede tomarse del estante de reactivos. En caso contrario y si se van a poner en práctica las dos partes de este experimento, preparar 150 ml de disolución tampón.

3. Otra posibilidad es pesar 0,5-0,6 g de carbonato cálcico, disolverlo en la menor cantidad posible de ácido clorhídrico 1 *N*, agrupado gota a gota, y enrasar la disolución a 250 ml. Tomar partes alícuotas de 50 (pipeta) para la valoración.

4. Debe evitarse un gran exceso de ácido. ¿Por qué?

5. La disolución de murexida no es estable. El indicador está formado por murexida mezclada con una cantidad relativamente elevada de cloruro sódico como diluyente. Debe utilizarse muy poco indicador para detectar bien el punto final. También puede utilizarse como indicador «calcon» (eriocromo azul negro R); el punto final coincide con la desaparición del último tono rojizo que vira al color azul del indicador sin complejar en la disolución tampón.

6. Como el AEDT forma siempre complejo 1 : 1 con los iones metálicos, la molaridad es más significativa que la normalidad cuando las disoluciones de AEDT se utilizan para valorar iones metálicos con diferentes números de oxidación.

7. Puede utilizarse para preparar muestras el sulfato magnésico hidratado. Tales muestras deben desecarse a 160 °C durante dos horas antes de pesarlas. También pueden darse como problemas disoluciones, en cuyo caso el resultado del análisis se da en gramos totales de magnesio o de óxido magnésico en la muestra.

8. Las muestras insolubles en agua se disuelven primeramente en la menor cantidad posible de ácido clorhídrico 1 *N*, diluyéndose después a unos 75 ml.

9. Hay muy pocos indicios de que se aproxima el punto final; aparece repentinamente y debe extremarse la atención para no sobrepasarlo.

10. Si se desea, puede prepararse una muestra sintética en disolución con cloruros cálcico y magnésico. En este caso póngase la muestra en un matraz aforado de 250 ml y dilúyase hasta el enrase con agua destilada, mezclando luego bien. Tómense partes alícuotas de 25 ml (pipeta) para efectuar la valoración.

11. Esta valoración da el conjunto de calcio y magnesio, pero los resultados se expresan en magnesio.

12. Si se analiza una muestra sintética en disolución, calcúlense los resul-

tados en miligramos totales de magnesio contenidos en la muestra. El calcio se expresa en forma de magnesio en el informe sobre la dureza total.

13. El calcio se obtiene por diferencia entre la valoración de la dureza total y la del magnesio.

14. Si se analiza una muestra sintética, el resultado se da en miligramos de magnesio y de calcio que contiene la muestra.

EXPERIMENTO 37-5 OTRAS POSIBLES DETERMINACIONES CON AEDT

Véase el Cap. 25, págs. 365-369, y las referencias indicadas allí respecto a las distintas aplicaciones de las valoraciones con AEDT. El alumno puede proponer una determinación, proyectar el procedimiento con los reactivos que vaya a necesitar y someterlo a la aprobación del instructor.

38

METODOS REDOX

Referencia para los Exps. 38-1 a 38-5: Cap. 28.

EXPERIMENTO 38-1. PREPARACION DE UNA DISOLUCION PATRON DE PERMANGANATO

Preparación de la disolución

Pesar con aproximación de 0,1 g, 3,2 g de cristales de permanganato potásico. Agitar el sólido aproximadamente en 1 litro de agua destilada. Calentar la mezcla con agitación frecuente hasta que el sólido se haya disuelto, cubrir después el vaso con un vidrio de reloj y calentar a una temperatura inmediatamente inferior al punto de ebullición durante 30 minutos al menos. Dejar en reposo la disolución en el vaso tapado por lo menos durante 24 horas y preferiblemente durante más tiempo. Filtrar la disolución por decantación a través de un crisol o embudo filtrante de vidrio aglutinado, aplicando una succión suave. Cuídese de remover lo *menos posible* el dióxido de manganeso precipitado. Despreciar los últimos 50-75 ml de la disolución, que contienen la mayor parte del precipitado. Pasar la disolución filtrada a un frasco topacio limpio con tapón de vidrio (nota 1).

Prepárese como 1 litro de disolución de ácido sulfúrico al 5 %, vertiendo 50 ml de ácido sulfúrico concentrado *lentamente y agitando mucho* en 950 ml de agua destilada. Tápese el vaso con un vidrio de reloj y déjese aparte mientras se pesan las muestras del patrón primario.

Normalización

Pesar con exactitud tres muestras de 0,25 g de oxalato sódico patrón primario, $Na_2C_2O_4$, en matraces Erlenmeyer de 500 ml o en vasos de 600 ml. Se

añaden a cada muestra 250 ml de ácido sulfúrico al 5 % y se agita hasta disolución. Calentar la disolución casi a ebullición. Valorar la disolución caliente (nota 2) con la disolución de permanganato potásico, añadiendo lentamente para evitar la acumulación de excesos locales (nota 3). Terminar la valoración añadiéndolo gota a gota y esperar a que después de añadida una gota se decolore el líquido antes de agregar la gota siguiente. Es fundamental una buena agitación, pero debe evitarse una agitación demasiado intensa (nota 4). El punto final es la primera tonalidad rosada que persiste al menos durante 30 segundos. Si la temperatura desciende por debajo de 60 °C antes de que se alcance el punto final, calentar de nuevo y completar la valoración en caliente. Valorar de la misma forma la segunda y la tercera muestras.

Hágase una prueba en blanco de la forma siguiente: calentar 250 ml de ácido sulfúrico al 5 % hasta unos 70° C y añadir permanganato de la bureta, en fracciones de gota, hasta aparición de un color rosado persistente al menos durante 30 segundos.

Réstese de los volúmenes de la valoración la cantidad gastada en el blanco, y después háganse los cálculos e infórmese de la normalidad de la disolución de permanganato potásico. Los resultados de las tres normalizaciones deben de concordar con una desviación media inferior o igual a 2 ‰.

No devolver el frasco de permanganato que quede en la bureta. Después de terminados los trabajos con permanganato, *consérvese el sobrante de la disolución preparada* para utilizarlo en el Exp. 39-2, determinación de manganeso en un acero.

Notas

1. El dióxido de manganeso que queda en el filtro puede eliminarse fácilmente por tratamiento con un pequeño volumen de peróxido de hidrógeno conteniendo unas gotas de ácido nítrico, seguido de lavado con agua.
2. Es tan coloreada la disolución de permanganato, que puede ser necesario leer la parte exterior del menisco.
3. La oxidación del ion oxalato por permanganato tiene un período de inducción que puede durar varios segundos. Aunque la reacción es lenta al principio, en cuanto se forma un poco de ion manganeso, éste cataliza la reacción redox y a partir de ese momento la reducción del permanganato transcurre con rapidez.
4. Como producto intermedio de la oxidación del ion oxalato a dióxido de carbono, puede formarse algo de peróxido de hidrógeno. Este peróxido de hidrógeno se valora también, pero la agitación no debe ser demasiado enérgica, pues podrían descomponer al peróxido por desproporcionamiento.

EXPERIMENTO 38-2 ANALISIS DE UNA DISOLUCION DE PEROXIDO DE HIDROGENO

En la sesión de laboratorio anterior a aquella en que se va a analizar esta muestra, entregar al instructor un matraz aforado de 100 ml etiquetado con

el nombre y número del alumno. El problema debe analizarse el mismo día que se recibe (nota 1).

Preparar unos 200 ml de ácido sulfúrico al 10 % vertiendo 20 ml de ácido concentrado lentamente y agitando mucho sobre unos 180 ml de agua destilada. Enfriar la disolución a la temperatura ambiente antes de utilizarla en el análisis.

Diluir la muestra de peróxido de hidrógeno exactamente a 100 ml y mezclarla bien, pero *evitando una agitación violenta* (nota 2). Limpiar una bureta y llenarla con la disolución problema de peróxido; se carga otra bureta con permanganato potásico patrón. Añadir desde la bureta, medidos exactamente, unos 25 a 30 ml del peróxido problema a un matraz Erlenmeyer; añadir unos 50 ml de ácido sulfúrico al 10 % y valorar en seguida con la disolución patrón de permanganato hasta color rosado persistente al menos durante 30 segundos. De la misma forma, valórense otras dos porciones de la disolución problema, tomando volúmenes ligeramente diferentes; si la primera porción consume menos de 15 ml o más de 45 ml de permanganato, medir un volumen de la disolución de peróxido proporcionalmente superior o inferior para las otras dos valoraciones.

Realizar una prueba en blanco con 30 ml de agua y 50 ml de ácido sulfúrico al 10 %. Añadir fracciones de gota de permanganato hasta color rosado durante 30 segundos como mínimo. Corregir los volúmenes gastados en las valoraciones, descontándole el gastado en la valoración del blanco, hacer los cálculos e informar sobre el número total de gramos de peróxido de hidrógeno existentes en el problema recibido. Los resultados de las tres muestras analizadas deben diferir en menos del 3 ‰ de desviación media.

Notas

1. Aunque la disolución de peróxido de hidrógeno contiene un estabilizador, su concentración disminuye lentamente; para poder comparar los resultados que dan los alumnos con el verdadero contenido en peróxido, es preciso que las muestras de los alumnos estén analizadas con exactitud.
2. Una sacudida violenta puede dar lugar a descomposición de parte del peróxido de hidrógeno: $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$.

EXPERIMENTO 38-3 DETERMINACION DE HIERRO EN UN MINERAL: METODO DE ZIMMERMANN-REINHARDT

Pesar con exactitud tres muestras de 0,5 g del mineral de hierro seco en matraces Erlenmeyer de 500 ml. A cada una de las muestras añádase 10 ml de ácido clorhídrico concentrado y 3 ml de disolución de cloruro estannoso (nota 1). Colocar los matraces en un baño de vapor o en una placa de calefacción (nota 2)

y calentar hasta que el residuo sea blanco o solo ligeramente gris (nota 3). No deben evaporarse las muestras a sequedad. Si es necesario, añadir ácido clorhídrico para compensar el que se pierde por evaporación. Se acelera la disolución mediante frecuente agitación.

A partir de este momento, cada una de las muestras debe manipularse por separado a lo largo del procedimiento. Si la disolución queda incolora debido a un exceso de cloruro estannoso, añadir *unos* cristalitos de clorato potásico justamente hasta restaurar el color amarillo. Calentar la muestra cerca del punto de ebullición y a esta disolución caliente añadir disolución de cloruro estannoso *gota a gota*, con una buena agitación. Cuando la disolución está casi decolorada, enjuagar las paredes del matraz con una *cantidad muy pequeña* de agua, calentar de nuevo casi a ebullición y continuar la adición de cloruro estannoso gota a gota *justamente hasta decoloración* de la disolución (nota 4) y después añadir dos gotas en exceso (no más). La detección sensible del final de la reducción exige que la disolución ocupe un volumen pequeño, que contenga suficiente ácido clorhídrico y que esté casi a ebullición. Si, por error, se han añadido más de dos gotas de la disolución de cloruro estannoso o si existen dudas respecto a la reducción completa del hierro(III), añadir un cristalito de clorato potásico, calentar de nuevo para restaurar el color amarillo y decolorar otra vez con más atención. Enfriar inmediatamente la muestra hasta la temperatura ambiente y añadirle rápidamente 10 ml de disolución saturada de cloruro mercúrico, mezclando bien. Se formará una pequeña cantidad de precipitado blanco y sedoso (nota 5). Después de la adición del cloruro mercúrico, dejar reposar la mezcla durante no más de tres minutos.

Diluir la disolución con unos 250 ml de agua, añadir 25 ml de la disolución de Zimmermann-Reinhardt (nota 6), y valorar inmediatamente (nota 7) con la disolución patrón de permanganato potásico hasta que aparezca una tonalidad rosada persistente al menos durante 30 segundos.

Hacer una prueba en blanco de la forma siguiente: poner en un matraz 5 ml de ácido clorhídrico concentrado y 5 ml de agua. Añadir dos gotas de la disolución de cloruro estannoso y 10 ml de la disolución saturada de cloruro mercúrico, procediendo después lo mismo que en la determinación anterior. En este ensayo no deben gastarse más que unas cuantas gotas.

Restar este volumen del consumido en las valoraciones, hacer los cálculos e informar del tanto por ciento de hierro en el mineral.

Notas

1. El mineral se disuelve con más rapidez si se agrega un poco de cloruro estannoso durante el ataque ácido.
2. Es permisible un calentamiento *suave* con un mechero; esta operación debe efectuarse *en la vitrina*.
3. El tiempo necesario para descomponer la muestra puede variar desde unos minutos hasta más de una hora, según la naturaleza de la muestra, la temperatura, la frecuencia de agitación, etc.

4. La disolución reducida puede presentar una ligera tonalidad verdosa, pero no puede admitirse nada de color amarillo del ion férrico.
5. Si en el intervalo de uno o dos minutos no aparece nada de precipitado, es que se utilizó una cantidad insuficiente de cloruro estannoso. El precipitado blanco que se forma es de cloruro mercurioso, Hg_2Cl_2. Si se añadió una cantidad excesiva de cloruro estannoso, o si la disolución de cloruro mercúrico se agrega con demasiada lentitud, puede tener lugar en cierta extensión la reducción a mercurio libre (negro). Si no se forma precipitado o si aparece éste gris o negro, debe desecharse la muestra y operar con más cuidado en las muestras siguientes.
6. Véase en la pág. 419 la explicación del papel de cada uno de los componentes de la disolución de Zimmermann-Reinhardt.
7. Debe valorarse inmediatamente la disolución, debido a la facilidad con que el ion ferroso se oxida al aire.

EXPERIMENTO 38-4 DETERMINACION DEL OXIDO DEL CALCIO EN UN CARBONATO CALCICO

Se pesan tres muestras de 0,5 g del problema seco en vasos de 600 ml. Se añaden 25 ml de agua, se cubre el vaso con un vidrio de reloj y con precaución se añaden 5 ml de ácido clorhídrico concentrado, poco a poco. Cuando disminuye la intensidad de la reacción, caliéntese la mezcla un poco, si fuera necesario, para completar la disolución. Enjuagar el fondo del vidrio de reloj y las paredes del vaso y diluir a unos 200 ml. Después continuar el análisis tal como se recomienda en el Exp. 35-7, pág. 618, para la determinación de calcio en la caliza, comenzando con «añadir a la disolución caliente 50 ml de disolución de oxalato amónico al 4 % . . .» Obsérvese, sin embargo, que en este análisis no es preciso efectuar la reprecipitación del oxalato cálcico; el precipitado de oxalato cálcico se separa por filtración, se lava para liberarlo de ion oxalato, se disuelve en ácido sulfúrico y se valora. Háganse los cálculos e informe del tanto por ciento de óxido cálcico en la muestra.

EXPERIMENTO 38-5 DETERMINACION DEL OXIGENO DISPONIBLE EN UNA PIROLUSITA (MnO_2)

Pesar las muestras 0,4 g del mineral seco en matraces Erlenmeyer. Suponiendo que el mineral estuviese formado por MnO_2 puro, calcular el peso de óxido arsenioso, As_2O_3, necesario para reducir el manganeso de la muestra a ion manganoso. Pesar con exactitud esta cantidad calculada de As_2O_3 patrón primario más un exceso de unos 0,2 g y añadirlo a los matraces que contienen la muestra (nota 1). Agregar unos 50 ml de agua y 10 ml de ácido sulfúrico concentrado; téngase en cuenta al añadir el ácido las precauciones usuales. Hervir

suavemente para descomponer completamente la muestra, lo que se aprecia por la desaparición de partículas negras o pardas.

Se añaden a la disolución fría unos 50 ml de agua, una gota de disolución de yodato potásico 0,002 *M* (catalizador) y se valora el exceso de arsenito con permanganato patrón. De la cantidad de óxido arsenioso que se añadió (nota 1) y de la cantidad que queda en exceso, determinada en esta valoración por retroceso con permanganato, calcúlese el porcentaje de «oxígeno disponible» (nota 2) en la muestra.

Notas

1. También puede reducirse la muestra por adición de una disolución patrón de arsenito, si se dispone de ella. En este caso añádase un 20 % en exceso respecto de la disolución de arsenito que sería necesaria para un peso de MnO_2 exactamente igual al de la muestra; esta cantidad añadida debe medirse con exactitud con una pipeta o bureta; después se añade ácido sulfúrico y se procede como antes.

2. Se calcula el «oxígeno disponible» como si fuera oxígeno el agente oxidante que reacciona con el arsenito.

EXPERIMENTO 38-6 PREPARACION DE DISOLUCIONES PATRON DE DICROMATO POTASICO Y DE SULFATO FERROSO AMONICO

Referencia para los Exps. 38-6 a 38-8: Cap. 30.

Preparación de las disoluciones

Dicromato potásico. Calcúlese el peso de dicromato potásico, $K_2Cr_2O_7$, exactamente necesario para preparar 500 ml de disolución 0,1000 *N*; téngase en cuenta el factor de pureza que tenga asignado. Pesar exactamente un pequeño vidrio de reloj; después pesar en él la cantidad de dicromato potásico exactamente necesario. Transferir a un vaso y sin pérdidas el sólido pesado; enjuagar cualquier partícula sólida que haya quedado en el vidrio de reloj; pasándola al vaso con un chorro de agua del frasco lavador. Añadir 100 ml de agua destilada, agitar para disolver el sólido y transferir la disolución completamente a un matraz aforado de 500 ml. Lavar varias veces el vaso uniendo las aguas al líquido del matraz y finalmente enrasar éste. Mezclar bien la disolución.

Disolución ferrosa (nota 1). En una balanza granataria, pesar 20 g de cristales de sulfato ferroso amónico y pasar el sólido a un vaso. Añadirle 15 ml de ácido sulfúrico 6 *N* (nota 2), disolver el sólido añadiendo agua destilada.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

pasar la disolución a un frasco con tapón de vidrio y diluir a unos 500 ml. Mezclar bien la disolución.

Comparación de las disoluciones (nota 1)

Preparar una disolución de ácidos sulfúrico y fosfórico añadiendo 15 ml de cada uno de los ácidos concentrados en unos 225 ml de agua destilada. Enfriar la disolución antes de utilizarla. Cargar una bureta con la disolución de dicromato potásico y la otra con la disolución ferrosa. Pasar de la bureta a un matraz Erlenmeyer unos 40 ml de la disolución ferrosa, medidos exactamente. Añadir unos 75 ml de la mezcla de ácidos sulfúrico y fosfórico y de 5 a 10 gotas de difenilaminosulfonato de bario como indicador. Valorar la disolución con la de dicromato patrón. A medida que se va reduciendo el ion dicromato, la disolución va tomando el color verde propio del ion crómico. El punto final es la aparición de la primera tonalidad azul-violeta permanente del indicador oxidado. Si se sobrepasa el punto final, hacerlo retroceder añadiendo unas gotas más de disolución ferrosa y terminar la valoración con más atención. Valorar otras dos muestras de la disolución de la sal ferrosa, tomando soluciones un poco diferentes en cada caso. Restar a los volúmenes de dicromato gastados 0,05 ml de la prueba en blanco (nota 3) y calcular la normalidad de la disolución ferrosa. La desviación media de las tres determinaciones debe ser inferior al 2 ‰.

Notas

1. Si se va a realizar la determinación de cromo en el Exp. 38-8 por el método 2, es innecesaria la preparación de la disolución ferrosa y su comparación con la de dicromato.
2. La misión del ácido es evitar la hidrólisis y retardar la oxidación atmosférica del ion ferroso. La disolución ferrosa es utilizable solamente durante unos cuantos días después de normalizada.
3. No puede determinarse de forma directa la cantidad de reactivo consumida por el blanco.

EXPERIMENTO 38-7 DETERMINACION DEL HIERRO

Hierro en un mineral

Pesar con exactitud tres muestras de 0,5 g del mineral de hierro seco en matraces de 500 ml. Disolver y reducir las muestras operando exactamente de la forma descrita en los dos primeros párrafos del Exp. 38-3, incluyendo

la adición de cloruro mercúrico; véanse también las notas 1 a 5 de dicho experimento. Después prosígase como se indica a continuación.

Agregar unos 250 ml de agua, 5 ml de ácido fosfórico concentrado y 5 a 10 gotas de indicador difenilaminosulfonato de bario. Valorar cuanto antes con disolución patrón de dicromato potásico hasta la aparición de la primera tonalidad azul-violeta permanente del indicador oxidado. Deben alcanzarse las inmediaciones del punto final con cuidado y, por último, ir añadiendo el reactivo gota a gota, esperando unos segundos después de cada adición, pues la oxidación del indicador no es instantánea. Reducir y valorar las otras dos muestras operando de la misma forma. Corríjanse los volúmenes gastados restándole los 0,05 ml del blanco. Háganse los cálculos e infórmese sobre el tanto por ciento de hierro y de óxido férrico, Fe_2O_3, en el mineral.

Hierro en muestras solubles

Si así se desea, puede proponerse la determinación con dicromato del hierro contenido en sales ferrosas solubles en agua, por ejemplo, en sulfato ferroso amónico. Las muestras de «hierro soluble» son normalmente hidratos y *no* deben desecarse antes de pesarse. Tómense muestras aproximadamente de 1 g, disuélvase cada una de ellas en unos 200 ml de agua, agréguense 5 ml de ácido sulfúrico concentrado y otros 5 ml de ácido fosfórico concentrado y de 5 a 10 gotas de indicador difenilaminosulfonato de bario. Valórese con dicromato potásico hasta el color azul-violeta del punto final. Réstense 0,05 ml del volumen gastado y calcúlese e infórmese sobre el porcentaje del hierro, expresándolo en forma de hierro y también en óxido férrico, Fe_2O_3.

EXPERIMENTO 38-8 DETERMINACION DE CROMO EN UN CROMATO SOLUBLE

Esta determinación es inversa de la determinación de ion ferroso. Sin embargo, el punto final es con frecuencia poco neto valorando en este sentido. Por esto, es preferible agregar a la muestra un exceso de ion ferroso, y después determinar el exceso por valoración con dicromato patrón. Para la determinación del cromo, la disolución ferrosa debe estar recién normalizada, a ser posible el mismo día en que va a utilizarse. En lugar de agregar un volumen medido de disolución ferrosa patrón (método 1), puede añadirse una cantidad exactamente pesada y en exceso de sulfato ferroso amónico (método 2) y valorar luego el exceso. Si no se utiliza disolución ferrosa valorada del mismo día, es más recomendable el segundo método.

Método 1. Si la muestra a analizar es una disolución de cromato, tómense tres muestras de 25 ml (pipeta) de dicha disolución. Si la muestra es un cromato sólido, pesar exactamente tres muestras de unos 0,5 g. En cualquier caso, añadir

a cada porción unos 75 ml de agua, 5 ml de ácido sulfúrico concentrado y otros 5 ml de ácido fosfórico. Enfriar la mezcla. Agregar después, de una bureta, unos 45 ml de disolución del dicromato (anaranjado) a ion crómico (verde), añadir más disolución ferrosa de la bureta. Anotar el volumen total de disolución ferrosa añadida. Añadir de 5 a 10 gotas de indicador difenilaminosulfonato bárico y valorar el exceso de ion ferroso con dicromato patrón. Si se analiza una muestra en disolución, calcular e informar de los gramos de cromo, como cromo y como óxido crómico, Cr_2O_3, por litro de la disolución analizada. Si se trata de una muestra sólida, debe darse el resultado en porcentaje de cromo y de óxido crómico, Cr_2O_3.

Método 2. Tomar la disolución o la muestra sólida lo mismo que en método 1. Añadir a cada muestra, sin pérdida, una cantidad exactamente pesada de sulfato ferroso amónico hexahidratado (sal de Mohr) puro, $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, en cantidad de 1,5 a 1,8 g. Agitar bien para disolver la sal ferrosa. Si la cantidad de sal ferrosa añadida es insuficiente para la reducción completa del dicromato (anaranjado) a ion crómico (verde), debe añadirse una cantidad adicional de sal ferrosa exactamente pesada. Añadir el indicador y valorar con dicromato potásico como en el método 1. Háganse los cálculos e infórmese de los resultados como en el método 1.

EXPERIMENTO 38-9 COMPARACION DE LAS DISOLUCIONES DE YODO Y TIOSULFATO SODICO

Referencia para los Exps. 38-9 a 38-13: Cap. 29.

Preparación de las disoluciones

Tiosulfato sódico. Pésense en una balanza ordinaria 25 g de cristales de tiosulfato sódico, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, y 1 g de carbonato sódico. Transferir ambos sólidos a un frasco de un litro limpio y añadirle agua destilada recién hervida (nota 1) para completar aproximadamente un litro. Agitar bien para disolver los sólidos y homogeneizar la disolución.

Yodo. De la misma forma, pesar 6,5 g de cristales de yodo y 20 g de yodo potásico. Triturar el yodo en un mortero con pequeñas porciones repetidas de yoduro potásico y agua, pasando las disoluciones obtenidas a un frasco, hasta que el sólido quede completamente disuelto. Diluir la disolución a unos 500 ml y homogeneizarla (nota 2).

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR OMNIUM POTENTIOR RATIO SAPIENTIA FUNDADA EN 1620

Comparación de las disoluciones (nota 3)

Tomar en un matraz Erlenmeyer unos 40 ml de la disolución de yodo contenida en una bureta. Diluir a unos 100 ml con agua destilada recientemente hervida, añadir 1 ml de ácido acético glacial y dejar caer disolución de tiosulfato de la otra bureta hasta que casi haya desaparecido el color amarillo de la disolución. Después agregar 2 ml de disolución de almidón y continuar la valoración hasta la desaparición del color azul. Valorar otras dos muestras de la disolución de yodo de la misma forma, utilizando volúmenes un poco diferentes. Hacer los cálculos e informar sobre la relación en volumen yodo/tiosulfato.

Notas

1. El agua a utilizar para preparar la disolución de tiosulfato sódico y para diluir la disolución en las determinaciones debe hervirse poco antes de su uso en un matraz, que se tapa y deja enfriar a la temperatura ambiente. La necesidad de agua recién hervida debe haberse previsto con anticipación para que esté preparada en el momento que se necesite.
2. Es conveniente dejar en reposo la disolución uno o dos días, agitando alguna vez, para asegurar la disolución completa del yodo.
3. Si se van a normalizar directamente las disoluciones de tiosulfato sódico y de yodo, es innecesaria la valoración de comparación entre dichas disoluciones, si bien sirve como comprobación de las normalizaciones.

EXPERIMENTO 38-10 NORMALIZACION DE LAS DISOLUCIONES DE YODO Y TIOSULFATO SODICO

Normalización del tiosulfato

Tomar en matraces Erlenmeyer tres muestras de 0,12-0,17 g de yodato potásico patrón primario seco, KIO_3 (nota 1). Disolver cada una de las muestras en unos 50 ml de agua recién hervida. Añadir a la primera muestra 2 g de yoduro potásico, pesado en balanza ordinaria, agitar hasta completar su disolución y después agregar una disolución formada por 1 ml de ácido clorhídrico concentrado en 15 ml de agua. Valorar en seguida el yodo liberado con tiosulfato hasta casi la desaparición del color amarillo, después añadir 2 ml de disolución de almidón y continuar la valoración exactamente hasta la desaparición del color azul. Valorar de la misma forma otras dos muestras. Determinar la corrección en blanco utilizando las mismas cantidades de yoduro potásico y de ácido clorhídrico en el mismo volumen de agua. Corregir el volumen de tiosulfato en el valor encontrado en la prueba en blanco, aplicar el factor de pureza del yodato

potásico patrón y calcular la normalidad de la disolución de tiosulfato. A partir de la relación en volumen de las disoluciones determinadas en el Exp. 38-9, calcular también la normalidad de la disolución de yodo (nota 2). Informar de los resultados.

Normalización del yodo

Tomar en matraces Erlenmeyer tres muestras pesadas exactamente, de 0,15-0,20 g, de óxido arsenioso, As_2O_3, patrón primario. Disolver cada una de ellas en 10-20 ml de disolución 1 *M* de hidróxido sódico, añadirle ácido clorhídrico 1 *M justamente hasta que la disolución este ácida* (nota 3), según indica un trocito de papel de tornasol introducido en la disolución. Añadir 1 g de bicarbonato sódico (pesado aproximadamente), diluir a unos 100 ml, agregar 2 ml de disolución de almidón y valorar con la disolución de yodo hasta la aparición de la primera tonalidad azul permanente. Calcular la normalidad de la disolución de yodo. Calcular también la normalidad de la disolución de tiosulfato a partir de los resultados de la valoración de comparación, Exp. 38-9 (nota 4). Informar de los resultados.

Notas

1. Otro método puede consistir en pesar una sola muestra de 0,7-0,8 g de yodato potásico, disolverla en agua y enrasarla en un matraz de 250 ml, tomando luego partes alicuotas de 50 ml para la valoración.
2. Si así se desea, puede normalizarse directamente la disolución de yodo contra óxido arsenioso.
3. Cuídese de no añadir un exceso de ácido clorhídrico, pues en caso contrario podría consumir gran parte del bicarbonato que se añade después y se obtendría un punto final indeterminado. Si ocurriese esto último, añadir más bicarbonato sódico.
4. Si así se desea, puede normalizarse la disolución de tiosulfato sódico contra yodato potásico.

EXPERIMENTO 38-11 ANALISIS DE UNA LEJIA

En la sesión de laboratorio inmediatamente anterior, debe haberse entregado al instructor del laboratorio un matraz aforado de 250 ml (nota 1) etiquetado con el nombre y número del alumno, destinado a contener la muestra. Este debe analizarse el mismo día que se recibe.

Diluir la muestra exactamente a 250 ml con agua destilada recién hervida; homogenícese bien evitando sacudidas violentas. Enjuagar y cargar una bureta con esta disolución y otra bureta con disolución patrón de tiosulfato. Poner

en un matraz Erlenmeyer unos 40 ml de la disolución de lejía, añadir unos 25 ml de agua recién hervida, 2 g de yoduro potásico y 10 ml de ácido sulfúrico 6 *N*. En seguida, valorar con tiosulfato el yodo liberado hasta que casi haya desaparecido el color amarillo, después agregar 2 ml de disolución de almidón y completar la valoración hasta la desaparición del color azul. Si se sobrepasa el punto final, añadir un poco más de disolución de lejía y alcanzar el punto con más precaución. Valorar otras dos muestras de la disolución de lejía, utilizando volúmenes un poco diferentes. Calcular e informar de los gramos de cloro activo (nota 2) en la muestra.

Notas

1. No es preciso que el matraz esté seco, puesto que debe diluirse la disolución de la muestra.
2. El cálculo del cloro disponible se efectúa como si el cloro fuese el único oxidante que reacciona con yoduro para liberar el yodo que se valora.

EXPERIMENTO 38-12 DETERMINACION DE COBRE EN UN MINERAL

Tomar tres muestras de 1 g de mineral de cobre seco en un vaso de 250 ml. Añadir a cada una 10-15 ml de ácido nítrico concentrado, cubrir el vaso con un vidrio de reloj y calentar cerca del punto de ebullición hasta que se descomponga el mineral. Cuidar de que la disolución no se evapore a un volumen inferior a 5 ml. Si fuera necesario, renuévese el ácido que se pierde por evaporación. Cuando se ha descompuesto completamente el mineral y el residuo es blanco o casi blanco (nota 1) evaporar hasta un volumen de unos 5 ml. Agregar unos 30 ml de agua y calentar suavemente para disolver las sales solubles. Enfriar y añadir 10 ml de agua de bromo (nota 2), hervir luego hasta que no se detecte olor a bromo en los vapores. Si el residuo (sílice) es casi blanco y escaso, es innecesaria la filtración (nota 3); en caso contrario, separar por filtración el residuo, recogiendo el filtrado en un matraz Erlenmeyer. Lavar el filtro varias veces con pequeñas porciones de ácido nítrico muy diluido (1 : 100) y recoger los líquidos de lavado junto al filtrado principal. Concentrar la disolución a unos 25 ml; enfriar, añadir después lentamente dióxido amónico diluido (1 : 1) con buena agitación justamente hasta que aparezca un precipitado blanco azulado de hidróxido cúprico o aparezca de forma permanente el complejo cúprico-amoniacal, azul intenso (notas 4, 5 y 6). Después de retirados los vapores que cubren la disolución, ésta debe oler débilmente a amoniaco. Si inadvertidamente se añadió un exceso de amoniaco, hervir la mezcla para expulsar el exceso. Hasta este momento ha sido posible manipular simultáneamente las tres muestras, pero desde este instante se debe operar con las muestras una por una.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA OMNIUM
FUNDADA EN 1620
QUITO

Pesar con aproximación de 0,1 g, 2,0 g de bifluoruro amónico, NH_4HF_2, 2,0 g de ftalato ácido de potasio y 3,0 g de yoduro potásico. Deben añadirse estos reactivos en el orden establecido, esperando a que se disuelva cada uno antes de agregar el siguiente. Valorar sin demora con disolución patrón de tiosulfato hasta que casi desaparezca el color amarillo; añadir 2 g de tiocianato potásico y 2 ml de disolución de almidón y completar la valoración gota a gota hasta la desaparición del color azul, que no debe reaparecer en varios minutos (nota 7). Completar de la misma forma el análisis de las otras dos muestras. Calcular e informar del porcentaje de cobre en el mineral.

Notas

1. Si el mineral no se descompone fácilmente por la acción del ácido nítrico, añadir también 5 ml de ácido clorhídrico concentrado y calentar hasta cerca del punto de ebullición (¡vitrina!) hasta que el residuo sea blanco o solo un poco gris. Enfriar, añadir 10 ml de ácido sulfúrico concentrado y evaporar en la vitrina hasta desprendimiento intenso de humos densos blancos de trióxido de azufre. Enfriar y continuar con la dilución, etc.
2. El agua de bromo completa la oxidación del arsénico y/o antimonio.
3. Si no es necesaria la filtración, proceder directamente a la adición de hidróxido amónico.
4. El hidróxido amónico neutraliza el exceso de ácido en la disolución con lo que luego puede ajustarse bien el *p*H.
5. Debido a la presencia de la sal amónica formada en la neutralización, el precipitado blanco azulado puede no aparecer. La formación del primer color azul intenso en la disolución indica que el ácido libre ha sido neutralizado.
6. Si hay presente mucho hierro, el hidróxido amónico debe añadirse hasta la precipitación completa de óxido férrico hidratado.
7. Un retorno rápido del color azul puede ser debido a insuficiente tampón y a un *p*H elevado, en el cual la oxidación del ion yoduro por el ion cúprico es algo lenta; también puede ser debido a insuficiente fluoruro para complejar a todo el ion férrico.

EXPERIMENTO 38-13 DETERMINACIÓN DE ANTIMONIO EN LA ESTIBINA

Tomar en vasos de 250 ml tres muestras de 1,5 g de estibina (sulfuro de antimonio) seca. Añadir unos 0,3 g de cloruro potásico finamente pulverizado (nota 1), cubrir casi totalmente el vaso con un vidrio de reloj y añadir cuidadosamente 10 ml de ácido clorhídrico concentrado vertiéndolo por la pared del vaso. Colocar el vaso cubierto en un baño de vapor o en una placa de calefacción a temperatura baja (vitrina) y calentar (*no hervir*) hasta que se descomponga el material; la mezcla no debe oler ya a sulfuro de hidrógeno y cualquier

residuo que aparezca (sílice) debe ser blanco o solo ligeramente grisáceo. No debe llevarse la disolución a sequedad en la evaporación, lo cual podría dar lugar a pérdidas de tricloruro de antimonio; añadir más ácido clorhídrico si fuese necesario. Cuando la descomposición es completa, añadir 3 g de ácido tartárico finamente pulverizado y continuar calentando durante 10-15 minutos. Añadir agua en porciones de unos 5 ml con buena agitación hasta que la disolución alcanza unos 100 ml. Si, durante la dilución, aparece un precipitado anaranjado (Sb_2S_3), calentar suavemente hasta que el precipitado se haya disuelto antes de continuar la dilución. Si se forma un precipitado blanco de sales básicas, prescíndase de la determinación (nota 2). Cuando se completa la dilución, hervir la disolución durante un minuto.

Lavar el vidrio de reloj (hacia la disolución) y neutralizar cuidadosamente la disolución con hidróxido sódico 6 *N*, utilizando como indicador rojo de metilo. Luego añadir ácido clorhídrico 6 *N gota a gota*, justamente hasta que la disolución se ponga ácida, evitando con cuidado un exceso.

Preparar unos vasos de 600 ml o en matraces Erlenmeyer de 500 ml disoluciones que contienen 3 g de bicarbonato sódico en 200 ml de agua. Verter la disolución de la muestra en la disolución de bicarbonato sódico; evitar pérdidas por efervescencia y enjuagar varias veces con una corriente de agua del frasco lavador para recoger completamente la disolución. Agregar 2 ml de disolución y almidón y valorar con yodo patrón hasta la aparición del primer color azul permanente (nota 3). Hacer los cálculos e informar del porcentaje de antimonio en el mineral.

Notas

1. La adición de cloruro potásico evita la pérdida de tricloruro de antimonio por volatilización.
2. Si se añade insuficiente ácido tartárico, puede necesitarse una cantidad excesivamente grande de ácido clorhídrico para redisolver la sal básica (SbOCl); lo mejor en este caso es prescindir de la muestra y volver a comenzar.
3. Un punto final tenue indica insuficiencia de tampón; en este caso añadir 1 g más de bicarbonato sódico y completar la valoración.

39

METODOS COLORIMETRICOS

Referencia: Cap. 31.

EXPERIMENTO 39-1 DETERMINACION COLORIMETRICA DEL *pH*

Uno de los métodos para determinar el *pH* de una disolución consiste en tratar la muestra con un indicador apropiado y comprobar el color con una serie de disoluciones tampón patrón en la que el *pH* varía por incrementos pequeños y en que se ha añadido una cantidad fija de indicador. Este método es tedioso porque exige la preparación de varias disoluciones tampón.

Dentro del intervalo de viraje de un indicador, existen tanto la forma ácida como la alcalina, pero en diferentes cantidades relativas según el *pH*. El color observado es, por consiguiente, una superposición de los colores de las dos formas y depende de sus cantidades relativas. En el Cap. 23 se ha indicado que

$$pH = pK_{ind} + \log([\text{forma alcalina}]/[\text{forma ácida}])$$

Puede determinarse el *pH* de una disolución por el método de Gillespie[1] sin utilizar disoluciones tampón. El método se funda en el hecho de que el color observado de la luz que atraviesa sucesivamente dos disoluciones, una de ellas conteniendo una cantidad medida de un indicador bicolor o en forma totalmente ácida y otra conteniendo una cantidad medida del indicador en forma totalmente alcalina, es el mismo que si las dos formas coloreadas estuviesen en la

[1] L. J. Gillespie, *J. Am. Chem. Soc.*, **42**, 742 (1920).

misma disolución. Una serie de tubos de comparación, que contienen cantidades variables del indicador, totalmente en forma ácida, se empareja con otra serie de tubos, que contienen cantidades variables del indicador, totalmente en forma alcalina, haciendo el emparejamiento de forma que la cantidad total de indicador en cada par sea la misma. Cuando se observa la luz transmitida por los pares de tubos, presentan una gradación de color desde el color ácido al alcalino. Una muestra problema, a lo cual se añade la misma cantidad de indicador que se utiliza en los patrones se compara con los tubos de comparación para determinar la relación de la concentración de la forma alcalina a la forma ácida del indicador. A partir de este valor y de la constante del indicador se calcula el *p*H con la ecuación anterior. El método aprecia 0,2 unidades de *p*H e incluso 0,1 unidades preparando e igualando cuidadosamente la muestra y los patrones, si se elige un indicador para el que la igualación final de color caiga cerca del centro del intervalo de viraje. Hacia los extremos de este intervalo se obtiene una igualación imperfecta de la muestra con los patrones, lo cual da lugar a errores grandes. Una comparación cuidadosa del color entre patrones adyacentes reducirá el error.

Procedimiento

En la sesión de laboratorio anterior a aquella en que vaya a realizarse la determinación, entregar al instructor dos tubos de ensayo tapados y etiqueta-

Tabla 39-1 Indicadores para el método de Gillespie

N.º	Indicador	pK_{ind} [a]	Ácido necesario [b]	Alcali necesario [b]
1.	Azul de timol (ácido)	1,6	1 ml HCl 2,5 *N*	5 ml KH_2PO_4 2 %
2.	Anaranjado de metilo	3,5	2 ml HCl 0,05 *N*	0,1 ml NaOH 0,05 *N*
3.	Azul de bromofenol	3,8	1 ml HCl 0,05 *N*	0,1 ml NaOH 0,05 *N*
4.	Verde de bromocresol	4,7	0,1 ml HCl 0,05 *N*	0,1 ml NaOH 0,05 *N*
5.	Rojo de metilo	5,0	0,1 ml HCl 0,05 *N*	0,1 ml NaOH 0,05 *N*
6.	Rojo de clorofenol	6,0	0,1 ml HCl 0,05 *N*	0,1 ml NaOH 0,05 *N*
7.	Púrpura de bromocresol	6,1	0,1 ml HCl 0,05 *N*	0,1 ml NaOH 0,05 *N*
8.	Rojo neutro	6,8	0,1 ml HCl 0,05 *N*	0,1 ml NaOH 0,05 *N*
9.	Azul de bromotimol	7,1	0,1 ml HCl 0,05 *N*	0,1 ml NaOH 0,05 *N*
10.	Rojo de fenol	7,8	0,1 ml HCl 0,05 *N*	0,1 ml NaOH 0,05 *N*
11.	Rojo de cresol [c]	8,1	5 ml KH_2PO_4 2 %	1 ml Na_2CO_3 0,2 *N*
12.	Púrpura de metacresol [c]	8,3	5 ml KH_2PO_4 2 %	1 ml Na_2CO_3 0,5 *N*
13.	Azul de timol [c]	8,9	5 ml KH_2PO_4 2 %	1 ml Na_2CO_3 0,5 *N*

[a] Los valores de pK_{ind} se dan solo con una cifra decimal, porque el método tiene una exactitud de 0,1 unidades de *p*H.

[b] Estas cantidades de reactivo son las necesarias, con un volumen final de 10 ml, para hacer pasar todo el indicador a la forma ácida o alcalina, respectivamente.

[c] Intervalo alcalino del indicador. Estos indicadores tienen otro intervalo de viraje en la zona inferior de *p*H.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST SAPIENTIA COMMUNUM FUNDADA EN 1826

dos con el nombre y número del alumno; se utilizarán dichos tubos para contener la muestra y el indicador (nota 1). El indicador entregado al alumno puede identificarse mediante un número que corresponda al número de la serie de indicadores enumerados en la Tabla 39-1. Pedir del almacén un equipo Gillespie para *p*H, que consta de un bloque comparador de 10 orificios (20 orificios apareados), 20 tubos de ensayo, dos pipetas graduadas de 1 ml y una pipeta graduada de 10 ml.

Preparar unos 250 ml de agua exenta de carbonato por ebullición de agua destilada en un matraz, tapando luego el matraz y enfriando el agua sin acceso de aire. Los tubos de ensayo a utilizar deben estar escrupulosamente limpios y lo más escurridos que sea posible, para lo cual se sacuden enérgicamente, después de enjuagados con agua destilada.

Utilizando pequeñas etiquetas situadas cerca de la parte superior de los tubos de ensayo, enumerar un lote de tubos desde 1A a 9A y otro lote desde 9B a 1B. Colocar los tubos en el comparador apareados de la forma siguiente: 1A y 9B; 2A y 8B; 3A y 7B; etc. Utilizar una pipeta graduada de 1 ml que se ha enjuagado una vez con una pequeña cantidad de la disolución del indicador; añadir 0,1 ml del indicador al tubo 1A y 0,9 ml al tubo 9B; 0,2 ml al tubo 2A y 0,8 ml al tubo 8B; etc., hasta poner indicador en todos los tubos. Recurrir a la Tabla 39-1 para saber la cantidad de ácido y de álcali necesarios para hacer pasar el indicador totalmente a sus formas ácida y alcalina, respectivamente. Añadir a cada uno de los tubos del lote A la cantidad necesaria de ácido con la segunda pipeta graduada de 1 ml. Enjuagar la pipeta y añadir después a cada tubo del lote B la cantidad necesaria de álcali. Mediante una bureta o una pipeta graduada de 10 ml, añadir agua hervida destilada reciente para hacer un volumen total de líquido de 10 ml en cada tubo de ensayo, mezclar bien el contenido de éstos. A otro tubo de ensayo similar añadir 1,0 ml del indicador y 9,0 ml de la disolución problema y emparejar este tubo con otro de agua destilada.

Utilizar el bloque comparador que contiene pares de tubos con formas alcalina y ácida del indicador en relación conocida e identificar el color del par que contiene la muestra y agua (nota 2). Mantener juntos los tubos apareados y trasladarlos al bloque comparador con objeto de situar el par problema junto al par patrón a que más se asemeje en color. Si resulta difícil decidir entre dos patrones, ensayar cambiando el orden de los patrones y del problema, procurando mantener unidos los tubos de cada par en los orificios del comparador. Anotar el valor de la relación [forma alcalina]/[forma ácida](número del tubo B/número del tubo A) del indicador que presente un color más semejante al del problema (nota 3). A partir de esta relación y del pK_{ind} del indicador utilizado (véase la Tabla 39-1), háganse los cálculos e infórmese del *p*H del problema.

Enjuagar los tubos de ensayo y las pipetas con agua del grifo y luego con agua destilada, y devolver el aparato al almacén. Bajo ninguna circunstancia debe el alumno retener el aparato desde una sesión de trabajo hasta la siguiente.

Notas

1. Para conseguir buenos resultados, deben utilizarse como muestras disoluciones tampón. Pueden prepararse por el método de Clark y Lubs, *J. Biol. Chem.*, **25**, 479 (1916).

2. Los tubos deben observarse por transparencia, preferiblemente con luz natural fuerte, pero no con luz solar directa.

3. Si el problema está más coloreado que uno de los pares (por ejemplo, el 4B/6A), pero menos que el próximo (por ejemplo, el 5B/5A), anotar un valor intermedio (por ejemplo, el 4,5B/5,5A). Una estimación más exacta que la que corresponde a 0,5 unidades en B y A es probablemente imposible y en cierto modo no es necesaria una exactitud mayor.

EXPERIMENTO 39-2 DETERMINACION DE MANGANESO EN ACEROS

Pueden determinarse por colorimetría en forma de permanganato pequeñas cantidades de manganeso en minerales y aceros. Entre los diversos reactivos capaces de oxidar los estados inferiores de oxidación del manganeso a permanganato, el peryodato que da lugar al método de Willard y Greathouse[2], es el más satisfactorio. La concentración de ácido puede oscilar entre límites amplios; una ebullición prolongada después de desarrollado el color no es perjudicial, y el color es estable indefinidamente si hay presente un exceso de peryodato. El método es satisfactorio en presencia de titanio, en que no es adecuado el método del peroxidisulfato.

En el análisis de aceros, los componentes que acompañan al manganeso comunican cierta coloración a la disolución; el color del ion férrico se elimina con ácido fosfórico por formación del complejo fosfórico incoloro. El color debido a pequeñas cantidades de cromo, vanadio, níquel y cobalto pueden compensarse haciendo que estos componentes formen parte del blanco o patrón de referencia con quien se compara el problema. Las interferencias originadas por otros componentes coloreados se eliminan también, en gran extensión, utilizando una luz incidente (seleccionada mediante un filtro de paso de banda estrecho o con un espectrofotómetro) de la longitud de onda absorbida con más intensidad por el componente a determinar. La absorbancia máxima del permanganato se presenta a 526 mμ, en la región amarillo-verdosa del espectro.

Se puede abreviar tiempo en este análisis si se pesan en primer lugar las muestras de acero y se pone a disolver en ácido nítrico, mientras se procede a la calibración.

[2] H. H. Willard y L. H. Greathouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 2366 (1917).

Preparación de los patrones de color. Por dilución apropiada de una disolución de permanganato previamente normalizada (nota 1), preparar 250 ml de una disolución que contenga exactamente 0,100 mg de manganeso por mililitro (nota 2). A partir de este patrón, preparar una serie de patrones más diluidos que contengan 0,200, 0,500, 1,00, 1,50 y 2,00 mg de manganeso por 100 ml. Se opera de la forma siguiente. Enjuagar y cargar una bureta (nota 3) con la disolución de permanganato. Medir 2,00 ml de la disolución pasándolos a un matraz aforado de 100 ml, enrasar con agua destilada y homogeneizar bien. Preparar los demás patrones diluidos operando de la misma forma con volúmenes apropiados de la disolución de permanganato (nota 4).

Medida de la absorbancia y/o de la transmitancia (nota 5). Debido a la variedad de colorímetros fotoeléctricos y espectrofotómetros que se utilizan en los distintos laboratorios, no se describe aquí con detalle el procedimiento operatorio para ningún tipo específico de aparato. Sin embargo, existen aspectos comunes en la mayor parte de los aparatos. Estudiar el procedimiento a seguir con el aparato que se vaya a utilizar, consultando al instructor del laboratorio si fuese necesario. Las células para medir la absorción (tubos o cubetas) deben estar escrupulosamente limpias. Poner el control de longitudes de onda a 526 *mμ* (nota 6) con el haz luminoso obturado o bloqueado, ajustar la escala del medidor o transmitancia cero (absorbancia infinito). Llenar dos células con agua destilada y secar cuidadosamente su superficie exterior con un paño blando. Colocar una de las células en la trayectoria luminosa del instrumento y ajustar los controles para obtener una lectura de transmitancia de 100 % (cero de absorbancia) en la escala del medidor. Calcular la segunda célula en la trayectoria luminosa y anotar la lectura (nota 7). Comprobar, moviendo adelante y atrás varias veces ambos tubos, y anotar las absorbancias y transmitancias.

Enjuagar la célula de la muestra con dos o tres pequeñas porciones de la disolución a medir (nota 8); el agua destilada en la otra célula sirve de blanco (nota 9). Colocar la disolución de referencia en posición y ajustar la escala a 100 % *T* (absorbancia = cero). Después colocar la disolución de la muestra en posición y leer y anotar el porcentaje de transmitancia y de absorbancia. Compruébese la lectura varias veces moviendo el blanco y la muestra y anotando las lecturas individuales y su valor medio. Medir cada una de las disoluciones de la serie de patrones de la misma forma. Anotar el número de serie del aparato utilizado (nota 10).

Representación de los datos obtenidos. Construir las gráficas, como luego se indica, y unirlas al informe de análisis.

1. *Transmitancia en función de la concentración.* En papel semilogaritmico (nota 11), representar el porcentaje de transmitancia *en la escala logaritmica* como ordenada contra la concentración en miligramos de manganeso por 100 ml

de disolución, como abscisas. Dibujar la curva continua que se adapte más a los puntos experimentales (nota 12); la curva extrapolada debe pasar por el 100 % de transmitancia a concentración cero.

2. *Absorbancia frente a concentración.* En papel de coordenadas lineales, representar la absorbancia en ordenadas frente a la concentración (en miligramos de manganeso por 100 ml) en abscisas. Trazar una curva continua que se ajuste lo más perfectamente posible a los puntos experimentales (nota 12); esta curva extrapolada debe pasar por origen. Cualquiera de estas dos gráficas sirve como curva de calibración para determinar la concentración de manganeso en el problema.

3. *Representación de Ringbom*[1]. En papel semilogarítmico de dos ciclos, representar (100 − tanto por ciento de T) con ordenadas en función del logaritmo de la concentración (escala logarítmica) en abscisas. Trazar la curva continua que más se ajuste a los puntos experimentales. A partir de esta gráfica, calcular (*a*) el intervalo óptimo de concentración, y (*b*) el error relativo del análisis, por error del 1 % T, dentro de este intervalo (nota 13).

Análisis del acero

El problema *no* debe desecarse en la estufa. Pesar exactamente muestras de acero (por duplicado o por triplicado, según indique el instructor) de 0,25 a 0,30 g. Transferir la muestra a un vaso de 250 ml, añadir 25 ml de ácido nítrico diluido (1 : 3), cubrir el vaso con un vidrio de reloj y hervir lentamente hasta que la muestra se disuelva o hasta que quede solo una pequeña cantidad de residuo carbonoso; si es necesario, añadir agua para compensar las pérdidas por evaporación. Hervir durante uno o dos minutos, retirar la muestra del calor y añadir, en varias etapas, unos 0,5 g de peroxidisulfato amónico. Hervir suavemente durante 10 minutos para oxidar los compuestos de carbono. Si se forma un color purpúreo del permanganato o un precipitado oscuro de dióxido de manganeso, añadir unos granitos de bisulfato sódico para reducir estos compuestos y después hervir de tres a cinco minutos más (nota 14). Diluir con unos 25 ml de agua (nota 15), añadir 5 ml de ácido fosfórico siruposo y unos 0,2 g de peryodato potásico (nota 16). Hervir la disolución suavemente durante unos cinco minutos para desarrollar el color; si este color no aparece, o lo hace débilmente, añadir más peryodato potásico para asegurar la oxidación completa de manganeso. Enfriar la disolución y transferirla cuantitativamente a un matraz aforado de 100 ml; diluir hasta el enrase y homogeneizar. Poner unos 20 ml de la disolución de la muestra en su vasito, añadir varias gotas de ácido clorhídrico concentrado, calentar si es necesario para reducir el permanganato y utilizar la disolución reducida como blanco (nota 17). Si la muestra presenta una transmitancia inferior al 20 % (absorbancia 0,7) o si la transmitan-

[1] A. Ringbom, *Z. anal. Chem.*, **115**, 332 (1939). Véase también G. H. Ayres, *Anal. Chem.*, **21**, 652 (1949).

cia cae en una zona de la curva de calibración que no es lineal (nota 18), hacer una dilución exacta (1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, o lo que sea necesario) y medir de nuevo la transmitancia (o absorbancia) (nota 19). Si la transmitancia medida es superior al 60 % (absorbancia menor de 0,2) podrían obtenerse resultados más exactos utilizando una muestra mayor o un volumen más pequeño.

En la gráfica de calibración, leer la concentración que corresponde a la transmitancia (o absorbancia) de la disolución de la muestra. Hacer los cálculos e informar del porcentaje de manganeso en el acero (nota 20).

Notas

1. Puede utilizarse la disolución de permanganato potásico preparada y normalizada en el Exp. 38-1, siempre que haya sido conservada adecuadamente y se utilice para este experimento sin dilaciones indebidas. También puede prepararse una disolución de permanganato potásico para todo el laboratorio; en este caso, debe estabilizarse mediante adición de ácido sulfúrico y de permanganato potásico.

2. Esta disolución contiene un total de 0,0250 g de manganeso. En la normalización de permanganato contra oxalato, el meq de manganeso es 54,94/5.000 = 0,01099. El volumen de permanganato patrón necesario se calcula a partir de la relación:

$$\text{ml} \times N \times 0{,}01099 = 0{,}0250$$

3. En lugar de la bureta, pueden utilizarse pipetas de capacidades apropiadas, por ejemplo, 2,5 y 10 ml.

4. A menos que disponga el alumno de varios matraces aforados de 100 ml, transferir el primer patrón diluido a otro recipiente *seco*, como un frasco matraz Erlenmeyer o tubo de ensayo grande, que luego se tapa para evitar la evaporación. Si se utilizan tapones de corcho de goma, debe evitarse que la disolución entre en contacto con el tapón y dé lugar a la reducción del permanganato. Enjuagar el matraz volumétrico con agua, preparar el segundo patrón diluido y seguir así sucesivamente. Se aprovecha al máximo el tiempo del alumno y el aparato si se preparan todas las disoluciones de forma que puedan medirse de una vez. Debido a la posible presencia de sustancias reductoras en el agua destilada, las disoluciones diluidas de permanganato pueden no ser estables durante más de unas horas. Los patrones de color deben medirse en la misma sesión de trabajo en que se preparan. Sin embargo, el permanganato de las disoluciones de las muestras es estable (¿por qué?) y se conserva indefinidamente.

5. Los medidores de la mayor parte de los aparatos tienen una escala doble, una de tanto por ciento de transmitancia y otra de absorbancia (también llamada «densidad óptica»). Leer y anotar la lectura de ambas escalas. Cualquiera de estas dos funciones pueden utilizarse para construir la curva de valoración. Si solo lleva el aparato escala de tanto por ciento de transmitancia, pueden

convertirse estas lecturas en absorbancia mediante la relación $A = -\log T$, en que $T = \%T/100$.

6. Si se utiliza un fotómetro de filtro, colocar el filtro verde o verde amarillo.

7. Las fluctuaciones en el voltaje de la línea pueden dar lugar a fluctuaciones de la aguja del medidor del aparato. Comprobar las lecturas tomándolas varias veces y hallar la media de varias lecturas para aumentar la veracidad de los datos. La transmitancia de las células debe concordar en 1 % T o menos. Si difieren en más del 1 % utilizar la célula que tenga transmitancia mayor como blanco, ajustar el aparato a 100 % T (absorbancia cero), poner en posición la otra célula —la que va a utilizarse para contener la muestra a medir— y leer su *absorbancia*. Este valor se aplica como corrección a restar a las medidas de *absorbancia*. (¿Por qué se efectúa la corrección en absorbancias y no en transmitancias?) Es importante colocar las células en el aparato siempre en la misma posición y (a no ser que las células concuerden perfectamente) que la disolución en blanco esté siempre colocada en la misma célula midiendo todas las muestras en la otra célula del par.

8. Si no existe un vertedero o pila cerca del aparato, utilícese un vaso grande para recoger los líquidos después de las medidas. Cuídese de no verter o salpicar líquidos sobre el aparato.

9. Para conseguir un trabajo más exacto en espectrofotometría, el blanco debe contener todos los reactivos utilizados en la preparación de la disolución coloreada, pero nada del constituyente que se analiza. En el procedimiento de calibración de este método, los reactivos utilizados presentan una absorción despreciable a la longitud de onda a que se efectúa la medida, por lo que puede utilizarse agua como blanco.

10. Debido a que aparatos diferentes, aun de la misma marca y modelo, tienen respuestas características un poco diferentes, es necesario que los patrones de calibración y las disoluciones problema se midan en el mismo aparato y con las mismas células de absorción. La anotación del número de serie del aparato en que se realiza el análisis sirve para que el instructor sepa que todos los aparatos funcionan de forma satisfactoria.

11. El papel semilogarítmico tiene espaciados logarítmicos a lo largo de un eje y espaciados lineales en el otro. Si una lectura de transmitancia es inferior al 10 %, utilizar papel de dos ciclos; en caso contrario, es suficiente el de un ciclo.

12. Cuando en lugar de espectrofotómetro, se utiliza un fotómetro de filtros, normalmente la transmitancia a elevadas concentraciones cambia con la concentración menos de lo que exige la ley de Beer y las curvas se aplanan en la zona de elevadas concentraciones. En este experimento se obtiene buena linealidad, aun con fotómetros de filtro, hasta unos 1,5 mg de manganeso en 100 ml de disolución.

13. La representación de Ringbom se ha discutido en el Cap. 31 y se ha ilustrado en las Figs. 31-14 y 31-15. Este tipo de representación puede utilizarse también como curva de calibración, pero se necesita disponer de más puntos experimentales para obtener una localización exacta de la curva.

14. La ebullición adicional expulsa dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno.
15. En algunas muestras, queda después del tratamiento con peroxidisulfato un residuo negro. Si este residuo es escaso, puede ignorarse excepto que se exija una elevada exactitud. Si su cantidad es superior a lo que podríamos llamar trazas, separarlo por filtración y lavarlo con cuatro o cinco porciones de agua. Unir las aguas de lavado con el filtrado. Proceder después a la adición de ácido fosfórico, etc.
16. Pedir el peryodato potásico al instructor. El reactivo es caro; no debe desperdiciarse.
17. El hierro(III) en disolución ha pasado a complejo incoloro con el ácido fosfórico; otros componentes que puedan existir como cromo, níquel, cobalto, etc., contribuyen al color y pueden interferir en cierta extensión, especialmente si se encuentran en cantidades relativamente grandes. Operando de la forma que se indica (reducción del permanganato en la preparación del blanco), éste contiene todos los componentes que pueden contribuir a la absorbancia en la muestra.
18. No existe ninguna razón fundamental para huir de la zona curvada de la curva de calibración en el análisis de un problema si la situación de la curva es exacta por haberse obtenido por medida de un número de patrones suficiente. En este experimento, esto apenas sucede en la zona entre 1,0 y 2,0 mg de manganeso por 100 ml de disolución. En otras palabras, cuando los puntos experimentales siguen una relación lineal en las funciones representadas, solamente son necesarios unos cuantos puntos experimentales para establecer la curva de calibración (línea recta).
19. Si fuese necesario, diluir la muestra para llevarla a una concentración apropiada para la medida; la disolución de referencia debe diluirse en la misma proporción que la muestra.
20. Para muestras que contengan desde unas décimas hasta el 1 o 2 % de manganeso, los resultados por triplicado deben concordar en unas centésimas de manganeso por ciento.

EXPERIMENTO 39-3 ANALISIS ESPECTROFOTOMETRICO DE UNA MEZCLA

Referencia: Cap. 31, págs. 491-493.

Aparatos y reactivos

Espectrofotómetro con tubos o células de absorción.

Disolución de reserva de manganeso: $KMnO_4$ $4,0 \times 10^{-3}$ *M* en ácido sulfúrico 0,5 *M*, estabilizada con KIO_4.

Disolución de reserva de cromo: $K_2Cr_2O_7$ $1,00 \times 10^{-2}$ *M* en ácido sulfúrico 0,5 *M*.

Diluyente: Acido sulfúrico 0,5 *M*.

Preparación de las disoluciones

Preparar las disoluciones siguientes por dilución a volumen exacto a partir de las disoluciones de reserva.

Disolución A: En un matraz volumétrico de 50 ml, preparar una disolución $4{,}0 \times 10^{-4}$ *M* de $KMnO_4$ en ácido sulfúrico 0,5 *M*.

Disolución B: Diluir una porción de la disolución A con un volumen igual de ácido sulfúrico 0,5 *M*.

Disolución C: Diluir una porción de la disolución B con un volumen igual de ácido sulfúrico 0,5 *M*.

Disolución D: En un matraz aforado de 50 ml, preparar una disolución $1{,}00 \times 10^{-3}$ *M* de $K_2Cr_2O_7$ en ácido sulfúrico 0,5 *M*.

Disolución E: Diluir una porción de la disolución D con un volumen igual de ácido sulfúrico 0,5 *M*.

Disolución F: Diluir una porción de la disolución E con un volumen igual de ácido sulfúrico 0,5 *M*.

Disolución G: En un matraz aforado de 50 ml preparar una disolución que sea $2{,}0 \times 10^{-4}$ *M* en $KMnO_4$, $5{,}0 \times 10^{-4}$ *M* en $K_2Cr_2O_7$ y 0,5 *M* en ácido sulfúrico.

En un matraz volumétrico de 50 ml, pedir al instructor una disolución problema que contenga $KMnO_4$ y $K_2Cr_2O_7$, enrasar la disolución con ácido sulfúrico 0,5 *M* (nota 4).

Medida

Medir la absorbancia de cada una de las disoluciones anteriores, de A a G, y la de la disolución problema, contra ácido sulfúrico 0,5 *M* como referencia, a 526 mμ y a 440 mμ (nota 2).

Cálculos

A partir de las absorbancias medidas de las disoluciones A, B y C calcular la absortividad molar del $KMnO_4$ y la media de los tres valores a 526 y a 440 mμ.

A partir de las absorbancias de las disoluciones D, E y F, calcular la absortividad molar de $K_2Cr_2O_7$ y la media de los tres valores a ambas longitudes de onda.

Para la disolución G, compárese la absorbancia medida a cada una de las longitudes de onda, con la suma de las absorbancias de los componentes aislados a las mismas concentraciones: ¿son aditivas las absorbancias con el margen de error experimental?

Calcular la concentración de cada uno de los componentes en el problema (después de diluir a 50 ml para la medida); informar los resultados en concentraciones molares de $KMnO_4$ y de $K_2Cr_2O_7$ y también en ppm de manganeso y de cromo.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST OMNIA SCIENTIA BIBLIOTECA

Véase la nota 3 respecto a un experimento opcional con las disoluciones de A a F.

Notas

1. El instructor puede preparar una amplia variedad de problemas utilizando volúmenes exactamente medidos de las disoluciones de reserva y manteniendo los intervalos de concentraciones en las disoluciones a medir. El método es aplicable a la determinación de manganeso y cromo en acero. En este caso, las muestras de acero pesadas, como de 1 g, se disuelven en una mezcla de ácidos sulfúrico y fosfórico y se oxidan el cromo y el manganeso primeramente con peroxidisulfato (con Ag^+ como catalizador) y después con peryodato. Se lleva la disolución a un volumen conocido y se mide su absorbancia a 526 y a 440 mμ. Se hacen los cálculos resolviendo el sistema de ecuaciones apropiado; se dan los resultados en tanto por ciento de manganeso y de cromo en el acero.

2. También puede el alumno determinar las longitudes de onda adecuadas a partir de la curva espectral de la disolución A y de la D. Si se dispone de un espectrofotómetro registrador, tomar la absorbancia de la disolución A en la zona de 700 a 400 mμ, volver a enrollar el papel registrador y tomar la absorbancia de la disolución D en la misma zona de longitudes de onda. En espectrofotómetros no registradores también pueden dibujarse ambas curvas punto por punto. Se mide la absorbancia entre 600 y 400 mμ en intervalos de 10 mμ, excepto en las zonas en que la absorbancia varíe bruscamente con la longitud de onda, en cuyo caso se mide en intervalos de 5 y aun de 2 mμ. (Observar que el cero y los puntos de absorbancia infinita deben ajustarse cada vez que se modifica la longitud de onda.) Representar la absorbancia frente a la longitud de onda para ambas disoluciones. ¿Cuáles son las dos longitudes de onda más convenientes para el análisis de las mezclas de permanganato y dicromato? Explíquese.

3. Con las disoluciones antes preparadas puede ilustrarse un interesante e importante método de representar datos espectrofotométricos. Puede utilizarse un espectrofotómetro registrador —pues la obtención por puntos de las seis curvas espectrales consume demasiado tiempo—. Tomar la absorbancia de la disolución A en la zona de 700 a 400 mμ. Enrollar de nuevo el papel y tomar la absorbancia de la disolución B en la misma zona del espectro. Repetir con la disolución C. En una nueva porción del papel registrador, operando de la misma forma y en la misma zona de longitudes de onda, tomar las absorbancias de las disoluciones D, E y F. ¿Son para un mismo soluto superponibles las curvas por traslación a lo largo del eje de absorbancias? En papel semilogarítmico, representar la absorbancia en la escala logarítmica como ordenada en función de la longitud de onda como abscisa, para las tres disoluciones de permanganato. Construir una representación análoga para las tres disoluciones de dicromato. ¿Son superponibles las curvas de un soluto determinado por traslación a lo largo del eje de absorbancias? Explíquese. ¿Cómo podrían utilizarse las repre-

sentaciones gráficas del logaritmo de la absorbancia en función de la longitud de onda para determinar la concentración de una disolución problema del soluto?

EXPERIMENTO 39-4 COMPOSICION DE UN COMPLEJO

Referencia: Cap. 31, págs. 493-494.

Aparatos y reactivos

Espectrofotómetro con tubos o células de absorción.

Disolución de reserva A: Ion ferroso 0,0100 *M*. Disolver 3,92 g de $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ para análisis en agua, añadir 1 o 2 ml de ácido sulfúrico 6 *M* y diluir a un litro.

Disolución de reserva B: 1,10-fenantrolina 0,0100 *M*. Disolver 1,98 g del monohidrato en la menor cantidad posible de etanol y diluir con agua a un litro.

Hidroquinona en disolución acuosa al 1 %.

Acido clorhídrico 0,1 *M*.

A. METODO DE LAS VARIACIONES CONTINUAS

Preparación de las disoluciones

Utilizando matraces volumétricos (nota 1), preparar una dilución exacta 1 : 10 de la disolución A y de la B; etiquetar estas disoluciones con C y D, respectivamente. Utilizando buretas o pipetas graduadas, preparar en matraces aforados de 50 ml las mezclas siguientes:

1. 8,0 ml de C + 2,0 ml de D
2. 6,0 ml de C + 4,0 ml de D
3. 4,0 ml de C + 6,0 ml de D
4. 3,0 ml de C + 7,0 ml de D
5. 2,5 ml de C + 7,5 ml de D
6. 2,0 ml de C + 8,0 ml de D
7. 1,5 ml de C + 8,5 ml de D
8. 1,0 ml de C + 9,0 ml de D
9. 2,5 ml de C + 20,0 ml de D (nota 2)

Añadir a cada disolución 1 ml de hidroquinona al 1 % y 0,5 ml de ácido clorhídrico 0,1 *M* y diluir con agua a 50 ml. Homogeneizar las disoluciones y dejarlas en reposo durante una hora a la temperatura ambiente.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM ALMA MATER SCIENTIARUM
FUNDADA EN 1620
QUITO

Medida

Poner el espectrofotómetro a 508 mμ y determinar la absorbancia de las disoluciones anteriores de la forma habitual, utilizando agua como blanco.

Representación gráfica y cálculos

Con los datos obtenidos para las disoluciones 1 a 8, representar la absorbancia en ordenadas contra la fracción molar de D en abscisas. (Nota 3.) Trazar una curva continua que recoja los puntos experimentales. Extrapolar los segmentos de la curva a un punto de intersección y anotar el valor de la absorbancia en ese punto; ¿cómo se compara con la absorbancia medida para la disolución 9? Deducir la composición del complejo expresándolo en número de moles de 1,10-fenantrolina que reaccionan con un mol de Fe^{++}.

Utilizar la absorbancia de la disolución 9 y la absorbancia de la disolución que en la serie anterior corresponde a la composición del complejo para calcular la constante de formación del complejo fenantrolina-ferrosa. Comparar el valor calculado con el valor tomado de la literatura. [Véase I. M. Kolthoff, T. S. Lee y D. Leussing, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **20**, 985 (1948).] Explíquese la posible discrepancia.

B. METODO DE LA RAZON MOLAR

Preparación de las disoluciones

En todos los matraces volumétricos de 50 ml que forman la serie de nueve, poner 2,0 ml de disolución de C y añadir después, a cada uno, respectivamente, 2,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 10,0; 12,0, y 15,0 ml de la disolución D. Añadir a todos y cada uno de los matraces 1,0 ml de hidroquinona al 1 % y 0,5 ml de ácido clorhídrico 0,1 *M* y diluir después hasta el enrase con agua destilada, mezclando bien las disoluciones. Dejar en reposo las disoluciones durante una hora.

Medida

Medir las absorbancias de las disoluciones a 508 mμ, contra agua.

Representación gráfica y cálculos

Representar la absorbancia en función del número de moles de 1,10-fenantrolina por mol de Fe^{++}. (Con este fin puede tomarse el volumen de la disolu-

ción que se ha añadido por cada volumen de la disolución C, en lugar de utilizar las concentraciones molares; ¿por qué?) En la gráfica, deducir el número de moles de 1,10-fenantrolina que reaccionan con un mol de Fe^{++} para formar el complejo.

Utilizar la absorbancia de la última disolución (15 ml de D/2 ml de C) y la absorbancia de la disolución que corresponde a la relación molar en la reacción para calcular la constante de formación del complejo. Comparar este valor con el determinado en la parte A y con el que se encuentra en la literatura.

Notas

1. Si se van a realizar las partes A y B de este experimento, preparar 100 ml de la disolución C y 200 o 250 ml de la disolución D. Si solo va a realizarse la parte A, preparar 50 ml de la disolución C y 100 ml de disolución D.
2. La absorbancia de la disolución 9, que contiene un gran exceso de 1,10-fenantrolina, representa la conversión completa de Fe^{++} en complejo. Localizar su posición en la gráfica de la parte A.
3. La fracción molar de D = [D]/([C] + [D]); los volúmenes tomados para la preparación de las disoluciones pueden utilizarse como si realmente fuesen concentraciones.

SUGERENCIAS DE TRABAJO

Pueden utilizarse muchos sistemas para ilustrar los métodos anteriores para determinar relaciones molares de reacción. En algunos casos se forma más de un complejo; en tales circunstancias deben determinarse las curvas espectrales de los diversos complejos y hacerse las medidas de absorbancia a las longitudes de onda más apropiadas, tanto para el método de las variaciones continuas como para el método de la razón molar. A veces la formación de complejos sucesivos depende del *p*H, haciéndose necesario el control del *p*H y la medida de las absorbancias a diferentes valores de *p*H. Entre los sistemas adecuados para estos experimentos están:

Hierro(III) y ácido sulfosalicílico.
Hierro(III) y tiocianato.
Paladio(II) o platino(II) y 2,3-quinoxalinditiol.
Platino(II) o (IV) y estaño(II) en ácido clorhídrico.
Hierro(III) y «tiron» (ácido catecol disulfónico, sal sódica) a diferentes valores de *p*H.

Deben consultarse los trabajos originales para la preparación adecuada de disoluciones en cuanto a los reactivos, ácido, disolvente orgánico, etc.

40

METODOS ELECTROMETRICOS

EXPERIMENTO 40-1 VALORACION POTENCIOMETRICA

Referencia: Cap. 32, II.

Aparatos y reactivos

*p*H metro, con electrodos de vidrio y calomelanos.
Motor de agitación y agitador de vidrio o agitador magnético.
Bureta de 50 ml, preferiblemente de vertido automático.
Disolución patrón de ácido oxálico, 0,100 *M*: disuélvanse 12,6 g de ácido oxálico dihidratado para análisis y llévese a un litro.
Hidróxido sódico aproximadamente 0,1 *M*.
Hidróxido amónico aproximadamente 0,1 *M*.
Disolución reguladora de *p*H 7,0 para ajuste del *p*H metro.

Procedimiento

Estúdiense las instrucciones de utilización del *p*H metro que se va a utilizar. Consultar al instructor del laboratorio sobre la preparación de los electrodos y montaje del aparato. Ajustar el *p*H metro con una pequeña cantidad de disolución reguladora de *p*H 7,0.

1. Valoración con hidróxido sódico. (Antes de proceder a la valoración se recomienda que el alumno calcule aproximadamente el *p*H del punto final

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM RERUM PRINCIPIA EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

a partir de las constantes de ionización del ácido oxálico.) Colocar exactamente 20,0 ml (pipeta) de disolución patrón de ácido oxálico en un vaso de 250 ml y añadir 80 ml (probeta) de agua destilada. Introducir los electrodos en la disolución en posición tal que no haya peligro de contacto con la barra de agitación o paletas del agitador. Lavar y llenar una bureta de 50 ml con hidróxido sódico 0,1 *M*. Ajustar el menisco exactamente a cero; para facilitar los cálculos siguientes es conveniente añadir la disolución valorada en porciones «enteras», como 5,00; 1,00; 0,50; 0,10 ml. Agitar la disolución del vaso con velocidad moderada para evitar salpicaduras, anotar la lectura de la bureta y el *p*H observado. Añadir 5,00 ml de disolución valorada, agitar durante unos 30 segundos, hasta *p*H constante y anotar las lecturas de la bureta y el *p*H. Repetir con otra porción de 5,00 ml de reactivo, y continuar de forma análoga. El punto estequiométrico es el punto de mayor velocidad de cambio del *p*H con respecto a la adición de reactivos. Un indicio de la proximidad del punto estequiométrico viene dado por el valor del ΔpH por unidad de volumen de reactivo; es útil, por tanto, calcular y registrar, para cada incremento de reactivo, el valor de ΔpH por 0,10 ml de reactivo (estos valores serán también de utilidad después). Se cuidará de no sobrepasar el punto estequiométrico por adición de un gran incremento de reactivo; si sucediese esto, la valoración debe comenzarse de nuevo. Cuando se aproxima el punto estequiométrico, añadir el reactivo en incrementos muy pequeños, por ejemplo, 0,50 y finalmente 0,10 ml. Continuar la valoración hasta alrededor del 20 % más allá del punto estequiométrico; los volúmenes de reactivo medido pueden ser incrementados según la valoración progresa alejándose del punto estequiométrico.

Desechar la disolución y enjuagar el vaso y la bureta dejándolos preparados para la valoración siguiente.

2. **Valoración con hidróxido amónico.** Repetir la valoración, con la misma cantidad de muestra de ácido oxálico y agua, y valorar con hidróxido amónico 0,1 *M*. Alrededor del punto estequiométrico añadir volúmenes de reactivo de 0,10 ml y llevar a cabo la valoración hasta alrededor de un 20 % de exceso de valorante.

Representación gráfica

1. Sobre papel milimetrado, representar *p*H en ordenadores frente a ml de disolución valorante en absorción, para la valoración completa con ambas disoluciones. Dibujar una curva continua que contenga los puntos experimentales, y estimar por observación, tan aproximada como sea posible, el *p*H estequiométrico y el volumen de disolución valorada, para cada curva.

2. Para la región comprendida entre unos cinco mililitros a ambos lados del punto de equivalencia, calcular ΔpH por 0,10 ml de solución valorada y representar estos valores en ordenadas frente al volumen de disolución añadida en abscisas. Las curvas para ambas valoraciones pueden colocarse en la misma

hoja de papel, aunque puede ser necesario utilizar diferente escala en ordenadas para las dos curvas. El punto de equivalencia en esta gráfica (derivada primera) es el punto en que la función ΔpH se hace máxima. Determinar, tan aproximado como sea posible, el volumen estequiométrico de cada uno de los reactivos utilizados.

3. A partir de los valores de $\Delta pH/0{,}10$ ml obtenidos en el apartado 2, calcular la *variación* de ΔpH por 0,10 ml de solución valorante (la función derivada segunda se escribe $\Delta^2 pH/\Delta V^2$); representar estos valores en ordenadas frente al volumen de reactivo en abscisas. La derivada segunda toma el valor cero en el punto de equivalencia. Determinar el volumen estequiométrico exacto de cada disolución valorante.

Cálculos

1. ¿Es la detección potenciométrica del punto final apropiada para una determinación aceptable de los dos protones del ácido oxálico? Explíquese.
2. Calcular la normalidad de la disolución de NaOH y de NH_4OH.
3. Comparar el *p*H observado y calculado en el punto inicial (sin haber añadido nada de base).
4. Para cada valoración: a partir del *p*H observado y de la concentración de ion oxalato en el punto estequiométrico, calcular el pK_2 del ácido oxálico y compararlo con el valor conocido.
5. Para cada valoración: a partir del *p*H observado en los 3/4 del volumen estequiométrico de solución valorada, calentar el pK_2 del ácido oxálico, comparándolo con el valor encontrado en el apartado 4 y con el valor conocido.
6. Para cada valoración: a partir del *p*H observado a la mitad de volumen de disolución valorante y valor conocido de pK_2, calcular el pK_1 del ácido oxálico y compararlo con el valor conocido.

SUGERENCIAS DE TRABAJO

Valoración de ácido fosfórico 0,10 *M* con hidróxido sódico 0,1 *M*; cálculo de K_1, K_2 y K_3 del ácido fosfórico.

Valoraciones por precipitación y redox utilizando electrodos indicadores apropiados y un potenciómetro.

Determinación de constantes de formación de complejos y K_{ps} de sustancias poco solubles, a partir de la medida de la fem de una célula construida con electrodos y disolución adecuada.

Para detalles respecto a los métodos potenciométricos consultar las referencias citadas más adelante [1-3].

[1] H. H. Willard, L. L. Merritt, Jr., y J. A. Dean, *Instrumental Methods of Analysis*, 4.ª ed., Princeton, N. J., Van Nostrand, 1965.

[2] C. E. Meloan y R. W. Kiser, *Problems and Experiments in Instrumental Analysis*, Columbus, Ohio, Merrill, 1963.

[3] C. N. Reilley y D. T. Sawyer, *Experiments for Instrumental Methods*, New York, McGraw-Hill, 1961.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

EXPERIMENTO 40-2 POLAROGRAFIA

Referencia: Cap. 32, III.

Aparatos y reactivos

Polarógrafo, con preferencia de registro automático; sin embargo, un instrumento de operación manual es internamente satisfactorio.

Capilar con depósito de mercurio.

Célula polarográfica en forma de H, con electrodo de calomelanos saturado a un lado y puente salino de agar-agar en el tramo horizontal.

Cronómetro.

Disolución de cloruro de cadmio, 0,100 *M*.

Disolución de cloruro potásico, 2,5 *M* (como electrólito soporte).

Bala de nitrógeno para desairear las disoluciones.

Procedimiento

Estudiar cuidadosamente las instrucciones para la utilización del aparato. Consúltese al instructor de laboratorio cuando sea necesario.

Disolución 1. Pipetear 5,0 ml de disolución de cloruro de cadmio 0,100 *M* a un matraz aforado de 100 ml; añadir 40 ml (probeta) de cloruro potásico 2,5 *M* y diluir con agua destilada hasta el enrase.

Disolución 2. Adquirir del instructor y colocar en un matraz aforado de 100 ml una disolución problema de cloruro de cadmio (nota 1). Añadir 5,0 ml (pipeta) de la disolución de reserva de cloruro de cadmio y 40 ml de cloruro potásico 2,5 *M* y diluir hasta el enrase.

Lavar perfectamente un lado de la célula en H con agua destilada, después con dos pequeñas porciones de disolución 1 y, finalmente, llenar la célula con la solución por encima del tramo horizontal y a una altura tal que llegue el capilar. Desairear la disolución durante 15 minutos con una pequeña corriente de nitrógeno. Registrar el polarograma (nota 2). Realícese también un registro de las diversas variables controlables, como voltaje aplicado, sensibilidad o multiplicador variable de corriente, sensibilidad del galvanómetro, etc.

Completadas las medidas con la disolución 1, y sin tocar la célula ni el capilar en conexión con ella, fijar el voltaje a un valor comprendido en el palier de la onda polarográfica. Con un cronómetro, medir exactamente el tiempo transcurrido en el goteo de 20 gotas, y calcular el tiempo, t, para una gota en segundos.

Recoger el mercurio en un frasco para mercurio usado y desechar la disolución; lavar y llenar la célula con la disolución 2 y poner en marcha su desaireación. Mientras tanto, pesar exactamente un pesasustancias limpio y seco. Secar el tubo capilar de gotas de mercurio con un tejido limpio y fijar el capilar al

mismo nivel que cuando se utilizó para registrar el polarograma, utilizando la misma altura de mercurio. En el pesasustancias, recoger el mercurio que gotee por el capilar en tres o cuatro minutos, medidos exactamente con el cronómetro. Pesar el recipiente y el mercurio y calcular m, el peso de mercurio que fluye por unidad de tiempo, expresado en miligramos por segundo.

Registrar el polarograma de la disolución 2 (nota 2). Después de terminado, retirar el mercurio de la célula, desechar la disolución, lavar la célula y colocar el equipo exactamente tal como se encontró. *Cualquier porción derramada de mercurio debe recogerse inmediatamente*; consultar el procedimiento de hacerlo al instructor.

Representación gráfica

La conversión de las lecturas del aparato en microamperios no es necesaria para hacer las gráficas propuestas; sin embargo, se necesita la corriente real para ciertos cálculos.

Gráfica 1. Para cada porción de disolución de cadmio, en la misma hoja de papel de gráficas, representar las lecturas del galvanómetro (o corrientes) en ordenadas frente al voltaje aplicado en abscisas. Si se usa un registrador automático, dibujar una curva continua a través de los puntos medios de los trazos oscilantes y hacer la lectura en esta línea.

Gráfica 2. Para la solución 1, determinar i e $i_d - i$ en la gráfica 1, como sigue: extrapolar la línea de corriente residual y la línea de la corriente límite (meseta) para cubrir el campo de voltaje de la porción restante de la onda polarográfica. La distancia vertical desde la línea de corriente residual a la línea de la onda es i; la distancia vertical desde la línea de la onda a la línea de corriente límite (extrapolada) es $i_d - i$. Para varios valores (seis u ocho) de voltaje aplicado en el *tramo ascendente de la onda*, leer los valores y tabular según los siguientes encabezamientos:

$E_{c.g.}$	i	$i_d - i$	$\frac{i}{i_d - i}$	$\log \frac{i}{i_d - i}$

Representar $\log[i/(i_d - i)]$ en ordenadas frente a $E_{c.g.}$ en abscisas.

Cálculos

1. De las alturas de onda en la gráfica 1 y en las condiciones de trabajo, determinar como aplicación la corriente de difusión, i_d, en microamperios, para cada una de las dos disoluciones.
2. De los valores de i_d (nota 3) y la concentración de la disolución 1 conocida, calcular la concentración de la disolución 2 y después la de la disolución

problema recibida; expresarla en milimoles y también en gramos de cadmio por litro de la disolución medida.

3. En cada curva de la gráfica 1, determinar el potencial de onda media, $E_{1/2}$; comparar con el valor de la bibliografía.

4. En la gráfica 2, ¿cuál es el valor del potencial de onda media? Comparar con el valor de 3 y con el valor de la bibliografía. ¿Cuántos electrones se intercambian, por cada ion cadmio, en el electrodo? Explicar el método.

5. Utilizar el valor de i_d (en microamperios) para la disolución 1 y la concentración de cadmio, en milimoles por litro, y calcular la **constante de la corriente de difusión**, I_d.

6. Utilizar I_d calculada en 5 e i_d para la solución 2, y calcular la concentración de cadmio en la disolución 2. Comparar con el valor determinado directamente a partir de los valores de la corriente de difusión de las dos disoluciones.

Notas

1. El instructor puede preparar fácilmente problemas utilizando volúmenes exactamente medidos de una disolución 0,100 *M* de cloruro de cadmio, colocados directamente en un matraz de 100 ml, añadiendo después unos mililitros de agua.

2. Si se utiliza un instrumento de control manual, después de cada nueva aplicación de voltaje, leer y anotar la posición *media* de la oscilación del galvanómetro.

3. Usar o las medidas de la gráfica 1, o los valores i_d en microamperios, calculados según 1, para el cálculo de concentraciones.

EXPERIMENTO 40-3 DETERMINACION ELECTROLITICA DEL COBRE

Referencia: Cap. 32, IV.

Pesar exactamente muestras duplicadas de 1 g del problema de cobre seco (notas 1, 2). Preparar una disolución de ácido sulfúrico 1 : 2 vertiendo cuidadosamente 10 ml de ácido sulfúrico concentrado, con buena agitación, *sobre* 20 ml de agua fría. (¡Precaución! Genera mucho calor.) Añadir 15 ml de ácido sulfúrico diluido a la muestra. Cubrir el vaso con un vidrio de reloj y calentar la mezcla hasta disolver la muestra completamente o hasta que solamente permanezca un residuo blanco (nota 3). Enfriar la solución a temperatura ambiente (nota 4), después, cuidadosamente, añadir 50 ml de agua destilada, en porciones pequeñas y con buena agitación, enfriando si es necesario. Si queda algún material insoluble, filtrar (nota 5), lavarlo bien con pequeñas porciones de agua caliente y reunir los lavados con el filtrado principal. Añadir 1 ml de ácido

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR POTENTIOR EST SCIENTIA FUNDADA EN 1620 QUITO

nítrico concentrado *recientemente hervido* (notas 6 y 7). El volumen de disolución para electrólisis debe ser 100 a 150 ml.

Mientras tanto, preparar los electrodos de platino y los cátodos de tela metálica a utilizar. Limpiar los electrodos por inmersión durante un corto tiempo en ácido nítrico 1 : 1 caliente; después lavar bien con agua del grifo y agua destilada y, finalmente, con alcohol etílico al 95 % o con acetona. *No tocar la superficie de la tela metálica* con los dedos en ningún momento del tratamiento con ácido nítrico, de lo contrario el depósito de cobre puede no adherirse al electrodo. Colocar los electrodos en una estufa a 100° C *no más de dos minutos*, enfriar en un desecador y pesar los electrodos exactamente. El ánodo giratorio debe estar limpio, pero no se requieren precauciones especiales (nota 8).

Conectar el ánodo giratorio al mandril del motor agitador. El mandril tiene conexión directa al terminal positivo de la fuente de corriente. Conectar el cátodo pesado al terminal negativo de forma que el ánodo quede centrado en la malla cilíndrica. Tener cuidado de no tocar la malla con los dedos. Probar la libre rotación del ánodo moviendo *a mano* el árbol del motor —sin hacer funcionar el motor—. Es necesario que los electrodos estén situados de modo que sea absolutamente imposible su contacto. Levantar el vaso conteniendo la muestra hasta los electrodos y ajustar la altura de modo que la malla del cátodo esté casi cubierta con la disolución; cerca de 1 cm del cátodo debe quedar por encima de la superficie del líquido. Cubrir el vaso con un vidrio de reloj para prevenir pérdidas de disolución por proyección a causa de la posible producción de gas durante la electrólisis.

Poner en marcha el motor agitador, que debe moverse a una velocidad que produzca buena agitación, pero sin peligro de salpicaduras. Abrir la corriente directa a los electrodos y ajustar el reóstato para dar una corriente de 1-3 amp; el voltaje a través de los electrodos debe ser de 2-4 v (nota 9). Electrolizar durante unos 45 minutos, o más, si la solución todavía tiene alguna traza de color azul. Cuando se estima que la electrólisis es completa, lavar la tapa de vidrio sobre el vaso, y si es necesario añadir más agua a éste para llenar el nivel del líquido cerca de 5 mm por encima de su nivel anterior. Prolongar la electrólisis durante otros 15 minutos. Si no aparece depósito de cobre en la nueva superficie del cátodo, la electrólisis es completa; de lo contrario, continuar la electrólisis otros 15 o 30 minutos y de nuevo ensayar la deposición completa. Sin quitar la corriente a los electrodos (la agitación de motor puede desconectarse), bajar el vaso lentamente fuera de los electrodos, *enjuagando al mismo tiempo el cátodo*, con un choque de agua desde un frasco lavador hasta que finalmente los electrodos están completamente fuera de la disolución (nota 10). Cortar entonces la corriente a los electrodos.

Desconectar el cátodo de su terminal, introducir la malla en agua destilada para asegurarse de la eliminación de todas las sustancias solubles, después lavarla con alcohol o acetona y colocarla en una estufa a 100° C *no más de dos minutos*. Enfriar el cátodo en un desecador y pesarlo tan pronto como haya alcanzado la temperatura ambiente (nota 11). Calcular e informar del tanto por ciento de cobre en la muestra.

Notas

1. Las muestras de análisis para alumnos contienen generalmente óxido de cobre (y materia inerte); son fácilmente solubles en ácido sulfúrico 1 : 2 en caliente. Otras muestras apropiadas para los alumnos son (1) mezcla de sulfato de cobre pentahidratado y sulfato potásico, que *no* deben secarse antes de pesar; (2) aleaciones cobre-níquel, como metal monel; la aleación se disuelve en ácido nítrico, cuyo exceso se elimina después por evaporación con ácido sulfúrico.

2. En este análisis se utilizan muestras duplicadas (mejor que triplicadas) por conveniencia y economía del aparato. El equipo de electrólisis disponible comercialmente se suele suministrar en modelos dobles, permitiendo electrolizar dos muestras simultáneamente. En muchos laboratorios el equipo (incluyendo electrodos de platino) para electrodeposición es en cierto modo limitado y su utilización debe ser cuidadosamente planeada por el instructor del laboratorio.

3. El residuo puede ser sílice y/o sulfato de plomo si en la muestra hay algo de plomo.

4. *No* añadir agua a la disolución de ácido sulfúrico *caliente* porque hay peligro de proyección, produciéndose pérdida de la muestra y posibles daños personales.

5. Es mejor llevar a cabo la electrólisis en vasos de forma alta, con objeto de conseguir una profundidad máxima de disolución para un volumen dado. El filtrado puede recogerse directamente en un vaso de forma alta. Si no es necesario filtrar, transferir la disolución a electrolizar cuantitativamente al vaso de electrólisis.

6. La ebullición destruye el ion nitrito y expulsa los óxidos de nitrógeno; la disolución recientemente hervida debe ser completamente incolora. Si hay presente ion nitrito en la disolución, puede retardarse la deposición de cobre; en ocasiones, el cobre se deposita al principio satisfactoriamente, pero poco después comienza a redisolverse del cátodo.

7. El ácido nítrico (es decir, ion nitrato en disolución) actúa como despolarizador catódico; véase pág. 556. Evitando el desprendimiento de hidrógeno en el cátodo, el depósito de cobre es brillante y se adhiere firmemente al electrodo. Debe evitarse una gran cantidad de ácido nítrico debido a su acción disolvente sobre el cobre metálico.

8. Las instrucciones dadas son válidas para aparatos Fisher o Sargent-Slomin, que utilizan ánodo giratorio. Si el equipo disponible no consta de un ánodo giratorio, puede utilizarse un alambre de platino y la agitación puede improvisarse mediante un motor eléctrico barato o un agitador de vidrio, o bien por agitación magnética. Si se verifica la electrólisis sin agitación, pueden necesitarse tres o cuatro horas para la deposición completa.

9. Si hay níquel presente, el potencial aplicado a los electrodos no debe exceder de 4 v. Se puede utilizar una corriente de más de 3 amp sin peligro cuando la electrólisis se verifica con agitación. Es recomendable, sin embargo, comenzar la electrólisis con corriente débil y después ir incrementándola si se desea.

10. Es muy importante que la corriente no sea interrumpida mientras

los electrodos están aún en contacto con la disolución; de lo contrario, se disolverá algo de cobre.

11. Limpiar el cobre depositado en el cátodo por inmersión en ácido nítrico 1 : 1 caliente durante un corto espacio de tiempo. Lavar perfectamente con agua y después con alcohol o acetona. Devolver todos los electrodos al instructor del laboratorio o al almacén inmediatamente después de acabada la terminación. Bajo ninguna circunstancia serán retenidos por el estudiante los electrodos de platino de una sesión de laboratorio a otra.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
OMNIUM SCIENTIA
FUNDADA EN 18
QUITO

41

SEPARACIONES ANALITICAS

EXPERIMENTO 41-1 SEPARACION DEL HIERRO(III) Y CROMO(III) POR EXTRACCION CON UN DISOLVENTE[1]

Referencia: Cap. 12.

A la disolución de la muestra (nota 1) se añade ácido clorhídrico concentrado y agua, para obtener un volumen no superior a 50 ml que sea 7 *M* en dicho ácido (nota 2). Se transfiere la disolución a un embudo de decantación tipo Squibb de 250 ml, utilizando la menor cantidad posible de ácido clorhídrico para el lavado. Se añade a continuación un volumen igual de una mezcla 1 : 1 de metilisobutilcetona y acetato de amilo. Se tapa el embudo y se agita durante 15 segundos. Después que las fases se hayan separado, se pasa la capa acuosa extraída (parte inferior) a un segundo embudo de decantación (nota 3). Se añade a éste igual volumen de la mezcla orgánica antes utilizada, se agita durante 15 segundos y se deja en reposo hasta una separación total de las fases, y luego se pasa la capa acuosa a un Erlenmeyer (nota 4). Reunir, a continuación, los dos extractos orgánicos en un embudo de decantación; se le añaden 50 ml de ácido clorhídrico 7 *M*, y se agita durante 15 segundos. Después de la separación de las fases, se decanta la disolución acuosa (nota 5). Se agita esta disolución ácida con 5-10 ml de la mezcla orgánica para recuperar pequeñas cantidades de hierro (trazas) que no hayan sido extraídas. Se unen a continuación todos los líquidos orgánicos y se mide su volumen total (nota 6).

[1] Adaptado de A. Classen y L. Bastings, *Z. anal. Chem.*, **160**, 403 (1958). El método es también aplicable a la separación del hierro(III) de otros muchos elementos, como aluminio, plomo, manganeso, níquel, cobalto, cobre, titanio, torio, etc.

Determinación espectrofotométrica del hierro en el extracto. Pueden determinarse cantidades grandes de hierro directamente en extracto orgánico; el $HFeCl_4$ disuelto en esta mezcla de disolventes orgánicos presenta un máximo de absorbancia de 532 mμ. Las medidas de la absorbancia de la disolución se realizan frente a un blanco de la mezcla de disolventes orgánicos que sea 7 *M* en ácido clorhídrico y los valores obtenidos se llevan a una curva de calibración previamente hallada a partir de cantidades conocidas de hierro(III) sometidas al mismo procedimiento. Calcúlense e infórmese de los miligramos de hierro en la muestra.

Las cantidades pequeñas (microgramos) de hierro se determinan en disolución acuosa por espectrofotometría después de varias extracciones inversas (del líquido orgánico al agua) y reducción, utilizando como reactivo 1,10-fenantrolina (véase el Exp. 39-4).

Extracción inversa y determinación volumétrica del hierro. Este método es aplicable a cantidades relativamente grandes de hierro. La disolución orgánica se coloca en un embudo de decantación con 25 ml de agua destilada (nota 6). Extraer y retener la capa acuosa. Repetir la extracción de la disolución orgánica con otras dos porciones de 25 ml de agua destilada, reuniendo luego las disoluciones acuosas. Añadir a la disolución acuosa 5 ml de ácido sulfúrico 6 *M* y hacerla pasar a través de un reductor Jones (nota 7) y valorar el hierro(II) con permanganato patrón, dicromato o cerio(IV). Calcular e informar de los miligramos de hierro existentes en la muestra.

Determinación de cromo. Se sugiere que se proponga al alumno como «problema de biblioteca» la elaboración de dos métodos para analizar el cromo en la fase acuosa original. Si se desea, el alumno puede poner en práctica uno de dichos métodos, después de aprobado por el instructor.

Notas

1. Las disoluciones de las muestras, procedentes del almacén o preparadas por el instructor, se preparan convenientemente por disolución de pesos conocidos de cloruros de cromo(III) y de hierro(III) (o de alumbre férrico) en agua, añadiendo ácido clorhídrico y enrasando a volumen conocido. Pueden suministrarse como problemas diferentes fracciones de esta disolución de volumen exactamente conocido. El ajuste por el alumno de la disolución final a 7 *M* en ácido clorhídrico se simplifica si la disolución problema es ya 7 *M* en dicho ácido. El problema puede diluirse, si se desea, con ácido clorhídrico 7 *M*.
2. La extracción máxima con el disolvente orgánico se consigue a partir de disoluciones 7 *M* en ácido clorhídrico.
3. Si no se dispone de un segundo embudo, se pasa la capa acuosa a un vaso o matraz, y después la capa orgánica a otro recipiente; resérvense ambas disoluciones para tratamientos posteriores.
4. Si en la capa acuosa no se va a analizar el cromo, se puede desechar.
5. Esta capa puede contener pequeñas cantidades de cobalto, cobre y

titanio, que, si están presentes, son extraídos en pequeña extensión por el disolvente orgánico.

6. Es preciso conocer el volumen del extracto orgánico para el cálculo del contenido de hierro, si se determina éste por medida de la absorbancia de la disolución orgánica. Si se determina el hierro volumétricamente, no es preciso conocer el volumen del extracto orgánico ni el volumen de agua utilizado en la extracción inversa.

7. Se puede utilizar otros métodos para reducir el hierro(III) a hierro(II); (véase Cap. 27).

EXPERIMENTO 41-2 DETERMINACION DEL CONTENIDO TOTAL DE CATIONES DE UNA DISOLUCION POR CAMBIO IONICO (METODO EN COLUMNA)

Referencia: Cap. 13, págs. 188-190.

Preparación de una columna de cambio iónico

Se utiliza una columna de vidrio similar a la usada para el reductor Jones, Exp. 27-1. En su lugar puede utilizarse una bureta de 50 ml del equipo del alumno. Colocar una porción de lana de vidrio en el fondo del tubo. Añadir a continuación 5 ml de agua destilada, llenar la punta de debajo de la llave con agua y dejar el tapón de lana de vidrio cubierto con una pequeña cantidad de agua. Colocar en un vaso aproximadamente 40 g de la resina cambiadora de cationes (nota 1), cubrirla con ácido clorhídrico 6 *M* (nota 2) y dejar reposar la mezcla durante varios minutos, con agitaciones intermitentes (nota 3). Decantar la disolución y lavar la resina varias veces por decantación para eliminar el ácido (nota 4). Sujetar la columna inclinada y, cuidadosamente, verter en su interior la mezcla pastosa hasta que la resina que se va sedimentando alcance una altura de 20 a 25 cm (o, si se utiliza una bureta, hasta que la resina alcance el trazo de 40 ml). Añadir el agua necesaria, pero siempre dejando 2 o 3 cm de agua por encima de la resina; cerciorarse de que no queden burbujas de aire en el lecho de la resina. Colocar un tapón de lana de vidrio en la parte superior de la resina.

Análisis de la muestra

Por medio de una pipeta, introducir un volumen medido de la muestra en el interior de la columna (nota 5). Lentamente, añadir 5,0 ml (probeta) de líquido (nota 6) y comprobar con una gota de indicador púrpura de metilo.

Si la disolución no está ácida, deséchese. Continuar la recogida del eluyente en fracciones de 5,0 ml, sin pérdidas, añadiendo agua destilada por la parte superior de la columna. Pasar la primera y todas las demás fracciones de 5,0 ml que presentan reacción ácida, a matraces Erlenmeyer *independientes* (nota 7); lavar el recipiente receptor con varias porciones pequeñas de agua destilada y añadir estos líquidos a la fracción del eluyente recogido. Continuar hasta que una fracción no dé reacción ácida. Valorar cada fracción con hidróxido sódico patrón aproximadamente 0,1 *N* (nota 8). Calcular el número de miliequivalentes de H^+ (y, por consiguiente, del catión que desplaza) en cada fracción y representar este valor en ordenadas frente al volumen *acumulativo* de eluyente desde el comienzo de la recogida hasta la elución completa del ácido. Hacer los cálculos e informar sobre los miliequivalentes de catión por mililitro de muestra analizada.

Regeneración de la resina

Las resinas cambiadoras de iones pueden utilizarse repetidamente durante largos períodos de tiempo si se regeneran adecuadamente. **No desechar la resina.** Cuando se ha terminado de utilizarla (véase otros experimentos más adelante), pasar 25 ml de ácido clorhídrico 6 *M* a través de la columna, y luego agua destilada hasta que el eluyente no dé reacción ácida con el púrpura de metilo. Quitar el tapón de lana de vidrio de la parte superior de la columna y transferir la mezcla pastosa de resina a un frasco etiquetado o como «resina cambiadora de cationes usada».

OTROS EXPERIMENTOS

Contenido mineral del agua natural

El procedimiento es generalmente el mismo descrito anteriormente. Debido a la amplia variación del contenido mineral de las aguas naturales de diferentes localidades, no pueden darse indicaciones específicas acerca del volumen de muestra de agua y de la cantidad de agua destilada necesaria para la elución. El instructor puede dar detalles sobre situaciones particulares. Todas las fracciones del eluyente que den reacción ácida con el indicador se reúnen para la valoración; en la mayor parte de los casos, el álcali patrón para la valoración deberá ser aproximadamente 0,01 *N*.

Preparación de ácido patrón por cambio iónico

Disolver una cantidad pesada (nota 9) de cloruro sódico o cloruro potásico, puro y seco, en una pequeña cantidad de agua destilada. Transferir totalmente la disolución al interior de la columna cambiadora de cationes, preparada como ya se ha descrito, y eludir el ácido con agua destilada; recoger el líquido en un

matraz aforado de tamaño apropiado. Finalmente, añadir agua destilada hasta enrasar el matraz y homogeneizar la disolución. Una parte alícuota de esta disolución puede valorarse, si se desea, con álcali patrón como comprobación, o bien se puede usar una parte alícuota de la disolución ácida para normalizar una disolución alcalina.

Notas

1. Se recomienda la Amberlita IR-120 o la resina Dowex 50W-2X. Pueden utilizarse otras variedades de resinas cambiadoras de cationes de estos tipos.

2. Si la resina cambiadora de cationes está ya en su forma de ion hidrógeno es innecesario el tratamiento con ácido. En este caso, se agita la resina con agua y se deja decantar. Se repite esto dos o tres veces y se deja la mezcla reposar durante unos minutos antes de transferir la mezcla pastosa a la columna.

3. Las resinas cambiadoras de iones se hinchan en agua o en disoluciones acuosas y pueden romper el vidrio si este fenómeno tiene lugar en el interior de la columna.

4. Los indicadores, tales como el naranja de metilo o el púrpura de metilo, deben presentar el color correspondiente a su forma alcalina; si se utilizase un *p*H metro, el *p*H deberá ser 6 o mayor.

5. Es conveniente que las disoluciones problema para el alumno contengan cloruros alcalinos o alcalinotérreos aislados o mezclados. Añadir 5,0 o 10,0 ml (pipeta) de la disolución problema, según la concentración de ésta. Véase la nota 9.

6. La velocidad de flujo deberá ser de unos 3 ml por minuto. Cuando el nivel del líquido baje hasta 1 o 2 cm por encima de la parte superior de la resina, lavar las paredes con agua destilada, para arrastrar la mayor parte de la disolución al fondo y llenar casi totalmente la columna con agua destilada. Continúese de esta forma durante la recogida de las fracciones de eluyente.

7. Si no se quiere obtener la curva de elución, se unirán todas las fracciones que presenten reacción ácida para realizar una valoración única. Si se construye la gráfica, debe tomarse nota del número de porciones de 5,0 ml de eluyente, que al comienzo de la recogida no presentan reacción ácida, de forma que éstas puedan incluirse en el volumen acumulativo representado en la gráfica.

8. La primera y la última de las fracciones ácidas deben contener poca cantidad de ácido; se ha de tener cuidado de no pasarse del punto final en la valoración.

9. Las resinas especificadas tienen una capacidad de cambio aproximadamente de 2 miliequivalentes por mililitro de resina húmeda. Lógicamente, la cantidad de catión tomada en la muestra debe ser menor que la capacidad de cambio total de la cantidad de resina utilizada.

EXPERIMENTO 41-3 ANALISIS DE SALES INSOLUBLES POR CAMBIO DE CATIONES

La mayor parte de las sales insolubles, como el $BaSO_4$, $PbSO_4$, AgCl, $CaHPO_4$, etc., pueden reaccionar con resinas sulfónicas en forma ácida, por ejemplo,

$$2RSO_3H + BaSO_4 \rightarrow (RSO_3)_2Ba + SO_4^{--} + 2H^+$$

La valoración del ácido liberado da la cantidad de sal insoluble.

Se prepara la resina cambiadora de cationes (nota 1) por un lavado ácido, seguido de un enjuagado con agua destilada como se describe en el Exp. 41-2, hasta que los lavados no den reacción ácida. Colóquese la muestra a analizar en un matraz Erlenmeyer de 250 ml con 50 ml de agua destilada y añadir 10 g de la resina cambiadora preparada. Prepárese también un blanco, usando la misma cantidad de agua y resina. Calentar la mezcla en un baño de vapor o en una placa caliente a temperatura *baja*, con frecuente agitación durante una hora o hasta que la muestra haya desaparecido. Decantar la disolución a través de un papel de filtro corriente; recoger el filtrado en un matraz Erlenmeyer. Transferir la resina al filtro con pequeñas porciones de agua destilada y lavar varias veces con poca cantidad de agua; unir las aguas de lavado con el filtrado principal. Añadase, a continuación, un indicador apropiado (nota 4) y valórese la disolución con un álcali patrón. Restando la cantidad gastada por el blanco, se calcula el resultado del análisis.

Se regenera y se guarda la resina como se indicó en el Exp. 41-2, a menos que se vaya a utilizar en el experimento adicional siguiente.

Experimento adicional. Las resinas anteriores contienen después del cambio los cationes de la sal insoluble original. El catión puede ser remplazado por un ácido fuerte y valorado con AEDT en las condiciones adecuadas, utilizando un indicador apropiado. Se sugiere que el alumno esquematice los detalles de este método y los presente al instructor; si el método es aprobado por éste, el alumno puede proceder a la determinación.

Notas

1. Preparar 10 g de resina para cada muestra, más 10 g para el blanco. Se recomienda Amberlita IR-120 o Dowex 50W-2X.
2. Como método final para la determinación de sulfatos, Exp. 35-3, el precipitado de sulfato de bario, después de lavado con agua caliente, se transfiere desde el papel de filtro a un matraz Erlenmeyer, perforando el papel de filtro y arrastrando el precipitado con el chorro de agua del frasco lavador, utilizando una cantidad aproximada de 50 ml de agua. Si se analiza una muestra original que contiene el material insoluble, pésense muestras de 0,50 g.
3. Las impurezas insolubles, como la sílice, permanecen inalteradas.

BIBLIOTECA CENTRAL DEL ECUADOR FUNDADA EN 1620 QUITO

4. Con ácidos fuertes, como sulfúrico o clorhídrico, los indicadores serán naranja de metilo o púrpura de metilo; para ácidos débiles, por ejemplo, el fosfórico, úsese la fenolftaleína.

EXPERIMENTO 41-4 CROMATOGRAFIA EN CAPA FINA

Comercialmente, se dispone de materiales adecuados para llevar a cabo separaciones por cromatografía en capa fina (CCF), incluyendo un aparato soportaplacas (nota 1). Consultar al instructor del laboratorio respecto a los materiales a utilizar y el procedimiento operatorio a seguir si la placa va a ser preparada por el alumno. Tanto si se utiliza placa, como película u hoja, debe activarse por calentamiento en la estufa a 100° C durante 15 a 30 minutos (nota 2).

Se ilustrará el método con la separación de los componentes de una tinta de estilográfica y la identificación de una tinta desconocida (nota 3). Para cada tinta «patrón» y para el problema, tómese una porción del escrito en que la escritura esté más señalada. Colóquese esta porción de papel en un portaobjetos en la depresión de una placa de gotas blanca y extraer la tinta con una *pequeña* cantidad de piridina (*trabajar bajo vitrina*). Retirar el papel y dejar evaporar el disolvente, sin moverlo, casi hasta sequedad.

Recoger el extracto concentrado en un tubo capilar limpio. Hacer que goteen los extractos de los patrones y del problema sobre la placa de CCF, activada en puntos situados en una línea recta a unos 2 cm de la parte inferior de la placa, separadas entre sí las gotas aproximadamente 2 cm. Conseguir gotas lo más pequeñas que sea posible; si se prefiere que el disolvente se evapore por completo después de añadido puede adicionarse más cantidad de muestra a la misma gota. Déjese evaporar el disolvente de todas las muestras antes de comenzar el desarrollo del cromatograma. Consúltense al instructor del laboratorio normas adicionales, tales como la preparación de una cámara de desarrollo, en forma de «sandwich», con una placa superpuesta separada a una corta distancia del material cromatográfico.

El disolvente de desarrollo es una mezcla de alcoholes butílico y etílico y de agua, en relaciones volumétricas 50 : 10 : 50. Puede construirse con lámina de aluminio *una batea estrecha* para contener el disolvente; colocar la batea en un depósito o vaso grande y añadir el disolvente hasta una altura de unos cuantos milímetros (nota 4). Sumergir el borde inferior de la placa preparada en la mezcla disolvente y esperar a que se desarrolle el cromatograma a lo largo de una distancia de unos 7 cm, o más, si lo permite el tamaño de la placa.

Medir las posiciones de cada gota y del disolvente que le corresponde e informar del valor R_f de los componentes de las diversas muestras; identificar la pluma que se utilizó para escribir «la muestra» de escritura que constituye el objeto del problema. Devolver la placa desarrollada al instructor junto con el informe.

Notas

1. La casa Mallinckrodt Chroma-Kit proporciona materiales para la preparación de placas de capa fina con sílice hidratada adsorbente. Las hojas cromatográficas Eastman consisten en una capa adsorbente de gel de sílice colocada sobre una película flexible.
2. Si no va a utilizarse en seguida el material cromatográfico activado, consérvese en un desecador hasta que vaya a usarse.
3. El instructor de laboratorio proporcionará al alumno diferentes plumas estilográficas con tinta del mismo color nominal, preferiblemente azul, convenientemente numeradas. El alumno puede obtener muestras de tinta haciendo con la pluma una señal gruesa e intensa en una hoja de papel.
4. El nivel del disolvente debe quedar por debajo de la posición de las gotas de las muestras en la placa.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR QUITO

Apéndices

APENDICE I

Productos de solubilidad

Compuesto	Equilibrio	K_{ps}	pK_{ps}
Aluminio			
Hidróxido	$Al(OH)_3 \rightleftarrows Al^{+++} + 3OH^-$	2×10^{-32}	31,7
Fosfato	$AlPO_4 \rightleftarrows Al^{+++} + PO_4^{---}$	$6,3 \times 10^{-19}$	18,20
Bario			
Arseniato	$Ba_3(AsO_4)_2 \rightleftarrows 3Ba^{++} + 2AsO_4^{---}$	8×10^{-51}	50,1
Carbonato	$BaCO_3 \rightleftarrows Ba^{++} + CO_3^{--}$	$5,1 \times 10^{-9}$	8,29
Cromato	$BaCrO_4 \rightleftarrows Ba^{++} + CrO_4^{--}$	$1,2 \times 10^{-10}$	9,93
Fluoruro	$BaF_2 \rightleftarrows Ba^{++} + 2F^-$	$1,0 \times 10^{-6}$	6,00
Hidróxido	$Ba(OH)_2 \rightleftarrows Ba^{++} + 2OH^-$	$5,0 \times 10^{-3}$	2,30
Yodato	$Ba(IO_3)_2 \rightleftarrows Ba^{++} + 2IO_3^-$	$6,5 \times 10^{-10}$	9,19
Manganato	$BaMnO_4 \rightleftarrows Ba^{++} + MnO_4^{--}$	$2,5 \times 10^{-10}$	9,61
Oxalato	$BaC_2O_4 \rightleftarrows Ba^{++} + C_2O_4^{--}$	$1,5 \times 10^{-8}$	7,82
Fosfato	$Ba_3(PO_4)_2 \rightleftarrows 3Ba^{++} + 2PO_4^{---}$	6×10^{-39}	38,2
Sulfato	$BaSO_4 \rightleftarrows Ba^{++} + SO_4^{--}$	$1,0 \times 10^{-10}$	10,0
Sulfito	$BaSO_3 \rightleftarrows Ba^{++} + SO_3^{--}$	$9,5 \times 10^{-10}$	9,02
Bismuto			
Arseniato	$BiAsO_4 \rightleftarrows Bi^{+++} + AsO_4^{---}$	4×10^{-10}	9,4
Hidróxido	$Bi(OH)_3 \rightleftarrows Bi^{+++} + 3OH^-$	$4,3 \times 10^{-31}$	30,37
Fosfato	$BiPO_4 \rightleftarrows Bi^{+++} + PO_4^{---}$	$1,3 \times 10^{-23}$	22,89
Sulfuro	$Bi_2S_3 \rightleftarrows 2Bi^{+++} + 3S^{--}$	1×10^{-96}	96,0
Cadmio			
Arseniato	$Cd_3(AsO_4)_2 \rightleftarrows 3Cd^{++} + 2AsO_4^{---}$	2×10^{-33}	32,7

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA MINUM
FUNDADA EN 1620
QUITO

Compuesto	Equilibrio	K_{ps}	pK_{ps}
Cadmio			
Carbonato	$CdCO_3 \rightleftarrows Cd^{++} + CO_3^{--}$	$5{,}2 \times 10^{-12}$	11,28
Hidróxido	$Cd(OH)_2 \rightleftarrows Cd^{++} + 2OH^-$	$1{,}2 \times 10^{-14}$	13,93
Oxalato	$CdC_2O_4 \rightleftarrows Cd^{++} + C_2O_4^{--}$	$1{,}8 \times 10^{-8}$	7,74
Sulfuro	$CdS \rightleftarrows Cd^{++} + S^{--}$	$7{,}1 \times 10^{-27}$	26,15
Calcio			
Arseniato	$Ca_3(AsO_4)_2 \rightleftarrows 3Ca^{++} + 2AsO_4^{---}$	$6{,}4 \times 10^{-19}$	18,2
Carbonato	$CaCO_3 \rightleftarrows Ca^{++} + CO_3^{--}$	$4{,}8 \times 10^{-9}$	8,32
Fluoruro	$CaF_2 \rightleftarrows Ca^{++} + 2F^-$	$4{,}0 \times 10^{-11}$	10,40
Hidróxido	$Ca(OH)_2 \rightleftarrows Ca^{++} + 2OH^-$	$5{,}5 \times 10^{-6}$	5,26
Yodato	$Ca(IO_3)_2 \rightleftarrows Ca^{++} + 2IO_3^-$	$7{,}1 \times 10^{-7}$	6,15
Oxalato	$CaC_2O_4 \rightleftarrows Ca^{++} + C_2O_4^{--}$	$1{,}3 \times 10^{-9}$	8,89
Fosfato	$Ca_3(PO_4)_2 \rightleftarrows 3Ca^{++} + 2PO_4^{---}$	$2{,}0 \times 10^{-29}$	28,70
Sulfato	$CaSO_4 \rightleftarrows Ca^{++} + SO_4^{--}$	$1{,}2 \times 10^{-6}$	5,92
Cerio(III)			
Hidróxido	$Ce(OH)_3 \rightleftarrows Ce^{+++} + 3OH^-$	$6{,}3 \times 10^{-21}$	20,2
Yodato	$Ce(IO_3)_3 \rightleftarrows Ce^{+++} + 3IO_3^-$	$3{,}2 \times 10^{-10}$	9,50
Cromo(III)			
Hidróxido	$Cr(OH)_3 \rightleftarrows Cr^{+++} + 3OH^-$	6×10^{-31}	30,2
Fosfato	$CrPO_4 \rightleftarrows Cr^{+++} + PO_4^{---}$	$2{,}4 \times 10^{-23}$	22,62
Cobalto(II)			
Carbonato	$CoCO_3 \rightleftarrows Co^{++} + CO_3^{--}$	8×10^{-13}	12,1
Hidróxido	$Co(OH)_2 \rightleftarrows Co^{++} + 2OH^-$	$2{,}5 \times 10^{-16}$	15,60
Sulfuro	$CoS \rightleftarrows Co^{++} + S^{--}$	5×10^{-22}	21,3
Cobre(I)			
Bromuro	$CuBr \rightleftarrows Cu^+ + Br^-$	$5{,}9 \times 10^{-9}$	8,23
Cloruro	$CuCl \rightleftarrows Cu^+ + Cl^-$	$1{,}9 \times 10^{-7}$	6,73
Yoduro	$CuI \rightleftarrows Cu^+ + I^-$	$1{,}1 \times 10^{-12}$	11,93
Sulfuro	$Cu_2S \rightleftarrows 2Cu^+ + S^{--}$	1×10^{-49}	49,0
Tiocianato	$CuCNS \rightleftarrows Cu^+ + CNS^-$	$1{,}9 \times 10^{-13}$	12,73
Cobre(II)			
Arseniato	$Cu_3(AsO_4)_2 \rightleftarrows 3Cu^{++} + 2AsO_4^{---}$	8×10^{-36}	35,1
Carbonato	$CuCO_3 \rightleftarrows Cu^{++} + CO_3^{--}$	$2{,}5 \times 10^{-10}$	9,60
Cromato	$CuCrO_4 \rightleftarrows Cu^{++} + CrO_4^{--}$	$3{,}6 \times 10^{-6}$	5,44
Hidróxido	$Cu(OH)_2 \rightleftarrows Cu^{++} + 2OH^-$	$2{,}2 \times 10^{-20}$	19,66
Oxalato	$CuC_2O_4 \rightleftarrows Cu^{++} + C_2O_4^{--}$	$2{,}9 \times 10^{-8}$	7,54
Sulfuro	$CuS \rightleftarrows Cu^{++} + S^{--}$	6×10^{-36}	35,2

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Compuesto	Equilibrio	K_{ps}	pK_{ps}
Hierro(II)			
Carbonato	$FeCO_3 \rightleftarrows Fe^{++} + CO_3^{--}$	$3{,}5 \times 10^{-11}$	10,46
Hidróxido	$Fe(OH)_2 \rightleftarrows Fe^{++} + 2OH^-$	$1{,}4 \times 10^{-15}$	14,84
Sulfuro	$FeS \rightleftarrows Fe^{++} + S^{--}$	$5{,}0 \times 10^{-18}$	17,30
Hierro(III)			
Arseniato	$FeAsO_4 \rightleftarrows Fe^{+++} + AsO_4^{---}$	6×10^{-21}	20,2
Hidróxido	$Fe(OH)_3 \rightleftarrows Fe^{+++} + 3OH^-$	$4{,}5 \times 10^{-37}$	36,35
Fosfato	$FePO_4 \rightleftarrows Fe^{+++} + PO_4^{---}$	$1{,}4 \times 10^{-22}$	21,87
Plomo			
Arseniato	$Pb_3(AsO_4)_2 \rightleftarrows 3Pb^{++} + 2AsO_4^{---}$	4×10^{-36}	35,4
Bromuro	$PbBr_2 \rightleftarrows Pb^{++} + 2Br^-$	$3{,}9 \times 10^{-5}$	4,41
Carbonato	$PbCO_3 \rightleftarrows Pb^{++} + CO_3^{--}$	1×10^{-13}	13,0
Cloruro	$PbCl_2 \rightleftarrows Pb^{++} + 2Cl^-$	$1{,}6 \times 10^{-5}$	4,79
Cromato	$PbCrO_4 \rightleftarrows Pb^{++} + CrO_4^{--}$	$1{,}8 \times 10^{-14}$	13,75
Fluoruro	$PbF_2 \rightleftarrows Pb^{++} + 2F^-$	$2{,}7 \times 10^{-8}$	7,57
Hidróxido	$Pb(OH)_2 \rightleftarrows Pb^{++} + 2OH^-$	$1{,}2 \times 10^{-15}$	14,93
Yodato	$Pb(IO_3)_2 \rightleftarrows Pb^{++} + 2IO_3^-$	$2{,}6 \times 10^{-13}$	12,58
Yoduro	$PbI_2 \rightleftarrows Pb^{++} + 2I^-$	$6{,}5 \times 10^{-9}$	8,19
Oxalato	$PbC_2O_4 \rightleftarrows Pb^{++} + C_2O_4^{--}$	$8{,}5 \times 10^{-12}$	11,08
Fosfato	$Pb_3(PO_4)_2 \rightleftarrows 3Pb^{++} + 2PO_4^{---}$	$8{,}0 \times 10^{-43}$	42,10
Sulfato	$PbSO_4 \rightleftarrows Pb^{++} + SO_4^{--}$	$1{,}6 \times 10^{-8}$	7,80
Sulfuro	$PbS \rightleftarrows Pb^{++} + S^{--}$	$7{,}1 \times 10^{-29}$	28,15
Magnesio			
Fosfato amónico	$MgNH_4PO_4 \rightleftarrows Mg^{++} + NH_4^+ + PO_4^{---}$	$2{,}5 \times 10^{-13}$	12,60
Arseniato	$Mg_3(AsO_4)_2 \rightleftarrows 3Mg^{++} + 2AsO_4^{---}$	2×10^{-20}	19,7
Carbonato	$MgCO_3 \rightleftarrows Mg^{++} + CO_3^{--}$	1×10^{-5}	5,0
Fluoruro	$MgF_2 \rightleftarrows Mg^{++} + 2F^-$	$6{,}4 \times 10^{-9}$	8,19
Hidróxido	$Mg(OH)_2 \rightleftarrows Mg^{++} + 2OH^-$	$2{,}4 \times 10^{-11}$	10,63
Oxalato	$MgC_2O_4 \rightleftarrows Mg^{++} + C_2O_4^{--}$	$8{,}6 \times 10^{-5}$	4,07
Manganeso(II)			
Arseniato	$Mn_3(AsO_4)_2 \rightleftarrows 3Mn^{++} + 2AsO_4^{---}$	2×10^{-29}	28,7
Carbonato	$MnCO_3 \rightleftarrows Mn^{++} + CO_3^{--}$	$1{,}8 \times 10^{-11}$	10,74
Hidróxido	$Mn(OH)_2 \rightleftarrows Mn^{++} + 2OH^-$	$1{,}9 \times 10^{-13}$	12,72
Oxalato	$MnC_2O_4 \rightleftarrows Mn^{++} + C_2O_4^{--}$	$1{,}1 \times 10^{-15}$	14,96
Sulfuro	$MnS \rightleftarrows Mn^{++} + S^{--}$	$1{,}1 \times 10^{-15}$	14,96
Mercurio(I)			
Acetato	$Hg_2(Ac)_2 \rightleftarrows Hg_2^{++} + 2Ac^-$	$3{,}6 \times 10^{-10}$	9,44
Bromuro	$Hg_2Br_2 \rightleftarrows Hg_2^{++} + 2Br^-$	$5{,}8 \times 10^{-23}$	22,24
Carbonato	$Hg_2CO_3 \rightleftarrows Hg_2^{++} + CO_3^{--}$	$8{,}9 \times 10^{-17}$	16,05

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
FUNDADA EN 1620
QUITO

Compuesto	Equilibrio	K_{ps}	pK_{ps}
Mercurio(I)			
Cloruro	$Hg_2Cl_2 \rightleftarrows Hg_2^{++} + 2Cl^-$	$1{,}3 \times 10^{-18}$	17,88
Cromato	$Hg_2CrO_4 \rightleftarrows Hg_2^{++} + CrO_4^{--}$	$2{,}0 \times 10^{-9}$	8,70
Cianuro	$Hg_2(CN)_2 \rightleftarrows Hg_2^{++} + 2CN^-$	5×10^{-40}	39,3
Hidróxido	$Hg_2(OH)_2 \rightleftarrows Hg_2^{++} + 2OH^-$	$1{,}8 \times 10^{-24}$	23,74
Yodato	$Hg_2(IO_3)_2 \rightleftarrows Hg_2^{++} + 2IO_3^-$	$2{,}0 \times 10^{-14}$	13,70
Yoduro	$Hg_2I_2 \rightleftarrows Hg_2^{++} + 2I^-$	$4{,}5 \times 10^{-29}$	28,35
Sulfato	$Hg_2SO_4 \rightleftarrows Hg_2^{++} + SO_4^{--}$	$7{,}1 \times 10^{-7}$	6,15
Sulfuro	$Hg_2S \rightleftarrows Hg_2^{++} + S^{--}$	1×10^{-48}	48,0
Tiocianato	$Hg_2(CNS)_2 \rightleftarrows Hg_2^{++} + 2CNS^-$	$3{,}0 \times 10^{-20}$	19,52
Mercurio(II)			
Hidróxido	$Hg(OH)_2 \rightleftarrows Hg^{++} + 2OH^-$	$3{,}0 \times 10^{-26}$	25,52
Yoduro	$HgI_2 \rightleftarrows Hg^{++} + 2I^-$	$8{,}8 \times 10^{-13}$	11,06
Sulfuro	$HgS \rightleftarrows Hg^{++} + S^{--}$	$1{,}6 \times 10^{-54}$	53,8
Níquel(II)			
Carbonato	$NiCO_3 \rightleftarrows Ni^{++} + CO_3^{--}$	$6{,}6 \times 10^{-9}$	8,18
Hidróxido	$Ni(OH)_2 \rightleftarrows Ni^{++} + 2OH^-$	$6{,}2 \times 10^{-16}$	15,21
Sulfuro	$NiS \rightleftarrows Ni^{++} + S^{--}$	3×10^{-21}	20,5
Plata			
Acetato	$Ag(Ac) \rightleftarrows Ag^+ + Ac^-$	$2{,}3 \times 10^{-3}$	2,64
Arseniato	$Ag_3AsO_4 \rightleftarrows 3Ag^+ + AsO_4^{---}$	1×10^{-23}	23,0
Bromato	$AgBrO_3 \rightleftarrows Ag^+ + BrO_3^-$	$5{,}5 \times 10^{-5}$	4,26
Bromuro	$AgBr \rightleftarrows Ag^+ + Br^-$	$5{,}0 \times 10^{-13}$	12,30
Carbonato	$Ag_2CO_3 \rightleftarrows 2Ag^+ + CO_3^{--}$	$8{,}1 \times 10^{-12}$	11,09
Cloruro	$AgCl \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$	$1{,}8 \times 10^{-10}$	9,75
Cromato	$Ag_2CrO_4 \rightleftarrows 2Ag^+ + CrO_4^{--}$	$1{,}3 \times 10^{-12}$	11,89
Cianuro	$AgCN \rightleftarrows Ag^+ + CN^-$	$1{,}6 \times 10^{-14}$	13,80
Hidróxido	$AgOH \rightleftarrows Ag^+ + OH^-$	$2{,}6 \times 10^{-8}$	7,59
Yodato	$AgIO_3 \rightleftarrows Ag^+ + IO_3^-$	$3{,}1 \times 10^{-8}$	7,51
Yoduro	$AgI \rightleftarrows Ag^+ + I^-$	$8{,}3 \times 10^{-17}$	16,08
Nitrito	$AgNO_2 \rightleftarrows Ag^+ + NO_2^-$	$1{,}6 \times 10^{-4}$	3,80
Oxalato	$Ag_2C_2O_4 \rightleftarrows 2Ag^+ + C_2O_4^{--}$	$1{,}1 \times 10^{-11}$	10,96
Fosfato	$Ag_3PO_4 \rightleftarrows 3Ag^+ + PO_4^{---}$	$1{,}3 \times 10^{-20}$	19,89
Sulfuro	$Ag_2SO_4 \rightleftarrows 2Ag^+ + SO_4^{--}$	$1{,}7 \times 10^{-5}$	4,77
Sulfuro	$Ag_2S \rightleftarrows 2Ag^+ + S^{--}$	$3{,}3 \times 10^{-52}$	51,48
Tiocianato	$AgCNS \rightleftarrows Ag^+ + CNS^-$	$1{,}0 \times 10^{-12}$	12,00
Estroncio			
Arseniato	$Sr_3(AsO_4)_2 \rightleftarrows 3Sr^{++} + 2AsO_4^{---}$	1×10^{-18}	18,0
Carbonato	$SrCO_3 \rightleftarrows Sr^{++} + CO_3^{--}$	$1{,}1 \times 10^{-10}$	9,96
Cromato	$SrCrO_4 \rightleftarrows Sr^{++} + CrO_4^{--}$	$3{,}6 \times 10^{-5}$	4,44

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SCIENTIA IMPERIO
FUNDADA EN 1620
QUITO

Compuesto	Equilibrio	K_{ps}	pK_{ps}
Estroncio			
Fluoruro	$SrF_2 \rightleftharpoons Sr^{++} + 2F^-$		
Yodato	$Sr(IO_3)_2 \rightleftharpoons Sr^{++} + 2IO_3^-$	$2,5 \times 10^{-9}$	8,61
Oxalato	$SrC_2O_4 \rightleftharpoons Sr^{++} + C_2O_4^{--}$	$3,3 \times 10^{-7}$	6,48
Fosfato	$Sr_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Sr^{++} + 2PO_4^{---}$	$5,6 \times 10^{-19}$	9,25
Sulfato	$SrSO_4 \rightleftharpoons Sr^{++} + SO_4^{--}$	1×10^{-31}	31,0
		$3,2 \times 10^{-7}$	6,49
Talio(I)			
Bromuro	$TlBr \rightleftharpoons Tl^+ + Br^-$	$3,9 \times 10^{-6}$	5,41
Cloruro	$TlCl \rightleftharpoons Tl^+ + Cl^-$	$1,7 \times 10^{-4}$	3,76
Yodato	$TlIO_3 \rightleftharpoons Tl^+ + IO_3^-$	$3,1 \times 10^{-6}$	5,51
Yoduro	$TlI \rightleftharpoons Tl^+ + I^-$	$6,5 \times 10^{-8}$	7,19
Sulfuro	$Tl_2S \rightleftharpoons 2Tl^+ + S^{--}$	1×10^{-21}	21,0
Talio(III)			
Hidróxido	$Tl(OH)_3 \rightleftharpoons Tl^{+++} + 3OH^-$	$6,3 \times 10^{-46}$	45,20
Estaño(II)			
Hidróxido	$Sn(OH)_2 \rightleftharpoons Sn^{++} + 2OH^-$	$3,2 \times 10^{-26}$	25,50
Sulfuro	$SnS \rightleftharpoons Sn^{++} + S^{--}$	1×10^{-26}	26,0
Cinc			
Arseniato	$Zn_3(AsO_4)_2 \rightleftharpoons 3Zn^{++} + 2AsO_4^{---}$	$1,3 \times 10^{-28}$	27,89
Carbonato	$ZnCO_3 \rightleftharpoons Zn^{++} + CO_3^{--}$	$2,1 \times 10^{-11}$	10,68
Hidróxido	$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{++} + 2OH^-$	$3,3 \times 10^{-17}$	16,48
Fosfato	$Zn_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Zn^{++} + 2PO_4^{---}$	1×10^{-32}	32,0
Sulfuro	$ZnS \rightleftharpoons Zn^{++} + S^{--}$	8×10^{-25}	24,1

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO
POTENTIOR EST QUAM COMMUNIS SCIENTIA

APENDICE II

Constantes de ionización de ácidos débiles

Acido	Equilibrio	K_a	pK_a
Acético	$HC_2H_3O_2 \rightleftarrows H^+ + C_2H_3O_2^-$	1.8×10^{-5}	4,74
Arsénico	(1) $H_3AsO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2AsO_4^-$	6.0×10^{-3}	2,22
	(2) $H_2AsO_4^- \rightleftarrows H^+ + HAsO_4^{--}$	1.1×10^{-7}	6,98
	(3) $HAsO_4^{--} \rightleftarrows H^+ + AsO_4^{---}$	3.0×10^{-12}	11,53
Arsenitosa	$HAsO_2 \rightleftarrows H^+ + AsO_2^-$	6×10^{-10}	9,2
Benzoico	$HC_7H_5O_2 \rightleftarrows H^+ + C_7H_5O_2^-$	6.6×10^{-5}	4,18
Bórico	$HBO_2 \rightleftarrows H^+ + BO_2^-$	6.0×10^{-10}	9,22
Carbónico	(1) $H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$	4.6×10^{-7}	6,34
	(2) $HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{--}$	5.6×10^{-11}	10,25
Crónico	(2) $HCrO_4^- \rightleftarrows H^+ + CrO_4^{--}$	3.2×10^{-7}	6,50
Cítrico	(1) $H_3C_6H_5O_7 \rightleftarrows H^+ + H_2C_6H_5O_7^-$	8.3×10^{-4}	3,08
	(2) $H_2C_6H_5O_7^- \rightleftarrows H^+ + HC_6H_5O_7^{--}$	2.2×10^{-5}	4,66
	(3) $HC_6H_5O_7^{--} \rightleftarrows H^+ + C_6H_5O_7^{---}$	4.0×10^{-7}	6,40
Ciánico	$HCNO \rightleftarrows H^+ + CNO^-$	2.2×10^{-4}	3,66
AEDT	(1) $H_4Y \rightleftarrows H^+ + H_3Y^-$	1×10^{-2}	2,0
	(2) $H_3Y^- \rightleftarrows H^+ + H_2Y^{--}$	2.1×10^{-3}	2,67
	(3) $H_2Y^{--} \rightleftarrows H^+ + HY^{---}$	6.9×10^{-7}	6,16
	(4) $HY^{---} \rightleftarrows H^+ + Y^{4-}$	5.5×10^{-11}	10,26
Fórmico	$HCOOH \rightleftarrows H^+ + HCOO^-$	1.7×10^{-4}	3,77
Fumárico	(1) $H_2C_4H_2O_4 \rightleftarrows H^+ + HC_4H_2O_4^-$	9.6×10^{-4}	3,02
	(2) $HC_4H_2O_4^- \rightleftarrows H^+ + C_4H_2O_4^{--}$	4.1×10^{-5}	4,39
Hidrazoico	$HN_3 \rightleftarrows H^+ + N_3^-$	1.9×10^{-5}	4,72
Cianhídrico	$HCN \rightleftarrows H^+ + CN^-$	4.9×10^{-10}	9,31
Fluorhídrico	$HF \rightleftarrows H^+ + F^-$	2.4×10^{-4}	3,62

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Ácido	Equilibrio	K_a	pK_a
Sulfhídrico	(1) $H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$	$1,0 \times 10^{-7}$	7,00
	(2) $HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{--}$	$1,2 \times 10^{-13}$	12,92
Hipobromoso	$HBrO \rightleftharpoons H^+ + BrO^-$	$2,5 \times 10^{-9}$	8,60
Hipocloroso	$HClO \rightleftharpoons H^+ + ClO^-$	$3,0 \times 10^{-8}$	7,53
Hipoyodoso	$HIO \rightleftharpoons H^+ + IO^-$	5×10^{-13}	12,3
Málico	(1) $H_2C_4H_3O_5^- \rightleftharpoons H^+ + HC_4H_3O_5^{--}$	$3,5 \times 10^{-4}$	3,46
	(2) $HC_4H_3O_5^{--} \rightleftharpoons H^+ + C_4H_3O_5^{---}$	$8,9 \times 10^{-6}$	5,05
Nitroso	$HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$	$5,1 \times 10^{-4}$	3,29
Oxálico	(1) $H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_2O_4^-$	$5,6 \times 10^{-2}$	1,25
	(2) $HC_2O_4^- \rightleftharpoons H^+ + C_2O_4^{--}$	$5,2 \times 10^{-5}$	4,28
Fenol	$C_6H_5OH \rightleftharpoons H^+ + C_6H_5O^-$	$1,3 \times 10^{-10}$	9,89
Fosfórico	(1) $H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$	$7,5 \times 10^{-3}$	2,12
	(2) $H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{--}$	$6,2 \times 10^{-8}$	7,21
	(3) $HPO_4^{--} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{---}$	$4,7 \times 10^{-13}$	12,33
Ftálico	(1) $H_2C_8H_4O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_8H_4O_4^-$	$8,0 \times 10^{-4}$	3,10
	(2) $HC_8H_4O_4^- \rightleftharpoons H^+ + C_8H_4O_4^{--}$	$4,0 \times 10^{-6}$	5,40
Succínico	(1) $H_2C_4H_4O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_4H_4O_4^-$	$6,5 \times 10^{-5}$	4,19
	(2) $HC_4H_4O_4^- \rightleftharpoons H^+ + C_4H_4O_4^{--}$	$3,3 \times 10^{-6}$	5,48
Sulfúrico	(2) $HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{--}$	$1,0 \times 10^{-2}$	2,00
Sulfuroso	(1) $H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$	$1,3 \times 10^{-2}$	1,89
	(2) $HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{--}$	$6,3 \times 10^{-8}$	7,20
Tartárico	(1) $H_2C_4H_4O_6 \rightleftharpoons H^+ + HC_4H_4O_6^-$	$3,0 \times 10^{-3}$	2,52
	(2) $HC_4H_4O_6^- \rightleftharpoons H^+ + C_4H_4O_6^{--}$	$6,9 \times 10^{-5}$	4,16

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO
POTENTIOR EST SAPIENTIA

APENDICE III

Constantes de ionización de bases débiles

Base	Equilibrio	K_b	pK_b
Amoniaco[a]	$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$	$1{,}8 \times 10^{-5}$	4,74
Anilina[b]	$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftarrows C_6H_5NH_3^+ + OH^-$	$4{,}6 \times 10^{-10}$	9,34
Etilamina	$C_2H_5NH_2 + H_2O \rightleftarrows C_2H_5NH_3^+ + OH^-$	$5{,}6 \times 10^{-4}$	3,25
Hidracina[c]	$N_2H_4 + H_2O \rightleftarrows N_2H_5^+ + OH^-$	3×10^{-6}	5,5
Hidroxilamina	$NH_2OH \rightleftarrows NH_3^+ + OH^-$	$6{,}6 \times 10^{-9}$	8,18
Metilamina	$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftarrows CH_3NH_3^+ + OH^-$	5×10^{-4}	3,3
α-Naftilamina	$C_{10}H_7NH_2 + H_2O \rightleftarrows C_{10}H_7NH_3^+ + OH^-$	$9{,}9 \times 10^{-11}$	10,01
β-Naftilamina	$C_{10}H_7NH_2 + H_2O \rightleftarrows C_{10}H_7NH_3^+ + OH^-$	2×10^{-10}	9,70
Fenilhidracina	$C_6H_5N_2H_3 + H_2O \rightleftarrows C_6H_5N_2H_4^+ + OH^-$	$1{,}6 \times 10^{-9}$	8,80
Piridina	$C_5H_5N + H_2O \rightleftarrows C_5H_5NH^+ + OH^-$	$2{,}3 \times 10^{-9}$	8,64
Quinoleína	$C_9H_7N + H_2O \rightleftarrows C_9H_7NH^+ + OH^-$	1×10^{-9}	9,0
Trietilamina	$(C_2H_5)_3N + H_2O \rightleftarrows (C_2H_5)_3NH^+ + OH^-$	2.6×10^{-4}	3,58

[a] El «hidróxido amónico» es una disolución acuosa de amoniaco; el equilibrio de ionización se escribe normalmente $NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$.

[b] Las aminas orgánicas pueden considerarse como amoniaco en que el hidrógeno se ha remplazado por un radical orgánico. Por ejemplo, la anilina (fenilamina) puede considerarse formada por la sustitución de un átomo de hidrógeno por el grupo C_6H_5—. Por analogía con el amoniaco, puede considerarse que la amina orgánica forma «hidróxido de anilinio» o «hidróxido de fenilamonio», que está débilmente ionizado dando iones anilinio (fenilamonio) e hidroxilo. Lo mismo sucede con las demás aminas orgánicas.

[c] La hidracina puede considerarse derivada del NH_3 por sustitución de un átomo de hidrógeno por el grupo NH_2—, dando $NH_2—NH_2$.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA OMNIUM
FUNDADA EN 1620
QUITO

APENDICE IV

Constantes de formación (estabilidad) de complejos

Los valores tabulados son los *logaritmos* de la constante de formación (estabilidad). Las constantes sucesivas se designan por k_1, k_2, . . . , k_n. La constante acumulativa o global es el producto de las constantes sucesivas, es decir, $K_{acum} = k_1 k_2 \ldots k_n$, por lo que $\log K_{acum} = \log k_1 + \log k_2 + \cdots + \log k_n$. En los casos en que no se indican los valores de las constantes sucesivas, el número entre paréntesis que aparece delante de $\log K_{acum}$ indica el valor de n en la reacción global $M + nL \rightleftarrows ML_n$.

Ligando	Catión	$\log k_1$	$\log k_2$	$\log k_3$	$\log k_4$	$\log K_{acum}$
NH_3	Ag^+	3,20	3,83			7,03
	Cd^{++}	2,51	1,96	1,30	0,79	6,56
	Co^{++}	1,99	1,51	0,93	0,64	5,07
	Cu^{++}	3,99	3,34	2,73	1,97	12,03
	Hg^{++}	8,8	8,7	1,00	0,78	19,3
	Ni^{++}	2,67	2,12	1,61	1,07	7,47
	Zn^{++}	2,18	2,25	2,31	1,96	8,70
CN^-	Ag^+					(2) 19,85
	Cd^{++}	5,18	4,42	4,32	3,19	17,11
	Co^{++}					(6) 19,09
	Cu^+	$\log (k_1 k_2) = 24$		4,59	1,70	30,3
	Fe^{++}					(6) 24
	Fe^{+++}					(6) 31
	Hg^{++}	18,00	16,70	3,83	2,98	41,52
	Ni^{++}					(4) 31,0
	Pb^{++}					(4) 10
	Zn^{++}					(4) 16,76

Ligando	Catión	log k_1	log k_2	log k_3	log k_4	log K_{acum}
CNS^-	Fe^{+++}	3,03				
	Hg^{++}	9,48	10,30	1,70		(4) 21,9
F^-	Al^{+++}	6,13	5,02	3,85	2,74	(6) 19,84
	Fe^{+++}	5,17	3,92	2,91		(6) 15,3
Cl^-	Ag^+	3,04	2,00	0,3	0,26	5,30
	Cd^{++}	2,00	0,60	0,10	0,30	3,00
	Cu^+					(2) 5,54
	Hg^{++}	6,74	6,48	0,85	1,00	15,07
	Pd^{++}	6,1	4,6	2,4	2,6	15,7
	Zn^{++}					(4) 0,20
Br^-	Cd^{++}	2,23	0,77	−0,17	0,10	2,93
	Hg^{++}	9,05	8,28	2,41	1,26	21,00
I^-	Cd^{++}	2,28	1,64	1,08	1,10	6,10
	Hg^{++}	12,87	10,95	3,78	2,23	29,83
$S_2O_3^{--}$	Ag^+	8,82	4,64			13,46
AEDT*	Ba^{++}	7,78				
	Ca^{++}	11,00				
	Cd^{++}	16,59				
	Cu^{++}	18,79				
	Fe^{++}	14,3				
	Fe^{+++}	24,23				
	Mg^{++}	8,69				
	Mn^{++}	13,6				
	Na^+	1,66				
	Ni^{++}	18,56				
	Pb^{++}	18,3				
	Zn^{++}	16,26				

Ligando	Catión	Equilibrio*	log K_{acum}
OH^-	Al^{+++}	$Al(OH)_3 + OH^- \rightleftarrows Al(OH)_4^-$	2,60
	Cr^{+++}	$Cr(OH)_3 + OH^- \rightleftarrows Cr(OH)_4^-$	−2,0
	Pb^{++}	$Pb(OH)_2 + OH^- \rightleftarrows Pb(OH)_3^-$	−1,70
	Sn^{++}	$Sn(OH)_2 + OH^- \rightleftarrows Sn(OH)_3^-$	−3,30
	Zn^{++}	$Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightleftarrows Zn(OH)_4^{--}$	−1,0

* El AEDT forma con los cationes exclusivamente complejos 1 : 1.

* Los valores consignados para los distintos cationes con OH^- como ligando corresponden al equilibrio entre el hidróxido anfótero sólido y el complejo aniónico.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

APENDICE V

Potenciales normales de electrodo (semicélula)

La forma de escribir la ecuación y el signo del potencial están de acuerdo con los convenios de la IUPAC (Estocolmo).

Semirreacción ion electrón	$E°$, volts*
$F_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows 2HF\ (aq)$.	+3,06
$H_2N_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows N_2 + 2H_2O$	2,85
$O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows O_2 + H_2O$	2,07
$S_2O_8^{--} + 2e \rightleftarrows 2SO_4^{--}$	2,01
$Ag^{++} + e \rightleftarrows Ag^+$	1,98
$Co^{+++} + e \rightleftarrows Co^{++}$	1,842
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows 2H_2O$	1,77
$Ce^{4+} + e \rightleftarrows Ce^{+++}$ (disolución de perclorato)	1,70
$IO_4^- + 2H^+ + 2e \rightleftarrows IO_3^- + H_2O$	1,70
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftarrows MnO_2 + 2H_2O$	1,695
$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{--} + 2e \rightleftarrows PbSO_4 + 2H_2O$	1,685
$Ce^{4+} + e \rightleftarrows Ce^{+++}$ (disolución de nitrato)	1,61
$NaBiO_3 + 6H^+ + 2e \rightleftarrows Na^+ + Bi^{+++} + 3H_2O$, o	1,59
$Bi_2O_4 + 4H^+ + 2e \rightleftarrows 2BiO^+ + 2H_2O$	1,52
$BrO_4^- + 6H^+ + 5e \rightleftarrows \frac{1}{2}Br_2 + 3H_2O$	1,51
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{++} + 4H_2O$	1,51
$Mn^{+++} + e \rightleftarrows Mn^{++}$	

* Valores numéricos tomados de W. M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solucion*, 2.ª ed., Tablas 84, 85. Editado en 1952 por Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J. Se utilizan con el permiso correspondiente.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SCIENTIA CONSCIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Semirreacción ion electrón	E°, volts[a]
$HClO + H^+ + 2e \rightleftarrows Cl^- + H_2O$	1.49
$ClO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftarrows \frac{1}{2}Cl_2 + 3H_2O$	1,47
$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftarrows Pb^{++} + 2H_2O$	1,455
$HIO + H^+ + e \rightleftarrows \frac{1}{2}I_2 + H_2O$	1,45
$ClO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftarrows Cl^- + 3H_2O$	1,45
$Ce^{4+} + e \rightleftarrows Ce^{+++}$ (disolución de sulfato)	1,44
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftarrows Br^- + 3H_2O$	1,44
$Cl_2 + 2e \rightleftarrows 2Cl^-$	1,3595
$Cr_2O_7^{--} + 14H^+ + 6e \rightleftarrows 2Cr^{+++} + 7H_2O$	1,33
$Ce^{4+} + e \rightleftarrows Ce^{+++}$ (disolución de cloruro)	1,28
$Tl^{+++} + 2e \rightleftarrows Tl^+$	1,25
$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftarrows Mn^{++} + 2H_2O$	1,23
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftarrows 2H_2O$	1,23
$IO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftarrows \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$	1,195
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e \rightleftarrows ClO_3^- + H_2O$	1,19
Br_2 (liq.) $+ 2e \rightleftarrows 2Br^-$	1,065
$HNO_2 + H^+ + e \rightleftarrows NO + H_2O$	1,00
$VO_2^+ + 2H^+ + e \rightleftarrows VO^{++} + H_2O$	1,00
$HIO + H^+ + 2e \rightleftarrows I^- + H_2O$	0,99
$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftarrows NO + 2H_2O$	0,96
$NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightleftarrows HNO_2 + H_2O$	0,94
$2Hg^{++} + 2e \rightleftarrows Hg_2^{++}$	0,920
$ClO^- + H_2O + 2e \rightleftarrows Cl^- + 2OH^-$	0,89
$NO_3^- + 10H^+ + 8e \rightleftarrows NH_4^+ + 3H_2O$	0,87
$Cu^{++} + I^- + e \rightleftarrows CuI$	0,86
$Hg^{++} + 2e \rightleftarrows Hg$	0,854
$NO_3^- + 2H^+ + e \rightleftarrows NO_2 + H_2O$	0,80
$Ag^+ + e \rightleftarrows Ag$	0,7991
$Hg_2^{++} + 2e \rightleftarrows 2Hg$	0,789
$Fe^{+++} + e \rightleftarrows Fe^{++}$	0,771
$BrO^- + H_2O + 2e \rightleftarrows Br^- + 2OH^-$	0,76
$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows C_6H_4(OH)_2$ (quinhidrona)	0,700
$O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2O_2$	0,682
$UO_2^+ + 4H^+ + e \rightleftarrows U^{4+} + 2H_2O$	0,62
$BrO_3^- + 3H_2O + 6e \rightleftarrows Br^- + 6OH^-$	0,61
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightleftarrows MnO_2 + 4OH^-$	0,60
$Sb_2O_5 + 6H^+ + 4e \rightleftarrows 2SbO^+ + 3H_2O$	0,581
$MnO_4^- + e \rightleftarrows MnO_4^{--}$	0,564
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows HAsO_2 + 2H_2O$	0,559
$I_3^- + 2e \rightleftarrows 3I^-$	0,5355
$Cu^+ + e \rightleftarrows Cu$	0,521
$IO^- + H_2O + 2e \rightleftarrows I^- + 2OH^-$	0,49
$Fe(CN)_6^{---} + e \rightleftarrows Fe(CN)_6^{4-}$	0,36

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
IN OMNIUM ALTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Semirreacción ion electrón	E°, volts*
$Cu^{++} + 2e \rightleftarrows Cu$	0.337
$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftarrows 2Hg + 2Cl^-$ (calomelanos décimo normal)	0.3341
$UO_2^{++} + 4H^+ + 2e \rightleftarrows U^{4+} + 2H_2O$	0.334
$VO^{++} + 2H^+ + e \rightleftarrows V^{+++} + H_2O$	0.31
$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftarrows 2Hg + 2Cl^-$ (calomelanos normal)	0.2812
$IO_3^- + 3H_2O + 6e \rightleftarrows I^- + 6OH^-$	0.26
$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftarrows 2Hg + 2Cl^-$ (calomelanos saturado)	0.2415
$AgCl + e \rightleftarrows Ag + Cl^-$	0.2222
$SO_4^{--} + 4H^+ + 2e \rightleftarrows H_2SO_3 + H_2O$	0.20
$Cu^{++} + e \rightleftarrows Cu^+$	0.153
$Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e \rightleftarrows 2Sb + 3H_2O$	0.152
$Sn^{4+} + 2e \rightleftarrows Sn^{++}$	0.15
$S + 2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2S$	0.14
$TiO^{++} + 2H^+ + e \rightleftarrows Ti^{+++} + H_2O$	0.10
$S_4O_6^{--} + 2e \rightleftarrows 2S_2O_3^{--}$	0.08
$AgBr + e \rightleftarrows Ag + Br^-$	0.07
$UO_2^{++} + e \rightleftarrows UO_2^+$	0.05
$2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2$	0.000
$HgI_4^{--} + 2e \rightleftarrows Hg + 4I^-$	−0,04
$Hg_2I_2 + 2e \rightleftarrows 2Hg + 2I^-$	−0,04
$2H_2SO_3 + H^+ + 2e \rightleftarrows HS_2O_4^- + 2H_2O$	−0,08
$Pb^{++} + 2e \rightleftarrows Pb$	−0,126
$Sn^{++} + 2e \rightleftarrows Sn$	−0,136
$AgI + e \rightleftarrows Ag + I^-$	−0,15
$CuI + e \rightleftarrows Cu + I^-$	−0,19
$Ni^{++} + 2e \rightleftarrows Ni$	−0,250
$V^{+++} + e \rightleftarrows V^{++}$	−0,26
$PbCl_2 + 2e \rightleftarrows Pb + 2Cl^-$	−0,268
$Co^{++} + 2e \rightleftarrows Co$	−0,277
$PbBr_2 + 2e \rightleftarrows Pb + 2Br^-$	−0,280
$Tl^+ + e \rightleftarrows Tl$	−0,34
$PbSO_4 + 2e \rightleftarrows Pb + SO_4^{--}$	−0,36
$PbI_2 + 2e \rightleftarrows Pb + 2I^-$	−0,37
$Cd^{++} + 2e \rightleftarrows Cd$	−0.403
$Cr^{+++} + e \rightleftarrows Cr^{++}$	−0,41
$Fe^{++} + 2e \rightleftarrows Fe$	−0,440
$2CO_2\ (gas) + 2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2C_2O_4\ (aq.)$	−0,49
$S + 2e \rightleftarrows S^{--}$	−0,51
$U^{4+} + e \rightleftarrows U^{+++}$	−0,61
$HgS + 2e \rightleftarrows Hg + S^{--}$	−0,70
$Ag_2S + 2e \rightleftarrows 2Ag + S^{--}$	−0,71
$Cr^{+++} + 3e \rightleftarrows Cr$	−0,74
$Zn^{++} + 2e \rightleftarrows Zn$	−0,763

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Semirreacción ion electrón	$E°$, volts[a]
$2SO_3^{--} + 2H_2O + 2e \rightleftarrows S_2O_4^{--} + 4OH^-$	−1,12
$Mn^{++} + 2e \rightleftarrows Mn$	−1,18
$ZnO_2^{--} + 2H_2O + 2e \rightleftarrows Zn + 4OH^-$	−1,22
$Al^{+++} + 3e \rightleftarrows Al$	−1,66
$H_2 + 2e \rightleftarrows 2H^-$	−2,25
$Al(OH)_4^- + 3e \rightleftarrows Al + 4OH^-$	−2,35
$Mg^{++} + 2e \rightleftarrows Mg$	−2,37
$Na^+ + e \rightleftarrows Na$	−2,714
$Ca^{++} + 2e \rightleftarrows Ca$	−2,87
$Sr^{++} + 2e \rightleftarrows Sr$	−2,89
$Ba^{++} + 2e \rightleftarrows Ba$	−2,90
$K^+ + e \rightleftarrows K$	−2,925
$Li^+ + e \rightleftarrows Li$	−3,045

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

APENDICE VI

Densidad aproximada de algunas sustancias sólidas usuales

Sustancia	Densidad, g/cc	Sustancia	Densidad, g/cc
Aire	0,0012	Plomo	11,3
Alcohol	0,90	Mercurio	13,6
Aluminio	2,7	Níquel	8,9
Latón	8,4	Platino	21,4
Cobre	8,9	Porcelana	2,4
Vidrio	2,6	Plata	10,5
Oro	19,3	Acero inoxidable	8,0
Hierro	7,9	Agua	1,0

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

APENDICE VII

Utilización de los logaritmos

Números grandes y pequeños. En muchos casos es conveniente expresar los números como factores de potencias de 10.

Ejemplo 1

$$2.730.000 \quad \text{puede escribirse } 2{,}73 \times 10^{6}$$
$$2.730 \quad \text{puede escribirse } 2{,}73 \times 10^{3}$$
$$0{,}273 \quad \text{puede escribirse } 2{,}73 \times 10^{-1}$$
$$0{,}000273 \quad \text{puede escribirse } 2{,}73 \times 10^{-4}$$

Esta notación exponencial es especialmente adecuada para expresar números muy grandes o muy pequeños. Se acostumbra, por razones que se indicarán más adelante, a escribir una sola cifra a la izquierda del punto decimal, con lo que se aprecia de un vistazo la magnitud del número observando el exponente de 10. Este exponente representa el número de veces que 1 está multiplicado o dividido por 10, según que el exponente sea positivo o negativo. Así,

$$10^{3} = 1 \times 10 \times 10 \times 10 = 1000$$

$$10^{-4} = \frac{1}{10 \times 10 \times 10 \times 10} = 0{,}0001$$

El logaritmo decimal (en abreviatura «log») de un número es el exponente de la potencia de 10 a que equivale dicho número.

Ejemplo 2

log	10.000	= 4,	pues 10^{4}	=	10.000
log	100	= 2,	pues 10^{2}	=	100
log	10	= 1,	pues 10^{1}	=	10
log	1	= 0,	pues 10^{0}	=	1
log	0,1	= −1,	pues 10^{-1}	=	0,1
log	0,0001	= −4,	pues 10^{-4}	=	0,0001

Resulta fácil de entender que cualquier número comprendido entre 1 y 10 tendrá un log entre 0 y 1; un número comprendido entre 10 y 100 tendrá un log entre 1 y 2, etc. Como la mayor parte de los números son potencias inconmensurables de diez, un logaritmo decimal está formado por un entero, llamado **característica** y una fracción decimal, denominada

mantisa. La mantisa se obtiene utilizando una tabla de logaritmos y la característica observando en el número la posición del punto decimal respecto a la primera cifra significativa del número.

Los logs de todos los números que se expresan por los mismos dígitos en el mismo orden, pero con el punto decimal en posiciones diferentes, tienen la misma mantisa, pero características diferentes[1].

Ejemplo 3

$$\log 2.730.000 = 6{,}4362$$
$$\log 2.730 = 3{,}4362$$
$$\log 0{,}273 = \bar{1}{,}4362, \text{ o } 9{,}4362 - 10, \text{ o } 0{,}4362 - 1$$
$$\log 0{,}000273 = \bar{4}{,}4362, \text{ o } 6{,}4362 - 10, \text{ o } 0{,}4362 - 4$$

Obsérvese que la mantisa es siempre positiva, mientras que la característica puede ser positiva o negativa, según la posición del punto decimal en el número cuyo log se toma. Las características negativas se indican colocando el signo menos encima de la característica; o también en la forma «N − 10» (por ejemplo, $-1 = 9 - 10$; $-4 = 6 - 10$); o escribiendo la característica negativa después de la mantisa. Este último método presenta muchas ventajas cuando se utilizan los logaritmos para efectuar distintas operaciones matemáticas.

Obsérvese en los Ejemplos 2 y 3 que el exponente de 10 en el Ejemplo 1 es idéntico a la característica del logaritmo en el Ejemplo 3; este hecho es una de las principales ventajas de la expresión de números en forma exponencial, pues facilita la utilización de logaritmos.

Ejemplo 4

$$2.400 = 2{,}24 \times 10^{4} \qquad \log = 4{,}3502$$
$$0{,}000018 = 1{,}8 \times 10^{-5} \qquad \log = \bar{5}{,}2553, \text{ o } 0{,}2553 - 5$$

UTILIZACION DE LA TABLA DE LOGARITMOS DE CUATRO DECIMALES

Forma de hallar el log de un número. Para un número de tres cifras, tómese la mantisa en la *línea* de las dos primeras cifras del número y en la *columna* de la tercera cifra. Así, log 6,06 = 0,7825. Para un número de menos de tres cifras, añadir ceros hasta convertirlo en otro de tres cifras y tomar la mantisa como antes; así, log 4 = log 4,00 = 0,6021. Para un número de cuatro cifras, tomar el valor de la mantisa que le corresponde en la tabla a sus primeras tres cifras, tal como se ha indicado, y añadir a éste en la cuarta cifra el número de unidades indicado en la columna de las partes proporcionales de la derecha. Así, log 2,004 = 0,3010 + 0,0008 = 0,3018; log 2,007 = 0,3010 + 0,0015 = 0,3025;

[1] Según las reglas para el uso de cifras significativas, deberá conservarse en la mantisa del logaritmo el mismo número de cifras significativas que en el número cuyo logaritmo se toma. Según esto, log 2.730 = 0,4362; log 2,73 = 0,436; log 2,7 = 0,44.

etcétera. La mayor parte de los datos analíticos se expresan con cuatro cifras significativas, por lo que resulta adecuada una tabla de logaritmos con cuatro cifras. No obstante, también se puede utilizar una tabla con cinco cifras en los cálculos analíticos, ya que las mantisas tabuladas en esta tabla corresponden a números con cuatro cifras y no es preciso realizar ninguna interpolación ni utilizar las partes proporcionales. Para encontrar la característica de un log se procede de la forma siguiente: si el punto decimal está después de la primera cifra significativa, empezando a contar por la izquierda, la característica es 0; si está después de la segunda, es 1; si después de la tercera, 2, etc. Si el punto decimal está antes de la primera cifra significativa, la característica es -1; si hay un cero entre el punto decimal y la primera cifra significativa, la característica es -2, y así sucesivamente. Véanse al respecto los Ejemplos 2 y 3.

Forma de hallar el número que corresponde a un log dado (es decir, de encontrar el antilogaritmo). Si la mantisa se encuentra exactamente en la tabla, unir la cifra que encabeza la *columna* en que aparece la mantisa a las dos cifras de la *línea* (a la izquierda) en que se encuentra. Si la mantisa no se encuentra exactamente en la tabla, se obtienen las tres primeras cifras del número utilizando la mantisa inferior inmediata a la dada que se encuentre en la tabla y se calcula la cuarta cifra utilizando las columnas de partes proporcionales de la derecha. Así, antilog 2,4362 = ? La mantisa 4362 se encuentra en la columna 3 sobre la línea 27, por lo que la ordenación de los dígitos en el número es 273. La característica, 2, lleva el punto decimal después de la tercera cifra; antilog 2,4362 = 273. Antilog 1,8654 = ? La mantisa 8654 no se encuentra exactamente en la tabla; la mantisa inferior inmediata, 8651, corresponde a los dígitos 733; la diferencia entre 8654 y 8651 es de 3 unidades y esta diferencia aparece en la parte de la derecha de la tabla en la columna 5; la sucesión de dígitos es, por consiguiente, 7335; la característica, 1, indica que el punto decimal debe estar después de la segunda cifra; por tanto, antilog 1,8654 = 73,35. Antilog $\bar{1}$,2440 (o 0,2440 − 1) = 0,1754.

OPERACIONES MATEMÁTICAS CON LOGARITMOS

Comúnmente se utilizan los logaritmos para efectuar operaciones de multiplicación, división, potenciación y radiación. A continuación se ilustra cada una de estas operaciones.

Multiplicación

Para multiplicar números, se suman sus logaritmos y después se busca el antilog. La suma de los logs de los números es el log de su producto; en términos generales, $\log ab = \log a + \log b$.

Ejemplo 5

$43{,}26 \times 0{,}1016 \times 0{,}05301 = ?$ (*Resp.* 0,2330)

log 43,26	= 1,6361		1,6361		
log 0,1016	= $\bar{1}$,0068	o	0,0068 − 1		
log 0,05301	= $\bar{2}$,7244	o	0,7244 − 2		
log producto	= $\bar{1}$,3673	o	2,3673 − 3	o	0,3673 − 1
antilog 0,3673 − 1 = 0,2330					

División

Para dividir dos números se resta el log del divisor del log del dividendo para obtener el log del cociente y luego se busca el antilog. En términos generales: $\log a/b = \log a - \log b$.

Ejemplo 6

$0{,}8436/0{,}2042 = ?$ (*Resp.* 4,131)

log 0,8436	= $\bar{1}$,9261	o	0,9261 − 1		
log 0,2042	= $\bar{1}$,3100	o	0,3100 − 1		
log cociente	= 0,6161	o	0,6161		
antilog 0,6161 = 4,131					

Es obvio que las operaciones de multiplicación y división pueden combinarse.

Ejemplo 7

$$\frac{36{,}48 \times 0{,}1224 \times 5{,}584}{0{,}5235 \times 0{,}1000} = ? \qquad (\textit{Resp.}\ 476{,}3)$$

log 36,48	=		1,5621		
log 0,1224	=		0,0878 − 1		
log 5,584	=		0,7469		
			2,3968 − 1		
log 0,5235	= 0,7189 − 1				
log 0,1000	= 0,0000 − 1				
	0,7189 − 2		0,7189 − 2		
log resultado =			1,6779 + 1	o	2,6779
antilog 2,6779 = 476,3					

Potenciación

Para elevar un número a una potencia dada se multiplica el log del número por el exponente, buscando luego el antilog. En términos generales: $\log a^n = n(\log a)$.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Ejemplo 8

(*Resp.* $3,433 \times 10^4$)

$32,5^3 = ?$

$\log 32,5 = 1,5119 \qquad 3(1,5119) = 4,5357$

$\text{antilog } 4,5357 = 3,433 \times 10^4$

Ejemplo 9

(*Resp.* 0,2762)

$0,725^4 = ?$

$\log 0,725 = \bar{1},8603 \quad \text{o} \quad 0,8603 - 1$

$\times 4 \qquad \times 4$

$\bar{1},4412 \qquad 3,4412 - 4 \quad \text{o} \quad 0,4412 - 1$

$\text{antilog } 0,4412 - 1 = 0,2762$

Radicación

Para calcular una raíz se divide el logaritmo del número por el índice de la raíz y luego se busca el antilog. En términos generales: $\log \sqrt[n]{a} = (\log a)/n$.

Ejemplo 10

(*Resp.* 3,918)

$\sqrt[5]{924} = ?$

$\log 924 = 2,9657 \qquad (2,9657)/5 = 0,5931$

$\text{antilog } 0,5931 = 3,918.$

Cuando la característica es negativa y no divisible por el índice de la raíz, es necesario modificar la expresión del logaritmo puesto que la mantisa es un número positivo.

Ejemplo 11

(*Resp.* 0,2472)

$\sqrt[5]{0,000924} = ?$

$\log 0,000924 = \bar{4},9657 \quad \text{o} \quad 0,9657 - 4 \quad \text{o} \quad 1,9657 - 5$

Añadiendo y restando 1 a la característica no se altera el valor del logaritmo, pero resulta una parte negativa del logaritmo divisible por 5, que es el índice de la raíz; $(1,9657 - 5)/5 = 0,3931 - 1$, y $\text{antilog } 0,3931 - 1 = 0,2472$.

Otra forma de efectuar la operación anterior es poniéndolo el número en la forma exponencial convencional, reajustándolo después de forma que el exponente de 10 sea divisible por el índice:

$$\sqrt[5]{0,000924} = \sqrt[5]{9,24 \times 10^{-4}} = \sqrt[5]{92,4 \times 10^{-5}}$$

Multiplicando el coeficiente por 10 y dividiendo el factor exponencial por 10

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

no se altera el valor del número. Después se calcula la raíz quinta del coeficiente utilizando logaritmos:

$$\log 92{,}4 = 1{,}9657 \qquad (1{,}9657)/5 = 0{,}3931 \qquad \text{antilog} = 2{,}472$$

La raíz quinta del factor exponencial se obtiene de forma inmediata y vale 10^{-1} (el exponente, que es un logaritmo, se divide por el índice). El resultado es, por tanto, $2{,}472 \times 10^{-1}$ o 0,2472.

Logaritmos negativos

Algunos términos utilizados en química analítica son precisamente el logaritmo de un número. Por ejemplo, $pH = -\log [H^+]$, $pK_a = -\log K_a$; $A = -\log T$ (en espectrofotometría, absorbancia = $-\log$ transmitancia). El manejo de estos logs negativos se ilustra en los ejemplos siguientes.

Ejemplo 12 $[H^+] = 2{,}5 \times 10^{-5}$ $pH = ?$ (*Resp.* 4,60)

$$pH = -\log[H^+] = -\log 2{,}5 \times 10^{-5}$$

$$(0{,}40 - 5) = -(-4{,}60) = 4{,}60$$

La mantisa tabular de 2,5 es 0,3979, que se redondea a 0,40 según la regla para las cifras significativas en los logaritmos. Obsérvese que en un pH (y en términos similares) solo la parte decimal constituye cifras significativas. Las cifras a la izquierda del punto decimal *no* son significativas —son características de logs, expresan solamente orden de magnitud—. Por ejemplo, si $[H^+] = 2{,}5 \times 10^{-6}$, $pH = 5{,}60$.

Ejemplo 13 $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$ $pK_a = ?$ (*Resp.* 4,74)

$$pK_a = -\log K_a = -\log 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$= -(0{,}26 - 5) = -(-4{,}74) = 4{,}74$$

Ejemplo 14 $pH = 6{,}30$ $[H^+] = ?$ (*Resp.* $5{,}0 \times 10^{-7}$)

Por definición, $pH = -\log [H^+]$. Un pH es, por consiguiente, una potencia negativa de 10 que representa la $[H^+]$; es decir, $[H^+] = 10^{-pH}$. Este exponente (log) que está formado por un número entero y una fracción decimal, es enteramente negativo. La parte decimal no puede considerarse como mantisa para buscarla en unas tablas de log, porque las mantisas de estas tablas son siempre *positivas*. Mediante el artilugio de añadir 1 a la parte decimal y restar 1 a la parte entera del log negativo, la fracción decimal se hace positiva y puede buscarse en las tablas su antilogaritmo. En este ejemplo, $-0{,}30 + 1 = +0{,}70$ y $-6 - 1 = -7$. Es decir, $10^{-6{,}30} = 10^{\bar{7},70}$; antilog $\bar{7},70 = 5{,}0 \times 10^{-7} = [H^+]$.

Ejemplo 15

$pK_a = 4{,}18$ $K_a = ?$ (*Resp.* $6{,}6 \times 10^{-5}$)

$K_a = 10^{-4{,}18} = 10^{\bar{5},82}$ antilog $\bar{5},82 = 6{,}6 \times 10^{-5}$.

LOGARITMOS

Números naturales	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Partes proporcionales 1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	17	21	25	29	33	37
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	26	30	34
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	21	24	28	31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	15	18	21	24	27
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	20	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	18	21	24
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2	5	7	10	12	15	17	20	22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8

Números naturales	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Partes proporcionales 1	2	3	4	5	6	7	8	9
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551		2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	4	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445		1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9026		1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238		1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289		1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	0	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4

INSTITUTO GEOGRÁFICO MILITAR DEL ECUADOR

UTILIZACION DE LA REGLA DE CALCULO

La regla de cálculo, que es la forma mecánica de una tabla de logaritmos, es indispensable para efectuar cálculos rápidos con los datos analíticos y para comprobar los cálculos más exactos que se han realizado con la tabla de log. Todos los cálculos realizados deben comprobarse con una regla de cálculo como medio seguro de detectar cualquier posible error cometido en las lecturas de la tabla de log.

Aunque con la regla de cálculo pueden efectuarse muchos tipos diferentes de cálculos, el alumno de química analítica la utiliza normalmente para operaciones de multiplicación y división, y con menos frecuencia para calcular logs cuadrados y raíces cuadradas. Para estas operaciones es suficiente una regla de cálculo barata de 25 cm. No se trata de dar aquí instrucciones detalladas para la utilización de la regla de cálculo; solo se ilustran con ejemplos sencillos las operaciones de multiplicar y dividir. El alumno debe consultar el manual de instrucciones que acompaña a la regla de cálculo y efectuar ejercicios para adiestrarse adecuadamente.

Obsérvese que las escalas C y D de la regla de cálculo son logarítmicas, es decir, que sus divisiones no son iguales, sino que se van haciendo más pequeñas a medida que los números van siendo más grandes. Las cifras de la escala son *números* y los espaciados de las divisiones representan *logaritmos*. Para la multiplicación y la división se utilizan las escalas C y D. La escala C está sobre una parte móvil que se desliza en una ranura, de forma que una sección de esta escala pueda sumarse o restarse a una sección de la escala D, según se trate de operaciones de multiplicación o de división.

Multiplicación. Se ilustra el procedimiento mediante ejemplos sencillos. Para multiplicar 2 por 3, colocar el 1, extremo de la izquierda de la escala C, sobre el 2 de la escala D. (El 1 de los extremos de la izquierda y de la derecha de la escala C se denomina *índice*.) Después mover la corredera hasta que su línea vertical caiga sobre el 3 de la escala C y debajo de ella leer el resultado, 6, sobre la escala D. Si al utilizar, como se ha indicado, el índice de la izquierda, se obtiene un producto que queda a la derecha y fuera de la escala, se repite la operación utilizando el índice de la derecha de la escala C. Por ejemplo, si se va a multiplicar 3 por 7 y el índice de la izquierda de la escala C se coloca sobre el 3 y la corredera se coloca en el 7 de la escala C, ésta queda a la derecha y fuera de la escala D. Se coloca el índice de la *derecha* (número 1) sobre el 3 y se mueve la corredera hasta el 7 de la escala C, encontrándose el resultado, 21, sobre la escala D. En general, si el producto de las primeras cifras de los números que se multiplican es menor de 10, utilícese el índice de la izquierda de la escala C; en caso contrario utilícese el índice de la derecha. La regla de cálculo no indica la posición del punto decimal de la misma forma que la mantisa de una tabla de log no indica tampoco dicha posición. Aunque existen métodos para fijar el punto decimal a partir de los movimientos efectuados en la regla, es quizá mejor determinar esta posición redondeando los números para calcular mentalmente el orden de magnitud del resultado.

División. Utilizando logaritmos, la división se realiza por sustracción de logs; el log del divisor se resta del log del dividendo, para obtener el log del cociente. Con regla de cálculo, la división se verifica colocando el divisor en la escala C sobre el dividendo (número que se va a dividir) en la escala D; se lee el cociente después en la escala D bajo el índice (número 1) del extremo de la escala C. Por ejemplo, para dividir 75 por 3, colocar 3 en la escala C sobre 75 en la escala D y debajo del índice de la izquierda de la escala C leer el cociente, 25, en la escala D. Como en el caso de la multiplicación, la posición del punto decimal puede fijarse por cálculo mental. Ejemplo: 5,4 : 0,24 = ? Colocar el 24 de la escala C sobre el 54 de la escala D; debajo del índice de la izquierda de la escala C leer 225 en la escala D. Mentalmente, se deduce que el orden de magnitud del cociente es de 20 (es decir, más cerca de las «decenas» que de las «unidades» o «centenas») y el resultado será 22,5.

Puede ahorrarse tiempo, cuando en un mismo cálculo hay que realizar varias multiplicaciones y divisiones, ensartando las operaciones de forma que verifiquen alternativamente una división y una multiplicación.

Logs, raíces y potencias. Las escalas correspondientes a estas operaciones varían algo de unas reglas a otras. Debe consultarse al efecto el manual de instrucciones de la regla que se utilice.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST
FUNDADA EN 1620
QUITO

APENDICE VIII

Pesos atómicos internacionales

(Basada en el carbono 12)

Elemento	Símbolo	Número atómico	Peso atómico
Actinio	Ac	89	[227]*
Aluminio	Al	13	26,9815
Americio	Am	95	[243]
Antimonio	Sb	51	121,75
Argón	Ar	18	39,948
Arsénico	As	33	74,9216
Astato	At	85	[210]
Azufre	S	16	32,064
Bario	Ba	56	137,34
Berilio	Be	4	9,0122
Berkelio	Bk	97	[247]
Bismuto	Bi	83	208,980
Boro	B	5	10,811
Bromo	Br	35	79,909
Cadmio	Cd	48	112,40
Calcio	Ca	20	40,08
Californio	Cf	98	[249]
Carbono	C	6	12,01115

* Reproducida de *Pure and Applied Chemistry*, **5**, 255 (1962), con permiso de International Union of Pure and Applied Chemistry y Butterworths Scientific Publications.

*Los valores entre corchetes son pesos atómicos de los isótopos de vida más larga o mejor conocidos.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Elemento	Símbolo	Número atómico	Peso atómico
Cerio	Ce	58	140,12
Cesio	Cs	55	132,905
Cinc	Zn	30	65,37
Circonio	Zr	40	91,22
Cloro	Cl	17	35,453
Cromo	Cr	24	51,996
Cobalto	Co	27	58,9332
Cobre	Cu	29	63,54
Curio	Cm	96	[247]
Disprosio	Dy	66	162,50
Einsteinio	Es	99	[254]
Erbio	Er	68	167,26
Escandio	Sc	21	44,956
Estaño	Sn	50	118,69
Estroncio	Sr	38	87,62
Europio	Eu	63	151,96
Fermio	Fm	100	[253]
Flúor	F	9	18,9984
Fósforo	P	15	30,9738
Francio	Fr	87	[223]
Gadolinio	Gd	64	157,25
Galio	Ga	31	69,72
Germanio	Ge	32	72,59
Hafnio	Hf	72	178,49
Helio	He	2	4,0026
Hidrógeno	H	1	1,00797
Hierro	Fe	26	55,847
Holmio	Ho	67	164,930
Indio	In	49	114,82
Iridio	Ir	77	192,2
Iterbio	Yb	70	173,04
Itrio	Y	39	88,905
Kriptón	Kr	36	83,80
Lantano	La	57	138,91
Lawrencio	Lw	103	[257]
Litio	Li	3	6,939
Lutecio	Lu	71	174,97
Magnesio	Mg	12	24,312
Manganeso	Mn	25	54,9380
Mendelerio	Md	101	[256]
Mercurio	Hg	80	200,59
Molibdeno	Mo	42	95,94
Neodimio	Nd	60	144,24
Neón	Ne	10	20,183
Neptunio	Np	93	[237]
Niobio	Nb	41	92,906

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA OMNIUM
FUNDADA EN 1620
QUITO

Elemento	Símbolo	Número atómico	Peso atómico
Níquel	Ni	28	58,71
Nitrógeno	N	7	14,0067
Nobelio	No	102	[254]
Oro	Au	79	196,967
Osmio	Os	76	190,2
Oxígeno	O	8	15,9994
Paladio	Pd	46	106,4
Plata	Ag	47	107,870
Platino	Pt	78	195,09
Plomo	Pb	82	207,19
Plutonio	Pu	94	[242]
Polonio	Po	84	[210]
Potasio	K	19	39,102
Praseodimio	Pr	59	140,907
Prometio	Pm	61	[147]
Protactinio	Pa	91	[231]
Radio	Ra	88	[226]
Radón	Rn	86	[222]
Renio	Re	75	186,2
Rodio	Rh	45	102,905
Rubidio	Rb	37	85,47
Rutenio	Ru	44	101,07
Samario	Sm	62	150,35
Selenio	Se	34	78,96
Silicio	Si	14	28,086
Sodio	Na	11	22,9898
Talio	Tl	81	204,37
Tantalio	Ta	73	180,948
Tecnecio	Tc	43	[99]
Telurio	Te	52	127,60
Terbio	Tb	65	158,924
Titanio	Ti	22	47,90
Torio	Th	90	232,038
Tulio	Tm	69	168,934
Uranio	U	92	238,03
Vanadio	V	23	50,942
Wolframio	W	74	183,85
Xenón	Xe	54	131,30
Yodo	I	53	126,9044

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Tabla de pesos fórmula

Según los pesos atómicos de 1961 redondeados a dos cifras decimales

$AgBr$	187,78	$CaSO_4$	136,14	H_3BO_3	61,83
$AgCNS$	165,95	$(C_2H_5)_3N$	101,19	HBr	80,92
$AgCl$	143,32	$C_6H_5NH_3Cl$	129,59	$HCHO_2$ (fórmico)	46,03
Ag_2CrO_4	331,74	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342,30	$HC_2H_3O_2$ (acético)	60,05
AgI	234,77	$Ca(IO_3)_2$	389,89	$HC_7H_5O_2$ (benzoico)	122,12
$AgIO_3$	282,77	CaO	56,08	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (oxálico)	126,07
$AgNO_3$	169,88	$Ca(OH)_2$	74,10	$H_2C_4H_4O_6$ (tartárico)	150,09
Ag_3PO_4	418,58	$Ca(NO_3)_2$	164,10	$H_2C_8H_4O_4$ (ftálico)	166,14
Ag_2S	247,80	$Ca_3(PO_4)_2$	310,19	HCl	36,46
$Al(C_9H_6ON)_3$	459,45	$CaSO_3 \cdot 2H_2O$	156,20	$HClO_4$	100,46
Al_2O_3	101,96	$CaSO_4$	136,14	HF	20,01
$Al(OH)_3$	78,00	$(C_2H_5)_3N$	101,19	HNO_2	47,01
$Al_2(SO_4)_3$	342,15	$C_6H_5NH_3Cl$	129,59	HNO_3	63,02
As_2O_3	197,84	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342,30	HSO_3NH_2 (sulfámico)	97,09
As_2O_5	229,84	$Ca(IO_3)_2$	389,89	H_2O_2	34,02
As_2S_3	246,03	CaO	56,08	H_3PO_4	97,99
$BaBr_2$	297,16	$Ca(OH)_2$	74,10	H_2S	34,08
$Ba(CNS)_2$	253,49	$Ca(NO_3)_2$	164,10	H_2SO_3	82,08
$BaCO_3$	197,35	CaO	79,54	H_2SO_4	98,08
$BaCl_2$	208,24	Cu_2O	143,08	H_2SiF_6	144,09
$Ba(ClO_3)_2$	336,24	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	249,68	HVO_3	99,95
$BaCrO_4$	253,34	CuS	95,60	HgO	216,59
BaF_2	175,34	Cu_2S	159,14	HgS	232,65
BaO	153,34	AEDT, disódico · $2H_2O$	372,24	Hg_2Br_2	561,00
BaO_2	169,34	$FeCO_3$	115,86	Hg_2Cl_2	472,08
$Ba(OH)_2$	171,36	$Fe(CrO_2)_2$	223,84	Hg_2I_2	654,99
$Ba_3(PO_4)_2$	601,97	FeO	71,85	$KB(C_6H_5)_4$	358,34
$BaSO_4$	233,40	Fe_2O_3	159,69	KBF_4	125,82
Bi_2S_3	514,16	Fe_3O_4	231,54	KBr	119,01
BF_3	67,81	$Fe(OH)_2$	89,87	$KBrO_3$	167,01
B_2O_3	69,62	$Fe(OH)_3$	106,87	KCN	65,12
$Ca_3(AsO_4)_2$	398,07	FeS	87,91	$KCNS$	97,18
$CaBr_2$	199,90	FeS_2	119,97	K_2CO_3	138,22
$CaCO_3$	100,09	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	278,02	KCl	74,56
CaC_2O_4	128,10	$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2$ $SO_4 \cdot 6H_2O$	392,14	$KClO_3$	122,55
CaF_2	78,08	$Fe_2(SO_4)_3$	399,89	$KClO_4$	138,55
$Ca(IO_3)_2$	389,89	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot$ $(NH_4)_2SO_4$ $24H_2O$	964,38		
CaO	56,08	HBO_2	43,82		
$Ca(OH)_2$	74,10				
$Ca(NO_3)_2$	164,10				
$Ca_3(PO_4)_2$	310,19				
$CaSO_3$	120,14				

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
ROTENTIOR EST SARGENTIUM
FUNDADA EN 1620
QUITO

K_2CrO_4	194,20
$K_2Cr_2O_7$	294,20
$K_3Fe(CN)_6$	329,26
$K_4Fe(CN)_6$	368,36
$KHCO_3$	100,12
KHC_2O_4	128,13
$KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	254,20
$KHC_4H_4O_6$ (tartrato)	188,19
$KHC_8H_4O_4$ (ftalato)	204,23
$KH(IO_3)_2$	389,92
KH_2PO_4	136,09
K_2HPO_4	174,19
KI	166,00
KIO_3	214,00
KIO_4	230,00
$KMnO_4$	158,04
KNO_2	85,11
KNO_3	101,11
K_2O	94,20
KOH	56,11
K_3PO_4	212,01
K_2PtCl_6	486,01
K_2SO_4	174,26
$K_2S_2O_8$	270,32
LiBr	86,86
LiCl	42,39
Li_2SO_4	109,94
$MgCO_3$	84,32
MgC_2O_4	112,33
$Mg(C_9H_6ON)_2$	312,62
$MgCl_2$	95,22
$Mg(ClO_4)_2$	223,22
$MgNH_4PO_4$	137,33
MgI_2	278,12
MgO	40,31
$Mg(OH)_2$	58,33
$Mg_2P_2O_7$	222,56
$MgSO_4$	120,37
MnO_2	86,94
Mn_3O_4	228,81
$Mn(OH)_2$	88,96
MnS	87,00
MoO_3	143,94
Mo_2O_3	239,88
$NaBO_2$	65,80
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (bórax)	381,38
NaBr	102,90
$NaCHO_2$ (formato)	68,01
$NaC_2H_3O_2$ (acetato)	82,03
$NaC_7H_5O_2$ (benzoato)	144,11
NaCN	49,01
NaCNS	81,07
Na_2CO_3	105,99
$Na_2C_2O_4$	134,00
NaCl	58,44
NaClO	74,44
$NaClO_2$	90,44
Na_2HAsO_4	185,91
$NaHCO_3$	84,01
NaH_2PO_4	119,99
Na_2HPO_4	141,98
NaI	149,89
NaN_3	65,02
$NaNO_2$	69,00
$NaNO_3$	85,00
Na_2O	61,98
Na_2O_2	77,98
NaOH	40,00
Na_3PO_4	163,95
Na_2S	78,04
Na_2SO_3	126,04
Na_2SO_4	142,04
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	248,18
NH_3	17,03
N_2H_4	32,05
$(NH_4)_2CO_3$	96,09
$(NH_4)_2C_2O_4$	124,10
NH_4Cl	53,49
NH_4OH	33,03
NH_4OH	35,05
$(NH_4)_3PtMo_{10}O_{40}$	1.876,36
$(NH_4)_2PdCl_4$	284,28
$(NH_4)_2PtCl_6$	443,89
$(NH_4)_2SO_4$	132,13
$NiCl_2$	129,62
$(P_4H_2)_3$	377,73
P_2O_5	141,95
$Pb_3(AsO_4)_2$	899,41
$PbCO_3$	267,20
$PbCrO_4$	323,19
PbF_2	245,19
PbI_2	461,00
$Pb(IO_3)_2$	557,00
$PbMoO_4$	367,13
PbO	223,19
PbO_2	239,19
Pb_3O_4	685,57
$Pb(OH)_2$	241,21
$Pb_3(PO_4)_2$	811,51
PbS	239,25
$PbSO_4$	303,25
PdO_2	138,4
$Pd(NO_3)_2$	230,4
RbBr	165,38
RbCl	120,91
Sb_2O_3	291,50
Sb_2O_4	307,50
Sb_2O_5	323,50
Sb_2S_3	339,69
SiF_4	104,08
SiO_2	60,09
$SnCl_2$	189,60
SnO_2	150,69
SnS	150,75
SO_2	64,06
SO_3	80,06
$SrCO_3$	147,63
SrC_2O_4	175,64
$Sr_3(PO_4)_2$	452,81
$SrSO_4$	183,68
TiO_2	79,90
TlBr	284,28
Tl_2S	440,80
U_3O_8	842,09
V_2O_5	181,88
$Zn_2P_2O_7$	304,69
ZnS	97,43
$ZnSO_4$	161,43

Agua en hidratos:

$1\ H_2O$	18,02
$2\ H_2O$	36,03
$3\ H_2O$	54,05
$4\ H_2O$	72,06
$5\ H_2O$	90,08
$6\ H_2O$	108,09
$7\ H_2O$	126,11

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620 QUITO
SAPIENTIOR OMNIA

INDICE

Absorbancia, 463, 466-467, 667
  véase también Transmitancia
  curvas de, 482, 483-487, 488-489, 495, 496
Absorción, atómica, 501-502
Absorción de energía radiante, 462-463
Absortividad, 464, 481
Acero, análisis, cromo, 450
  manganeso, 666, 671
  níquel, 365, 625
Acetato triple, método para el sodio, 259
Acético, ácido, equilibrio de ionización, 66, 69
  valoración de, 304-310
Acidimetría, 285
  véase también Acido-base, reacciones
Acido, como donador de protón, 39, 285
  definición de, 37, 39, 285
Acido-base, equilibrio, 63-94
  véase también Neutralización, teoría
  indicadores, 323-327
    véase también métodos específicos
  reacciones, 39, 116, 286
  valoraciones, *véase* ácidos específicos, bases o métodos
    en disolventes no acuosos, 343-344
Acido etilendiaminotetracético, *véase* AEDT
Acidos, como reactivos, 333-334
  débiles, 42, 81-84
  constantes de ionización de, 702-703
  óxidos e hidróxidos, 157-158
  peso equivalente de, 288
  polipróticos, ionización de, 42, 70-71, 84-87
    valoración de, 313-316
  valoración de, 299-310, 313-316
  volátiles, desplazamiento de, 166
Acidos y bases conjugados, 39, 79, 285
  ionización de, 66-73
  tratamiento generalizado, 79-90
Actividad, 55-56
  véase también Estado patrón
  coeficiente de, 57, 60-61
  serie de los metales, 554
Adams, B. A., 188
Adams, R. N., 393
Adsorción, contaminación de precipitados por, 150
  indicadores de, 356-357, 360, 645
  iónica, 197, 247, 256
  separación por, 180
    véase también Cromatografía
Aducto, 39
  véase también Lewis, ácidos y bases
AEDT, 124-126, 365-370
  aplicaciones analíticas, 369-370
  como agentes enmascarantes, 126
  complejos con los cationes, 124, 366
  determinación de Ca y Mg, 645-648
  estructura de los complejos, 366
  normalización, 336, 351, 646
  valoración con, 365, 367
    indicadores, 366-367
Afinidad de cambio de iones, 189-190
Agua, densidad a diversas temperaturas, 270
  desionizada, 191
  determinación de la dureza, 370, 646
  determinación gravimétrica, 222, 605, 607
  determinación por destilación, 223-224
  determinación volumétrica, método de Karl Fischer, 224, 438
  exenta de carbonato y de oxígeno, 434-435, 657
  producto iónico, 64
  reacciones químicas del, 76-79, 554
    véase también Hidrólisis
  tratamiento, 191
Agua regia, ataque de muestra, 150

Ajuste de ecuaciones, 40-54
Alcalimetría, 286
véase también Acido-base, reacciones; Neutralización
Alcalímetro para la determinación de CO_2, 226-227, 623-624
Alcalis, mezcla de, determinación, 336-340
véase Bases; compuestos específicos
Alcoholes y aldehídos, oxidación volumétrica, 450
Alícuotas, 596
Almidón, disolución como indicador, 433
Alumbre férrico, como indicador, 351, 359, 362, 642, 644
en métodos redox indirectos, 424
Aluminio, determinación gravimétrica, 249-251
determinación volumétrica, 454
hidróxido, anfoterismo, 249
Amalgama, 412, 559
Amilo, acetato, disolvente para extracción, 686
Amoníaco, como precipitante de cationes, 157, 247, 249
véase también Amonio, hidróxido
complejos con los cationes, 117, 118
determinación, 341-342, 638-640
véase también Kjeldahl, método para el nitrógeno
Amonio, acetato, disolvente de $PbSO_4$, 151, 152
bifluoruro, *véase* Fluoruro
hidróxido, equilibrio de ionización, 69-70
reacción con los haluros de plata, 152
véase también Amoníaco
ion, eliminación, 239, 254, 621
molibdato, precipitante de fosfato, 257
reactivo del ion plomo, 351-360
oxalato, precipitante del calcio, 251, 369, 617, 646, 653
véase también Oxalato; Oxálico, ácido
sales de, descomposición térmica, 165, 166, 260
Amperio, 514, 560
Análisis, comprobación de la exactitud, 19
indirecto, 214-215, 258, 295
Análisis frontal, *véase* Cromatografía
Anfiprótico, disolvente, 63
Anfolito, 88-89
Anfóteros, hidróxidos, 122-123, 157, 249
Angstrom, definición, 461
Aniones, 37
Anodo, 37, 514
Antimonio(III), cloruro, hidrólisis, 230, 438, 661
volatilización, 169, 439, 661
Antimonio(III), complejos tartrato, 438, 439
véase también Estibina
Antimonio(III), determinación volumétrica, 421, 438-439, 453, 661
Antimonio(III), oxidación con bromo, 440, 660
Antimonio(III), sulfuro, análisis, 661
Arseniato, separación del fosfato, 257
Arsénico(III), determinación volumétrica, 422, 439, 453
oxidación con bromo, 440, 660
volatilización, 169
Arsénico(III), óxido, patrón primario, 418, 434, 451, 452, 659 [225
Asbesto sodado (ascarita), absorbente de CO_2, 226
Autocatalítica, reacción, 280, 399, 417
Autoprotólisis, 63
Ayres, G. H., 485, 492, 494, 668

Baird, S. S., 492
Balance iónico en análisis, 139-140
Balanza analítica, 19-36, 598-604
escala del fiel, 599-600
monoplato, 23-24, 601-603
reglas para su utilización, 598-599
requisitos, 25-27
sensibilidad, 25, 26, 601-603
teoría del funcionamiento, 24-25
Bard, A. J., 391
Bario, cloruro, precipitante del sulfato, 237, 609
determinación gravimétrica, 241, 242
difenilaminosulfato, indicador redox, 654-656
hidróxido, absorbente de CO_2, 226, 635-637
reactivo de neutralización, 332, 637
peróxido, determinación volumétrica, 422, 443
véase también Hidrógeno, peróxido de
separación de Sr y Ca, 241
sulfato, contaminación, 239, 241
precipitación homogénea, 201
reducción, 238, 611
solubilidad, 104, 198
véase también Sulfato
Base como receptor de protones, 39, 285
Bases, como reactivos volumétricos, 332
débiles, 69-70, 82
constantes de ionización, 704
véase también apartados ácido-base; Neutralización
peso equivalente, 288
valoración, 304, 310-312, 317-321, 630-631
Básicos, óxidos e hidróxidos, 157-158
Bastings, L., 178, 686
Beer, ley de, 466, 467, 481-482
desviaciones aparentes, 467
Belcher, R., 393
Blanco, determinación en, 139, 285
disolución en espectrofotometría, 666, 670-671
Blanqueante (lejía), disolución, análisis, 439-441, 659
véase también Hipoclorito

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1826
QUITO

Bobbitt, J. M., 184
Boltz, D. F., 491
Bórax, *véase* Sodio, tetraborato
Bórico, ácido, precipitación con silice, 245
  valoración, 342
Boro, volatilización, 169, 245
Bouguer, ley de, 465-466
Britton, H. T. S., 157
Brode, W. R., 503
Bromación de compuestos orgánicos, 434
Bromato, reactivo oxidimétrico, 452-453
Bromo, como oxidante, 240, 247, 359-360, 440, 615, 660
  determinación volumétrica, 356, 358, 360, 440
Bromuro, determinación gravimétrica, 232
  determinación volumétrica, 356, 358, 360, 440
Brönsted, ácidos y bases de, 39, 285
Brotz, W., 459
Bunsen, método de, para la pirolusita, 442
Bureta, 275-276
  calibración, 277, 628-630
  de reflujo, 278
n-Butanol, separación por extracción de Na y K, 178

Cadmio, determinación polarográfica, 680-682
Calsodada, absorbente de CO_2, 225
Calcinación de precipitados, 193, 591-592
Calcio, carbonato, patrón primario para AEDT, 351, 646
  como oxalato, 618
  determinación gravimétrica, 251-253, 617-621
  determinación volumétrica, 423-424, 618, 653
  determinación volumétrica con AEDT, 369, 618
  malato, ácido de, patrón primario, 336
  oxalato, precipitación, 251-253, 618, 653
    en disolución homogénea, 201
  pirólisis, 204
Cálculos gravimétricos, 209-219
  en análisis indirecto, 214-215, 295
  precisión, 140-143
  volumétricos, 287-298
Caldwell-Volhard, método de, para Cl⁻, 358, 644
Calibración, curvas espectrofotométricas de, 479-489
  de material volumétrico, 268-276, 628-630
  de pesas, 30
Calificación de informes de análisis, 581
Caliza, análisis, 244, 613-623
Cambio iónico, aplicaciones, 188-192, 688-690
  resinas de, 189-190
  separaciones por, 188-192
Capa contraiónica en los coloides, 197
Carbonato, dióxido, absorbentes, 225-226
  determinación con el alcalímetro, 623-624
  determinación en el aire, 635-638
  determinación volumétrica, 226, 635-638
  procedente de combustión, 168
  procedente de descomposición de carbonatos, 166, 612, 613
  volatilización, 168, 226
Carbonatos, descomposición de, 166, 612, 613
  determinación gravimétrica, 226
  valoración, 319-320, 336-339, 635-636
Carbónico, ácido, valoración, 315
Carbono, monóxido, absorción en análisis de gases, 171
Cassidy, H. G., 180
Catalizador, 280, 342, 399, 431, 435, 653
  véase también sustancias específicas
Cationes, 37
Cátodo, 32, 514
CCF, *véase* Cromatografía en capa fina
Célula galvánica, 378-382
Células electroquímicas, 378, 513-515, 529-533, *véase también* Electrodos; Semiceldas; Potenciometría
Cerio(IV), oxidimetrías, 450-451
Chevenard, P., 204
Cianuro, determinación volumétrica, 282
  reactivo volumétrico de Cu y Ni, 351, 365
Cifras significativas, 140-143
Cinc, como reductor, 413, 415
  determinación volumétrica, 359
  óxido de, patrón primario, 351
Citrato, complejo con los cationes, 126, 247
Clark, R. L., 327
Classen, A., 178, 686
Clorato, reducción, 233, 237
Clorhídrico, ácido, como reductor, 150, 413, 415
  como valorante de neutralización, 631, 633-635
  descomposición de muestras con, 150
  disolución de punto de ebullición constante, 332
  eliminación del exceso, 150, 166
  normalización, 232, 334, 335, 637
  valoración, 300, 304, 631-633
Clorito, determinación volumétrica, 437
Cloro, compuesto de, reducción, 232-233, 358, 359
Cloro disponible, 438
  determinación volumétrica, 437-438
Cloroformo, para extracción de I_2, 434
Cloroplatinato, ácido, precipitante de K, 259
  reducción con hidrógeno, 260
Cloruro, determinación gravimétrica, 229-234, 607-609

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR SAPIENTIA
FUNDADA EN 1622
QUITO

Cloruro, determinación gravimétrica, interferencias, 229-230
determinación volumétrica, 352-358, 360, 643-[644
en presencia de Br^- e I^-, 438
en presencia de cianuro, 364
Coates, V. J., 180
Cobalto, óxido de, deposición anódica, 552
Cobre, determinación volumétrica, con cianuro, 282, 364
yodométrica, 437, 659-661
electrodeposición, 553-554, 555, 682-685
minerales, disolución, 437, 660, 682
patrón primario, 365, 436-437
sulfato, electrólisis, 554
Coeficiente de partición, *véase* Distribución, constante de
Cole, H. I., 104
Coloides, 196-198
adsorción, 197
floculación, 197
formación, 197
peptización, 198
propiedades, 197-198
Color, 461
cegueta al, 134, 326
Colorimétricos, métodos, 465-471, 633-676
véase también Fotometría; Espectrometría
Colorímetro Duboscq, 469, 470
Complejación, estabilización de estados de oxidación, 125
valoraciones, 363-369, 645-648
equivalencia en, 350
Complejos, aplicaciones analíticas, 120-121, 125-126
constantes de formación, 705-706
de coordinación, 117-118, 161
determinación espectrofotométrica, 494-498, 673-675
formación, 50, 117
internos salinos, *véase* Quelatos
iones, 42, 51, 115-126
número de valencia de, 117
y ley de masas, 118-120
Complexonas (quelones), 124-125, 369
Compuestos orgánicos, análisis por combustión, 167, 221, 225-226
oxidimetría, 450, 453
Concentración de las disoluciones, 287
Conductancia, 514
véase también Resistencia
Confianza, límites de, 138-139
Constante de formación de los iones complejos, determinación espectrofotométrica, 498-500
determinación potenciométrica, 538
tabla, 705, 706
Constante de velocidad, 55-56
Constantes, *véase* constantes específicas
Contaminación de precipitados, 199-204
Control, análisis de, 140
gráficas de, 138
Cooper, G. R., 494
Coprecipitación, 199-200
Corriente, componentes de, en polarigrafía, 540
de migración, 541
densidad de, 555, 556
eléctrica, 514
de intercambio, 521
límite en polarografía, 517, 540
residual, 541
Corriente-voltaje, curva, 520, 539, 544, 545, 547
véase también Polarogramas
Craig, L. C., 176
Crawford, C. M., 491
Crisoles, 588-589, 591
Crisoles filtrantes, 588-589
Cromato, determinación volumétrica, 656
indicador en la valoración de Cl^-, 109, 283, 354-355, 644
Cromatografía, en capa fina (CCF), 184, 692-693
en columna, 181-183
en papel, 183-184
en partición gas líquido (CPGL, CGL, CFV), 186-188
líquido-líquido, 185-186
Cromatografía de partición, 185-188
Cromo, aceros al, análisis, 450
determinación volumétrica, 450, 656
separación del hierro por extracción, 686-688
volatilización en forma de CrO_2Cl_2, 170
Cuaderno de laboratorio, 576-581
Cumley, R. W., 327
Culombimetría, 551, 560-561
Culombio, 514, 560
Cuproso, cloruro, absorbente de CO, 171
ion, determinación volumétrica, 450
yoduro, adsorción de I_2, 436
Curva de distribución de Gauss, 136, 137
Curva normal de error, 136, 137
Curvas de valoración, de neutralización, 302, 308, 311, 317, 318, 321
de precipitación, 354
derivadas, 535-536
redox, 388, 533
Curvas espectrales, 478-479, 488, 492, 495, 496

Datos, anotación de, 576-577
De Béthune, A. J., 379
De la Tullaye, R., 204
Dean, J. A., 501, 544
Debye, P., 60

POTENTIOR SUM SCIENTIA FUNDADA EN 1826 QUITO

Debye-Hückel, teoría de, 38
ecuaciones de, 61
véase también Actividad; Fuerza iónica
Decantación, lavado por, 590
Denigés-Liebig, método para CN^-, 363-364
Densidad de sustancias usuales, 711
Descomposición de muestras, 149-153, 585
Descomposición térmica de los compuestos, 165-166
Desecación de muestras, 148, 583
de precipitados, 591-592
Desecador, 583-584
Desecantes, 222
Desplazamiento, análisis por, *véase* Cromatografía
de ácidos volátiles, 166
deposición por, de los metales, 559
Despolarizantes, 546, 556
Desproporcionamiento, 49, 232, 434, 440
Destilación, determinación de agua por, 223-224
separaciones por, 169
Desviación de las medidas, 129-130, 137, 138
véase también Precisión
Desviación típica, 137, 138
Dextrina, coloide protector, 587, 643
Dicromato, disolución patrón, 448, 654, 672
valoraciones con, 449-450, 655, 656
véase también Cromato
Diehl, H., 369
Difenilamina, difenilbencidina, indicadores redox, 360, 393, 419, 429
Difusión, constante de la corriente de, 546, 682
corriente de, en polarografía, 539, 540
Digestión de precipitados, 203, 586
Dimetilglioxima, precipitante del Ni, 162, 625-626
Dióxido de azufre, en el método Karl Fischer, 439
volatilización, 166, 168
véase también Sulfito; Sulfuro, ácido
2,2'-Dipiridina, indicador redox, 394
Disolución normal, definición, 287
Disoluciones patrón, 279, 280
véase también reactivos específicos
Disolventes, para separaciones por extracción, 176-178
no acuosos, en valoraciones ácido-base, 345-
Disolventes, no acuosos, valoraciones, 342-343
Distribución, constante de, 174
ley de, 174
Duboscq, colorímetro, 469-470
Dundon, M. L., 198
Dureza del agua, determinación, 370, 646-647
Duval, C., 204

Ecuaciones, iones, ajuste, 40-54
semirreacción ion-electrón, 44, 49, 376
Edwards, S. M., 393
Efecto de las sales neutras, *véase* Ion diverso, efecto del
Electroanálisis, 513-569
fundamentos, 513-521
véase también métodos específicos
Electrodeposición, 550-560
aparato para, 558-559
del cobre, 682-685
Electrodo, de gotas de mercurio, 541, 679
véase también Polarografía
de mercurio-mercurio AEDT, 368
de vidrio, 526, 530-531
sencillo, *véase* Semicelda
Electrodos, de referencia, 522, 528-533
indicadores, 522, 528-533
Electroforesis, 185
Electroquímica, variables en, 514-515
Electroquímicas, células, 377-382, 513, 514
véase también Electrodos; Fuerza electromotriz; Potenciometría
Electrólisis, métodos, 557-559
Reacciones de, 551-554
separaciones por, 553-557
Electrólito soporte, 539
Ellingboe, J. L., 369
Elución, análisis por, *véase* Cromatografía
Empuje, corrección por, 31-34, 269-270
Energía radiante, absorción y emisión, 459-512
interacción con la materia, 462-463
naturaleza, 460-462
Enlace, covalente coordinado, 116
electrovalente, 115
no polar, 116
polar, 115
semipolar, 116
Enlaces tipos, 115-116
Envejecimiento de precipitados, 199
Equilibrio, constante de, 56-58
en reacciones redox, 394-400
véase también constantes específicas
desplazamiento, 72-73, 100-104, 120-121, 352
Equilibrio químico, ley, 58
Errores de las medidas, 132-133
determinados, 134-135
indeterminados, 135-136
véase también Exactitud
en la pesada, 30-33
Espectro electromagnético, 460-461
Espectrofotometría, absorción atómica, 501-502
condiciones óptimas en, 489-491
curvas de calibración, 479-489
de absorción, 463-502
exactitud alcanzable, 481-488
leyes de la, 463-469

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIA ESTUDIO LIBERAT
FUNDADA EN 1620
QUITO

Espectrofotometría, métodos de trabajo, 468-471
nomenclatura, 495-496
Espectrofotométrico, análisis de mezclas, 491-493, 671-674
Espectrofotométricos, métodos, puesta a punto, 475-478
Espectrofotómetros, 473-474
Espectrometría de emisión, 502-506
véase también Fotometría de llama
Estado patrón, 57, 383-385
véase también Actividad
Estánnico, bromuro, volatilización, 169-170
Estannoso, cloruro, como reductor, 412, 419
eliminación del exceso, 415, 420
ion, determinación volumétrica, 439, 450
Estaño(II), *véase* Estannoso
Estaño(IV), *véase* Estánnico
Estequiometría, *véase* Cálculos
Estequiométrico, punto, 279
véase también Punto final; Punto de equivalencia; Valoraciones específicas
Estibina, análisis volumétrico, 438-439, 661
Estroncio, determinación gravimétrica, 242
Estufa de desecación, 213, 222, 223, 583-584, 606
Éter isopropílico para extracciones, 177
Éter para separaciones por extracción, 176-177
Etilo, acetato de, disolvente para extracción, 178
Evans, W. D., 20
Evaporación de disoluciones, 585
Exactitud, de una balanza, 125
de una medida, 130-131
Extracción, a partir del estado sólido, 178
de cloruros metálicos con éter, 176-178
de yodo con CS_2, 175
separaciones por, 174-178, 686-688

Factor, de cambio en peso, 211-212
gravimétrico, 210-212
Fajans, método de, para Cl^- y Ag^+, 356-357, 643
Faraday, ley de, 377
número de, 377, 406, 514, 560
Fase estacionaria en cromatografía, 185
Fase móvil en cromatografía, 185
1,10-Fenantrolina, 162, 393-394, 419, 450, 674
Fenol, determinación volumétrica, 454
para eliminación de halógenos, 438
Ferricianuro, acción indicadora en la valoración del cinc, 359
Férrico, hidróxido, calcinación, 248, 617
precipitación, 246, 247, 615
fosfato complejo, 419, 432, 439
ion, determinación gravimétrica, 247-248
Férrico, fluoruro, complejo, 247, 432, 440
Ferrocianuro, determinación volumétrica, 419, 454
Ferrocianuro, reactivo para el cinc, 351, 359
Ferroína, *véase* 1,10-Fenantrolina
Ferroso, ion, determinación volumétrica, 419-420, 449, 451, 651-652, 654-656
véase también Hierro
en determinaciones indirectas, 424
en reducciones previas, 412
oxidación para la determinación gravimétrica, 246
Ferroso amónico hexahidratado, sulfato, patrón primario, 419, 654, 656, 674
Ferroso etilenodiamónico tetrahidratado, sulfato (sal de Oesper), patrón primario, 419
Filtración, técnica, 586-589
Fisher, R. B., 459
Flaschka, H., 259, 264
Fluorhídrico, ácido, acción sobre sílice y silicatos, 151, 246, 247
Fluoruro, complejo con ion férrico, 247, 432, 437
interferencia en el análisis de sílice, 245
Forbes, G. S., 104
Fosfato, complejo con ion férrico, 420, 432, 437, 666
determinación alcalimétrica, 257
determinación gravimétrica, 257
separación del arsénico, 257
Fosfatos, valoración, 320-321, 340-341
véase también Fosfórico, ácido
Fosfórico, ácido, equilibrios de ionización, 72, 254, 288, 316
valoración con un álcali, 247, 339-341
Fotometría de llama, 505-506
determinación de Na y K, 260
Fotómetros, 471-475, 670
véase también Espectrofotómetros
Fotones, 460
energía de los, 462-463
Frecuencia de una radiación electromagnética, 461
Fritz, J. S., 344
Fuerza electromotriz (FEM), 380-385
medida, 528-529
véase también Electrodos; Nernst, ecuación de; Potenciometría
Fuerza iónica, 59-62
Función de error en espectrofotometría, 481, 487
Fundente, 152
Fusión, 152-153

Gay-Lussac, método para Cl^-, 357
Gillespie, L. J., 663
Gordon, L., 201, 202
Gore, W. L., 132, 137, 139
Gortner, R. A., 198

Greathouse, L. H., 414, 666

Halógenos, como oxidante, 414
determinación de sus formas oxidadas, 233, 439-440
reducción, 359
volatilización en forma de hidruros, 168
véase también Bromo; Cloro; Yodo
Haluros, mezcla de, determinación, 232, 233
gravimétrica, 258
volumétrica, 295, 440
Hammaker, E. M., 393
Harvey, A. E., 494, 497
Harvey, C. E., 503
Harrison, G. R., 503
Headridge, J. B., 500
Hexacianoferrato(II), *véase* Ferrocianuro
Hexacianoferrato(III), *véase* Ferricianuro
Hexacloroplatinato(IV), *véase* Cloroplastínico, ácido
Heyrovsky e Ilkovic, ecuación de, 546
Heyrovsky, J., 541, 546
Hidracina, determinación volumétrica, 432, 433
sulfato de patrón primario, 234
Hidratos, descomposición térmica, 165, 221
Hidrazoico, ácido, determinación volumétrica, 439
Hidrocarburos, combustión, 171
Hidrólisis, 76-79
constante de, 78
Hidrolítica, precipitación, 201
Hidrógeno, combustión del, determinación en forma de agua, 168, 221
en análisis de gases, 172
electrodo de, 379, 523, 524, 529
ion, 37
véase también Ácido; Protón
liberación en un cátodo, 552-553, 554
peróxido de, como ionizante, 239, 240, 414
determinación volumétrica, 421, 443, 650-651
véase también peróxidos específicos
reducciones con, 168
sulfuro de, como reductor, 412-416
determinación en forma de sulfato, 239-240
determinación volumétrica, 421, 437
equilibrios de ionización, 70-72
separación de cationes con, 158-159
volatilización de, 166
Hidronio, ion, *véase* Hidrógeno, ion; Protón
Hidroquinona, como reductor, 560, 674
véase también Quinhidrona, electrodo de
Hidróxidos, separaciones de, 155-158
valoración de, en presencia de carbonato, 337, 339
8-Hidroxiquinoleína, *véase* 8-Quinolinol
Hierro, reacción coloreada con 1,10-fenantrolina, 162, 393-394, 674-675
determinación espectrofotométrica, 686-688
determinación gravimétrica, 246-248, 250
determinación volumétrica, 419-421, 422, 450, 654
iones complejos del, 126
patrón primario, 418, 452
separación del cromo por extracción, 686-688
Hierro(II), *véase* apartados de Ferroso
Hierro(III), *véase* apartados de Férrico
Hipoclorito, análisis volumétrico de, 440-441
reducción a Cl^-, 232-233, 358-359
Hipofosforoso, ácido, como reductor, 412, 560
Hiskey, C. F., 491
Holmes, E. L., 188
Hückel, E., 60

Ilkovic, D., 545, 546
ecuación de, 545
Indicador, error de, 281, 285
véase también Blanco, determinación en
Indicador doble, valoraciones con, 337, 341
Indicadores, 279, 280-284
ácido-base, 282, 323-327
colorimetría de, 663-664
constantes, 324, 325, 326, 664
de adsorción, 283, 356, 360, 643
externos, 284
métodos eléctricos como, 287
redox, 282, 391-394, 453
véase también determinaciones específicas
Informes de análisis, 581
Ion común, efecto, en reacciones ácido-base, 72-74, 305, 316
en la precipitación, 103, 353
Ion diverso, efecto de, 104-107
Iones adsorbidos sobre partículas coloidales, 197-202
Iones interferentes, separación de, 191
Ionización, constante, de cálculo a partir de la solubilidad, 67-68
de ácidos débiles, 66-69, 702-703
de ácidos y bases, 37, 42, 60, 84
véase también Neutralización
de agua, 63-66
véase también Hidrólisis
de bases débiles, 69-70, 704
de sales, 37, 42
determinación de, 537-538
extensión de, 67-70
teorías de la, 37-39
Ionógenos, débiles, 42-50
poco solubles, 95-110

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIORES QUAM TEMPLUM
FUNDADA 1620
QUITO

IUPAC, convenios para las semicélulas y potenciales, 379-380

James, A. T., 186
Janota, H. F., 492, 496
Job, P., 494
Jones, A. L., 494
Jones, reductor de, 412

Kampitsch, E., 124
Kapel, M., 160
Karl Fischer, método para agua, 224, 439
Keicher, G., 259
Kethelyi, J., 358
Kjeldahl, método para el nitrógeno, 168, 288, 342-343, 638-640
  modificación del ácido bórico, 343
Kleinman, H., 491
Knolp, J., 449
Kohler, M., 259
Kolthoff, I. M., 199, 313, 514, 541
Kortum, G., 468
Kunin, R., 180

Laitinen, H. A., 63, 79, 322, 404, 420, 514
Lambert, ley de, *véase* Bouguer, ley de
Latimer, W. M., 379, 707
Lavado de precipitados, 203-204, 589
Le Chatelier, principio de, 50, 58, 71-72, 99, 103, 400
Lederer, E., 180
Lederer, M., 180
Lewis, ácidos y bases de, 39-40, 116
Ley de acción de masas, 55
  aplicación al equilibrio iónico, 66-73
Licht, T. S., 379
Liebig, método de, para cianuro, 283, 363-364
Ligando, 116, 118-119
Lingane, J. J., 514, 541
Litio, separación de Rb y Cs, 179, 260
Litro, definición, 267
Logaritmos, tabla de, 718-719
  utilización de, 712-717
Loofbourow, J. R., 503
Lord, R. C., 503

Mack, E., 198
Magnesio, determinación gravimétrica, con 8-quinolinol, 624-625
  en forma de pirofosfato, 253-256
  determinación volumétrica con AEDT, 368-369, 645-646
  fosfato de amonio y, 254-256, 257, 622
  oxalato de, pirólisis, 204-205
  postprecipitación del, 251, 252
Manganeso, determinación colorimétrica, 666-671
  determinación volumétrica, 423
  dióxido de, deposición anódica, 550, 552
    determinación volumétrica, método de Bunsen, 442
    disolución, 423
    oxigeno disponibles, 443, 653
    producto de reducción del permanganato, 417, 423
    reducción, 424, 653
  sulfato de, en el método de Zimmermann-Reinhart para el hierro, 420
Manning, D. L., 497
Martin, A. J. P., 185, 186
Masa, definición, 19
  véase también Peso
Material de laboratorio, 149
Matraces volumétricos, 268
  calibración, 269-272
  utilización, 596
McDonald, R. W., 494
Medidas, veracidad de las
  véase también Exactitud; Precisión
Mentes, L., 514
Mercurio, bromato básico, patrón primario, 453
  cloruro, oxidación del Sn^{++}, 415, 420
  volatilización, 169
  sales como valorantes, 351, 360-362
  separaciones con cátodo de, 559-560
  volatilización, 169
Mercurioso, sales de, valoración, 453
Merritt, L. L., 501, 544
Metales como reductores, 411-412
Metales pesados, iones de, interferencia en las precipitaciones, 230, 236-237
Metano en análisis de gases, 172
Metilisobutilcetona, disolvente para extracción, 178, 686
Métodos de absorción de gases, 170-172
Métodos gravimétricos, 16-17, 209-263, 605-627
  véase también sustancias específicas
Métodos ópticos, 18, 459-506, 663-666
  véase también métodos específicos
Meyer, A. S., Jr., 496
Mho (ohmio recíproco), *véase* Ohmio
Micra, 461
Milimicra, 461
Mitchell, J., 439
Mohr, método de, para valoración de Cl^-, 108, 282, 354-356, 643-644
  sal de, *véase* Ferroso amónico hexahidratado, Sulfato
Molibdato, reactivo del Pb^{++}, 360
Monocromador, 472

Morse-Blalock, aparato de calibración, 268, 272-273, 277
Muestras, descomposición, 149-153, 585
  desecación y conservación, 148, 583-585
  patrón, 140, 281
  pesada, 584-585
  preparación para el análisis, 146-153
Muestras patrón, 140, 281
Muestreo, 146-148
Mulder, método de, para valoración de Cl^-, 357-358

National Bureau of Standards, muestras, 280, 419
  especificaciones para las pesas, 39
  especificaciones para material volumétrico, 268, 273, 276
Negro eriocromo T, indicador en valoraciones con AEDT, 367, 645, 648
Nernst, cálculos basados en, 383-391, 395-400, 524-538
  ecuación de, 383-384
  en las relaciones corriente-voltaje, 518-520
  véase también Potenciometría; Redox
Nessler, reactivo de, 470
Neuman, E. W., 104
Neutralización, métodos de, 332-349, 628-640
  teoría, 299-331
  véase también Ácidos; Bases; apartados Ácido-base
Níquel, determinación gravimétrica, 202, 625-627
  electrodeposición del, 569
Nítrico, ácido, como oxidante, 150, 415
  eliminación, 150, 166, 237, 415
Nitrito, como reductor, 233, 358-359
  determinación volumétrica, 421, 443
Nitrógeno, método de Kjeldahl, 288, 342-344, 638-640
Nomenclatura en espectroscopía, 459
Noponen, G. E., 199
Normalización, *véase* compuestos específicos
Notación exponencial, 712
Nutten, A. J., 393

Oclusión, 200
Ohm, ley de, 514
Ohmio, 514
Ohmio recíproco (mho), 514
Onda, altura de, en polarografía, 540, 544
  longitud de, definición, 461
  número de, definición, 461
Orsat, aparato para análisis de gases de, 170
Osmio, tetróxido de, como catalizador, 280, 399, 451
Ostwald, ley de dilución de, 67
Ostwald, maduración de, 198
Oxalato, como agente reductor, 425
  precipitante del calcio, 251, 618
  separación del, 254, 620-621
  valoración del, 421, 619
  véase también Oxálico, ácido
Oxálico, ácido, patrón primario, 335, 418, 436, 635
  precipitante de cationes, 160
  reactivo de neutralización, 332
Oxidación, definición, 43, 286, 376
Oxidante, 44, 286, 376, 410, 413-416
  véase también Redox; reactivos específicos
Óxidos metálicos, reducción, 554
Óxidos (R_2O_3) en la caliza, análisis, 251, 619-620
Oxígeno, absorción en análisis de gases, 171
  determinación del, en compuestos orgánicos, 167-168
  disponible, en disoluciones de lejías, 441, 659
  en la pirolusita, 442, 653
  liberación por electrólisis, 404, 554, 561

Papel de filtro, 587-588
Paneth-Fajans-Hahn, regla de, 200
Paralaje, 594-595, 600
Park, B., 440
Park, método para el cobre, 440, 661-662
Patrón interno en espectrofotometría, 441
Patrón primario, requisitos, 280-281
  véase también compuestos o métodos específicos
Patrones primarios, *véase* compuestos específicos
Pecsok, R. L., 180
Peptización, 198, 231, 245, 248
Percarbonato, determinación volumétrica del, 421, 443
Perclorato, reducción a Cl^-, 232-233, 358-359
Perclórico, ácido, como oxidante, 151
  como reactivo de neutralización, 332, 344
  para ataque de muestras, 151
  precipitante del potasio, 259
Pérdida por calcinación de la caliza, 612-613
Permanganato, curvas espectrofotométricas, 479, 482, 487, 489
  normalización, 418-419, 649-650, 668, 671
  oxidimetrías con, 417-429, 649-654
  para oxidaciones previas, 414, 415
  patrones de color para el manganeso, 666, 668
  productos de reducción del, 289, 417
Peroxidisulfato, como oxidante, 365, 413, 416
  determinación volumétrica, 442
  reducción a sulfato, 240
Peróxidos, determinación volumétrica, 421, 443, 649-650
  véase también peróxidos específicos

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1620
QUITO

Persulfato, *véase* Peroxidisulfato
Peryodato, como oxidante, 414, 416, 668
determinación volumétrica del, 441
Pesada, errores, 30-33
formas de, requisitos, 194
por sustitución, 28
por transposición, 28
Pesas, calibración, 30
clases, 29
corrección al vacío, 31-33
Peso, 19
véase también Masa
Peso equivalente, en electrolisis, 561
en volumetría, 287-288
Peso-factor, muestras, 212
véase también Cálculos
Peso miliequivalente gramo, 290
*p*H, control mediante tampones, 74-76, 156-157, 438, 439, 661, 662
definición, 63
determinación colorimétrica, 663-666
relaciones con *p*OH y pK_{H_2O}, 64-65
*p*H-metro, 530
Pipetas, 272-275
calibración, 277
utilización, 596, 597
Piritas de hierro, descomposición, 152, 240
Pirogalol, absorbente de oxígeno, 171
Pirolusita, análisis de la, 423, 442
véase también Manganeso, dióxido de
pK_a, pK_b, pK_{ps}, pK_{H_2O}, *p*OH, 64-65
Planck, constante de, 462
Plata, cianuro, disolución del, 101-103
en el método de Liebig, 363
cloro-complejos, 233
cloruro, adsorción de indicadores, 356-357
descomposición fotoquímica, 232, 233, 609
precipitación, 230, 643-645
solubilidad, 104-105, 231, 233, 234
como reductor, 412
cromato, *véase* Mohr, método de; para valoración de Cl
determinación gravimétrica, 233-234
determinación volumétrica, 350-352, 642-643
electrodeposición, 552, 556
haluros, disolución, 151
nitrato, disolución patrón, 351, 641
patrón primario, 351, 419
yoduro, como indicador en valoraciones con cianuro, 363, 364
Plata(II), óxido, 413, 415
Platino, material de, cuidados y usos, 149
Plomo, determinación electrolítica, 552
determinación gravimétrica, 241
determinación volumétrica, 360
Plomo, dióxido de, posición anódica, 552
determinación yodométrica, 424, 442
separación de Ba y Sr, 241-242
sulfato de, patrón primario, 351
solubilidad del, 241
en acetato amónico, 151
Poder radiante, 464
Polaridad de las semiceluas, 381, 411, 530-532
Polarización de electrodos, 540
véase también Sobretensión
Polarografía, 539-547, 680-682
Polarógrafo, 542, 543
Polarogramas, 539, 544, 545, 547
Polipróticos, ácidos, 70-71, 313-316
Popoff, S., 104
Posibilidad de una valoración ácido-base, 303, 310, 313
Post, O., 176
Postprecipitación, 200, 251
Potasio, bromato, como reactivo oxidimétrico, 452-453
patrón primario, 435, 452
cianuro, disolvente de haluros de plata, 151
reactivo de Cu y Ni, 351, 364, 365
clorato, oxidante, 414-415
cloroplatinato, 178, 259
cloruro, patrón primario, 351
véase también Cloruro
cromato, *véase* Cromato
determinación, 160, 258-260, 425
dicromato, oxidimetrías con, 448-450, 654-656
patrón primario, 345, 448, 654
3,5-dinitrobenzoato, ácido de, patrón primario, 336
ftalato ácido, tampón, 440
patrón primario, 336, 633
hexacianoferrato(II), patrón primario, 359, 419
hidróxido, absorbente de CO_2, 172, 224, 225
reactivo de neutralización, 333
oxalato ácido, patrón primario, 335, 418
perclorato, precipitante del potasio, 178, 260
sulfato ácido, 152
tetrafenilborato, 259
tetraoxalato, patrón primario, 336, 418
tiocianato, determinación volumétrica, 421
véase también Tiocianato
yodato, patrón primario, 334, 434, 658
véase también Yodato
yodato ácido, patrón primario, 334, 335, 434
Potencial, aplicado, 515-516, 539, 540, 551
de semicélula, a partir de otras semirreacciones, 405
de onda media, 541
efecto de las condiciones sobre el, 400-401, 432, 534-536, 554-555

BANCO CENTRAL DEL ECUADOR
FUNDADA EN 1929
QUITO

TÍTULOS PARA QUÍMICA

Química Básica/Miller, Glenn H. & Agustine, Frederick, 378 pp.
Química General/Wood, J.M.; Keenan, C.W. & Bull W.E., 581 pp.
Química Inorgánica/Huheey, James E., 950 pp.
Introducción a la Química Orgánica/Ouellette, Robert J., 492 pp.
Química Orgánica/Wingrove, Alan S. & Caret, Robert L., 1569 pp.
Análisis Químico Cuantitativo/Ayres, Gilbert M., 740 pp.
La Ciencia de los Alimentos/Potter, Norman N., 749 pp.
El Método Experimental/Gómez Romero, José, 200 pp.

OBRAS AFINES:

Teología /Krebs, 2/e. 753 pp.
Relaciones Hídricas de Suelos y Plantas/Kramer, 538 pp.
La Ciencia de los Alimentos/Potter, 749 pp.
El Mundo Verde/Klein, 585 pp. (En proceso)
Ingeniería Termodinámica/Burghardt, 2/e. 558 pp.
Termodinámica /Manrique & Haro, 336 pp.
Energía Solar/Manrique, 255 pp.
Estadística /Yamane, 771 pp.

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM POTENTIOR SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR

POTENTIOR EST OMNIUM SAPIENTIA

FUNDADA EN 1620

QUITO

ISBN: 968-6199-28-4