

## Tema 4. Fundamentos del análisis gravimétrico

### Grupo B. Curso 2024/24

#### 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. La principal ventaja es que se trata de un método analítico absoluto, pues no requiere de la calibración metodológica ni, por lo tanto, el uso de patrones pues el patrón es el compuesto pesado que debe tener las características de un patrón primario. Esto lleva a su principal inconveniente pues hace que el tiempo de análisis sea más largo.

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  $\text{CO}_2$ .

**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.

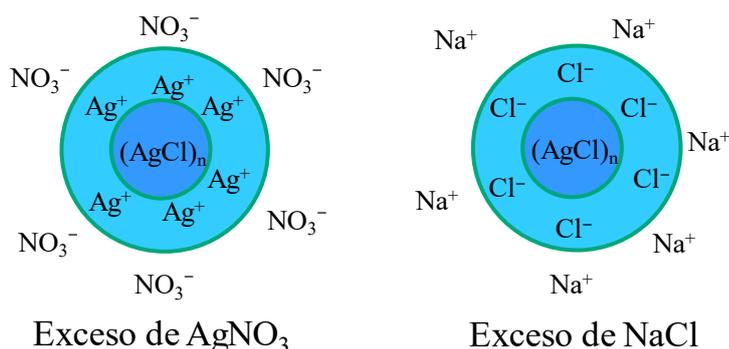
- Debe poder transformarse en una especie de **estequiometría exactamente conocida**, estable (que no adsorba  $\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{CO}_2$ ), no higroscópica y a ser posible de peso molecular alto (factor gravimétrico bajo).
- Debe tener un **tamaño de partícula** adecuado para poder ser filtrado sin atravesar los poros del filtro. El tamaño de partícula puede aumentarse controlando las condiciones de precipitación y realizando la digestión del precipitado.

Es importante estudiar los **tipos de precipitados** que pueden formarse:

- Se llaman **precipitados cristalinos** aquellos que forman partículas de cristales suficientemente grandes ( $>100$  nm) y, por ello, sedimentan con rapidez quedando la disolución transparente. Estos precipitados pueden separarse con facilidad por filtración. Correctamente precipitado el  $\text{BaSO}_4$  produce un precipitado cristalino.
- Los **precipitados coloidales** tienen tamaño de partícula menor (1-100 nm) y quedan en suspensión dando un aspecto turbio a la disolución y sedimentando muy lentamente. El pequeño tamaño de partícula aumenta la superficie y los fenómenos de adsorción. Un ejemplo es el  $\text{AgCl}$ .
- Los **precipitados gelatinosos** son precipitados coloidales con gran afinidad con el agua (hidrófilos) por lo que tienden a adsorber mucha agua. El  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  es un ejemplo.

Algunas **propiedades de los precipitados coloidales**:

- Debido al pequeño tamaño de partícula **tienen una gran superficie** lo que aumenta los **fenómenos de adsorción**. La estabilidad de los sistemas coloidales está directamente relacionada con este fenómeno y con la estructura de la capa adsorbida.
- La **carga de la partícula** depende del ion en exceso, como se muestra en la figura. Si hay exceso de plata (I) la superficie del coloide es positiva, mientras que el líquido que lo rodea es negativo. Sucede al revés si hay exceso de cloruro. Esta doble capa es la responsable de la estabilidad de los coloides pues las partículas se repelen al tener carga del mismo signo.



- Para **lograr la sedimentación** debe reducirse la doble capa para favorecer la unión de las partículas (coagulación o floculación). Esto puede lograrse añadiendo una cantidad suficiente de electrolito inerte que reemplace a los contraiones y se produzca la neutralización de los iones adsorbidos (punto isoelectrico) y el coloide flocule. Los aniones actúan en la floculación de los coloides positivos y los cationes son los agentes

floculantes de los negativos. El aumento de la temperatura también facilita este proceso. El electrolito elegido es importante para evitar que contamine el precipitado.

- La **peptización** es el proceso inverso de la floculación y se produce cuando al lavar el precipitado se elimina el electrolito dando lugar a la separación de las partículas que podrían atravesar los poros del filtro. Puede prevenirse lavando con una disolución del electrolito adecuado que no interfiera en las etapas siguientes. Por ejemplo en la determinación de cloruro como  $\text{AgCl}$ , se puede lavar con  $\text{HNO}_3$ , que, aunque se adsorba, posteriormente se va a volatilizar en el proceso de secado.
- El **envejecimiento** de los precipitados se produce cuando evolucionan a formas más insolubles. En general los coloides floculados suelen **envejecer** rápidamente, lo que aumenta el tamaño de partícula, disminuye su superficie total y la cantidad de electrolito adsorbido.

### 3.- Etapas de un método gravimétrico de precipitación

La fiabilidad de los resultados se basa en realizar el proceso gravimétrico de forma adecuada. Un procedimiento incorrecto puede producir un error importante. Debe tenerse en cuenta que la finalidad es obtener un patrón primario, esto es una sustancia de gran pureza cuyo peso permita conocer los moles de analito. Las etapas de que consta un método gravimétrico de precipitación son:

- precipitación
- digestión del precipitado
- separación del precipitado (filtración)
- lavado del precipitado
- tratamiento térmico para 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.

El **tamaño de partícula** controla aspectos importantes de la gravimetría como contaminación y la filtración. 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 (SSR) de la disolución:

$$SSR = \frac{Q - s}{s}$$

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:



que permite la generación lenta de  $\text{NH}_3$  al calentar la disolución de urea. De esta forma el pH aumenta de forma suave lo que da lugar a la formación de hidróxidos y óxidos hidratados como los de Fe(III) y Al(III) con mejores características. También permite el control de la precipitación de otras sales como oxalatos y sulfuros partiendo de un pH ácido donde los precipitantes están protonados y la precipitación no se produce. Al formarse el  $\text{NH}_3$ , los precipitantes se desprotonan lentamente dando lugar a la formación de los precipitados sin sobresaturación.

### 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. Durante este también se produce el envejecimiento del precipitado que 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.

Dependiendo de la composición de la muestra, también puede producirse una contaminación por **postprecipitación** en la que se adsorben otros precipitados afines sobre la superficie del precipitado del analito. Por ejemplo  $\text{MgC}_2\text{O}_4$  sobre  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . Cuando esto puede suceder no es conveniente dejar el precipitado en contacto con las aguas madre.

Resumiendo, la **pureza del precipitado** se mejora mediante la:

- **Precipitación lenta** en caliente que favorece el crecimiento cristalino y la disminución de la superficie del precipitado.
- Digestión en condiciones de saturación en contacto con las “aguas madres” y temperatura elevada. Se produce la recristalización 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. Por eso, el lavado es siempre necesario, para eliminar la capa de líquido adherido al precipitado que contiene otras especies químicas. El líquido de lavado no debe disolver el precipitado ni peptizarlo, además no debe introducir sustancias interferentes por lo que debe poder eliminarse por volatilización. Aunque algunos precipitados pueden lavarse con agua pura,

en general, 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 aumentando su tamaño.

El electrolito utilizado en el lavado debe ser volátil para que pueda ser eliminado durante el secado o calcinación. Suelen ser adecuados  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  o  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

### **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  $100\text{--}130^\circ\text{C}$ . 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.

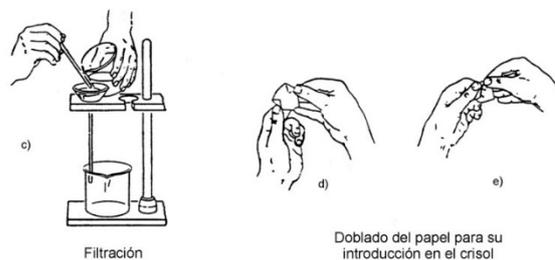


Placa filtrante

- La **calcinación** se lleva a cabo en mufla, generalmente a  $500\text{--}1000^\circ\text{C}$ . La calcinación suele implicar la **conversión** del precipitado inicial en otra forma química, y desde luego, la **destrucción de los compuestos orgánicos**. 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.

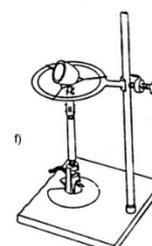


Colocación del papel de filtro en el embudo



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 O<sub>2</sub> o CO<sub>2</sub> 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 calcula 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, pues:

$$\frac{0.0001}{0.1} \times 100 = 0.1\%$$

### ***Cálculos***

A partir del peso del precipitado, de su estequiometría y de las masas molares de los elementos y compuestos implicados, se calcula el peso del analito y su contenido en la muestra. Si suponemos que se analiza aluminio por pesada de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

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

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 mediante la ecuación:

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

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 contaminación

#### 4. Factor gravimétrico

El **factor gravimétrico** relaciona el peso de dos sustancias que están en proporción estequiométrica. En gravimetría como el analito (A) contenido en la muestra se relaciona estequiométricamente con la sustancia que se pesa (P):

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

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. Como hemos visto, en el caso de determinar aluminio como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :

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

Por lo tanto:

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

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. Y, como hemos indicado, 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*

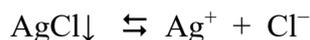
Se precipita el metal como hidróxido y se calcina a 1000–1200°C para eliminar totalmente el agua. Las determinaciones más importantes son las de  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ .

Así, por ejemplo, el  $\text{Al}(\text{OH})_3$  precipita a pH 9–9.5, amortiguado con un tampón  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ . Para eliminar el agua de hidratación, es necesario calcinar, convirtiéndose el precipitado en un óxido:



##### *Formación de sales*

Dos ejemplos representativos son la determinación de cloruro con plata y de sulfato con bario:



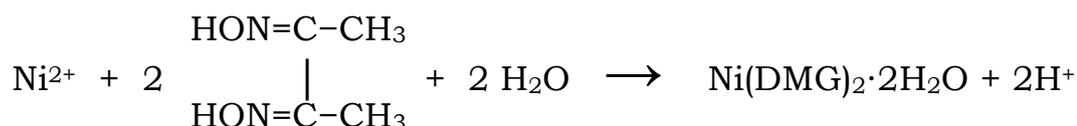


El  $\text{BaSO}_4$  se calcina a  $800^\circ\text{C}$  para eliminar el agua ocluida. El  $\text{AgCl}$  se seca a  $120^\circ\text{C}$ , el precipitado es sensible a la luz y, si se determina plata con cloruro no debe añadirse un gran exceso de cloruro pues se forman complejos solubles.

### Uso de precipitantes orgánicos

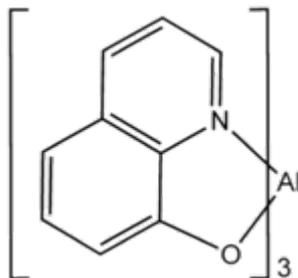
Algunos ejemplos clásicos son la determinación de níquel con dimetilglioxima, aluminio o magnesio con oxina, y calcio con oxalato.

La **dimetilglioxima** ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ ,  $\text{DMGH}_2$ ,  $M=116.12$  g/mol) es un reactivo específico de níquel en medio amoniacal:



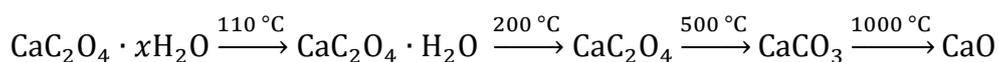
Para eliminar las dos moléculas de agua, se calienta el precipitado a  $110\text{--}120^\circ\text{C}$ . Si se aumentara más la temperatura, se podría destruir la parte orgánica del precipitado.

La **oxina** (8-hidroxiquinoleína,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ ,  $\text{HOx}$ ,  $M=145.16$  g/mol) 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 ( $\text{Mg}(\text{Ox})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), mientras que el oxinato de aluminio precipita entre pH 4.2 y 9.8 en forma anhidra ( $\text{Al}(\text{Ox})_3$ ):



En ambos casos, se calienta a  $150^\circ\text{C}$ , 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 monohidratado cuando se seca a  $110\text{--}120^\circ\text{C}$ . Como no es una forma de pesada totalmente satisfactoria por tener agua de hidratación, también puede calcinarse a  $1000^\circ\text{C}$ , para convertirlo en  $\text{CaO}$  (o bien a  $500^\circ\text{C}$  dando lugar al 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