



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DETERMINACION DE PALADIO POR PRECIPITACION
EN SOLUCIONES HOMOGENEAS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

RAFAEL GARCIA BARRERA

MEXICO, D. F., 1977



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

N-154

CLAS. Tesis
ADQ. 1977
FECHA 1977
PROC. 154



QUINICA

JURADO:

PRESIDENTE: I. Q. ALBERTO OBREGON PEREZ.

VOCAL: I. Q. MARTHA RODRIGUEZ PEREZ.

SECRETARIO: DRA. LENA RUIZ AZUARA.

1er. SUPLENTE: Q. SELMA SOSA SEVILLA.

2o. SUPLENTE: Q. SARA OBREGON R.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

INSTITUTO DE GEOLOGIA DE LA U.N.A.M.

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUSTENTANTE:

RAFAEL GARCIA BARRERA

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA:

I. Q. ALBERTO OBREGON PEREZ.

I N D I C E .

	Pág.
Pró logo.....	1
Introducción.....	3
Generalidades de la precipitación en soluciones <u>homo</u> <u>gén</u> as.....	7
Método propuesto.....	18
Parte experimental.....	21
Resultados analíticos.....	23
Conclusiones.....	25
Apéndice.....	27
Bibliografía.....	33

PROLOGO.

En 1937 los investigadores H.H. Willard y N.K. Ting llanaron la atención por las muchas ventajas que ofrecían sus estudios sobre la precipitación desde una solución homogénea. Durante los años que han pasado -- desde su publicación, muchos investigadores han utilizado y divulgado sus conceptos básicos. Esta técnica -- de precipitación a partir de una solución homogénea ha sido utilizada primordialmente en procesos analíticos.

Este nuevo método ha sido también de mucho -- valor en estudios de los mecanismos de los procesos de precipitación y coprecipitación.

El proceso de la precipitación es considerado como un simple punto de partida de una operación en el laboratorio, aunque en nuestros días sabemos que -- existen muchas clases de métodos de separación, y la -- precipitación nos recuerda uno de los más importantes -- de ellos.

El objetivo de este sencillo trabajo es primordialmente la obtención del compuesto dimetilglioximato de paladio (II), por el método de precipitación a partir de una solución homogénea, así como también mos trar las ventajas que éste presenta en relación al mé-

to o tradicional o convencional para la obtención de-
precipitados.

I N T R O D U C C I O N .

En las técnicas de análisis gravimétrico se ha considerado apropiado el hecho de añadir una solución diluida al reactivo precipitante despacio y con agitación. Uno de los propósitos de esta nueva técnica y principal de este trabajo es también el de producir cristales más grandes y perfectos de manera que la co-precipitación sea mínima.

Sin embargo, muchas sustancias tales como el óxido de aluminio hidratado son generalmente precipitados en una forma voluminosa y gelatinosa, a pesar de las precauciones tomadas para poder obtenerlo en una forma que presente mejores características físicas.

No se discute el mérito de añadir una solución diluida del reactivo precipitante despacio y con agitación como ha sido mostrado muchas veces. Una contundente demostración de esto, fue llevada a cabo por Willard y Tang, quienes encontraron que el aluminio puede ser precipitado en una forma excepcionalmente densa si se le añadía una solución muy diluida de nitroóxido de amonio (0.002 M) en forma tal, que se requieren varios días para precipitar 100 mg. de aluminio. Es obvio que tal período de tiempo para un proceso de pre

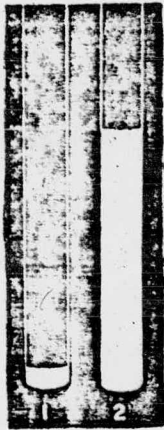
cipitación no es compatible con los requerimientos de una operación de laboratorio. Sin embargo, Willard y Ting encontraron que el mismo precipitado denso puede ser producido en el lapso de una hora o menos, por otra técnica conocida como "precipitación desde una solución homogénea".

En esta nueva técnica el agente precipitante no se añade como tal, sino que se genera lentamente -- por medio de una reacción química homogénea dentro de la misma solución, o sea de manera contraria de como se había venido haciendo en la forma tradicional.

Este nuevo proceso para la formación de precipitados elimina los efectos de concentración indeseables, los cuales son una propiedad inevitable del proceso de precipitación convencional. El nuevo precipitado así formado es más denso, fácilmente filtrable, y lo más importante de todo es que exhibe o presenta una coprecipitación mínima. De esta forma, la técnica de precipitación a partir de soluciones homogéneas permite la obtención de las condiciones deseadas para un -- proceso de precipitación en un corto período de tiempo.

La notable diferencia en la apariencia física del precipitado formado por dos diferentes procesos se muestra en la siguiente figura, tomada del Analyti-

cal Chemistry (1), en la cual se comparan volúmenes de cantidades idénticas de torio como yodato. En el segundo tubo la precipitación fue acompañada por la adición directa del yodato y en el primer caso por la generación interna del mismo ión.



El concepto de precipitación de una solución homogénea ha sido conocido por largo tiempo y de hecho fue utilizado como una base en algunos procesos en los que se precipitaron óxidos hidratados. Entre los ejemplos de reactivos los cuales fueron usados para llevar a cabo la precipitación de una solución homogénea están el tiosulfato de sodio y las mezclas de halogenuro halogenato. Sin embargo los resultados obtenidos con-

este procedimiento dejaban mucho que desear en cuanto a la producción de un precipitado denso y fácilmente filtrable.

Como ya se había mencionado, fueron Willard y Tang (2) quienes en 1937 describieron su exitoso método en el cual la urea fue usada como fuente de amoníaco para precipitar lentamente el ión aluminio como una sal básica.

El éxito del método de la urea fue debido en gran parte a la importante observación de que un anión apropiado pudiese estar presente durante la precipitación, a efecto de poder obtener un precipitado denso y fácilmente filtrable. Quedó demostrada una vez más la significancia del anión apropiado y fue entonces posible desarrollar métodos excelentes para la precipitación de sales básicas de aluminio, galio, torio, y titanio.

Se demostró subsecuentemente que muchos aniones pueden ser generados en adecuados y pequeños márgenes para poder producir precipitados con mejores características físicas. Estos aniones incluyen, fosfatos, oxalatos, yodatos, sulfatos, sulfitos, cromatos, carbonatos, y algunos otros más.

GENERALIDADES DE LA PRECIPITACION EN SOLUCIONES HOMOGENEAS

La técnica de precipitación desde una solución homogénea es usada en donde hay necesidad de un estrecho control de la concentración del ión que se está precipitando. Esta técnica también se emplea para estudiar la cinética de la nucleación y del crecimiento de cristales y para los estudios cuantitativos de coprecipitación y sobre todo es una valiosa herramienta en las separaciones analíticas.

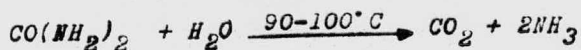
Es sabido que para evitar la coprecipitación y la posprecipitación a menudo es necesario mantener el pH dentro de límites estrechos durante la precipitación. Por ejemplo, para precipitar oxalato de calcio en la presencia de iones magnesio o iones fosfato, el pH debe mantenerse tan bajo como sea posible, de manera congruente con la presencia necesaria de iones oxalato para precipitar el calcio, ya que si el pH es demasiado alto el fosfato de calcio puede ser precipitado o coprecipitado, o puede ser posprecipitado el oxalato de magnesio.

Otra ventaja de un control muy estrecho del pH en una operación tal como ésta es que, al controlar la solubilidad del precipitado, se controla la velocidad de la precipitación y, por lo tanto el tamaño de-

a partícula. Una forma de obtener el control deseado en el ejemplo anterior es añadir amoníaco diluido, con agitación vigorosa, a una solución ácida que está o -- llega a estarlo en el momento en que ocurre la precipitación bien amortiguada con sal de amonio. Pero aún -- con la técnica más cuidadosa, hay una zona en la solución, en donde se introduce el amoníaco, el cual tiene un pH mayor del deseado.

Esta elevada concentración local del amoníaco puede ser evitada si no se añade amoníaco del exterior sino que se libere lentamente dentro de la solución mediante una reacción química que ocurre en la solución. Este es el método de la precipitación a partir de una solución homogénea, que consiste en liberar gradual y uniformemente al ión precipitante a través del cuerpo de la solución por medio de una reacción química.

La reacción más útil para elevar el pH de -- una solución débilmente ácida es la hidrólisis de la urea:



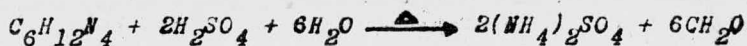
El cianato de amonio se forma como un intermediario, pero abajo del pH 5, éste no se acumula en -- cantidades apreciables.

La velocidad de la hidrólisis es casi independiente del pH entre pH 1 y pH 7, pero depende enormemente de la temperatura (3). A temperatura ambiente la reacción es extremadamente lenta, pero a 100°C, es lo suficientemente rápida para desprender suficiente amoníaco para una precipitación gravimétrica promedio de 1 a 2 horas. El procedimiento es; primero acidular la solución en forma tal que no aparezca ningún precipitado, después añadir de 10 a 15 g. de urea a 250-500 ml. de solución y calentar a ebullición hasta que la precipitación sea completa. Durante el calentamiento se pueden apreciar las diminutas burbujas de CO_2 que están siendo liberadas.

Por este método los óxidos hidratados de los metales pueden ser precipitados y lo mismo ocurre con muchas sales de ácidos débiles, tales como oxalatos y fosfatos, a su vez que la coprecipitación se reduce enormemente y se obtienen precipitados con características físicas más adecuadas. La técnica es muy versátil y puede ser utilizada para formar cualquier clase de precipitado, siempre y cuando se pueda encontrar una reacción lenta que libere uno de los iones.

Otra reacción muy útil similar a la de la urea es la hidrólisis de la urotropina o hexametilén -

tetramina. Cuando ésta es calentada en soluciones acuasas de ácidos fuertes, se lleva a cabo la hidrólisis - en un rango en el cual depende de la temperatura y de la fuerza del ácido. La reacción es cuantitativa y es también la base de otros métodos de análisis, generalmente se usa ácido sulfúrico para llevar a cabo la hidrólisis.



A continuación se darán algunos ejemplos de precipitación a partir de soluciones homogéneas.

Precipitación de óxidos hidratados y "sales" básicas: Si a una solución de nitrato o cloruro férrico se calienta a 95-100°C, y se le añade urea, se forma lentamente un precipitado gelatinoso de óxido férrico hidratado, el cual es más puro que aquel precipitado con amoníaco en forma tradicional, es decir, tiene mucho menos tendencia a coprecipitar cationes, pero es exactamente tan voluminoso y difícil de filtrar como él. Sin embargo, si se utiliza una solución de sulfato férrico, el precipitado formado por la hidrólisis de la urea es considerablemente más denso que el formado por la adición de amoníaco, aunque éste último contie-

ne más sulfato coprecipitado, pero generalmente esto no representa una desventaja. (4).

Muchos iones orgánicos producen un precipitado denso, uno de los mejores es el ión formiato. Por ejemplo, si a 400 ml. de una solución que contiene 100-mg. de hierro, se le añaden alrededor de 2ml. de ácido fórmico ajustándose la acidez para que el hierro no precipite durante la ebullición, entonces se le añade la urea (hasta unos 10 g.) y la solución se deja a una temperatura cercana a la ebullición durante 1 a 2 horas. El resultado de esta operación es un precipitado café-rojizo, el cual ocupa tan solo una vigésima parte del volumen de un precipitado producido por la adición de amoníaco.

También se ha estudiado la precipitación de varios óxidos hidratados mediante la hidrólisis de urea y se ha encontrado que en todos los casos se necesita un anión apropiado para formar un precipitado denso. El ión formiato se recomienda para el hierro, circonio y torio; el succinato para el aluminio y el circonio, el sulfato para el titanio, galio y estaño. Un anión que da buenos resultados con un óxido hidratado no necesariamente trabajará bien con otro, por ejemplo, el succinato no es efectivo con el óxido férrico.

Los precipitados siempre contienen los aniones análogos en cantidades significativas y por conveniencia se les llama succinatos básicos, formatos básicos, etc., sin embargo, no son compuestos estequiométricos. Como era de esperarse, la proporción del anión disminuye continuamente al incrementarse el pH y los precipitados, aunque densos son amorfos.

**Otras precipitaciones producidas
por la hidrólisis de la urea.**

Por principio diremos que cualquier sal poco soluble de un ácido débil puede ser precipitada por hidrólisis de urea, aunque éste no es siempre el mejor método. La precipitación con urea permite muy buena separación del fosfato, magnesio, y aún de cantidades pequeñas de hierro y aluminio si se añade un agente que forme complejos tal como el ácido sulfosalicílico. Los cristales de oxalato de calcio hidratados que precipitan son mucho más grandes y más perfectos que los producidos en la precipitación convencional con amoníaco.

(5). Otros precipitados que se han formado mediante la hidrólisis de la urea incluyen el fosfato de amonio y magnesio, cromato de bario, dimetilglicoximato de níquel y complejos de 8-oxiquinolina-metal.

Hidrólisis de la acetamida.

Para la precipitación homogénea del peryodato férrico, la cual es una forma adecuada para separar hierro de aluminio, se usa la hidrólisis de la acetamida para elevar el pH.



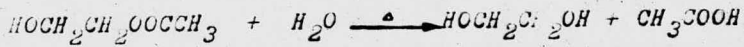
Esta hidrólisis es bastante más rápida que la de la urea en el intervalo de pH y temperatura en que se usa (6). A diferencia de la hidrólisis de la urea, cuya velocidad es casi independiente del pH, la de la acetamida es directamente proporcional a la concentración del ión hidrógeno en el intervalo débilmente ácido. La velocidad que controla la reacción es la hidrólisis de $\text{CH}_3\text{CONH}_3^+$, y la concentración de esta especie es directamente proporcional a la concentración del ión hidrógeno (7). Cuando se usa acetamida para la precipitación homogénea debe tenerse presente que la hidrólisis se hace más lenta a medida que asciende el pH.

Precipitación por cambio de pH.

Disminuyendo el pH de una solución de iones metálicos se les puede liberar de sus complejos. De esta forma se tiene que el cloruro de plata se precipita homogéneamente a partir de las soluciones del complejo plata-amoniaco. De esta manera se podrá liberar cualquier ión metálico de su complejo con etiléndiaminotetracetato.

El pH de estas soluciones puede disminuirse-

homogéneamente por la hidrólisis de cualquier éster, - por ejemplo monoacetato de etiléntrico:



o también por la hidrólisis de clorhidrinas.

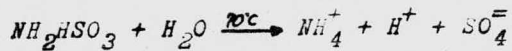
Otras reacciones usadas en la precipitación homogénea.

Muchas reacciones analíticas dependen de un control estrecho del pH. Los métodos que se han mencionado tienen el inconveniente que este control es difícil debido a los cambios de pH durante la precipitación y porque no se pueden usar soluciones fuertemente amortiguadas.

Otra forma de generar aniones precipitantes es como ya se mencionó por hidrólisis de ésteres. El oxalato de calcio se puede precipitar por la hidrólisis lenta del oxalato de metilo o etilo, y una buena forma para precipitar el magnesio o el zinc es como oxalato a partir de una solución al 85% de ácido acético que contenga acetato de amonio y oxalato de etilo, (8) (9). El torio y las tierras raras se pueden precipitar como oxalatos desde soluciones acuosas usando oxalato de metilo o etilo. (10) (11)., el oxalato de etilo es un líquido y debe agitarse con la solución.

Los iones fosfato se forman por la hidrólisis del fosfato de trietilo o trimetilo. Esta técnica se usa en escala comercial para separar zirconio y hafnio por precipitación fraccionada de sus fosfatos. Los precipitados que se forman son mucho menos voluminosos que aquellos formados por los medios convencionales (12). Estos por calcinación se convierten en pirofosfatos, los cuales son lo suficientemente puros para usarse en el análisis gravimétrico. Otra forma de generar homogéneamente iones ortofosfatos es mediante la hidratación del ácido metafosfórico HPO_3 (13).

Para generar iones sulfato se puede hidrolizar sulfato de dimetilo, pero el ácido sulfámico, $-SO_2(OH)NH_2$ es un reactivo mucho más satisfactorio, éste se hidroliza hasta sulfato de amonio a una velocidad conveniente cuando la temperatura es mayor de $60^\circ C.$, y ha sido utilizado para separar bario y plomo con buenos resultados (14).



La generación homogénea de precipitantes orgánicos tiene interesantes posibilidades. El complejo de aluminio con 8-quinolina, precipitado en las condiciones ordinarias, es bastante voluminoso y difícil-

de filtrar. Sus características mejoran mucho usando -
éster 8-acetoxiquinolina (15).

El bien conocido precipitado de dimetilglicolato
de níquel, que ordinariamente es muy voluminoso, -
se ha visto mejorado enormemente por la generación del
reactivo homogéneamente a partir de biacetilo e hidroxilam
ina. (16).

M E T O D O P R O P U E S T O .

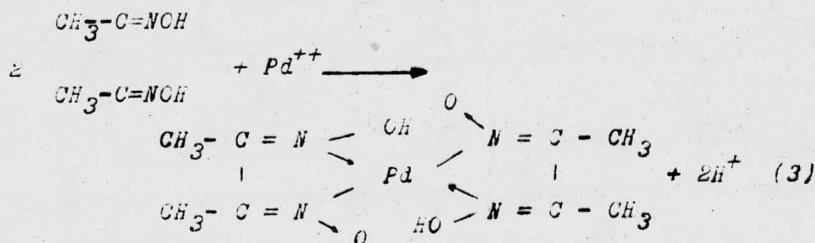
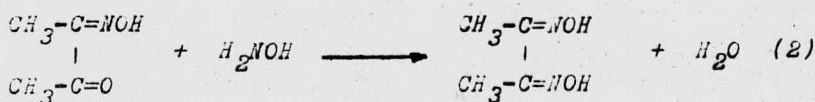
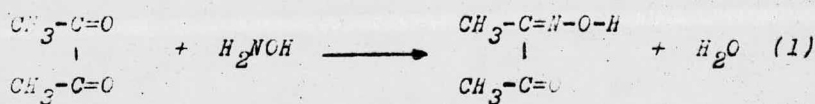
El método propuesto para la determinación de paladio por la generación homogénea de precipitantes orgánicos se ha basado en la técnica utilizada en la precipitación de níquel con dimetilgltioxima, generada por medio del biacetilo e hidroxilamina, la cual nos ofrece una demostración muy buena de las ventajas de la precipitación a partir de una solución homogénea.

La síntesis directa de quelatos orgánicos para su uso en la precipitación de una solución homogénea, en contraste, por ejemplo, con la precipitación de dimetilgltioxima de níquel por aumento de pH por hidrólisis de urea es una área importante para el desarrollo analítico el cual ya se ha empezado a investigar.

Por ejemplo, se ha precipitado cobre y plata de una solución homogénea con azimidobenceno por reacción entre el nitrito de sodio y o-feniléndiamina en un medio de ácido acético. (17).

También en una forma similar se ha podido precipitar cobalto con 1-nitroso-2-naftol, (18). Este último compuesto fue obtenido haciendo reaccionar una solución acuosa de 2-naftol con nitrito de sodio bajo condiciones controladas de pH.

El método que nos ocupa del biacetilo e hidroxilamina es una simple pero valiosa demostración en la cual se ha trabajado exitosamente. Cuando esta demostración se lleva a cabo al mismo tiempo que la precipitación convencional de níquel o paladio con solución alcobólica de dimetilglioxima, la diferencia en las características físicas de los dos precipitados llega a ser marcadamente evidente. Aunque el mecanismo exacto involucrado en la precipitación del dimetilglioximato de paladio (11) es aún desconocido, las siguientes ecuaciones quizá describan el proceso, por ser análogo con el mecanismo propuesto para el níquel. (16).



Cuando las soluciones reactivas apropiadas se reaccionan primero, la solución resultante es virtualmente incolora. Unos pocos minutos después la solución empieza a tornarse ligeramente amarilla como resultado de la formación del complejo entre el paladio y la dimetilglioxima.

La solución sigue conservando su color y con la ayuda de calentamiento en un lapso de 10 minutos -- agujas grandes y amarillas de un quelato de paladio empiezan a aparecer conservando este mismo color.

A diferencia de este método, en el proceso convencional, la precipitación se lleva a cabo tan rápidamente, que no permite la observación visual de la coloración amarilla que se nota en la solución antes de la precipitación total.

Los cristales del dimetilglioximato de paladio (II) obtenidos a partir de la precipitación de una solución homogénea muestran una notable diferencia en su coloración de aquellos cristales obtenidos por una precipitación convencional, así mismo, existe una diferencia en la forma de los precipitados correspondientes la cual se debe al tamaño y forma de los cristales formados por los dos métodos.

PARTE EXPERIMENTAL .

Solución A.

Dos gramos y medio de cloruro de amonio, 1.5 gramos de cloruro de hidroxilamina y 40 mg. de Pt^{++} , - se disuelven en suficiente agua destilada hasta obtener un volumen de 100 ml.

El pH de la solución se ajusta a 7.5 con hidróxido de amonio concentrado, y en seguida se lleva a un volumen final de 200 ml. con agua destilada.

Solución B

Se disuelven 0.30 gramos de biacetilo purificado o de reciente adquisición en suficiente agua destilada hasta obtener un volumen final de 200 mililitros.

Solución C.

Dos gramos y medio de cloruro de amonio, y 2.5 mililitros de hidróxido de amonio concentrado, más 40 miligramos de Pd^{++} se disuelven en agua destilada - hasta obtener un volumen final de 200 mililitros.

Solución D.

Veinte mililitros de una solución alcohólica de dimetilglioxima al 1%, se añade a una solución 1:1 de alcohol etílico-agua, hasta obtener un volumen final de 200 mililitros.

Precipitación convencional:

Se coloca la solución C en un vaso de precipitados de 1 litro. Se le añade la solución D a la solución C lentamente y con agitación, e inmediatamente se produce un precipitado voluminoso y amarillo de dimetilglioximato de paladio (II).

Precipitación de una solución homogénea.

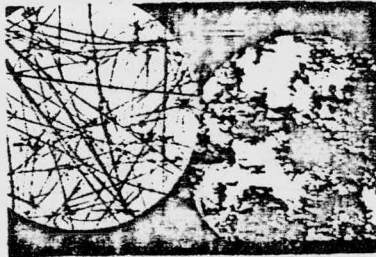
Se coloca la solución A dentro de un vaso de precipitados de 1 litro, se le añade la solución B con agitación, se procede a calentar y en unos pocos minutos los cristales del dimetilglioximato de paladio (II) comienzan a precipitar, los cuales al pasar los minutos empezarán a crecer lentamente en algunos milímetros de longitud.

La diferencia en las características físicas entre los dos precipitados vendrán a ser más obvias -- después de la filtración.

RESULTADOS ANALITICOS.

Por medio de la siguiente fotografía tomada al microscopio, se pueden comprobar las diferencias físicas del mismo compuesto obtenido a través de dos métodos diferentes.

La fotografía del lado izquierdo corresponde al precipitado obtenido a partir de una solución homogénea, mientras que la de la derecha muestra el mismo precipitado obtenido por el método convencional. El -- precipitado corresponde al dimetilglioximato de níquel.
(E).



Para la obtención del dimetilglicolato de paladio (II), se utilizaron 100 miligramos de Pd^{++} , y por el método de precipitación convencional se obtuvo 0.288 g. de producto.

También con 100 miligramos de Pd^{++} y por el método de precipitación de una solución homogénea se obtuvieron 0.328 g de producto.

La diferencia en las cantidades obtenidas del producto es evidente, dando un rendimiento mayor en un 13% cuando se utiliza el método de precipitación a partir de una solución homogénea.

En este experimento se utilizó cloruro de paladio, el cual se disolvió en agua regia (4 volúmenes de HCl , 1 volumen de HNO_3 y 1 volumen de agua).

CONCLUSIONES.

Es de esperarse que debido a los resultados cualitativos y cuantitativos de los métodos de precipitación a que se refiere este trabajo, el método de precipitación a partir de una solución homogénea muestra amplias ventajas sobre el método de precipitación convencional, las cuales se mencionan a continuación.

El método presenta amplias posibilidades no sólo en la obtención de precipitados, sino también se revela como una valiosa herramienta en las separaciones analíticas de pares de metales similares.

En casos como el de los óxidos hidratados -- (óxido de aluminio) se obtienen precipitados más densos y más fácilmente filtrables como consecuencia del mejoramiento en las características físicas del mismo.

También es posible ejercer en este método un estrecho control del pH, de manera que al controlar la solubilidad del precipitado, se controla la velocidad de la precipitación, y como consecuencia de esto, el tamaño de la partícula y una coprecipitación mínima.

Es también una técnica muy útil para estudiar la cinética de la nucleación y del crecimiento de cris-
tales, así como para los estudios de coprecipitación y

posprecipitación.

Los cristales del precipitado obtenido por este método fueron más grandes y perfectos en relación a los obtenidos en la precipitación convencional.

La diferencia en el rendimiento del producto obtenido a partir de una solución homogénea fué un 13% mayor que el obtenido por el método tradicional.

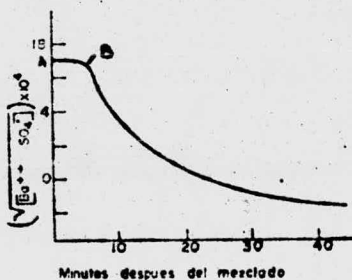
A P E N D I C E .

Nucleación.

Cuando se mezclan soluciones muy diluidas de cloruro de bario y sulfato de sodio (10^{-3} a 10^{-4} M), - la mezcla permanece transparente durante varios segundos o minutos, antes de que empiece a enturbiarse. Se requiere mucho más tiempo para que la precipitación sea completa y se puede originar un error muy considerable en una determinación gravimétrica si la solución se filtra antes de tiempo. En algunas ocasiones se recomienda raspar las paredes del recipiente para apresurar la precipitación, aunque esto es moderadamente efectivo. - En otras palabras, la sobresaturación es un fenómeno común en la precipitación analítica.

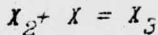
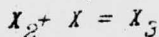
En la siguiente figura se muestra la precipitación del sulfato de bario. Esta es una curva experimental que se obtuvo al seguir la conductividad eléctrica de la solución, (10). El precipitado comienza a aparecer en el punto B, que se manifiesta definitivamente por lo que se puede localizar por observación visual como por una gráfica de conductividad. Durante el período de inducción AB aparentemente nada sucede, - sin embargo debemos suponer que se está formando algo de precipitado y la conductividad está disminuyendo, -

nún cuando no se pueda observar. Es de suponerse que los núcleos cristalinos empiezan a formarse desde el momento en que se efectuó la mezcla. Una vez formados,



comienzan a crecer; primero, lentamente; después, con mayor rapidez a medida que se incrementa el área. El número de partículas aumenta con el tiempo y lo mismo ocurre con su velocidad de crecimiento. Este efecto de "avalancha" causa el repentino incremento en la velocidad de precipitación en el punto B.

Sobre la naturaleza en la formación de núcleos se puede decir que: Si X representa una molécula o un par de iones ($Ba^{++} + SO_4^{--}$), la formación de un cristal a partir de la solución debe proceder de una manera escalonada,



etc., hasta que se forma un agregado de tamaño crítico X_n , para el cual la probabilidad de añadir otra molécula para formar X_{n+1} iguala o excede a la probabilidad de que pierda una molécula para formar X_{n-1} . Los agregados X_n tienen una energía libre máxima y constituyen el estado activo para la formación del precipitado.

Existen varias teorías para explicar el fenómeno de la nucleación, una de ellas es la de Becker y Doering (20), la cual sostiene que el núcleo es una partícula cuya solubilidad es igual a la concentración de la solución sobresaturada, y su tamaño dependerá del grado de sobresaturación. La teoría también pronostica una enorme dependencia de la velocidad de formación de núcleos en la sobresaturación.

Otra teoría fue propuesta por Christiansen y Nielsen (21), quienes encontraron experimentalmente -- que la velocidad de formación de núcleos (nucleación), no era tan sensible a la sobresaturación de como lo requería la teoría de Becker-Doering. Por lo que propusieron un núcleo inicial mucho más pequeño de naturaleza parecida a una red cristalina que contuviera sólo unos cuantos iones, donde el tamaño de tal núcleo sería casi independiente del grado de sobresaturación.

La evidencia experimental que nos permitiera

inclinarnos por cualquiera de estos dos puntos de vista es difícil, por no poder obtener condiciones reproducibles y excluir núcleos extraños. Muchos investigadores han enfatizado la importancia de utilizar recipientes perfectamente limpios y purificar rigurosamente los reactivos (22). Otros experimentos han mostrado que el número de núcleos y el tamaño de la partícula del sulfato de bario precipitado dependen de la edad de la solución de cloruro de bario usada y sugieren -- que persisten en la solución diminutos fragmentos de cloruro de bario sólido y que actúan como núcleos. (23) También se ha encontrado que la calidad del agua destilada afectaba el número de partículas y, por tanto, a su tamaño. Es posible que en muchos estudios en donde se ha pensado que se estaban formando espontáneamente núcleos en la solución, el precipitado estaba en realidad creciendo sobre núcleos advenedizos que ya estaban presentes.

De los numerosos trabajos que hay en la bibliografía es posible que las generalizaciones siguientes representen la opinión de la mayoría en cuanto al fenómeno de la nucleación.

1.- El período de la inducción para la precipitación de una sal AB depende del producto, $a_A + a_B$ más

de las actividades iónicas individuales. De esta forma se puede hablar de un producto de sobresolubilidad $K_{ss} = a_A + a_B^-$, el cual puede excederse si la precipitación ha de iniciarse dentro de un tiempo determinado. (22). La relación K_{ss}/K_{ps} (producto de sobresolubilidad a producto de solubilidad) varía enormemente de un compuesto a otro.

2.- El período de inducción, I , está relacionado con la actividad media $a = (a_A + a_B^-)^{1/2}$ por una relación $I = ka^{-p}$. Se encontró que ésta se cumple para valores de I que abarcan varias potencias de diez. Christiansen-Nielsen (21) encontraron $p=7$ para el $BaSO_4$, 9 para el CaF_2 , 5 para el $AgCrO_4$. Johnson y Rourke (19), encontraron $p=4$ para el $BaSO_4$. Este exponente está relacionado con el número de iones que hay en el núcleo crítico y también con la cinética de crecimiento. (19).

3.- El número de partículas por unidad de volumen es independiente de la concentración, siempre y cuando la concentración sea pequeña. Esto significa -- que el tamaño de las partículas aumentará con la concentración,

4.- Arriba de una concentración determinada las partículas se forman más rápido de lo que pueden crecer y el número de partículas por unidad de volumen

aumenta rápidamente. Al mismo tiempo disminuye el tama
ño de las partículas.

BIBLIOGRAFIA .

- 1.- Stine, C.R. and L. Gordon. *Anal. Chem.* **25**, 1519, (1953).
- 2.- Willard, H.H., and N.K. Tang. *J.A.C.S.* **59**, 1190, (1937).
- 3.- R.C. Warner, *Jour. Biol. Chem.* **142**, 705, (1942).
- 4.- H.H. Willard y J.L. Sheldon. *Anal. Chem.* **22**, 1162, (1950).
- 5.- L. Gordon. *Anal. Chem.* **24**, 459, (1952).
- 6.- L. Gordon y L. Ginsburg. *Anal. Chem.* **29**, 39, (1957).
- 7.- J.A. Letsten, *J.A.C.S.* 765 (1959).
- 8.- L. Gordon y E.R. Caley *Anal. Chem.* **20**, 560, (1948).
- 9.- E.R. Caley y L. Gordon. *Anal. Chem.* **22**, 1060, (1950).
- 10.- H.H. Willard y L. Gordon, *Anal. Chem.* **20**, 165, (1948).
- 11.- A.M. Feibush, K. Rowley, *Anal. Chem.* **30**, 1065, (1948).
- 12.- H.H. Willard y H. Freund, *Ind. Eng. Chem.* **18**, 195, (1948).
- 13.- H.H. Ross y R.B. Hahn, *Anal. Chem.* **32**, 1690, (1960).
- 14.- W.F. Wagner y J.A. Wuellmer, *Anal. Chem.* **24**, 1031, (1952).
- 15.- L.C. Howick y W.W. Trigg. *Anal. Chem.* **33**, 302, (1961).
- 16.- L. Gordon y E.D. Salesin, *J. Chem. Educ.* **38**, 16, (1961).
- 17.- Tarasevich, N.I., *Anal. Abstr.*, **4**, 2101, (1957).
- 18.- Brauner, P.A., y H.A. Heyn; private communication.
- 19.- R.A. Johnson y J.D. O'Rourke; *J.A.C.S.*, **76**, 2124, (1954).
- 20.- R. Becker y W. Doering; *Ann. Physik.* **5**, 719, (1935).
- 21.- J.A. Christiansen y A.E. Nielsen. *Acta Chem. Scand.* **5**, 673-76, (1951).

- 2.- F. J. Collins y J. P. Leineweber; *Jour. Phys. Chem.*
60, 389, (1956).
- 3.- E. J. Bogan y H. V. Meyer; *Anal. Chem.* 28, 473, (1956).
- 4.- V. K. La Mer y R. H. Dinegar; *J.A.C.S.* 73, 380, (1951).
- A).- Gordon, L., Salutsky, M. L., Willard, H. H.
Precipitation from Homogeneous Solution.
Cap. 2, Cap. 7 pág. 105
1a. Edición. John Wiley and Sons, Inc.
New York. 1959
- B).- Walton, H. F.
Principles and Methods of Chemical Analysis.
Cap. 2, 3, 4.
2a. Edición., Prentice-Hall, Inc.
Englewood Cliffs, New Jersey. 1964.
- C).- Welcher, F. J.
Organic Analytical Reagents.
Vol. 3
Pág. 200-20.
D. Van Nostrand Pub.
- D).- Salesin, E. D., y Gordon, L., *Talanta*, 5, 81, (1958).
- E).- Gordon, L. y Salesin, E. D.
Journal of Chemical Education; 38, 16, (1961).