



ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO

Química Analítica I
Prof. Tatiana Garrido Reyes

2012

Definición



Se denomina análisis gravimétrico al método de análisis cuantitativo basado en la determinación de la composición cuantitativa de la sustancia problema midiendo directamente la masa por medio de pesada

MEDICIONES GRAVIMÉTRICAS

Componente a
determinar

Se separa cuantitativamente

Se elimina por completo

Se convierte cuantitativamente

I. Componente a determinar se separa cuantitativamente de la sustancia problema y se pesa

Ejemplo: Determinación del contenido de ceniza en la hulla.



$$\text{Contenido de ceniza} = \frac{\text{Masa ceniza} * 100}{\text{Masa pesada}}$$

II. Componente a determinar se elimina por completo y el residuo se pesa

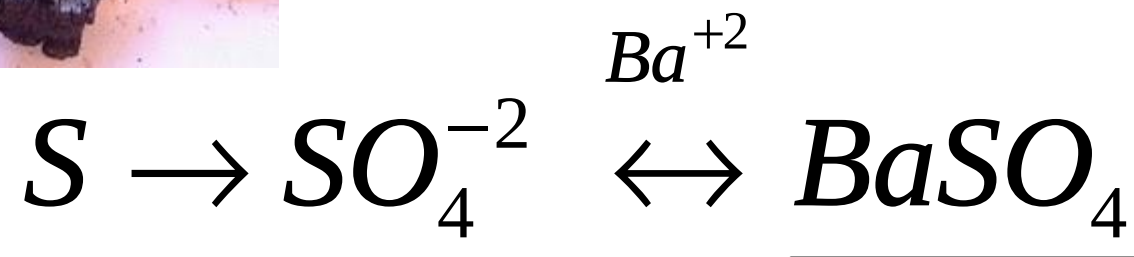
Ejemplo: Determinación de humedad.

$$\% \text{Humedad} = \frac{(\text{Masa muestra pesada} - \text{Masa muestra seca}) * 100}{\text{Masa muestra pesada}}$$



III. El componente a determinar se convierte cuantitativamente en un compuesto químico el cual puede ser separado y pesado

Ejemplo: Determinación de Azufre en hulla.



MÉTODOS ANALÍTICOS

- Gravimetría por precipitación
 - Gravimetría por Volatilización
 - Electro gravimetría
-
- Valoración Gravimétrica
 - Espectroscopia de masas

GRAVIMETRÍA POR PRECIPITACIÓN

“El analito de interés se convierte en un compuesto químico poco soluble, por medio de la adición de un agente precipitante, para luego ser separado”



Análisis Gravimétrico

```
graph LR; A[Análisis Gravimétrico] --- B[Pesada]; A --- C[Tratamiento]; A --- D[Precipitación]; A --- E[Filtración- Lavado]; A --- F[Secado o Calcinación]; A --- G[Pesada y Cálculos];
```

Pesada

Tratamiento

Precipitación

Filtración- Lavado

Secado o Calcinación

Pesada y Cálculos

¿CUÁL ES LA CANTIDAD OPTIMA A DETERMINAR?

Ej Para determinar las ceniza de hulla fueron tomadas dos muestras pesadas de 0.1000 g y otra de 10.000 0. La ceniza que quedo después de la combustión y calcinación fue pesada en balanza analítica ($\pm 0.0002\text{g}$)

$$\frac{0.1000}{0.0002} = \frac{100\%}{x}$$

$$x = 0.2\%$$

$$\frac{10.0000}{0.0002} = \frac{100\%}{x}$$

$$x = 0.002\%$$

Para las determinaciones del primer y segundo tipo la muestra pesada debe ser tal que la parte a determinar, que se separa o elimina de la muestra pesada sea de 0.01 a 0.1 g

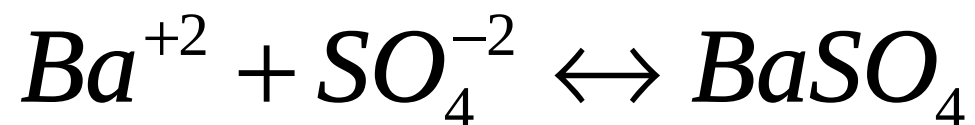
Traslado de la muestra

Cuantitativamente

Disolución de la muestra

Volumen de disolvente
Temperatura.

Formación precipitado



- Se debe elegir aquel ión que forme el **precipitado menos soluble**.
- El reactivo **precipitante debe estar en exceso** con respecto a su cantidad estequiometría.

Volátil Reactivo precipitante : Doble o triple

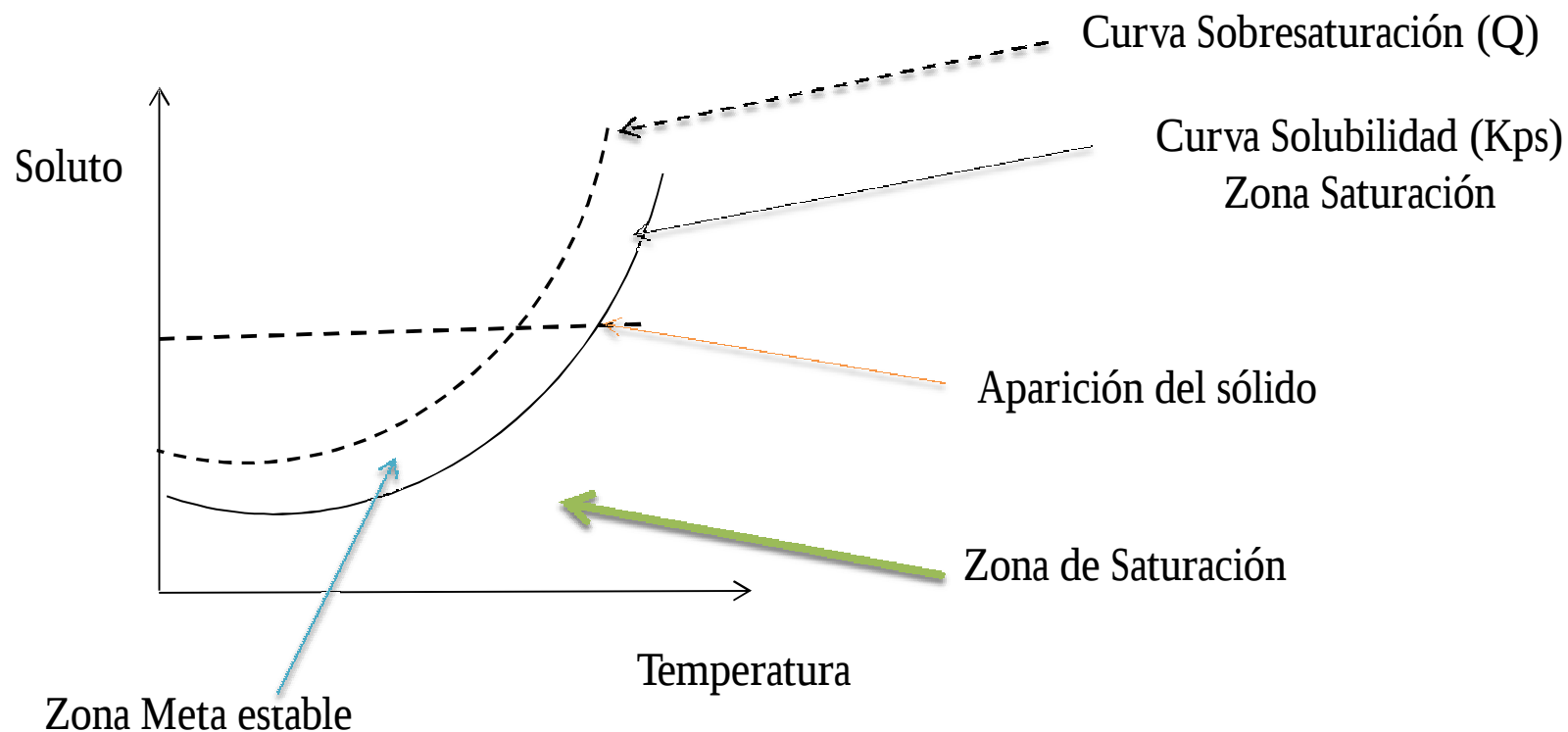
No volátil Reactivo precipitante : 30 a 50 %

CARACTERÍSTICAS DEL PRECIPITADO

- Baja Solubilidad
- Facilidad de separar y lavar
- Estable y de composición química definida
- Selectivo
- Que una pequeña cantidad del analito problema genere una cantidad importante de precipitado.

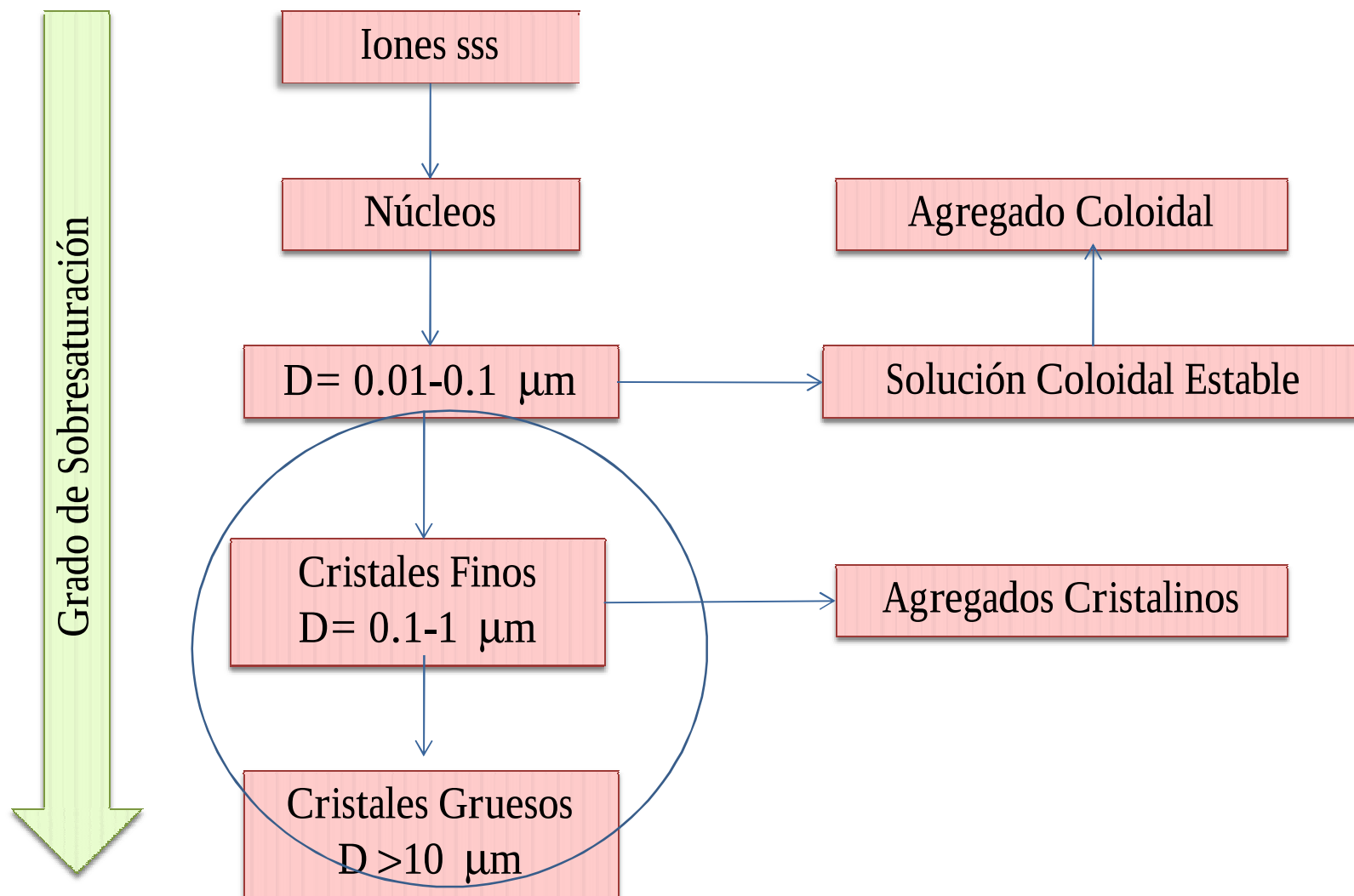
Mientras más selectivo es el precipitado menor riesgo de contaminación o la presencia de interferentes.

FORMACIÓN DE PRECIPITADO



$$K_{ps} < Q$$

FASES DE FORMACIÓN



TAMAÑO DE PARTÍCULA

$$\text{Sobresaturación Relativa} = \frac{Q - S}{S} \quad \text{Ec. Von Weimarn}$$

Q= concentración del soluto

S= Solubilidad en el equilibrio

El tamaño de partícula de un precipitado es inversamente proporcional al grado de sobresaturación relativa

$$\frac{Q - S}{S}$$

Alto

Precipitado coloidal

Bajo

Sólido Cristalino

TAMAÑO DE PARTÍCULA

$$\text{Sobresaturación Relativa} = \frac{Q - S}{S}$$

Grado de
saturación
intermedio

Dilución.
Adición lenta del precipitante.
Agitación

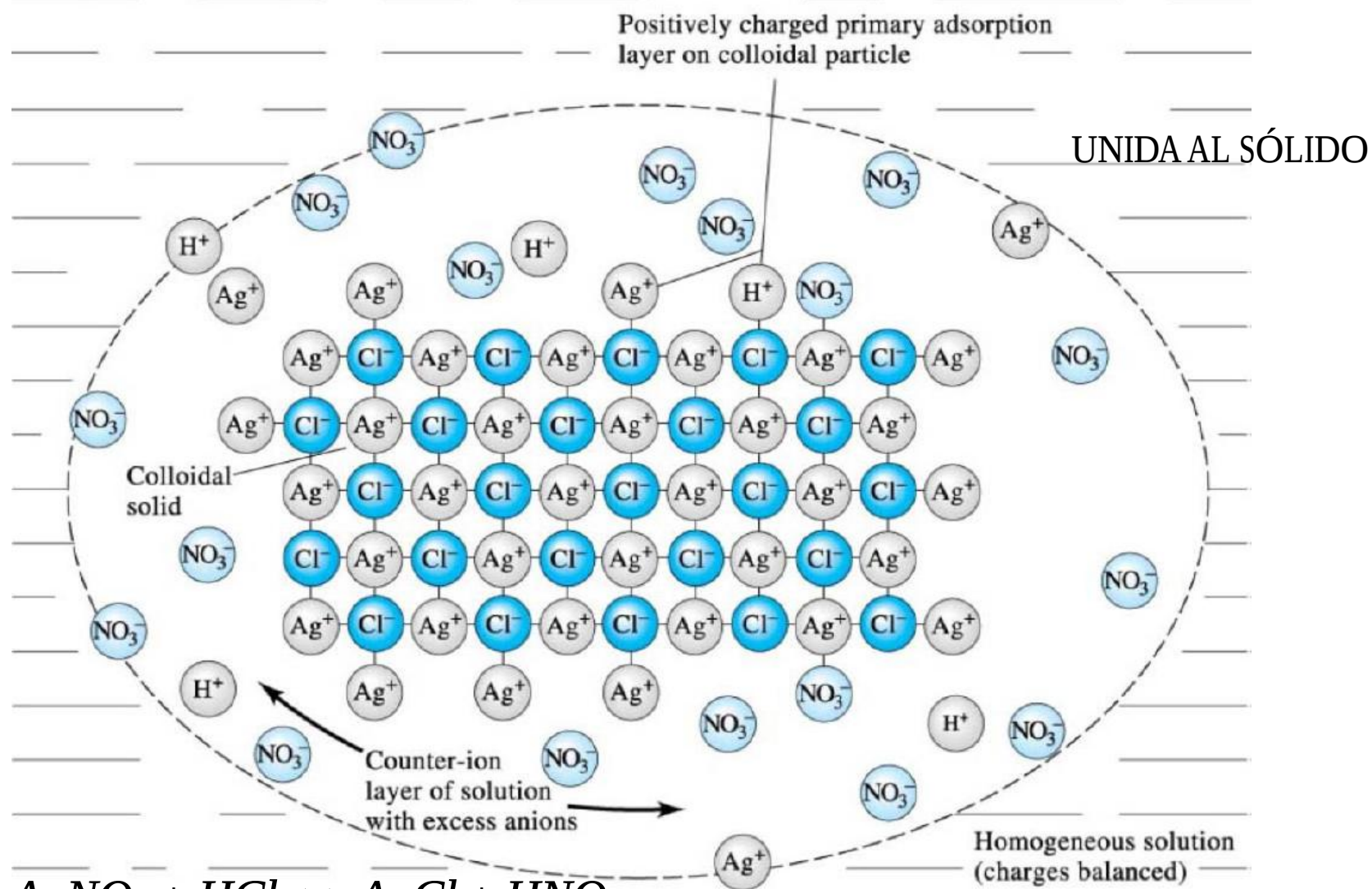
Utilización de la
temperatura.

A mayor temperatura mayor
solubilidad

POSIBLES PROBLEMAS

1. Reversibilidad de la reacción
2. Solubilidad del Precipitado
3. Capacidad de partículas pequeñas de pasar a través del papel filtro
4. Transformación de la sustancia **precipitada en estado coloidal.**
5. **Cristales grandes** que tengan ocluidas moléculas de solvente.

COLOIDES



PRECIPITADOS COLOIDALES



PRECIPITADOS CRISTALINOS

$$\textit{Sobresaturación Relativa} = \frac{Q - S}{S}$$

Q “mínimo”

Disoluciones diluidas.

Adición lenta del reactivo
precipitante.

Buena agitación

S “máximo”

Disoluciones con
temperatura

Ajuste del pH del medio
de precipitación

COPRECIPITACIÓN

Adsorción

**Procesos en
Equilibrio**

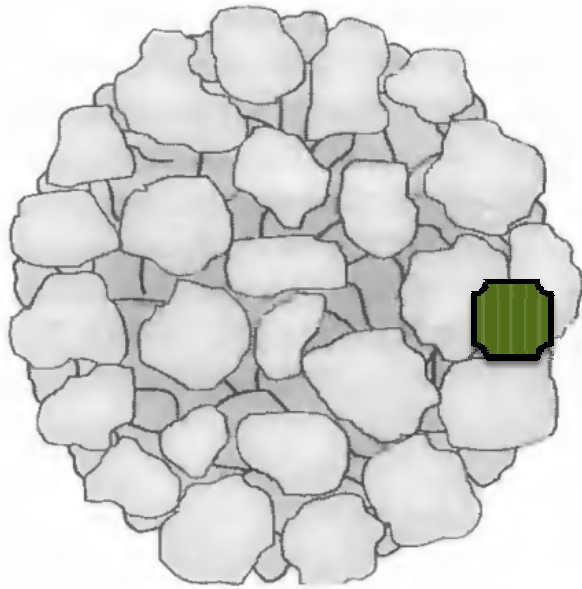
Formación de cristales mixtos

Oclusión

**Cinética de
Crecimiento**

Atrapamiento mecánico

ADSORCIÓN



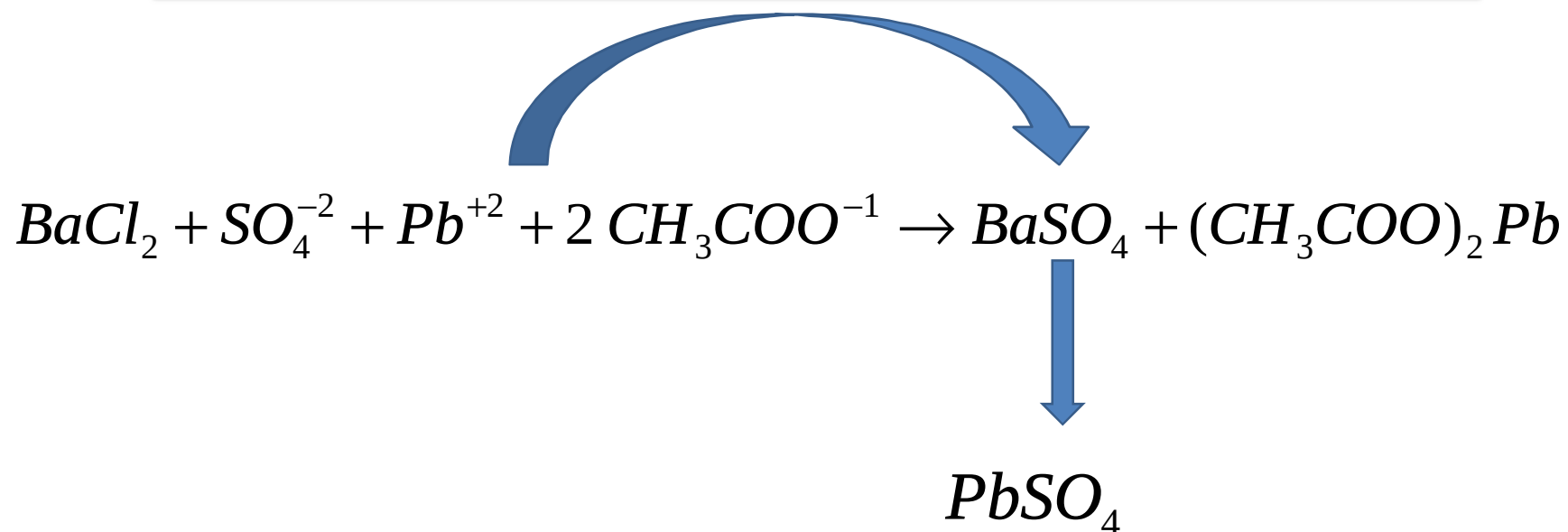
Digestión

Lavado

Re precipitación

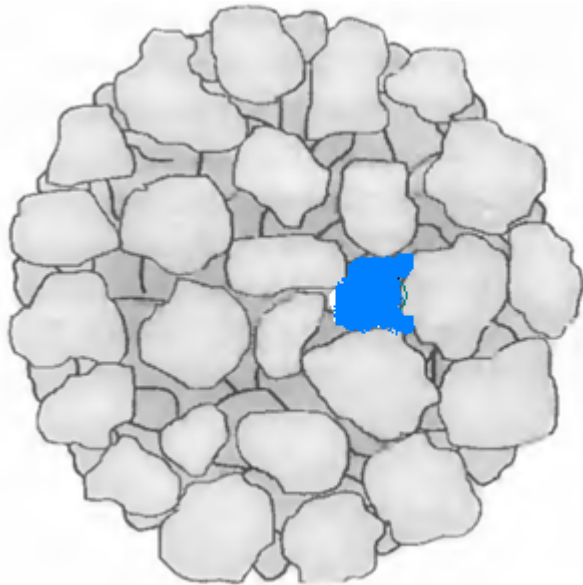
FORMACIÓN DE CRISTALES MIXTOS

Ión contaminante sustituye a un ion de la red cristalina

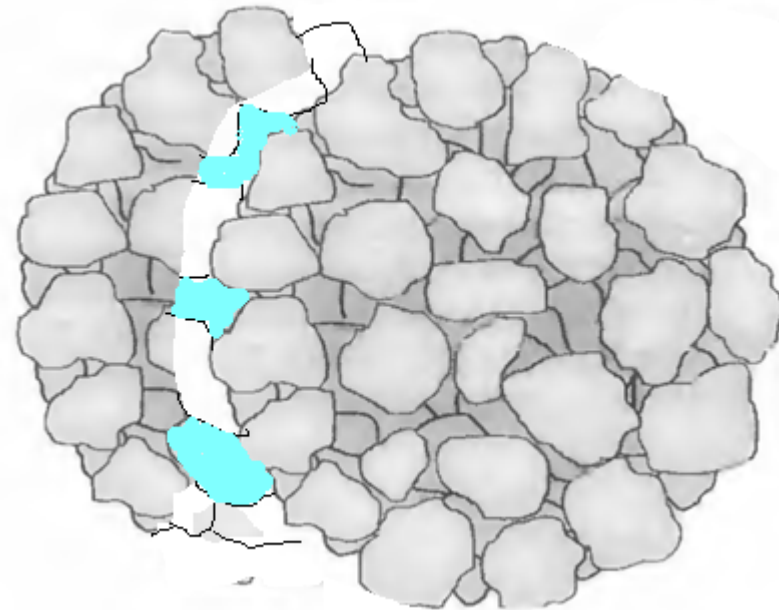


Separar al ión interferente
Cambiar agente precipitante

OCCLUSIÓN



ATRAPAMIENTO MECÁNICO



Se minimizan en condiciones de baja saturación y en los procesos de digestión

PRECIPITACIÓN HOMOGÉNEA

Formación de un precipitado por la generación lenta y homogénea del reactivo precipitante en la disolución

Urea: Se utiliza para la generación homogénea de iones hidróxido.



PRECIPITACIÓN HOMOGÉNEA

TABLA 12.1

Métodos para la generación homogénea de agentes precipitantes

Agente precipitante	Reactivo	Reacción de generación	Elementos precipitados
OH^-	Urea	$(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^-$	Al, Ga, Th, Bi, Fe, Sn
PO_4^{3-}	Fosfato de trimetilo	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_3\text{PO}_4$	Zr, Hf
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Oxalato de etilo	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Mg, Zn, Ca
SO_4^{2-}	Sulfato de dimetilo	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$	Ba, Ca, Sr, Pb
CO_3^{2-}	Ácido tricloroacético	$\text{Cl}_3\text{CCOOH} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CHCl}_3 + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	La, Ba, Ra
H_2S	Tioacetamida*	$\text{CH}_3\text{CSNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{S}$	Sb, Mo, Cu, Cd
DMG†	Biacetilo + hidroxilamina	$\text{CH}_3\text{COCOCH}_3 + 2\text{H}_2\text{NOH} \rightarrow \text{DMG} + 2\text{H}_2\text{O}$	Ni
HOQ‡	8-Acetoxiquinolina§	$\text{CH}_3\text{COOQ} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HOQ}$	Al, U, Mg, Zn

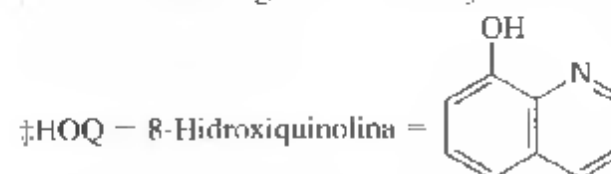
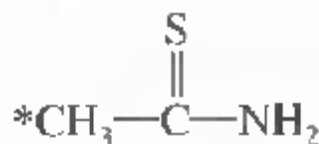
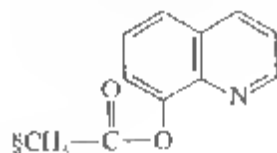


Tabla 27.1 ■ Análisis gravimétricos representativos

Especie analizada	Forma precipitada	Forma pesada	Especies interferentes
K ⁺	KB(C ₆ H ₅) ₄	KB(C ₆ H ₅) ₄	NH ₄ ⁺ , Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Tl ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺
Mg ²⁺	Mg(NH ₄)PO ₄ ·6H ₂ O	Mg ₂ P ₂ O ₇	Muchos metales excepto Na ⁺ y K ⁺
Ca ²⁺	CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O	CaCO ₃ o CaO	Muchos metales excepto Mg ²⁺ , Na ⁺ y K ⁺
Ba ²⁺	BaSO ₄	BaSO ₄	Na ⁺ , K ⁺ , Li ⁺ , Ca ²⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , Sr ²⁺ , Pb ²⁺ , NO ₃ ⁻
Ti ⁴⁺	TiO(5,7-dibromo-8-hidroxiquinoleína) ₂	El mismo	Fe ³⁺ , Zr ⁴⁺ , Cu ²⁺ , C ₂ O ₄ ²⁻ , citrato, HF
VO ₄ ³⁻	Hg ₃ VO ₄	V ₂ O ₅	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , SO ₄ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ , AsO ₄ ³⁻ , PO ₄ ³⁻
Cr ³⁺	PbCrO ₄	PbCrO ₄	Ag ⁺ , NH ₄ ⁺
Mn ²⁺	Mn(NH ₄)PO ₄ ·H ₂ O	Mn ₂ P ₂ O ₇	Muchos metales
Fe ³⁺	Fe(HCO ₃) ₃	Fe ₂ O ₃	Muchos metales
Co ²⁺	Co(1-nitroso-2-naftolato) ₃	CoSO ₄ (por reacción con H ₂ SO ₄)	Fe ³⁺ , Pd ²⁺ , Zr ⁴⁺
Ni ²⁺	Ni(dimetilglioximato) ₃	El mismo	Pd ²⁺ , Pt ²⁺ , Bi ³⁺ , Au ³⁺
Cu ²⁺	CuSCN	CuSCN	NH ₄ ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ²⁺ , Ag ⁺
Zn ²⁺	Zn(NH ₄)PO ₄ ·H ₂ O	Zn ₂ P ₂ O ₇	Muchos metales
Ce ⁴⁺	Ce(IO ₃) ₄	CeO ₂	Th ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺
Al ³⁺	Al(8-hidroxiquinolato) ₃	El mismo	Muchos metales
Sn ⁴⁺	Sn(cupferrón) ₄	SnO ₂	Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , As(III)
Pb ²⁺	PbSO ₄	PbSO ₄	Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Hg ²⁺ , Ag ⁺ , HCl, HNO ₃
NH ₄ ⁺	NH ₄ B(C ₆ H ₅) ₄	NH ₄ B(C ₆ H ₅) ₄	K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺
Cl ⁻	AgCl	AgCl	Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , S ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , CN ⁻
Br ⁻	AgBr	AgBr	Cl ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , S ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , CN ⁻
I ⁻	AgI	AgI	Cl ⁻ , Br ⁻ , SCN ⁻ , S ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , CN ⁻
SCN ⁻	CuSCN	CuSCN	NH ₄ ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ²⁺ , Ag ⁺
CN ⁻	AgCN	AgCN	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , S ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻
F ⁻	(C ₆ H ₅) ₃ SnF	(C ₆ H ₅) ₃ SnF	Muchos metales (excepto metales alcalinos), SiO ₄ ⁴⁻ , CO ₃ ²⁻
ClO ₄ ⁻	KClO ₄	KClO ₄	Na ⁺ , K ⁺ , Li ⁺ , Ca ²⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , Sr ²⁺ , Pb ²⁺ , NO ₃ ⁻
SO ₄ ²⁻	BaSO ₄	BaSO ₄	Muchos metales excepto Na ⁺ , K ⁺
PO ₄ ³⁻	Mg(NH ₄)PO ₄ ·6H ₂ O	Mg ₂ P ₂ O ₇	ClO ₄ ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , CrO ₄ ²⁻ , ClO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , Br ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻
NO ₃ ⁻	Nitrato de nitrón	Nitrato de nitrón	(El CO ₂ liberado se atrapa en ascarita, y se pesa)
CO ₃ ²⁻	CO ₂ (por acidificación)	CO ₂	

AGENTES PRECIPITANTES

Algunos agentes precipitantes inorgánicos

Agente precipitante	Elemento precipitado*
$\text{NH}_3(ac)$	Be (BeO), Al (Al_2O_3), Sc (Sc_2O_3), Cr (Cr_2O_3)†, Fe (Fe_2O_3), Ga (Ga_2O_3), Zr (ZrO_2), In (In_2O_3), Sn (SnO_2), U (U_3O_8)
H_2S	Cu (CuO)†, Zn (ZnO , o ZnSO_4), Ge (GeO_2), As (As_2O_3 , o As_2O_5), Mo (MoO_3), Sn (SnO_2)†, Sb (Sb_2O_3 , o Sb_2O_5), Bi (Bi_2S_3)
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Hg (HgS), Co (Co_3O_4)
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Mg ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Al (AlPO_4), Mn ($\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Zn ($\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Zr ($\text{Zr}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Cd ($\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Bi (BiPO_4)
H_2SO_4	Li , Mn , Sr , Cd , Pb , Ba (todos como sulfatos)

Poco selectivos

TABLA 12.3

**Algunos agentes reductores
empleados en métodos
gravimétricos**

Agente reductor	Analito
SO ₂	Se, Au
SO ₂ + H ₂ NOH	Te
H ₂ NOH	Se
H ₂ C ₂ O ₄	Au
H ₂	Re, Ir
HCOOH	Pt
NaNO ₂	Au
SnCl ₂	Hg
Reducción electrolítica	Co, Ni, Cu, Zn Ag, In, Sn, Sb, Cd, Re, Bi



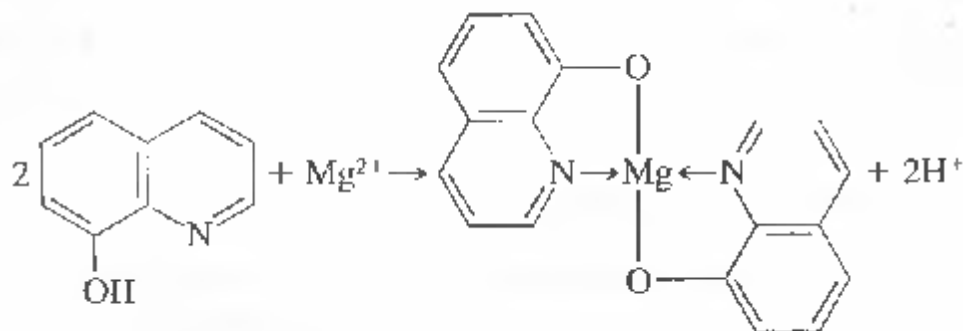
**AGENTES
PRECIPITANTES
ORGÁNICOS****AGENTES QUELANTES**

- Productos no iónicos
- Compuestos de coordinación
- Dos grupos funcionales.
- Enlace con Catión donando un par de e.
- Formación de anillos (5 o 6)

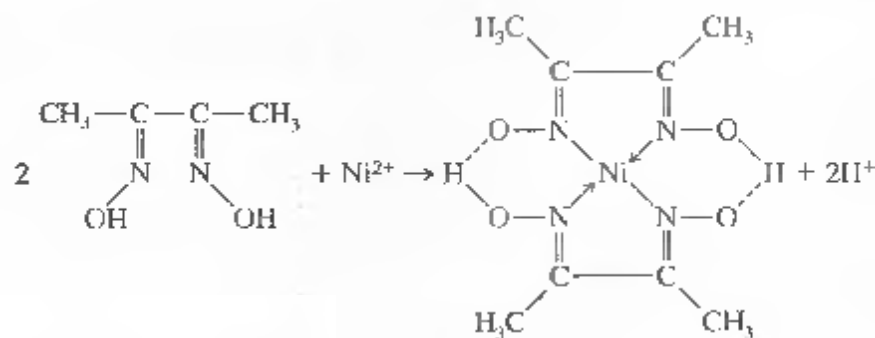
AGENTES FORMAN ENLACES IÓNICOS

AGENTES QUELANTES

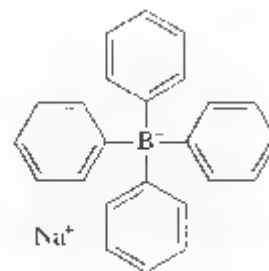
8- Hidroxiquinolina (oxina)



Dimetilglioxima



Tetrafenilborato de sodio



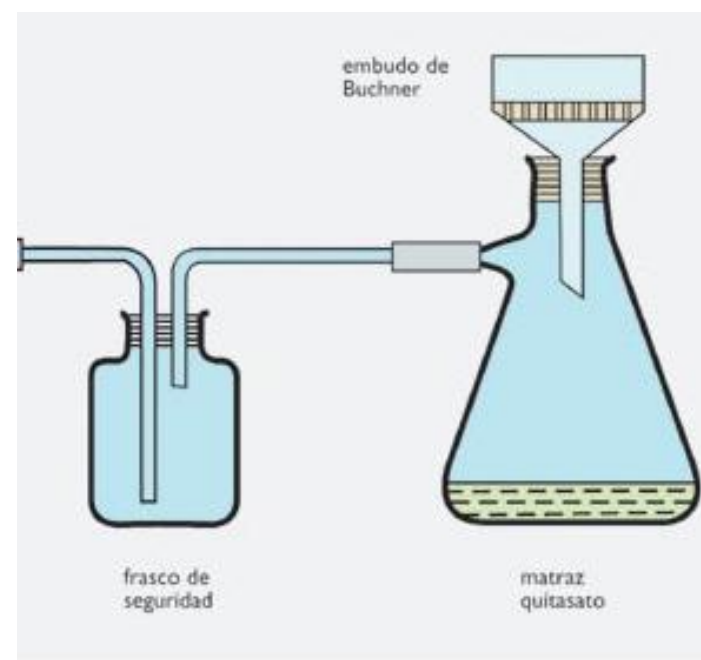
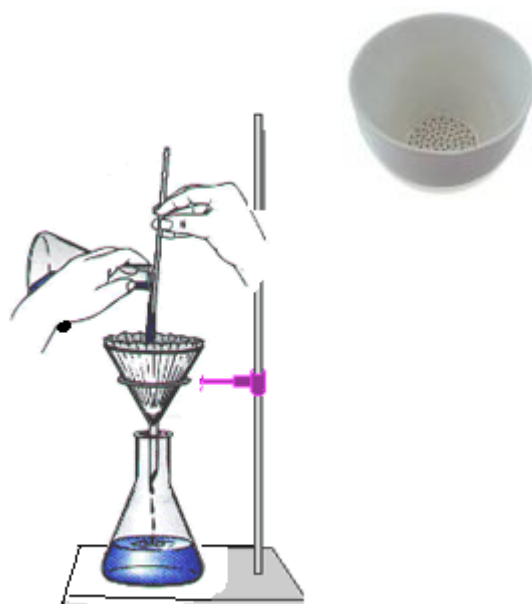
Tetrafenilborato de sodio.

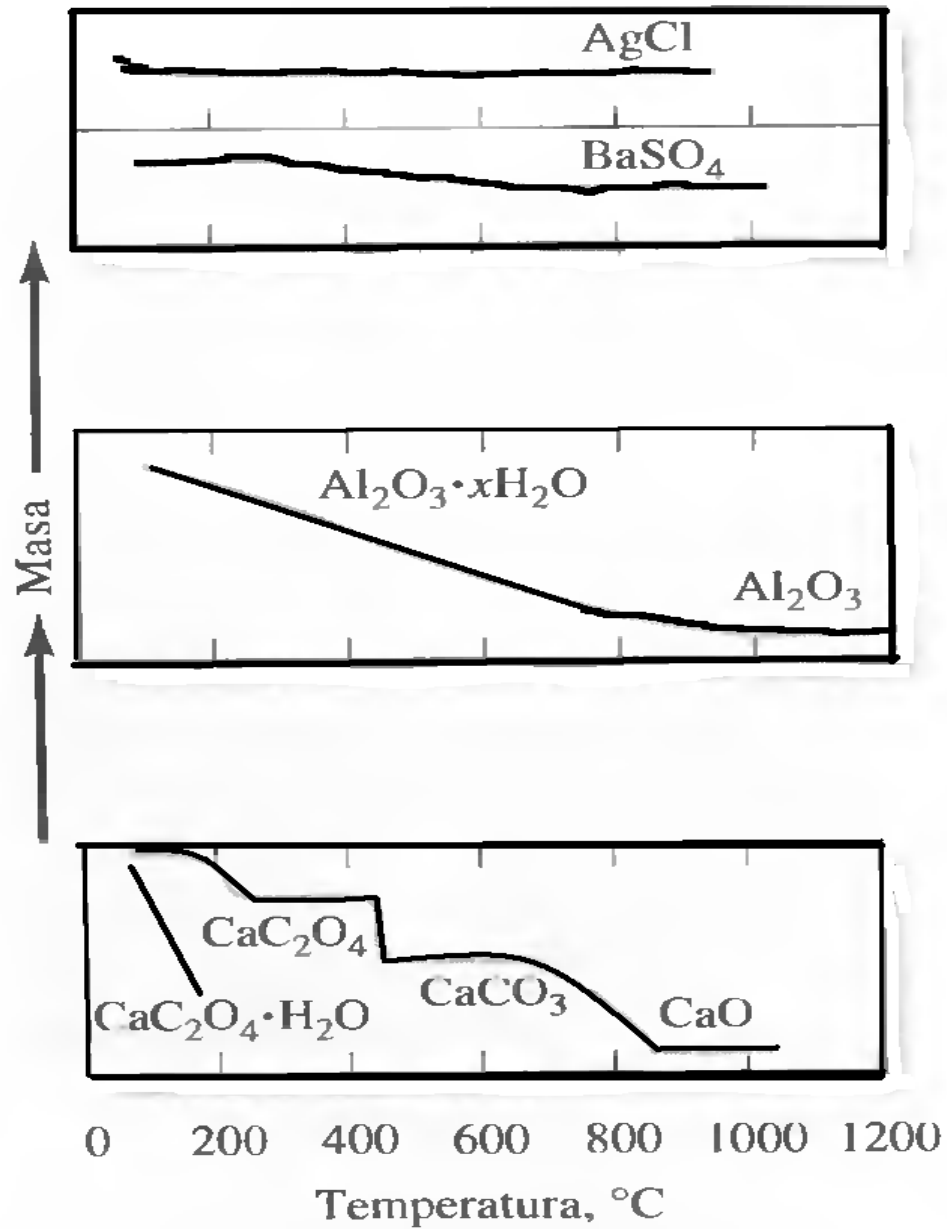
TABLA 12.4

Métodos gravimétricos para grupos funcionales orgánicos

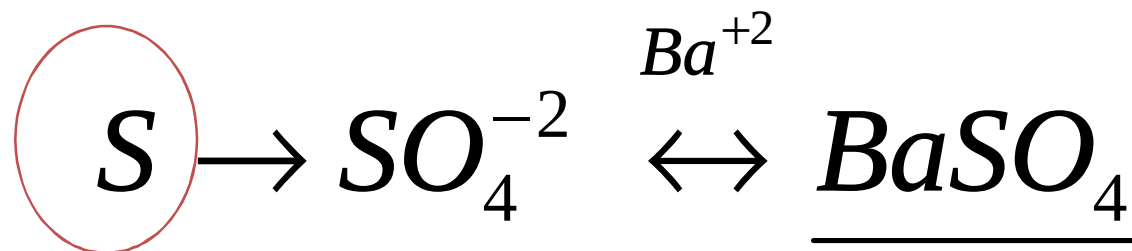
Grupo funcional	Base del método	Reacción y producto pesado*
Carbonilo	Masa del precipitado con 2,4-dinitrofenilhidracina	$\text{RCHO} + \text{H}_2\text{NNHC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \rightarrow$ $\text{R}-\text{CH}=\text{NNHC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2(s) + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{RCOR}' \text{ reacciona de manera similar})$
Carbonilo aromático	Masa de CO_2 formada a 230°C en quinolina; CO_2 destilado, absorbido y pesado	$\text{ArCHO} \xrightarrow[\text{CuCO}_3]{230^\circ\text{C}} \text{Ar} + \text{CO}_2(g)$
Metoxilo y etoxilo	Masa de AgI formado después de la destilación y descomposición de CH_3I o $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	$\left. \begin{array}{l} \text{ROCH}_3 + \text{HI} \rightarrow \text{ROH} + \text{CH}_3\text{I} \\ \text{RCOOCH}_3 + \text{HI} \rightarrow \text{RCOOH} + \text{CH}_3\text{I} \\ \text{ROC}_2\text{H}_5 + \text{HI} \rightarrow \text{ROH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I} \end{array} \right\} \text{CH}_3\text{I} + \text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AgI}(s) + \text{CH}_3\text{OH}$
Nitro aromático	Pérdida de masa de Sn	$\text{RNO}_2 + \frac{3}{2}\text{Sn}(s) + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{RNH}_2 + \frac{3}{2}\text{Sn}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$
Azo	Pérdida de masa de Cu	$\text{RN}=\text{NR}' + 2\text{Cu}(s) + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{RNH}_2 + \text{R}'\text{NH}_2 + 2\text{Cu}^{2+}$
Fosfato	Masa de la sal de Ba	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{ROP}(\text{OH})_2 \end{array} + \text{Ba}^{2+} \rightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{ROPO}_2\text{Ba}(s) \end{array} + 2\text{H}^+$
Ácido sulfámico	Masa de BaSO_4 después de la oxidación con HNO_3	$\text{RNHSO}_3\text{H} + \text{HNO}_2 + \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{ROH} + \text{BaSO}_4(s) + \text{N}_2 + 2\text{H}^+$
Ácido sulfinico	Masa de Fe_2O_3 después de la calcinación del sulfinato de $\text{Fe}(\text{III})$	$3\text{ROS(OH)} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow (\text{ROSO})_3\text{Fe}(s) + 3\text{H}^+$ $(\text{ROSO})_3\text{Fe} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3(s)$

*La sustancia que se pesa aparece subrayada.





Ejemplo: Determinación de Azufre en hulla.



FACTOR GRAVIMÉTRICO

$$\frac{1 \text{ mol BaSO}_4}{1 \text{ mol S}} = \frac{1 \text{ mol} \times (233,4 \text{ g / mol}) \text{ BaSO}_4}{1 \text{ mol} \times (32.06 \text{ g / mol}) \text{ S}}$$

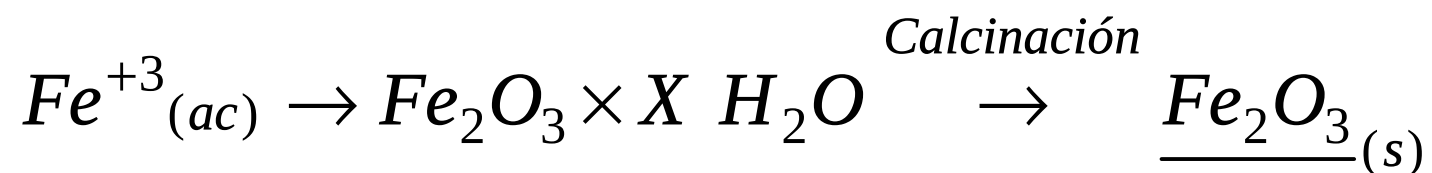
$$\frac{233,4 \text{ g BaSO}_4}{32.06 \text{ g S}} = 7.28 \frac{\text{g BaSO}_4}{\text{g S}}$$

$$\text{Factor}_{\text{Gravimétero}} = 7.28 \frac{\text{g BaSO}_4}{\text{g S}}$$

$$\text{Masa Azufre} = \frac{\text{Masa BaSO}_4}{\text{Factor}_{\text{Gravimétero}}}$$

$$\% \text{ Azufre} = \frac{\text{Masa S}}{\text{Masa Muestra}} \times 100$$

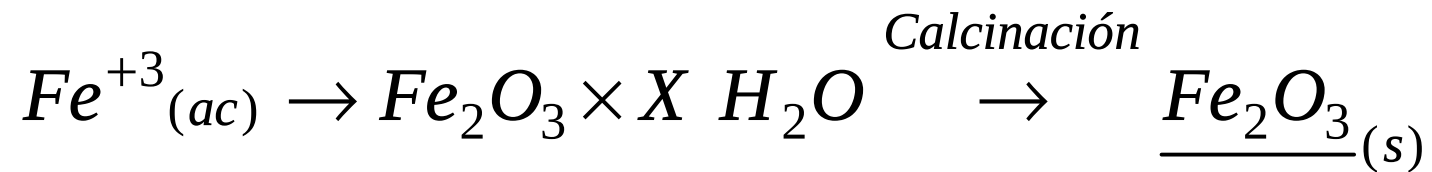
Determine la cantidad de Fe^{+3} , presente en la muestra, si finalmente se obtienen 25 g de Fe_2O_3



$$Factor_{Gravimétrica} = \frac{2 \text{ mol } Fe^{+3}}{1 \text{ mol } Fe_2O_3} = \frac{2 \text{ mol } \times (55,84 \text{ g / mol }) Fe^{+3}}{1 \text{ mol } \times (159,68 \text{ g / mol }) Fe_2O_3}$$

$$Factor_{Gravimétrica} = \frac{111,68 \text{ g } Fe^{+3}}{159,68 \text{ g } Fe_2O_3} = 0,699 \frac{\text{g } Fe^{+3}}{\text{g } Fe_2O_3}$$

Determine la cantidad de Fe^{+3} , presente en la muestra, si finalmente se obtienen 25 g de Fe_2O_3

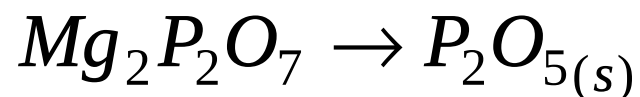
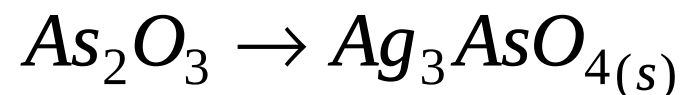


$$\text{Masa } Fe^{+3} = 0.699 \frac{g Fe^{+3}}{144 \frac{g Fe_2O_3}{143}} \times 25 g Fe_2O_3$$

Factor Gravimétrico

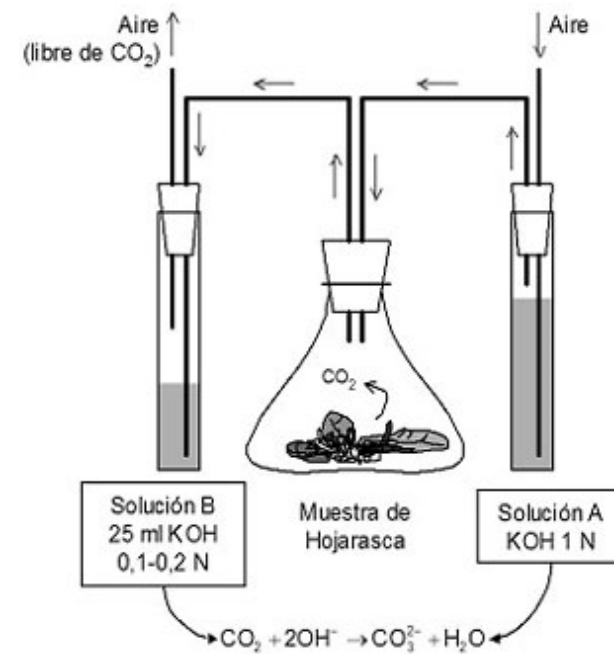
$$\text{Masa } Fe^{+3} = 17,48 g$$

Obtenga el factor gravimétrico para las siguientes reacciones



Respuesta: 0.22; 0.34; 2.32

GRAVIMETRÍA POR VOLATILIZACION



MÉTODOS

```
graph LR; A[MÉTODOS] --> B[DIRECTO]; A --> C[INDIRECTO];
```

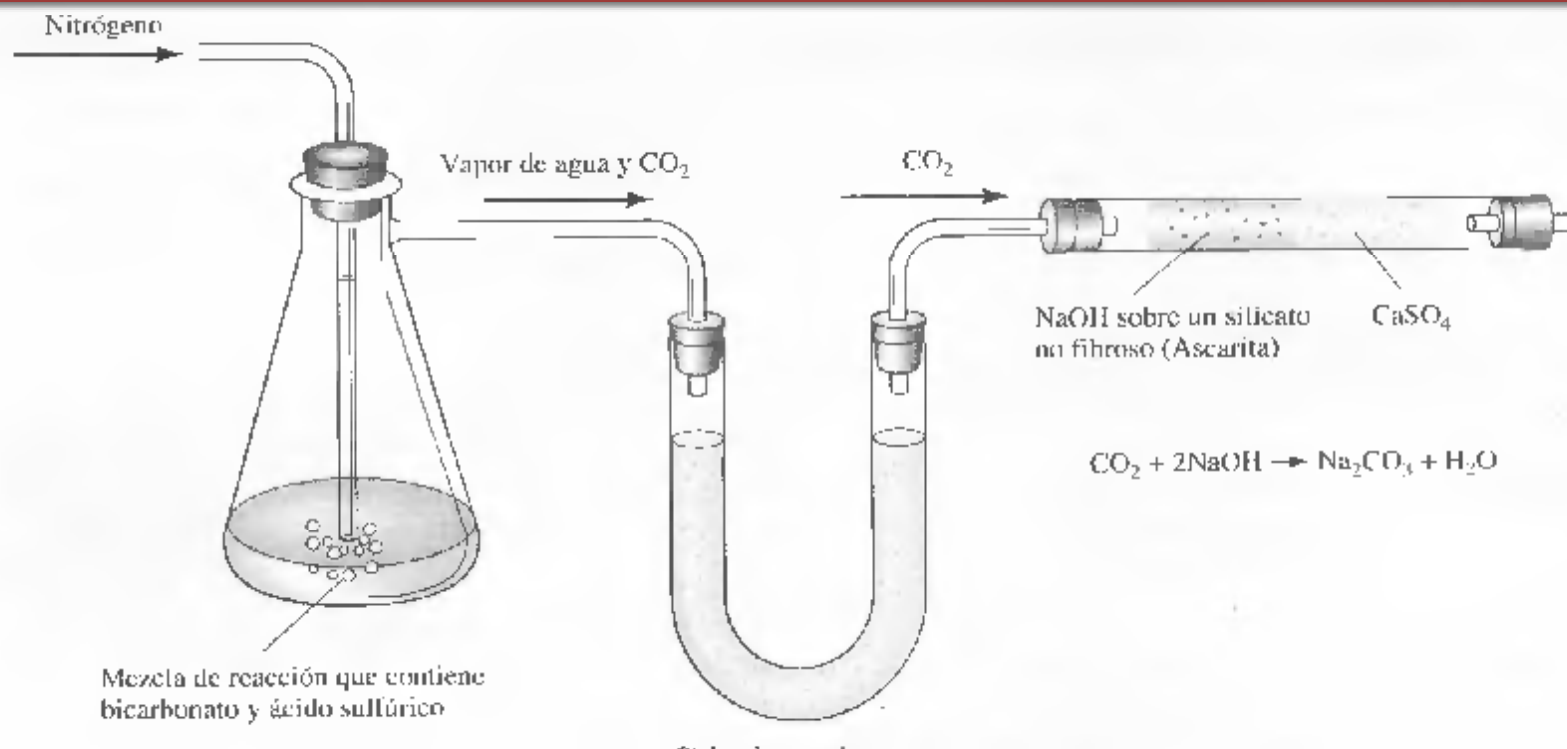
DIRECTO

Gases se recogen por medio de sólido desecante

INDIRECTO

La determinación se realiza por pérdida de masa de la muestra inicial.

Determinación del contenido de carbonato ácido de sodio en tabletas de antiácido.



MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS

- ▼ Determinación de lactosa en productos lácteos.
- ▼ Salicilatos en preparados farmacéuticos.
- ▼ Fenolftaleína en laxantes.
- ▼ Nicotina en plaguicidas.
- ▼ Colesterol en cereales
- ▼ Benzaldehído en extractos de almendras

Los métodos gravimétricos no requieren etapa de calibración o estandarización.

RESUMEN

Características del compuesto.

Cuantitativo

Elección del agente precipitante.

Tamaño de partícula

Interferentes.

