

Tema 4. Análisis Gravimétrico

Grupo D. Curso 2016/17

(Estos contenidos se completarán con los apuntes de clase)

Contenido

Descripción del Análisis Gravimétrico

Características de los precipitados

Etapas de un método gravimétrico de precipitación

Factor gravimétrico

Aplicaciones

Reducción a metal, formación de óxidos y de sales, precipitantes orgánicos

1.- Descripción del Análisis Gravimétrico

El análisis gravimétrico se basa en la determinación del contenido de analito en una muestra mediante operaciones de pesada.

Los métodos gravimétricos pueden clasificarse en dos categorías:

Métodos de volatilización: El analito o algún producto del analito se separan en forma gaseosa. El gas se recoge y pesa, o se determina el peso del producto gaseoso a partir de la pérdida de peso de la muestra. Las aplicaciones más importantes son la determinación de agua en muestras sólidas y la de carbono en compuestos orgánicos por formación de CO_2 .

Métodos de precipitación: El analito se separa de los demás constituyentes de la muestra por formación de un compuesto insoluble. El peso del analito en la muestra se determina a partir del peso del compuesto obtenido inicialmente, o de un compuesto producido posteriormente por calentamiento. El resto del tema se referirá a este tipo de métodos.

2. Características de los precipitados

La precipitación debe ser cuantitativa, o lo que es lo mismo, la solubilidad del precipitado debe ser suficientemente pequeña para que la cantidad perdida no afecte al resultado. Para ello, un precipitado para su uso en análisis gravimétrico debe cumplir las siguientes características:

- El **precipitado** debe ser **suficientemente insoluble** para asegurar que el proceso sea cuantitativo y para reducir pérdidas en el lavado del mismo. Elegir condiciones experimentales (pH y temperatura) para K_s pequeña. Puede añadirse exceso de

precipitante para forzar la precipitación por efecto de **ion común**, aunque no siempre puede utilizarse un exceso de reactivo para incrementar la cuantitatividad, ya que puede producirse la redisolución por formación de complejos, o la impurificación del precipitado con el reactivo precipitante.

- El precipitado debe ser **puro**, no debe estar contaminado por otros compuestos presentes en la disolución.
- Debe poder transformarse en una especie de **estequiometría exactamente conocida**, estable (que no adsorba H₂O o CO₂), no higroscópica y a ser posible de peso molecular alto (factor gravimétrico bajo).
- Debe tener un **tamaño de partícula** adecuado para poder ser filtrado sin atravesar los poros del filtro. El tamaño de partícula puede aumentarse controlando las condiciones de precipitación y realizando la digestión del precipitado.

3.- Etapas de un método gravimétrico de precipitación

Las etapas de que consta un método gravimétrico de precipitación son:

- precipitación
- digestión del precipitado
- separación del precipitado (filtración)
- lavado del precipitado
- conversión a una forma de pesada adecuada
- pesada
- cálculos

Son pocos los precipitados que cumplen los requisitos necesarios para que cada etapa se cumpla con éxito. De ahí que existan pocos métodos descritos que proporcionen buenos resultados, aunque algunos de ellos son muy utilizados.

Precipitación

La formación de un precipitado tiene lugar en tres etapas:

- La **nucleación**, en la que se forman agregados estables de unos pocos iones de precipitado
- El **crecimiento cristalino**, donde nuevos iones se unen a los núcleos aumentando su tamaño.
- El **envejecimiento** durante el cual el precipitado evoluciona hacia formas más insolubles.

Durante la precipitación interesa que se formen **partículas grandes**. Si la nucleación predomina se forman muchas partículas de tamaño pequeño y si predomina el crecimiento cristalino se formarán menos partículas de mayor tamaño. El predominio de uno sobre el otro está determinado por la sobresaturación relativa de la disolución:

$$\text{Sobresaturación relativa} = \frac{Q - s}{s}$$

donde s es la solubilidad del precipitado y Q la concentración real en la disolución, que por motivos cinéticos puede ser mayor que la solubilidad. En una primera etapa, se forman los núcleos y, a continuación, éstos crecen. **A mayor sobresaturación, se forma un mayor número de núcleos**, por lo que el tamaño promedio de las partículas es menor: se pueden producir precipitados coloidales. Por el contrario, con una sobresaturación baja el número de núcleos formados es más pequeño, resultando en partículas mayores.

Para obtener mayor facilidad en el filtrado y lavado, a la vez que menor contaminación con impurezas, es conveniente obtener partículas de mayor tamaño, por lo que de ser posible se deberán ajustar las condiciones de precipitación a fin de mantener un valor mínimo de sobresaturación relativa.

Para conseguir condiciones de sobresaturación baja se puede:

- **Aumentar la solubilidad.** La sobresaturación relativa disminuye al aumentar la solubilidad, con lo que se favorece la obtención de partículas bien formadas. En general, se deben utilizar condiciones experimentales en las que la solubilidad no sea excesivamente baja. Con frecuencia, la solubilidad aumenta al incrementarse la temperatura, por lo que es frecuente **precipitar en caliente**
- **Disminuir la concentración de reactivos** utilizando disoluciones diluidas y mediante la **adición lenta del reactivo precipitante** gota a gota y agitando continuamente para evitar concentraciones locales elevadas. Otra estrategia es la **precipitación homogénea** en la cual se genera el reactivo precipitante en disolución con una reacción lateral, en concentración baja, y la sobresaturación lo menor posible. Un ejemplo lo constituye la hidrólisis de urea



De esta forma, se genera lentamente NH_3 al calentar la disolución de urea. El efecto es el mismo que la adición lenta y muy controlada de este reactivo, que se utiliza para obtener precipitados bien formados de los óxidos hidratados de Fe(III) y Al(III) o para aumentar el pH en la precipitación de otras sales como oxalatos y sulfuros:

Digestión del precipitado

La digestión es un proceso de purificación y mejora del tamaño de partícula que consiste en dejar por algún tiempo el sólido recientemente precipitado en contacto con la disolución a partir de la cual se obtuvo ("aguas madres"). En general se realiza a temperatura elevada y da lugar a la formación de cristales más grandes y regulares que son más fácilmente filtrables y también más puros. Este proceso, denominado envejecimiento, incluye cambios estructurales de diversos tipos en el precipitado: crecimiento de los cristales grandes a costa de los pequeños, reordenación de los iones en la red cristalina desapareciendo las imperfecciones, y en ocasiones, cambios químicos. Con frecuencia, la solubilidad del precipitado disminuye.

La **contaminación** de precipitados se debe, principalmente, a la **coprecipitación** de sustancias solubles arrastradas debido a:

- Adsorción en la superficie: Aumenta con la superficie. (Suspensiones coloidales).
- Absorción en el interior del cristal por:
 - Formación de cristales mixtos: El ion contaminante sustituye a un ion de analito en la red cristalina del precipitado.
 - Oclusión de bolsas de disolvente: Iones extraños disueltos quedan atrapados dentro de un cristal en crecimiento.

La **pureza del precipitado** se mejora mediante la:

- Precipitación lenta en caliente lo que favorece el crecimiento cristalino y que disminuya la superficie del precipitado.
- Digestión en condiciones de saturación en contacto con las "aguas madres" y temperatura elevada. Se produce la recrystalización y se forman cristales más grandes y regulares y se eliminan impurezas.
- Lavado adecuado que elimina las impurezas adsorbidas en la superficie. Se debe utilizar un electrolito volátil para evitar que el precipitado peptice y se vuelva coloidal.
- En algunos casos con elevada oclusión, es necesario **reprecipitar el analito**, es decir, disolver el precipitado y volver a precipitarlo en una disolución con menos contaminantes.
- La mayoría de reactivos precipitantes no son específicos, sino tan sólo selectivos, es decir, pueden precipitar a varios iones. De ahí que a menudo deba realizarse una **separación previa** antes de aplicar el método gravimétrico. Las interferencias a veces se evitan seleccionando un **pH adecuado**, o añadiendo un **enmascarante**.

Lavado del precipitado

Aunque la única especie que pueda reaccionar con el reactivo precipitante sea el analito, durante la precipitación todos los precipitados arrastran algunos compuestos solubles presentes en la disolución. A este fenómeno se le denomina coprecipitación. Las impurezas pueden quedar adsorbidas (retenidas sobre la superficie del precipitado), o absorbidas (retenidas dentro de las partículas).

El lavado es siempre necesario, puesto que siempre queda una capa de líquido adherido al precipitado, que contiene otras especies químicas. Algunos precipitados se lavan con agua pura, pero es conveniente que en el agua de lavado haya siempre un electrolito para que el precipitado no peptice, es decir, produzca partículas de tamaño coloidal (de un tamaño que atravesaría los filtros).

Al añadir el electrolito, se estrecha la capa difusa que rodea al precipitado, y se da oportunidad a las partículas del precipitado a que se acerquen y unan, creciendo de este modo.

El electrolito utilizado en el lavado debe ser volátil para que pueda ser eliminado durante el secado o calcinación. Suelen ser adecuados NH_4NO_3 o NH_4Cl .

Separación

El precipitado debe separarse o aislarse de la fase líquida (aguas madres) mediante filtración. Esta operación debe ser sencilla y rápida. Para ello, el tamaño de las partículas debe ser suficientemente grande para que sean retenidas por el filtro. El precipitado no debe atravesar el filtro, ni obstruir los poros. A ser posible, debe ser **crystalino**.

Tratamiento térmico

El precipitado debe poseer una **composición química conocida**, o debe convertirse con facilidad en un sólido de composición definida. Esto es **imprescindible** para hallar, mediante cálculo, la composición del analito en la muestra original.

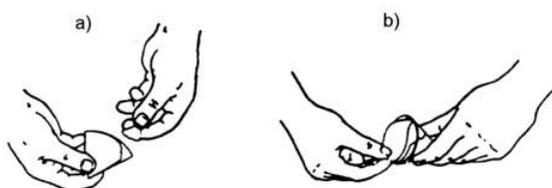
Todos los precipitados retienen agua, lo que obliga a calentar el precipitado para que éste alcance una composición definida. Por lo tanto, un método gravimétrico siempre incluye una etapa de tratamiento térmico de secado o calcinación:

- El **secado** se realiza en estufa, generalmente a 100–130°C
- La **calcinación** se lleva a cabo en mufla, generalmente a 500–1000°C. La calcinación suele implicar la **conversión** del precipitado inicial en otra forma química, y desde luego, la **destrucción de los compuestos orgánicos**.



Placa filtrante

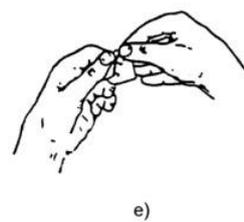
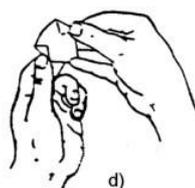
Cuando el precipitado tan sólo se seca, la filtración se efectúa sobre un crisol con **placa filtrante** construida con vidrio sinterizado, que se introduce en la estufa. Cuando el precipitado se calcina, éste se filtra sobre **papel de filtro gravimétrico sin cenizas**, que se coloca dentro de un embudo de vidrio. Se trata de papel de filtro que ha sido tratado para que al calcinarse deje un residuo despreciable. Para calcinarlo, el papel de filtro se introduce en un crisol que soporte altas temperaturas, por ejemplo de porcelana, y éste en la mufla.



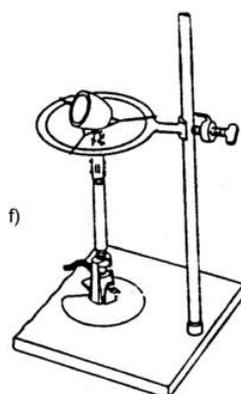
Colocación del papel de filtro en el embudo



Filtración



Doblado del papel para su introducción en el crisol



Calcinación del papel

Tanto las placas filtrantes como los papeles de filtro gravimétrico se comercializan con diversos tamaños de poro, para filtrar partículas de distinto tamaño.

Pesada

El procedimiento finaliza con la pesada del producto final obtenido en el tratamiento térmico. El producto final:

- no debe ser higroscópico, es decir, no debe adsorber humedad de la atmósfera
- no debe reaccionar con el O₂ o CO₂ atmosféricos

Puesto que es inevitable que tenga lugar la adsorción de agua en un ambiente húmedo, el producto debe guardarse en desecador.

El peso del precipitado se conoce por diferencia:

$$(\text{Placa filtrante o crisol} + \text{precipitado}) - (\text{Placa filtrante o crisol}) = (\text{precipitado})$$

La pesada debe realizarse en balanza analítica (con cuatro cifras decimales, para que la precisión en la pesada sea superior al 0,1%). Para lograr esta precisión, además, el peso mínimo del precipitado debe ser superior a 0,1 g:

$$\frac{0,0001}{0,1} \times 100 = 0,1\%$$

Cálculos

A partir del peso del precipitado, de su estequiometría y de los pesos atómicos y moleculares, se calcula el peso del analito y su contenido en la muestra. Si suponemos que se analiza aluminio por pesada de Al₂O₃:

$$\text{moles de Al} = 2 \times \text{moles de Al}_2\text{O}_3$$

de donde:

$$\text{g de Al} = \frac{2 \times \text{g de Al}_2\text{O}_3}{M(\text{Al}_2\text{O}_3)} \times M(\text{Al})$$

Finalmente, el porcentaje del analito en la muestra se calcula a partir de:

$$\% \text{ de Al} = \frac{\text{g de Al}}{\text{g de muestra}} \times 100$$

El análisis gravimétrico puede dar lugar a resultados de una **gran exactitud** (idealmente, décimas por ciento), pero es un procedimiento **largo** que requiere mucha atención, por lo que no es ventajoso si se deben analizar muchas muestras.

Los errores del método se deben a:

- pérdidas por la solubilidad del precipitado
- pérdidas mecánicas
- ganancias por coprecipitación

4. Factor gravimétrico

El **factor gravimétrico** relaciona el peso de dos sustancias que están en proporción estequiométrica. Por ejemplo, si el analito A se relaciona con P mediante reacciones químicas:

$$g \text{ de A} = g \text{ de P} \times f$$

Cuanto menor es el factor gravimétrico (f) mayor es la sensibilidad, esto es menor peso de A puede determinarse con el mismo peso de P. En el caso de determinar aluminio como Al_2O_3 :

$$g \text{ de Al} = \frac{2 \times g \text{ de Al}_2\text{O}_3}{M(\text{Al}_2\text{O}_3)} \times M(\text{Al}) = g \text{ de Al}_2\text{O}_3 \frac{2 \times M(\text{Al})}{M(\text{Al}_2\text{O}_3)} = g \text{ de Al}_2\text{O}_3 \times f$$

Resumiendo, el factor gravimétrico multiplica al peso del precipitado para obtener el peso del analito (convierte el peso del compuesto pesado en peso del componente buscado). Este factor depende de las masas molares de analito y producto y de los coeficientes estequiométricos que los relacionan. Es conveniente que este factor tenga un valor bajo para poder analizar muestras con cantidades de analito más pequeñas.

5. Aplicaciones

Las aplicaciones descritas se pueden clasificar en cuatro grupos:

- reducción a metal
- formación de óxidos
- formación de sales
- uso de precipitantes orgánicos

Reducción a metal

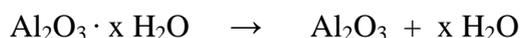
Se incluye en este grupo una serie de métodos en los que se analiza un ion metálico fácilmente reducible. El reductor se añade a la disolución del ion metálico y éste precipita con valencia cero. Es bastante empleado para determinar metales preciosos, tales como Ag, Au, Pd o Pt.



Formación de óxidos

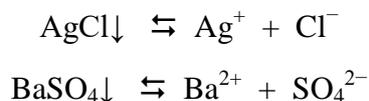
Se precipita el metal como hidróxido y se calcina a 1000–1200°C para eliminar totalmente el agua. Las determinaciones más importantes son las de Al^{3+} y Fe^{3+} .

Así, por ejemplo, el $Al(OH)_3$ precipita a pH 9–9.5, amortiguado con un tampón NH_4^+/NH_3 . Para eliminar el agua de hidratación, es necesario calcinar, convirtiéndose el precipitado en un óxido:



Formación de sales

Los dos ejemplos más clásicos son la determinación de cloruro con plata y de sulfato con bario:

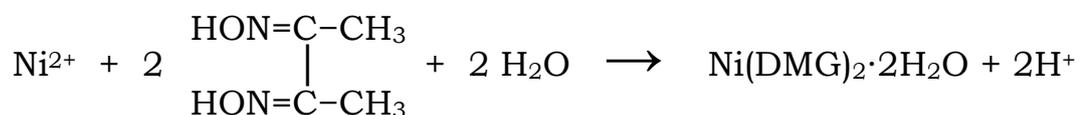


El $AgCl$ se seca a 120°C y el $BaSO_4$ a 800°C.

Uso de precipitantes orgánicos

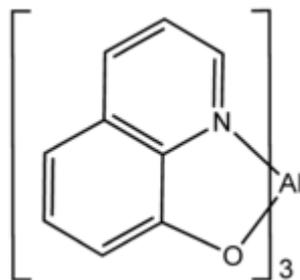
Algunos ejemplos clásicos son la determinación de níquel con dimetilglioxima, aluminio o magnesio con oxina, y calcio con oxalato.

La **dimetilglioxima** es un reactivo específico de níquel. Se utiliza en medio amoniacal:



Para eliminar las dos moléculas de agua, se calienta el precipitado a 110–120°C. Si se aumentara más la temperatura, se destruiría la parte orgánica del precipitado.

La **oxina** forma precipitados con muchos metales dependiendo del pH pues debe ceder un protón antes de formar el quelato insoluble. El oxinato de magnesio requiere un pH mayor a 10 para precipitar y posee dos moléculas de hidratación ($Mg(Ox)_2 \cdot 2 H_2O$), mientras que el oxinato de aluminio precipita entre pH 4.2 y 9.8 y es anhidro ($Al(Ox)_3$):



En ambos casos, se calienta a 150°C, para secar y volatilizar la pequeña cantidad de oxina que puede coprecipitar, en este caso el oxinato de magnesio también pierde el agua de hidratación pesándose el compuesto anhidro $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$.

El **calcio** puede determinarse como oxalato cálcico aunque no es una forma de pesada muy adecuada por tener agua de hidratación, por lo que suele calcinarse a 1000 °C, para convertirlo en CaO (a 500 °C se transforma en carbonato):



Los reactivos orgánicos poseen dos ventajas importantes:

- su mayor selectividad
- su elevado peso molecular, lo que da lugar a factores gravimétricos muy favorables

En contrapartida, los reactivos orgánicos con frecuencia:

- son poco solubles en medio acuoso
- pueden coprecipitar
- son más inestables
- su coste es muy superior al de los reactivos inorgánicos

Ejercicio 1: Explica brevemente los siguientes conceptos: nucleación, crecimiento cristalino, sobresaturación, coprecipitación, digestión, tratamiento térmico, factor gravimétrico.

Ejercicio 2: Describe brevemente las etapas necesarias para realizar una determinación gravimétrica.

Ejercicio 3: Calcula el factor gravimétrico de la determinación de calcio si se pesa $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y el resultado se da como porcentaje de CaO.

Ejercicio 4: Para determinar el contenido en magnesio de un antiácido, se toman 2.5273 g de muestra, se tratan adecuadamente y se lleva a un volumen de 100 mL. Una alícuota de 25 mL se trata convenientemente y se obtiene una masa de 0.3146 g de $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Calcula el porcentaje de MgCO_3 en el fármaco.

Soluciones a los ejercicios adicionales

Ejercicio 1: Explica brevemente los siguientes conceptos:

Nucleación: Es la formación de agregados estables de unos pocos iones de precipitado que serán el inicio de la formación del precipitado mediante crecimiento cristalino.

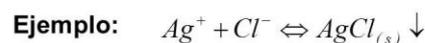
Crecimiento cristalino: proceso en el que nuevos iones se unen a los núcleos formados aumentando su tamaño y dando lugar a partículas de precipitado.

Ambos procesos son etapas de la formación de precipitados (pag. 2) y están muy influidos por la sobresaturación.

Sobresaturación (pag. 3):

- **Tamaño de partícula:** Interesan precipitados formados por partículas grandes frente a muchas partículas pequeñas.
 - Si la nucleación predomina se forman muchas partículas de tamaño pequeño y si predomina el crecimiento cristalino se formarán menos partículas de mayor tamaño. El predominio está determinado por la sobresaturación de la disolución:

$$\text{Sobresaturación relativa} = \frac{Q - s}{s}$$



$$s = \sqrt{K_s} \quad Q = \sqrt{[Ag^+]_{dis} [Cl^-]_{dis}}$$

Sobresaturación alta: aumenta la velocidad de nucleación y se forman precipitados de tamaño de partícula pequeño.

Sobresaturación baja: la velocidad de nucleación es baja y tiende a predominar el crecimiento de partículas. Se forman partículas de mayor tamaño.

Coprecipitación: Proceso de impurificación de precipitados mediante arrastre de sustancias solubles (ver pag. 4)

Digestión: pag.4

Tratamiento térmico: ver pag. 5.

Factor gravimétrico: pag. 8. En el ejemplo del aluminio: $f = \frac{2 \times M(Al)}{M(Al_2O_3)}$. Por lo tanto es

una magnitud teórica que depende de las estequiometrías y las masas molares y que convierte el peso del producto final en el peso del analito.

Ejercicio 2: Describe brevemente las etapas necesarias para realizar una determinación gravimétrica. (ver pags. 2-8)

Ejercicio 3: Calcula el factor gravimétrico de la determinación de calcio si se pesa $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y el resultado se da como porcentaje de CaO .

Para la realización de los problemas de gravimetrías es necesario entender el **problema 4 del tema 0**. Ver además el apartado cálculos en la página 7 de este tema 4.

En este caso $n_{\text{Ca}} = n_{\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = n_{\text{CaO}}$, por lo tanto

$$g_{\text{CaO}} = g_{\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} \times f$$

$$f = \frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}} = \frac{56.08}{146.12} = 0.3838$$

Ejercicio 4: Para determinar el contenido en magnesio de un antiácido, se toman 2.5273 g de muestra, se tratan adecuadamente y se lleva a un volumen de 100 mL. Una alícuota de 25 mL se trata convenientemente y se obtiene una masa de 0.3146 g de $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Calcula el porcentaje de MgCO_3 en el fármaco.

En este caso $n_{\text{Mg}} = 2 n_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} = n_{\text{MgCO}_3}$

$$n_{\text{MgCO}_3} = \frac{2 \times 0.3146}{222.56} = 2.827 \times 10^{-3} \text{ moles en 25 mL}$$

$$n_{\text{MgCO}_3}^{\circ} = \frac{100}{25} \times 2.827 \times 10^{-3} = 0.01131 \text{ moles en los 100 mL}$$

Los gramos en la muestra serán:

$$g_{\text{MgCO}_3} = 0.01131 \times 84.32 = 0.9535 \text{ g}$$

$$\%_{\text{MgCO}_3} = \frac{g_{\text{MgCO}_3}}{g_{\text{muestra}}} \times 100 = \frac{0.9535}{2.5273} \times 100 = 37.73 \%$$