

Anales

DE LA

ASOCIACION DE QUIMICA Y
FARMACIA DEL URUGUAY

(REVISTA)



DIRECCION Y ADMINISTRACION
Avda. AGRACIADA 1464 (Piso 13)
MONTEVIDEO (Uruguay)

Teoría de los Indicadores de la Precipitación

(INDICADORES DE ADSORCIÓN)

por

MARIA MERCEDES R. R. DE MENAFRA

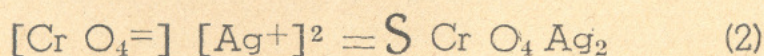
I. Introducción

Hasta hace muy poco tiempo, en hidrovolumetría no se usaban otros indicadores internos que los de la neutralización, como ser: la fenolftaleína, la heliantina, el azul de bromotimol, etc., y los de la oxidación-reducción o redox, como ser: el azul de metileno, la difenilamina, etc. En las volumetrías por precipitación el final de reacción se acusaba:

- 1) Por la aparición o desaparición de un precipitado blanco o coloreado, como ser, la del yoduro mercúrico, de color rojo, en la dosificación de yoduros por las sales mercúricas.
- 2) Por la formación de un compuesto coloreado, soluble, débilmente ionizado, que comunica su color al líquido, como ser el sulfocianuro férrico, cuya coloración roja indica el final de la reacción en la dosificación de cloruros por el procedimiento de Volhard.
- 3) Por la aparición de un segundo precipitado coloreado, como en el caso de la dosificación por el procedimiento de Mohr, en el cual el final de la reacción se anuncia por la aparición del precipitado de color rojizo de cromato de plata. En esta dosificación se hallan simultáneamente en la disolución, dos aniones capaces de formar compuestos muy poco solubles con el mismo catión.

II. Teoría de la precipitación

La teoría de los procedimientos hidrovolumétricos de la precipitación se basa en el principio del producto de solubilidad. Así, por ejemplo, cuando se alcanza el final de la reacción en la dosificación del ion cloro con el ion plata, se tienen los dos equilibrios siguientes:



En estas expresiones $S_{\text{Cl Ag}}$ y $S_{\text{Cr O}_4 \text{Ag}_2}$ representan, respectivamente, el producto de solubilidad del cloruro de plata y el del cromato de plata. De las ecuaciones (1) y (2) se saca para la concentración de ion plata en el punto de equivalencia, es decir, cuan-

do se ha agregado una cantidad de precipitante equivalente a la cantidad de sustancia a precipitar existente en la toma de ensayo:

$$[Ag^+] = \frac{S_{Cl Ag}}{[Cl^-]} \quad (3)$$

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{S_{Cr O_4 Ag_2}}{[Cr O_4^{=}]}} \quad (4)$$

Y de las (3) y (4) se saca, a su vez, la (5), que da la concentración de ion cloro que resta en la disolución al marcarse la reacción indicadora final:

$$[Cl^-] = S_{Cl Ag} \sqrt{\frac{[Cr O_4^{=}]}{S_{Cr O_4 Ag_2}}} \quad (5)$$

Dado que el producto de solubilidad del cloruro de plata es 1.0×10^{-10} , y el del cromato de plata es de 2×10^{-12} , resulta para la concentración buscada

$$[Cl^-] = \sqrt{[Cr O_4^{=}] \times 7 \times 10^{-5}} \quad (6)$$

Esta expresión indica que la precisión de la dosificación depende de la concentración del indicador. La concentración del ion cloro que resta en la disolución es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración del ion cromato.

La concentración del ion cloro correspondiente al punto de equivalencia es:

$$[Cl^-] = \sqrt{S_{Cl Ag}} = \sqrt{1.0 \times 10^{-10}} = 1.0 \times 10^{-5} \quad (7)$$

De las expresiones (6) y (7) se saca que el viraje del indicador coincidirá con el punto de equivalencia, cuando la concentración del ion cromato sea, aproximadamente, 10^{-2} .

Si la concentración del ion cromato es mayor, la precipitación del indicador o, lo que es lo mismo, el final de la valoración, comienza antes de que se alcance el punto de equivalencia y si, por el contrario, la concentración del indicador es menor, para alcanzar el punto final de la valoración es necesario agregar un exceso de reactivo. A más, antes de que la coloración del cromato de plata sea visible debe formarse una cantidad apreciable del mismo, lo que disminuye la precisión del procedimiento.

Otro inconveniente de esta clase de valoraciones es que deben ser efectuadas en medio neutro o débilmente alcalino. Si el pH es menor que 7, los iones cromato reaccionan con los iones hidrógeno, de acuerdo con la siguiente ecuación de equilibrio:



a causa de que la segunda constante de ionización del ácido crómico es muy pequeña: $K_2 = 1 \times 10^{-7}$. Y, si el pH es mayor que 7, puede precipitar el hidróxido de plata antes que el cromato de plata.

Los cloruros de cationes que dan sales hidrolizables (aluminio, hierro, bismuto, cinc, etc.) y los cloruros de cationes que dan cromatos poco solubles, no pueden dosificarse por este procedimiento.

III. Indicadores coloreados de la precipitación

Desde hace algunos años se vienen usando con buen resultado indicadores coloreados de la precipitación, denominados indicadores de adsorción, cuya acción se basa en principios distintos a los de los demás indicadores.

a) Concepto de la adsorción

Se denomina adsorción la propiedad que tienen las sustancias sólidas de condensar sobre su superficie una capa de todo gas o de toda sustancia disuelta que se ponga en contacto con ella. Así, por ejemplo, la condensación de los gases y la de las materias colorantes sobre la superficie del carbón de leña, son ejemplos de adsorción.

La intensidad de la adsorción depende de la naturaleza de las sustancias adsorbente y adsorbida, y para un sistema dado, depende además de la superficie expuesta, de la presión o concentración de la sustancia adsorbida y de la temperatura.

A una temperatura dada, la adsorción aumenta con la presión del gas o con la concentración de la sustancia disuelta. Así, por ejemplo, en la adsorción del ácido acético por el carbón de leña se ha observado la progresión siguiente, donde C es la concentración del ácido acético, y $\frac{x}{m}$ es la cantidad de ácido acético adsorbido por gramo de carbón, a la temperatura de 25°C.

C	0.018 — 0.031 — 0.062 — 0.126
$\frac{x}{m}$	0.467 — 0.624 — 0.801 — 1.11
C	0.268 — 0.471 — 0.882 — 2.79
$\frac{x}{m}$	1.55 — 2.04 — 2.48 — 3.76

Representando gráficamente este proceso, se obtiene la isoterma siguiente, (Fig. 1), en la cual las abscisas representan los valores de C y las ordenadas, los de x/m . Las isotermas de adsorción indican que a bajas concentraciones, la adsorción es aproximadamente proporcional a la concentración y que después de cierta concentración, la adsorción no aumenta aún cuando aumente el valor de C . Este valor máximo de la adsorción es el que corresponde a la saturación de la superficie del sólido con la sustancia adsorbida.

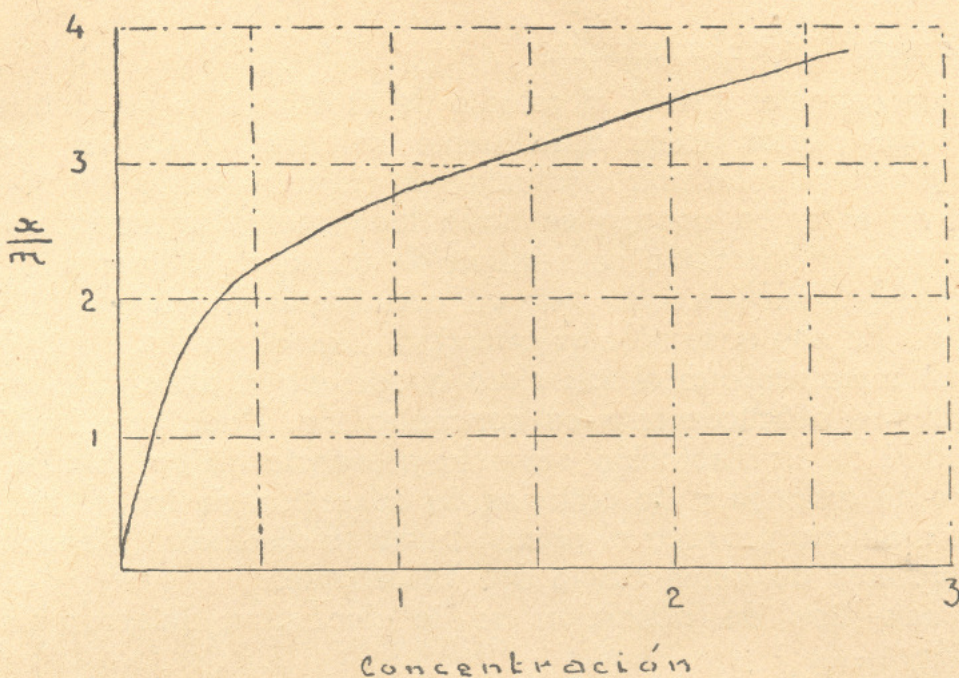


fig. 1

Las curvas de adsorción de este tipo corresponden a la ecuación empírica de Freunlich:

$$\frac{x}{m} = k C^n$$

en la que k y n son constantes propias de cada sistema, cuyos valores se determinan experimentalmente, a cada temperatura.

La expresión (8) se puede también escribir así:

$$\log \frac{x}{m} = \log k + n \log C$$

La curva correspondiente a esta expresión es la siguiente:

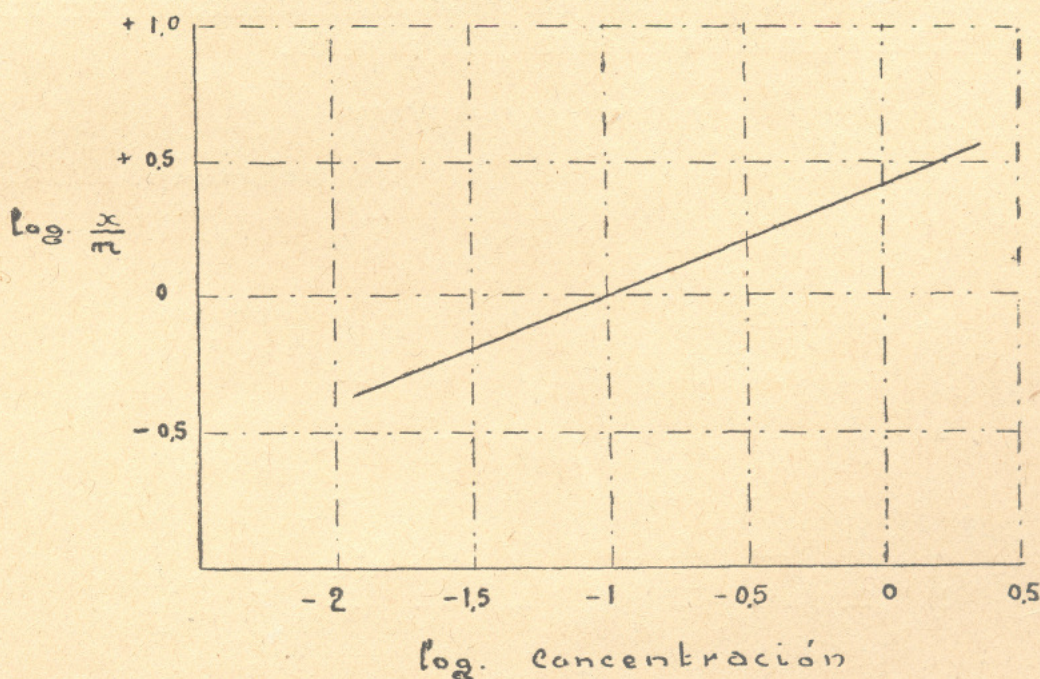


fig 2

b) Intercambios de adsorción

Es de especial interés el estudio de la adsorción de ciertos electrolitos por ciertas sales difícilmente solubles. Así, por ejemplo, si se agita con caolín una disolución de cloruro de azul de metileno, el cual en solución acuosa se halla fuertemente ionizado, se comprueba que la adsorción se verifica de un modo diferente a la de una sustancia no ionizada por un adsorbente insoluble, tal como el caolín. En ese caso sólo es adsorbido por el caolín, el catión del colorante mientras que el ion cloro queda en la disolución sin que se modifique prácticamente su concentración. Dado que la electro-neutralidad de la disolución exige la presencia de cantidades equivalentes de aniones y de cationes, la adsorción de los cationes del azul de metileno provoca el pasaje hacia la disolución, de un número equivalente de iones calcio del adsorbente.

A este tipo de adsorción se le denomina intercambios de adsorción.

El empleo de ciertos silicatos del tipo de las zeolitas para ablandar las aguas, es una aplicación muy interesante del intercambio de iones por adsorción. La zeolita toma iones calcio del agua y cede a ésta una cantidad equivalente de iones sodio.

c) Adsorción de los electrolitos por los precipitados

Todo precipitado tiende a adsorber sus propios iones. Así, por ejemplo, los haluros de plata tienen la propiedad de adsorber iones plata y iones halógenos; los sulfuros metálicos, iones azufre, etc. A consecuencia de esta adsorción, la superficie de las partículas de los precipitados adquiere una carga eléctrica del mismo signo que los iones adsorbidos con mayor intensidad, y dado que la solución conserva su electro-neutralidad, los iones de carga contraria a los atraídos, se agrupan alrededor de éstos, estableciéndose una doble capa eléctrica entre las partículas y la solución.



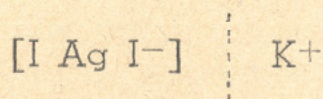
fig. 3

La figura 3 representa el corte transversal esquemático de un cristal de estructura simple. Los signos positivos representan los cationes y los signos negativos, los aniones. Un ion positivo A, cualquiera del interior del cristal, está sujeto a las fuerzas atractivas de los cuatro iones: α , β , γ , δ , que figuran en el plano, y a la de los dos iones correspondientes a los planos anterior y posterior. De modo que el ion A sufre la acción atractiva de los seis iones que lo rodean. Pero no sucede lo mismo con los iones positivos de la superficie del cristal, como el ion B. Estos están sometidos a las fuerzas atractivas de cinco iones negativos.

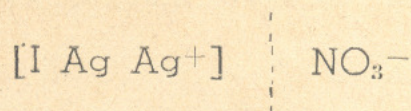
De aquí resulta que los iones positivos de la superficie tienen valencias residuales libres, las que les permite atraer iones negativos. Por la misma razón, los iones negativos de la superficie atraerán los iones positivos de la disolución.

Los iones más intensamente adsorbidos son los mismos que constituyen el cristal, dado que la fuerza de atracción para esos iones debe ser la máxima como lo prueba la débil solubilidad de la sal. Así, el yoduro de plata adsorbe preferentemente los iones plata o los iones yodo que se encuentren en exceso en la disolución, en cuyo seno se origina el precipitado. Esta nueva partícula atrae hacia su superficie un número de iones de carga contraria a la suya, equivalente a los adsorbidos, para conservar la electroneutralidad del sistema.

Por consiguiente, si se adiciona un exceso de nitrato de plata a una disolución de yoduro de potasio, se originan las partículas:



y si, por el contrario, se agrega un exceso de yoduro de potasio a una disolución de nitrato de plata, se originan las partículas:



Si a más de los iones nitrato existen en la disolución otros aniones más fuertemente adsorbidos, se fijan estos últimos sobre las partículas del precipitado en lugar de aquéllos.

Cuando los iones adsorbidos son coloreados, la superficie del precipitado se colorea uniformemente y este cambio instantáneo de color sirve para indicar el final de la reacción en esta clase de valoraciones.

Tal es la base del empleo de los denominados **"indicadores de adsorción o de la precipitación"**.

d) Causas que influyen sobre este tipo de adsorción

Se ha demostrado experimentalmente que la intensidad de la adsorción de diferentes sales de ion "adsorbible" común (anión o catión) por un precipitado dado, depende:

- a) de la concentración de las sales;
- b) de la solubilidad.

Las sales menos solubles son las más adsorbidas. La adsorción del acetato de plata es mayor que la del nitrato de plata, suponiendo iguales las concentraciones de ambas sales.

- c) del grado de disociación electrolítica.

Las sales menos disociadas son las más adsorbidas. Los sulfuros metálicos adsorben muy fuertemente el ácido sulfhídrico que es un ácido muy débil: $K_a = 5.7 \times 10^{-8}$.

- d) de la labilidad de la estructura del ion adsorbido.

La estructura de los iones se puede modificar por la aplicación de fuerzas electrostáticas. En general, los iones de estructura más lábil son los más enérgicamente adsorbidos. Esta propiedad permite utilizar ciertos compuestos aromáticos coloreados, muy lábiles, como indicadores de adsorción, para acusar el final de la reacción en las hidrovolumetrías por precipitación.

IV. Enumeración de los principales indicadores empleados actualmente

1. Fluoresceína

Este indicador se utiliza, principalmente, en la dosificación de los haluros, cianuros, sulfocianuros, selenocianuros y ferrocianuros con nitrato de plata; de los sulfatos con hidróxido de bario; de los oxalatos e hidróxidos alcalinos con acetato de plomo, etc.

Viraje: Verde amarillento \rightleftharpoons Rosado.

2. Diclorofluoresceína

Es un excelente indicador en la dosificación de cloruros, tales como los de magnesio, aluminio, cobre, cinc, manganeso, níquel, etc., que a causa de la hidrólisis no se pueden dosificar por el procedimiento de Mohr; se utiliza también en la dosificación de boratos, ortoboratos y perboratos con solución de acetato de plomo.

Viraje: Verde amarillento \rightleftharpoons Naranja.

3. Eosina

Se emplea principalmente en la dosificación argentométrica de los bromuros, yoduros y sulfocianuros en solución ácida.

Viraje: Rojo amarillento \rightleftharpoons Violeta rojizo.

4. Tartrazina

Este indicador es usado principalmente en la dosificación de las mezclas de cloruros y yoduros, y en la del ion plata por medio de los haluros y sulfocianuros.

Viraje: Incoloro \rightleftharpoons Verde.

5. Fenosaframina

Se le emplea en la dosificación argentométrica de los cloruros y bromuros, y vice-versa.

Viraje: Rojo \rightleftharpoons Azul.

6. Difenil - carbazida

Este indicador ha sido empleado con éxito en la dosificación argentométrica de los cianuros en solución neutra.

Viraje: Rosa \rightleftharpoons Violeta.

7. Alizarina

La alizarina y sus derivados poseen las características esenciales de un buen indicador de adsorción. En la dosificación de los nitratos con solución de cloruro titanoso se emplea la alizarina y en la de los ferrocianuros con nitrato de plomo, la alizarina S.

Viraje: Rojo \rightleftharpoons Gris (alizarina)

Amarillo \rightleftharpoons Rojo (alizarina S).

8. Cromotropo F4 B

Este indicador se usa en la valoración de los bromuros y yoduros con solución de nitrato de plata; pero no puede usarse para dosificar cloruros.

Viraje: Rojo \rightleftharpoons Verde grisáceo

9. Azul de bromofenol

Es empleado en la dosificación argentométrica de los cloruros; y de los cloruros y bromuros juntos, y en la de los cloruros con solución de nitrato mercurioso.

Viraje: Amarillo verdoso \rightleftharpoons Verde azulado.

10. Rodamina 6G

Es muy recomendable en la dosificación del ion plata con el ion bromo.

Viraje: Amarillo rojizo \rightleftharpoons Violado.