

Determinación volumétrica de Ag^+ en presencia de Cu^{2+} , Ni^{2+} y Fe^{3+}

POR EL

DR. J. HERNÁNDEZ CAÑAVATE

*Profesor Adjunto de la Facultad de Ciencias
y Catedrático de Escuelas de Comercio*

Continuando los trabajos que desde hace tiempo se vienen realizando en los laboratorios de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Murcia sobre las argentometrías con indicadores de adsorción, presentamos ahora un estudio sobre la determinación de plata en presencia de cobre, níquel y hierro, valorando la primera con bromuro potásico o bien con yoduro y empleando como sistemas indicadores los Cu^{2+} -o-tolidina y Fe^{3+} -o-dianisidina.

Con vistas a la determinación de plata en sus aleaciones con cobre y níquel, que a su vez contienen cierta cantidad de hierro incorporado ocasionalmente como impureza accesorio, decidimos realizar el estudio citado, preparando muestras sintéticas de dichos metales y a partir de sus disoluciones. Los resultados obtenidos demuestran que la plata puede valorarse perfectamente en presencia de cantidades relativamente elevadas de cobre y níquel y que el hierro sólo interfiere a concentraciones que en la práctica no suelen presentarse en las aleaciones citadas.

En un trabajo anterior (1) ya tratamos de forma somera la determinación de plata en presencia de níquel, cobre, plomo, cromo y cobalto pero utilizando el tiocianato potásico en lugar del bromuro y yoduro que son los reactivos que hemos encontrado más apropiados para este caso, conjuntamente con los indicadores o-tolidina y o-dianisidina. Así, pues, los resultados obtenidos en el trabajo citado no son comparables a los que

(1) J. HERNÁNDEZ CAÑAVATE: *Anál. Universidad de Murcia*, p. 273, 3.º trimestre, Curso 1951-52.



hoy presentamos, tanto por lo que se refiere a la sensibilidad como también a la desproporción de plata con respecto a los demás iones presentes.

Las o-tolidina y o-dianisidina han sido utilizadas con bastante frecuencia en este laboratorio habiendo sido objeto de numerosos trabajos relacionados con la argentometría (2). Con respecto al mecanismo de comportamiento de dichos indicadores, remitimos al lector a los trabajos citados.

Sin embargo, las teorías sobre dicho mecanismo en las volumetrías de precipitación fueron dadas a conocer primeramente por FAJANS y colaboradores (3), modificadas posteriormente por KOLTHOFF y su escuela (4), quien sustancialmente y dentro del marco de las hipótesis de FAJANS, las amplió introduciendo consideraciones muy interesantes sobre la adsorción por intercambio.

Los indicadores de oxi-adsorción introducidos por SIERRA y BURRIEL (5) actúan poniendo en juego de manera simultánea un proceso redox y uno de adsorción y suelen estar constituidos por una base aminada, bencidina, o-tolidina y o-dianisidina, etc. y un agente oxidante, Cu^{2+} , Fe^{3+} , Au^{3+} , VO_4^{-2} , etc. La base es oxidada antes o durante la valoración y los derivados merquinoides originados son los que actúan como indicadores de adsorción. La importancia de los criterios impuestos por SIERRA en la fenomenología de los indicadores de oxi-adsorción ha tenido una repercusión bibliográfica muy abundante siendo objeto de una consideración especial por el mismo FAJANS (6) y DUVAL (7). Nuevas consideraciones sobre fenómenos fotocatalíticos en estos procesos así como la aplicación de estos indicadores en las volumetrías complexométricas pueden estudiarse en comunicaciones recientes publicadas en los Anales de la Real Soc. Esp. de Física y Química y que no citamos.

Los antecedentes bibliográficos referentes a la determinación de plata en presencia de los cationes objeto de este estudio, por vía volumétrica son escasos y la mayoría de ellos se basan en precipitar la plata al estado de cloruro, bromuro o ioduro para separarla de los demás. Sin embargo los métodos polarográficos, potenciométricos, espectrofotométricos y sobre todo espectroquímicos son abundantes.

(2) F. SIERRA y J. HERNÁNDEZ CAÑAVATE: *Anal. Real Soc. Esp. Física y Química*; 46B, 557 (1950).—Idem., ídem., 47B, 269 (1951).—Idem., ídem., 47B, 277 (1951).—Idem., ídem., 47B, 439 (1951).—Idem., ídem., 48B, 451 (1952).—Idem., ídem., 48B, 457 (1952).—Idem., ídem., 49B, 361 (1953).—J. HERNÁNDEZ CAÑAVATE: *Información de Química Analítica*, 8 enero 1954.—Idem., Anales Universidad de Murcia, Ciencias, Vol. XIII, Ciencias, Núm. 2, Curso 1957-58.—Idem.: Anales Universidad de Murcia, Ciencias, Vol. XVIII, Núm. 3-4, Curso 1959-60.

(3) *Z. Elektrochem*: 29, 495 (1923).—*Z. anorg. allgem. Chem.*: 137, 221 (1924).

(4) *Kolloid Z.*: 68, 190 (1934).—*Chem. Rev.*: 16, 87 (1935).

(5) *Anal. Soc. Esp. Fis. Quím.*: 30, 359 (1932); 30, 336 (1932); 31, 129 (1935); 32, 87 (1934).

(6) JANDER-FAJANS: *Neuere Massanalytische Methoden*, Enke Verlag, Stuttgart, 1956.

(7) *Traité Microanalyse Minérale*, Press Scient. Internation. Paris, 1959.

D. G. HIGGS (8) separa la plata del cobre precipitándola con cloruro de sodio, filtra, y disuelve el precipitado en amoníaco y cianuro, valorando posteriormente con nitrato de plata. BURRIEL (9) estudia también la determinación de plata en presencia de plomo y cobre y consigue determinar una parte de plata en cinco de cobre. NAKSIMOVA (10) precipita la plata al estado de ioduro para separarla de Cu, Pb, Zn y Fe. AMIN (11) utiliza un método complexométrico, aplicable a las aleaciones Ag-Cu. SKUKLA y otros (12) determinan la plata por el método de Volhard después de separar el cobre por una columna de intercambio iónico y consigue determinar una parte de plata en presencia de 50 de cobre. BOGNAR y NAGY (13), utilizan indicadores de adsorción (*patent-blue* y *azur-blue*) valorando plata con ioduro en presencia de Cu, Fe (II), Zn y Al. SEAL (14) valora plata en presencia de Cu y Ni directamente empleando la disolución iodo en ioduro potásico, aplicable a las aleaciones correspondientes, después de su puesta en disolución y eliminación del exceso de ácido. MUKHINA (15) separa la plata también precipitando con cloruro para separarla del cobre, método aplicable al análisis de la soldadura Ag-Cu. QUINN y NABB (16), valoran la plata en presencia de un oxidante (permanganato), con ioduro potásico y almidón como indicador; el cobre no molesta en proporciones usuales.

En la plata bruta y en aquellos otros productos metalúrgicos de plata que han de ser sometidos todavía a operaciones de afinación para separar los metales preciosos, se determina la plata por vía seca y utilizando muchas veces métodos convencionales más que científicos. Por el contrario, el contenido en plata de la plata fina, así como de las aleaciones industriales (monedas, orfebrería, etc.), se determina siempre en la actualidad por volumetría; por ejemplo, en las fábricas de moneda se emplean todavía los métodos clásicos de VOLHARD (17) que pueden realizarse en presencia de cobre, pero interfiere el níquel y por el de GAY-LUSSAC (18).

En el presente trabajo damos a conocer los resultados obtenidos en la valoración de plata en presencia de cobre, níquel y hierro. Primeramente nos referimos a la determinación de plata en presencia de cobre; después,

(8) *Analyst*, 69 270 (1944).

(9) *Anal. Soc. Esp. Fis. Quím.*: 45B, 577 (1949).

(10) C. A., Vol. 48, 12612 (1954).

(11) *Chemist Analyst*: 44, 17 (1955).

(12) *J. Indian Chem. Soc.*: 33, 43 (1956).

(13) C. A.: Vol. 51, 3360 (1957).

(14) *J. Indian Chem. Soc.*: 34, 453 (1958).

(15) C. A.: Vol. 54, 12895 (1960).

(16) *J. Franklin Inst.*, 240, 1 (1945).

(17) BERL-LUNGE-D'ANS: *Métodos de análisis químico industrial*, II, 2.ª, 119 (1949), Ed. Labor. Barcelona.—PHOSKE y BLUMBERGAL: *Análisis de Metales. Métodos de Control Industrial*. Aguilar, 1960.

(18) BERL-LUNGE-D'ANS: *Idem.*, *Idem.*, II, 2.ª, 115 (1949).

plata en presencia de níquel; en tercer lugar, plata en presencia de cobre y níquel presentes simultáneamente; a continuación, plata en presencia de cobre e indicios de hierro; luego, plata en presencia de níquel y hierro y por último, plata en presencia de hierro. En todos los casos empleamos el sistema indicador Cu^{2+} -o-tolidina y valoramos con bromuro potásico, excepto en el último, en que utilizamos el sistema Fe^{3+} -o-dianisidina y valoramos con ioduro potásico. Las sales de cobre y níquel empleadas han sido siempre nitratos, ya que los medios nítricos son los más usuales, como resultantes del ataque de las aleaciones por dicho ácido y además los sistemas indicadores elegidos son bastante resistentes a la acidez nítrica. Sólo en el caso del hierro hemos empleado disolución de alumbre férrico.

Dado el color intenso de las disoluciones empleadas, por su elevado contenido en cobre y níquel, los virajes que resultan en el p.e. pueden no ser exactamente los referidos en cada caso en el método experimental que sigue, pero siempre se produce una modificación brusca en el color o tonalidad del medio sometido a agitación, suficientemente intensa, para que pueda apreciarse el cambio y obtener resultados numéricos aceptables.

PARTE EXPERIMENTAL

DETERMINACIÓN DE PLATA EN PRESENCIA DE COBRE

Disoluciones empleadas

Nitrato de plata 0,1 n y 0,01 n. La primera se valoró gravimétricamente y la segunda se preparó por dilución de la primera.

Bromuro potásico 0,1 n y 0,01 n que se contrastó contra la anterior de la forma que luego se indica.

Nitrato de cobre, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ al 50 % con un contenido en Cu^{2+} de aproximadamente el 12,5 %.

Acido nítrico normal.

Acido cítrico al 10 %.

O-tolidina al 1 % en disolución alcohólica acética. Se prepara disolviendo 1 gramo de la base en etanol hasta completar 100 ml; se le adiciona 1 ml de ácido acético concentrado y se filtra. Esta disolución se altera con el tiempo y debe conservarse al abrigo de la luz.

Para contrastar la disolución de bromuro potásico a partir de la de nitrato de plata se procede de la siguiente forma: a 10 ml de la disolución décimonormal de plata se le adicionan 3 gotas de ácido nítrico normal, 2 gotas de la disolución de nitrato de cobre y 5 gotas de o-tolidina. A continuación se valora con el bromuro hasta viraje de amarillo verdoso a azul tanto en el líquido como en el precipitado.

Procedimiento

A la disolución de iones Ag^+ y Cu^{2+} se le adicionan sucesivamente 3 gotas de ácido nítrico y 6-8 gotas de o-tolidina en el orden expresado. Se valora con bromuro décimonormal hasta viraje brusco que en la disolución es, de verde azulado a azul intenso (según la cantidad de ión Cu^{2+} presente) y en el precipitado de gris a azul, perfectamente perceptible.

Para concentraciones de Ag^+ en el problema del orden de la 0,01 n, conviene acidificar con ácido cítrico (2-4 gotas) en lugar de ácido nítrico.

Para las muestras que contienen Ag^+ de la orden de la décimonormalidad pueden determinarse hasta 1 parte de plata en 200 de cobre. Cuando aquella es 0,01 n la relación Ag/Cu puede llegar a ser igual a 1/120.

En la Tabla I que sigue se indican los resultados experimentales conseguidos.

TABLA I

Determinación de Ag^+ en presencia de Cu^{2+}

$AgNO_3$ 0,1n puesto ml	Dis. de $Cu(NO_3)_2$ 12,5 % en Cu^{2+} puesto gotas ml	KBr 0,1n gastado ml	Ag^+ puesto grs	Ag^+ encontrado grs	Error aprox. %
10	2	10,00	0,1079	0,1079	0,0
10	1	10,02	0,1079	0,1081	0,2
10	5	10,02	0,1079	0,1081	0,2
10	10	10,02	0,1079	0,1081	0,2
10	20	10,05	0,1079	0,1084	0,5
5	20	5,02	0,0539	0,0542	0,4
5	40	5,05	0,0539	0,0545	1,0
5	80	5,05	0,0539	0,0545	1,0
0,01n		0,01n	grs \times 10	grs \times 10	
10	2	10,05	0,1079	0,1084	0,5
10	5	10,10	0,1079	0,1090	1,0
10	10	10,10	0,1079	0,1090	1,0



DETERMINACIÓN DE PLATA EN PRESENCIA DE NÍQUEL

Disoluciones empleadas

Nitrato de plata 0,1 n y 0,01 n preparadas como se describió antes.

Bromuro potásico 0,1 n y 0,01, que se contrasta con la anterior de la forma que se indicará después.

Acido nítrico normal y ácido cítrico al 10 %.

Nitrato de níquel $(\text{NO}_3)_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 58 % con un contenido en Ni de aproximadamente el 12 %.

O-tolidina, alcohólico-acética, preparada en la forma descrita anteriormente.

Alumbre de hierro $\text{Fe}_2(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ al 4 %.

La disolución de bromuro potásico 0,1 n se contrasta contra el nitrato de plata de la siguiente forma: a 10 ml de plata 0,1 n diluídos en un volumen igual de agua, se le adicionan 3 gotas de ácido nítrico normal, 5 gotas de o-tolidina y 4-6 gotas de alumbre y se procede a la valoración con el bromuro hasta viraje de amarillo verdoso a verde en el líquido, que es simultáneo con el cambio brusco en el color del precipitado que pasa de gris azulado a azul violeta intenso.

Procedimiento

A la disolución problema que contiene Ag^+ y Ni^{2+} se le adicionan (cuando la Ag^+ es del orden de la 0,1 n) 3 gotas de ácido nítrico normal, 5 gotas de tolidina y 4-6 gotas de alumbre; se valora con bromuro 0,1 n hasta viraje de amarillo verdoso a verde en el líquido, que en el precipitado es de gris más o menos oscuro, a azul violeta. Estas tonalidades pueden variar algo según el contenido en Ni^{2+} pero el viraje se aprecia perfectamente. Cuando la Ag^+ se encuentra al orden 0,01 n, se debe emplear 2 gotas de ácido cítrico en lugar del nítrico.

En la Tabla II que sigue se exponen los resultados experimentales hallados. Puede determinarse una parte de plata en 100 de níquel cuando aquella se puso en el problema al orden 0,1 n. Para plata 0,01 la relación Ag/Ni puede alcanzar el valor 1/12 aproximadamente.

TABLA II

Determinación de Ag⁺ en presencia de Ni²⁺

AgNO ₃ 0,1n puesto ml	Ni(NO ₃) ₂ al 12 % en Ni ²⁺ puesto ml	KBr 0,1n gastado ml	Ag ⁺ puesto grs	Ag ⁺ encontrado grs	Error aprox. %
10	1	10,00	0,1079	0,1079	0,0
10	5	10,00	0,1079	0,1079	0,0
10	10	10,02	0,1079	0,1081	0,2
10	20	10,04	0,1079	0,1083	0,4
5	10	5,02	0,0539	0,0542	0,4
5	20	4,98	0,0539	0,0537	-0,3
5	40	4,96	0,0539	0,0535	-0,8
0,01n		0,01n	grs × 10¹	grs × 10⁻²	
10	1	10,02	0,1079	0,1081	0,2

DETERMINACIÓN DE PLATA EN PRESENCIA DE COBRE Y NÍQUEL

Disoluciones empleadas

Las mismas citadas anteriormente. El bromuro potásico se contrasta con el nitrato de plata en la misma forma que en el apartado inmediato anterior, empleando el sistema indicador Fe³⁺-o-tolidina.

Procedimiento

A la disolución que contiene los iones Ag⁺, Cu²⁺ y Ni²⁺ se le adicionan 2-3 gotas de ácido nítrico normal (el pH debe estar comprendido aproximadamente entre 2-3), 5-7 gotas de o-tolidina, y se valora con bromuro, 0,01 n hasta viraje del líquido de azul o verde (según la proporción de los iones coloreados presentes), a un color azul verdoso más intenso, y el precipitado de gris azulado, a azul más intenso. Es necesario la presencia de al menos 3 ml de la disolución de nitrato de cobre al 12 % en Cu, para que los virajes sean apreciables.

Puede determinarse 1 parte de plata en 12 de cobre y 40 de níquel simultáneamente y también 1 parte de plata en 120 de cobre simultáneamente con 10 partes de níquel.



En la Tabla III que sigue se ilustra el trabajo experimental realizado. Observación importante: Si el contenido en sal de cobre es menor de 3 ml, conviene adicionar 2 gotas de alumbre de hierro al 4 %. El viraje es entonces a una verde azul más intenso en el líquido.

TABLA III

Determinación de Ag^+ en presencia de Cu^{2+} y Ni^{2+}

AgNO_3 0,01n puesto ml	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ al 12 % en Cu puesto ml	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ al 10 % en Ni puesto ml	KBr 0,01n gastado ml	Ag^+ puesto grs $\times 10$	Ag^+ encontrado grs $\times 10$	Error aprox %
10	1	1	10,05	0,1079	0,1084	0,5
10	1	2	10,02	0,1079	0,1081	0,2
10	1	4	10,05	0,1079	0,1084	0,5
10	5	1	10,05	0,1079	0,1084	0,5
10	5	3	10,05	0,1079	0,1084	0,5
10	10	1	10,10	0,1079	0,1090	1,0

DETERMINACIÓN DE PLATA EN PRESENCIA DE COBRE E INDICIOS DE HIERRO

Procedimiento

A la disolución que contiene Ag^+ , Cu^{2+} y Fe^{3+} , se le adicionan 3 gotas de ácido nítrico normal y 5-7 gotas de o-tolidina (el pH debe estar comprendido aproximadamente entre 3-4) y enseguida se procede a valorar con bromuro 0,1 n, hasta viraje de amarillo verdoso, a verde en el líquido que sobrenada y el precipitado de blanco gris, a azul violeta, como anteriormente.

La presencia de Cu^{2+} como ión coloreado y como dijimos en otra ocasión, puede modificar algo las tonalidades citadas respecto al viraje en el p.e., pero siempre en el medio heterogéneo sometido a agitación, se presenta una variación brusca que se aprecia sin dificultad.

En la Tabla IV que sigue se muestran los resultados experimentales.

Puede determinarse hasta 1 parte de plata en presencia de 20 partes de cobre y 0,04 de hierro presentes en una misma muestra.

TABLA IV

Determinación de Ag^+ en presencia de Cu^{2+} e indicios de Fe^{3+}

$AgNO_3$ 0,1n puesto ml	$Cu(NO_3)_2$ 12 % en Cu puesto ml	Alumbre de Fe al 4 % puesto gotas	KBr 0,1n gastado ml	Ag^+ puesto grs	Ag^+ encontrado grs	Error aprox. %
10	1	10	10,00	0,1079	0,1079	0,0
10	2	10	10,02	0,1079	0,1081	0,2
10	5	10	10,02	0,1079	0,1081	0,2
10	10	10	10,10	0,1079	0,1090	1,0
10	15	15	10,15	0,1079	0,1095	1,5

DETERMINACIÓN DE PLATA EN PRESENCIA DE NÍQUEL Y HIERRO

Los reactivos utilizados son los mismos citados anteriormente, y los virajes iguales también en el caso de la determinación de plata en presencia de níquel. El sistema indicador que opera en este caso es el Fe^{3+} -o-tolidina, suministrando el Fe^{3+} necesario, la muestra que contiene alumbre de hierro además de los iones Ni^{2+} .

El procedimiento operatorio consiste en adicionar a la muestra que contiene los Ag^+ , Ni^{2+} y Fe^{3+} , 2 gotas de ácido nítrico normal y 3-5 gotas de o-tolidina, valorando seguidamente con bromuro 0,1 ó 0,01 n según los casos. Véanse los resultados en la Tabla V que exponemos a continuación.

Puede determinarse hasta una parte de plata en presencia de 0,01 partes de hierro y 40 de níquel presentes en la misma muestra, cuando la concentración de plata puesta en el problema es del orden de la 0,1 n. Si esta última está al orden de la 0,01 n, puede determinarse hasta 1 parte de plata en presencia de 0,24 partes de hierro y 350 de cobre en la misma muestra.

TABLA V

Determinación de Ag^+ en presencia de Ni^{2+} y Fe^{3+}

AgNO_3 0,1n puesto ml	Alambre de Fe al 4 % puesto gotas	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ al 12 % en Ni puesto ml	KBr 0,1n gastado ml	Ag^+ puesto grs	Ag^+ encontrado grs	Error aprox. %
10	2	10	10,02	0,1079	0,1081	0,2
10	2	15	10,00	0,1079	0,1079	0,0
10	2	20	9,95	0,1079	0,1073	-0,5
10	2	30	9,95	0,1079	0,1073	-0,5
10	4	30	10,05	0,1079	0,1084	0,0
<u>0,01n</u>			<u>0,01n</u>	<u>grs × 10</u>	<u>grs × 10</u>	
10	2	10	10,00	0,1079	0,1079	0,0
10	2	20	9,98	0,1079	0,1077	-0,2
10	4	20	9,95	0,1079	0,1073	-0,5
10	8	40	10,05	0,1079	0,1084	0,5

DETERMINACIÓN DE PLATA EN PRESENCIA DE HIERRO

En este grupo empleamos la o-dianisidina como agente indicador que en presencia de Fe^{3+} , suministra el sistema Fe^{3+} -o-dianisidina.

El reactivo o-dianisidina se prepara en disolución alcohólico-acética al 1 % en la misma forma que la o-tolidina; también se altera por la acción de la luz.

El procedimiento operatorio es el siguiente; a la disolución que contiene ambos iones se le adicionan 10 gotas de ácido nítrico normal (pH 1) y cinco gotas de o-dianisidina. Tan pronto como el medio empieza a adquirir color rosado hay que valorar con ioduro sin demora, pues en esta volumetría empleamos el ioduro potásico con preferencia al bromuro, por ser de mayor sensibilidad. Cuando la plata es del orden de la 0,01 n conviene adicionar sólo dos gotas de o-dianisidina.

El viraje en la disolución que sobrenada consiste en una decoloración parcial del medio rosado o rojo; si la volumetría no se realiza rápidamente el viraje no se aprecia bien y consiste entonces en una intensificación de rojizo a pardo. El precipitado cambia simultáneamente en el p.e., de tonalidad amarillo verdosa, a azul verdoso intenso.

Puede determinarse hasta 1 parte de plata en 2 de hierro (disoluciones 0,1 n en Ag^+) o 1 parte de plata en 0,2 de hierro (con Ag^+ 0,01 n).

En la Tabla VI ilustramos los valores encontrados en la práctica.

TABLA VI

Determinación de Ag⁺ en presencia de Fe⁺. Indicador Fe³⁺-o-dianisidina

AgNO ₃ 0,1n puesto ml	Alumbre de Fe al 4 ‰ puesto	KI 0,1n gastado ml	Ag ⁺ puesto grs	Ag ⁺ encontrado grs	Error aprox ‰
	<u>gotas</u>				
5	5	4,98	0,0539	0,0537	-0,3
	<u>ml</u>				
5	1	4,98	0,0539	0,0537	-0,3
5	2	5,05	0,0539	0,0545	1,0
5	5	5,08	0,0539	0,0548	1,4
5	10	5,08	0,0539	0,0548	1,4
5	20	5,10	0,0539	0,0550	2,0
<u>0,01n</u>	<u>gotas</u>	<u>0,01n</u>	<u>grs × 10</u>	<u>grs × 10</u>	
5	5	5,00	0,0539	0,0539	0,0
	<u>ml</u>				
5	10	5,05	0,0539	0,0545	1,0
5	1	0,05	0,0539	0,0545	1,0
5	2	5,10	0,0539	0,0550	2,0

