



# Determinación de microcantidades de plata en presencia de plomo utilizando técnicas volumétricas y potenciométricas

POR

*J. HERNANDEZ CAÑAVATE*

*Profesor Adjunto de la Facultad de Ciencias*

## OBJETO DEL TRABAJO Y FUENTES BIBLIOGRAFICAS

La determinación de plata en presencia de plomo ha sido motivo de gran atención en la bibliografía analítica. Si exceptuamos los métodos polarográficos, espectrofotométricos, electrolíticos y espectroquímicos, los cuales requieren aparatos costosos, los métodos volumétricos que permiten la dosificación de microcantidades de plata en presencia de plomo son muy escasos, dada la interferencia de este último que complica el problema, requiriendo en la mayoría de los casos una previa separación con los inconvenientes inherentes a la misma.

Asimismo, el método gravimétrico no es aplicable en este caso por su laboriosidad, ya que supone el operar con grandes cantidades de problemas y de reactivos por consiguiente

El presente trabajo surgió con una orientación práctica: la determinación de plata en las galenas argentíferas cuyo contenido en aquel metal



oscila generalmente entre 0,01 y 0,03 % aproximadamente. Y sobre todo con vistas a la dosificación de plata en el régulo de plomo argentífero obtenido por vía sea a partir de los minerales de plomo en los laboratorios industriales.

En este trabajo previo, hemos operado sobre muestras sintéticas preparadas a partir de disoluciones de nitratos de plata y plomo de concentración conocida, al objeto de obtener la información necesaria, para aplicarla en su día al problema más complejo de los minerales de plomo argentíferos.

Como se sabe, el método de vía seca llamado de copelación, presenta muchos inconvenientes, porque hay que operar con unas condiciones y forma de trabajo que no son corrientes y los resultados se encuentran siempre afectados por la habilidad del operador entre otras causas, lo cual no quiere decir que el método haya sido desplazado, pues existen todavía sobradas razones, sobre todo de tipo comercial, que le sostienen como método de arbitraje en los análisis de minerales de plomo. Sin embargo es evidente, que las pérdidas de plata en el proceso de copelación oscilan entre el 1 y el 4 %, pérdidas que son ocasionadas unas veces por volatilización y otras por inevitable absorción por la copela. Es cierto que algunas veces se corrige el valor en plata hallado experimentalmente por este procedimiento, sumándole el absorbido por la copela el cual puede determinarse previamente, pero el procedimiento no es exacto y además el botón de plata obtenido es impuro en mayor o menor proporción.

Las tablas de corrección para las pérdidas en plata basadas en los resultados experimentales en cada caso hay que considerarlas con recelo, ya que dichas pérdidas dependen de la cantidad de plomo argentífero que se copela en cada operación, de la temperatura de copelación, de las características de la copela y de la composición del mineral tratado, aparte de como dijimos antes, de la habilidad del operador.

Aunque algunas veces las galenas argentíferas suelen contener hasta el 0,5 al 1 % de plata, es lo cierto que la cantidad mínima de este elemento que debe encontrarse en el plomo de obra para someterlo ventajosamente al método de Pattinson es de 0,01 %. Teniendo en cuenta que el peso del botón de plata obtenido por copelación es del orden de 0,002 gr a 0,01 gr se explica la necesidad de operar con una microbalanza que aprecie la sexta cifra decimal, cosa que no es frecuente en los laboratorios metalúrgicos (1) (2) (3) (4).

(1) BERL-LUNGE DANS: *Métodos de Análisis Químico Industrial*, Labor. Barcelona, 1948.

(2) TRADWELL: *Tratado de Química Analítica Cuantitativa*. Ed., Marín, Barcelona, 1943.

(3) PROSKE Y BLUMENTAL: *Análisis de metales. Métodos de Arbitraje*, I-II. Ed. Aguilar, 1958 y 1960.

(4) ULLMAN: *Enciclopedia de Química Industrial*. Gili, Barcelona, 1931-1934.



En resumen, son muchos los trabajos publicados sobre la determinación de plata por vía seca y por ello no insistimos en los pros y los contras que a lo largo de más de un centenar de años ha sido sometido el método, pues en los libros clásicos citados en las cuatro primeras referencias bibliográficas de este trabajo ya indicadas, puede encontrarse el material necesario para poder discernir su conveniencia.

En esta discusión surgen diferencias de fondo y críticas diversas. Así por ejemplo (5), asegura que es el más conveniente, aunque no tan preciso como el volumétrico, y por otra parte opina que las pérdidas debidas a la presión de vapor de plata son despreciables en comparación con el «error analítico del método». Asimismo da un factor para corregir la solubilidad de plata en plomo, otra causa del error del método.

Por último diremos que resulta interesante el trabajo de (6) en el que discute las condiciones de fusión y copelación de forma estadística, en los ensayos de rutina de determinación de plata.

El método volumétrico estudiado en dicho trabajo a partir de disoluciones de nitratos de plata y plomo preparadas previamente y mezcladas en la proporción conveniente ha sido también ampliado, operando sobre los metales puros obteniendo disoluciones por ataque ácido y posterior puesta en disolución de las sales evaporadas a sequedad cuyo contenido en plata y plomo era previamente conocido por pesada exacta.

Asimismo se hacen consideraciones especiales sobre las interferencias que puede presentar el método volumétrico cuando se aplica directamente a muestras de plomo argentífero.

Entre los primeros trabajos de interés encontrados en la bibliografía, citaremos a VORTMANN y HECHT (7), que se fundamentan en la diferencia de conducta entre los iones plata y plomo respecto de los tartratos y acetatos y la insolubilidad del ioduro de plata en amoníaco, lo cual permite la fácil separación de ambos elementos. Para ello precipitan la plata al estado de ioduro en presencia de tartrato amónico. Pero la cantidad mínima determinable de plata en plomo, resulta ser 1:12 (1 parte de plata en 12 de plomo).

KOLTHOFF (8) utilizando los indicadores de adsorción, azul de bromofenol, consigue también determinar volumétricamente en este caso plata en presencia de plomo.

Entre los primeros métodos potenciométricos encontramos el trabajo de MULLER y HENTSCHEL (9), que valora simultáneamente plata y plomo

(5) CHOPIN: *Chimie Anal.*, 33, 94 (1951).

(6) HISANO-TAKAHASHI: *Japan Analyst.* [C. A. 7933 f (1953)].

(7) *Z. Anal. Chem.*, 71, 235 (1927).

(8) *Z. Anal. Chem.*, 9, 235 (1927).

(9) *Z. Anal. Chem.*, 1, 72 (1927).

en una disolución, por potenciometría. Primeramente valora la plata con cloruro de sodio empleando electrodo de plata y electrodo de referencia de calomelanos. Una vez conseguido el salto potenciométrico correspondiente a la plata, en el punto de equivalencia, sustituye el electrodo de plata por otro de platino y se valora ahora el plomo existente en la misma disolución con ferrocianuro potásico. Los autores encuentran que los potenciales en el caso del plomo no se estabilizan fácilmente y hay que hacer las lecturas rápidamente; asimismo pretenden valorar la plata con ioduro potásico en lugar de cloruro por ser el salto potenciométrico mayor, pero aseguran que aparecen pequeñas irregularidades debidas seguramente a fenómenos de adsorción y precipitación de ioduro de plata y llegan a la conclusión de que el ioduro potásico no ofrece ventaja alguna sobre el cloruro. Aplican el procedimiento a una aleación de plata y plomo, disolviéndola en ácido nítrico, etc. y expulsando el ácido en exceso por evaporación. En la experiencia, la proporción de plata a plomo fue de Ag/Pb igual a 1/1.

WAGSTAFF (10) propuso un método volumétrico indirecto basado en la precipitación de la plata con tiocianato y posterior valoración del exceso de éste con permanganato potásico. Los valores obtenidos son aproximadamente del 1,5 %, por exceso con respecto al método de copelación y sólo es posible determinar plata en presencia de plomo hasta la relación Ag/Pb igual a 1/3650.

FISCHER, LEOPOLDI y VAN ÜSLAR (11) utilizaron la ditizona para medidas volumétricas y colorimétricas que permitieron la determinación de plata en plomo hasta de  $1/10^5$ , con un error en estas últimas condiciones del 10 % para la plata. Pero este método es de técnica tan delicada que su aplicación se refiere más bien a la detección de trazas de plata en presencia de plomo.

QUINN y Mc NABB (12) determinan plata en presencia de plomo utilizando como reactivo valorante el ioduro, y adicionando a la muestra almidón y permanganato, dicromato o iodato potásico. El  $I_2$  no se libera hasta que toda la plata se ha precipitado, pero la relación Ag/Pb conseguida es grande y sólo interfieren mercurio y paladio.

BURRIEL y PINO (13) realizan la volumetría con ioduro empleando como indicador el sistema  $I_2$  - almidón pero el método no es aplicable a microcantidades de plata, pues sólo consigue alcanzar la relación Ag/Pb igual a 1/5.

(10) *Ind. Eng. Chem., Ed., 4*, 51 (1932).

(11) *Z. Anal. Chem.*, 1, 101 (1935).

(12) *J. Franklin Institute*, 240, 47-52 (1945).

(13) *Anal. Real Soc. Esp. Fis. y Quím.*, 45 B, 577-82 (1949).



F. SIERRA y J. HERNÁNDEZ CAÑAVATE (14) y J. HERNÁNDEZ CAÑAVATE (15) utilizan métodos volumétricos con indicadores de adsorción (la *o*-dianisidina) valorando con tiocianato y llegando a determinar 1 parte de plata en 300 de plomo. También utilizan la bencidina y la *o*-tolidina, que actúan como indicadores de oxi-adsorción formando los sistemas  $\text{Cu}^{2+}$ -*o*-dianisidina,  $\text{Cu}^{2+}$ -*o*-tolidina y  $\text{Cu}^{2+}$ -bencidina. Los virajes en el punto de equivalencia correspondiente a la plata son bruscos y el método excelente, obedeciendo el viraje de estos indicadores a los procesos clásicos de los fenómenos de oxiadsorción, de acuerdo con la teoría de F. SIERRA. Estos sistemas indicadores tienen la ventaja de que puede realizarse la volumetría de plata en presencia de plomo en medios fuertemente ácidos.

MANELLÍ (16) valora la plata en presencia de plomo, también con ioduro utilizando como indicador de adsorción el azul de bromofenol y llega a determinar una parte de plata en 14.470 partes de plomo. Sin embargo este método no ha podido ser reproducido en este laboratorio por nosotros hasta el citado límite, alcanzándose en las mejores condiciones solamente la relación  $\text{Ag}/\text{Pb}=1/9.900$ .

En trabajo todavía inédito y empleando como indicador el mercurio-difenilcarbocida, hemos conseguido valorando con ioduro alcanzar la proporción plata/plomo del orden  $1/8.000$  con virajes muy buenos.

MAKSIMOVA (17) consigue la determinación volumétrica de plata en plomo a partir de minerales, pero previa separación de la plata, empleando ioduro potásico y consiguiendo alcanzar la relación  $\text{Ag}/\text{Pb}$  igual a  $1/10.000$ .

F. SIERRA y J. HERNÁNDEZ CAÑAVATE (18), consiguen determinar sucesivamente plata y plomo en una misma muestra mediante un método mixto quelométrico y con indicadores de adsorción. Para ello se valora primeramente la plata con ioduro o cloruro utilizando como indicador de oxi-adsorción el sistema vanadato-*o*-dianisidina. A continuación en el mismo medio se realiza la complexometría del plomo con AEDT- $\text{Na}_2$ - $\text{H}_2$  empleando como indicador negro de eriocromo: previamente a esta última volumetría se elevó el pH del medio con tartrato amónico y una disolución regulada de borax-ác. bórico. Fueron logradas perfectamente determinaciones de Ag y Pb en muestras en las que la relación  $\text{Ag}/\text{Pb}$  se hizo variar entre  $1/400$  y  $10/1$ .

(14) *Anal. Real Soc. Esp. Fis. Quím.*, 46 B, 557 (1950).

(15) *Anales Universidad de Murcia*. Tesis doctoral. Tercer trimestre. Curso 1951-52.

(16) *Anal. Química Acta*, 9, 233 (1953).

(17) *Chemical Abstracts*, 12612 b (1954).

(18) *Anal. Real Soc. Esp. Fis. Quím.*, 58 B, 219 (1962).

BUSCARONS, CASASSAS y CIUTAT (19) precipitan la plata con un exceso de mercaptoetanol en medio ácido, seguida de filtración y valoración iodométrica del resto orgánico contenido en el precipitado. Se obtienen resultados correctos aun en presencia de cantidades de plomo mil veces superiores a las de plata.

ERDEY, RADAY y otros (20) determinan sucesivamente plata y plomo en una misma muestra que contiene a ambos y lo aplican al análisis de aleaciones de plata y plomo. Después de preparada la muestra por disolución en ácido nítrico, se le adiciona azul de variamina y regulada de acetato a pH 5, y se valora la plata con ácido ascórbico en caliente. Después se añade exceso de ácido ascórbico, se adicionan naranja de xilenol en disolución de nitrato potásico (1:100), y se determina el plomo valorando con AEDT- $\text{Na}_2\text{-H}_2$  0,01 M hasta color amarillo. Sólo es aplicable el método cuando la aleación plata-plomo tiene un contenido entre 0,2 a 2 % en Pb.

---

(19) *Anal. Real Soc. Esp. Fis. Quím.*, 58 B, 335 (1962).

(20) *Acta chim. Acad. Sci. Hung.*, 32, 151-57 (1962). [*Analytical Abstracts*, 1352; abril (1963)].



## PARTE EXPERIMENTAL

El presente trabajo consta de dos partes: en la primera se da a conocer un método volumétrico de determinación de plata en presencia de plomo, valorando aquella con ioduro potásico y empleando como indicador de oxi-adsorción el sistema vanadato-o-dianisidina, ya utilizado anteriormente en este laboratorio por F. ROMOJARO (21), como indicador argentométrico. El sistema indicador citado comunica a la muestra problema de plata y plomo al estado de nitratos, una tonalidad amarilla o anaranjada, en medio ácido; al adicionar el ioduro, el precipitado de ioduro de plomo (si es que se produce, pues todo depende de la concentración de plomo en el problema), se redisuelve en general en el exceso de nitrato de plomo presente, y no interfiere la precipitación del ioduro de plata. En el punto de equivalencia correspondiente a la plata, la muestra problema cambia bruscamente su tonalidad primitiva, a un azul más o menos intenso, según la relación Ag/Pb presente. El comportamiento de este sistema indicador responde al mecanismo usual de los indicadores de adsorción (22) (23) (24) (25) (18). Se ha conseguido con este procedimiento realizar determinaciones de plata en presencia de plomo, haciendo variar la relación Ag/Pb desde 1/50 hasta 1/24.000, con un error máximo en las condiciones últimas de un 6 %.

Se ha considerado de interés, la previa complejación del plomo con AEDT- $\text{Na}_2\text{-H}_2$ , pero entonces el método sólo tendría un valor teórico,

(21) *Anales de la Universidad de Murcia*. Tesis doctoral, 1953.

(22) F. SIERRA y J. HERNÁNDEZ CAÑAVATE: *Anal. Real Soc. Esp. Fis. Quím.*, 47 B, 439 (1951).

(23) F. SIERRA y J. HERNÁNDEZ CAÑAVATE: *Id.*, *id.*, 48 B, 451 (1952).

(24) F. SIERRA y J. HERNÁNDEZ CAÑAVATE: *Id.*, *id.*, 48 B, 457 (1952).

(25) F. SIERRA y J. HERNÁNDEZ CAÑAVATE: *Id.*, *id.*, 39 B, 361 (1953).



es decir, de valor restringido en su aplicación práctica, ya que al operar con muestras de alto contenido en plomo (para que la relación Ag/Pb sea muy pequeña), la utilización de dicho reactivo, sería prohibitiva por su elevado costo. Sin embargo hay que hacer constar que según nuestras observaciones, el método resulta excelente y nos permite determinar sucesivamente plata y plomo en una misma muestra.

Es natural que para conseguir una desproporción grande de plata en plomo (relación Ag/Pb muy pequeña), sea necesario operar con disoluciones muy concentradas en plomo, pero sin embargo el ioduro de plomo que se forma en principio no interfiere porque se redisuelve inmediatamente al agitar en el exceso de nitrato de plomo. Y hemos podido comprobar que se forma un compuesto soluble que facilita al  $I^-$ , actuar inmediatamente sobre la  $Ag^+$ , cuyo ioduro tiene un producto de solubilidad menor. Esto lo pone de manifiesto la siguiente experiencia: si sobre una disolución de nitrato de plomo normal o de mayor concentración añadimos ioduro potásico 0,01 n, el precipitado de ioduro de plomo se redisuelve inmediatamente en el exceso de sal de plomo al agitar. Como para nuestro objeto no era importante, no nos hemos preocupado de estudiar y analizar la naturaleza del compuesto que así se forma y, que por otra parte, quizá sea conocido en la bibliografía.

En la segunda parte de este trabajo se describe el método potenciométrico de valoración de plata en mezclas preparadas a partir de los nitratos de plata y plomo, en las cuales la relación Ag/Pb se ha hecho variar entre 1/1.000 hasta 1/20.000, empleando electrodo de plata y valorando con ioduro potásico. Como electrodo de comparación se utilizó el de calomelanos saturado, aun cuando se recomienda el de sulfato mercurioso para evitar la posibilidad de difusión de los  $Cl^-$  de aquel electrodo a través del puente salino de nitrato amónico saturado, hacia la muestra problema que podría perturbar la exactitud de la medida. No obstante, puede trabajarse sin dificultad con el de calomelanos (y así se ha realizado en la práctica en el presente trabajo), si se tiene la precaución de cambiar el contenido del puente salino de nitrato amónico, de vez en cuando.

El empleo del ioduro como reactivo valorante, presenta el conocido inconveniente en potenciometría, de que el potencial se estabiliza con dificultad, debido a una marcada adsorción de plata por el precipitado de ioduro, pero tiene la ventaja de que suministra un salto potenciométrico más pronunciado y de magnitud mayor que con bromuro o tiocianato. La estabilización del potencial es más rápida en medio débilmente ácido o bien adicionando nitrato bórico o potásico al problema, pero entonces (en este último caso) los errores cometidos en el punto de equivalencia



son mayores, sobre todo cuando la cantidad absoluta de plata en el problema es muy pequeña.

Para conseguir las relaciones Ag/Pb señaladas para el método potenciométrico, se han preparado muestras a partir de los nitratos, como ya se dijo, en proporción variable, utilizando nitrato de plomo en disolución concentrada y diluída desde  $2n$  a  $0,2n$ . Y para la plata se ha partido de disoluciones  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ , y  $10^{-4}$  n. El ioduro empleado se utilizó desde concentraciones  $5 \cdot 10^{-4}$  n y más concentradas.

Como el salto potenciométrico en el p.e. tarda en estabilizarse de 5 a 10 minutos, el tiempo medio que se tarda en realizar una potenciometría oscila entre 30 y 50 minutos, según la desproporción de plata en plomo. Cuando la relación Ag/Pb es del orden  $1/20.000$  se tarda aproximadamente unos 50 minutos en la valoración (\*). En estas últimas condiciones el error es aproximadamente del 5 % si la potenciometría se realiza valorando la muestra en presencia de acetato amónico amoniacal. Se han realizado ensayos para relaciones Ag/Pb del orden  $1/30.000$  y  $1/40.000$  siendo los errores del orden del 10 y 15 % respectivamente, y con una lentitud muy grande en la estabilización en el punto de equivalencia. Sin embargo conviene advertir la posibilidad de conseguir determinar la plata, cuando la Ag/Pb es igual a  $1/10^5$ , modificando las condiciones de trabajo, prosiguiéndose los estudios actualmente en este sentido: en este último caso el error es también aproximadamente de un 15% a un 20%.

#### A) MÉTODO VOLUMÉTRICO

##### *Procedimiento*

La disolución problema que contiene los nitratos de plomo y plata no debe ser muy ácida (del orden  $\text{pH}=2-3$ ). Si la cantidad de plata presente es muy pequeña (cerca de las condiciones límites señaladas), se aconseja operar a un pH 3 a 4, por ello si el pH es más bajo se aconseja neutralizar con hidróxido de sodio muy diluído para elevar el pH hasta este último valor. En todo caso se pueden regular las condiciones de pH adicionando si fuese necesario ácido nítrico normal, o más diluído.

En un vasito aparte se colocan 2 ml de agua y se vierte sobre ella 5 gotas del reactivo o-dianisidina al 1 % y después 1 gota de vanadato de sodio al 1 %, agitándose a continuación para homogeneizar la disolución; ésta adquiere un color verde intenso y entonces se vierte sobre la

(\*) Véase, KOLTHOFF y FURMAN: *Potent. titrations*, 2nd ed., 1947, pág. 152.

muestra problema plata-plomo (cuyo volumen dependerá de la relación entre ambos), la cual se torna de un matiz rojo o amarillo.

A continuación se procede a valorar con ioduro potásico 0,01 n utilizando una microbureta graduada en los casos límites en centésimas de ml, pero pudiendo apreciarse hasta 0,005 ml.

Viraje: en el p.e. tiene lugar un cambio brusco de la tonalidad de la disolución (roja o amarillenta), a azul más o menos intenso, cuando la relación Ag/Pb es hasta 1/1.000. Cuando la cantidad de plomo es mayor, el viraje consiste más bien en un cambio de rojo rosado, a amarillo azulado o verdoso perfectamente perceptible, aun en las condiciones límites de mínimo contenido relativo en plata.

El ioduro de plomo que se forma en el seno de la disolución al añadir durante la volumetría el ioduro potásico, no interfiere como se dijo anteriormente, porque se disuelve enseguida al agitar, en el exceso de nitrato de plomo presente en el medio.

Cuando la relación Ag/Pb es del orden 1/50 ó 1/100, entonces el viraje se presenta en otra forma; el precipitado de ioduro de plata cambia de amarillo a verde azulado y la disolución de amarilla a azul.

La proporción a añadir de dianisidina y ácido nítrico normal así como de vanadato de sodio indicadas al principio del procedimiento, sólo son válidas cuando la relación Ag/Pb varía desde 1/50 hasta 1/4.000 aproximadamente. Desde 1/4.000 hasta 1/24.000 la proporción de ingredientes recomendada es la siguiente: 5 gotas de ácido nítrico normal, 5-7 gotas de dianisidina y 2 gotas de vanadato (estos dos últimos preparados aparte, como se indicó al principio del procedimiento). En los casos límites (relación Ag/Pb entre 1/15.000 hasta 1/24.000), no conviene añadir ácido nítrico normal sino más bien 2-3 gotas de ácido acético concentrado hasta obtener un pH 3-4.

La volumetría debe realizarse con buenas condiciones de luz natural, o con luz artificial de tubo fluorescente.

### *Disoluciones empleadas*

Nitrato de plata 0,01 n, preparadas por dilución de una disolución 0,1 n, valorada gravimétricamente. Reactivo p. a. Merck.

Nitrato de plomo aproximadamente 2n. Reactivo p.a. Merck exento de plata.

Acido nítrico normal y décimonormal aproximadamente.

Acido acético concentrado.

Ioduro potásico 0,01 n. Reactivo Merck p.a, preparado recientemente. Este reactivo se contrasta volumétricamente contra el nitrato de plata

anterior de la siguiente forma: a 10 ml de la disolución de nitrato de plata 0,01 n se le añaden 5 gotas de ácido nítrico normal, 2 gotas de o-dianisidina al 1 % y 1 gota de vanadato al 1 %. Se valora con ioduro potásico 0,01 n hasta viraje de amarillo o rosado a azul.

Vanadato de sodio al 1 %.

O-dianisidina al 1 %. Se prepara disolviendo 1 gramo, en aproximadamente 100 ml de alcohol de 95°, añadiendo después 1 ml de ácido acético concentrado. Se agita, filtra y se conserva en un frasco de color topacio para evitar la acción de la luz, que la descompone. También se altera esta disolución con el tiempo.

Resultados experimentales

En la Tabla I que sigue se expresan con más detalles las condiciones en que se realizó la volumetría y los resultados experimentales

TABLA I

Determinación volumétrica de plata en presencia de plomo

AgNO <sub>3</sub> 0,01n puesto ml	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2n puesto ml	Relación Ag/Pb	HNO <sub>3</sub> n gotas	Dianisi dina 1 % gotas	NaVO <sub>3</sub> 1 % gotas	KI 0,01n gastado ml	Ag+ puesto gr x 10	Ag+ encontrado gr x 10	Error aproxim %
10	1	1/50	10	5	1	10,00	0,1079	0,1079	0,0
10	5	1/100	10	5	1	10,00	0,1079	0,1079	0,0
10	10	1/200	10	5	1	10,02	0,1079	0,1081	0,2
10	20	1/400	10	5	1	10,00	0,1079	0,1079	0,0
10	40	1/800	10	5	1	10,03	0,1079	0,1082	0,3
10	60	1/1200	10	5	1	10,05	0,1079	0,1084	0,4
10	100	1/2000	10	5	1	10,05	0,1079	0,1084	0,4
							<b>gr x 100</b>	<b>gr x 100</b>	
5	100	1/4000	10	5	1	5,02	0,5395	0,5416	0,4
5	100	1/4000	5	7	2	5,05	0,5395	0,5448	0,9
2	100	1/10.000	5	5	1	2,050	0,2158	0,2212	2,5
2	150	1/15.000	5	5	2	2,060	0,2158	0,2222	3,0
1	100	1/20.000	nada	7	2	1,060	0,1079	0,1143	6,0
1	130	1/26.000	nada	7	2	1,100	0,1079	0,1187	10,0
							<b>gr x 100</b>	<b>gr x 100</b>	
<b>AgNO<sub>3</sub> 0,002n</b>									
10	0,5	1/50	3	5	1	2,000	0,2158	0,2158	0,0
10	2	1/200	3	5	1	2,005	0,2158	0,2163	0,3
10	5	1/500	3	5	1	2,000	0,2158	0,2158	0,0
10	10	1/1.000	3	5	1	2,005	0,2158	0,2163	0,3
10	30	1/3.000	3	5	1	2,010	0,2158	0,2168	0,5
10	60	1/6.000	3	5	2	2,030	0,2158	0,2190	1,4
10	100	1/10.000	nada	5	2	2,050	0,2158	0,2209	2,3



		AcOH							
		concent.							
		gotas							
10	100	1/10 000	3	10	2	2,050	0,2158	0,2209	2,3
10	120	1/12.000	3	10	2	2,090	0,2158	0,2255	4,4
10	140	1/14 000	3	10	2	2,090	0,2158	0,2255	4,4
5	80	1/16 000	3	5	2	1,045	0,1079	0,1127	4,7
5	120	1/24.000	nada	7	2	1,060	0,1079	0,1143	5,8

### Observaciones al método volumétrico

Se ha aplicado el procedimiento descrito, partiendo de plata y plomo metálicos, poniéndolos en disolución al estado de nitratos de la siguiente forma: Las muestras de plata (producto p.a. Merck en hojas) y de plomo (exento de plata), previamente pesadas (la primera con microbalanza hasta la sexta cifra decimal), se atacan conjuntamente con ácido nítrico 1:1 (aproximadamente se necesita 1 ml de ácido nítrico concentrado por cada gramo de plomo) hasta disolución completa adoptando las precauciones necesarias, eliminando el ácido en exceso, primeramente en baño de arena, pero sin evaporar a sequedad completamente, pues la operación debe terminarse en baño de maría hasta que no se emitan vapores ácidos. Se disuelve el residuo en la cantidad necesaria de agua, generalmente hasta unos 50 ó 100 ml.

El pH de la disolución obtenida para relaciones Ag/Pb inferiores a 1/10.000 debe estar comprendido entre 3-4; para superiores, entre 2 y 3, aproximadamente. En todo caso se adiciona hidróxido sódico diluido o ácido nítrico diluido hasta alcanzar los valores citados.

Si al añadir a las muestras así preparadas, el indicador vanadato o-dianisidina (con arreglo a las instrucciones ya dadas anteriormente), no adquiere aquellas un tono rosado rojizo, se debe adicionar de 1 a 3 gotas de ácido nítrico normal hasta que se consiga y entonces se procede a la valoración con ioduro potásico 0,01 n o más diluido, según convenga, hasta viraje, utilizando una microbureta conveniente.

A continuación se indican los resultados obtenidos a partir de muestras metálicas:

T A B L A I - A

Relación Ag/Pb	Pb <sup>2+</sup> puesto gr.	Ag <sup>+</sup> puesto gr x 100	Ag <sup>+</sup> encontrado gr x 100	Error aproxim. %
1/223	1	0,4475	0,4440	-0,1
1/714	5	0,7080	0,7040	-0,5
1/3570	10	0,2800	0,2780	-0,7
1/5360	15	0,2600	0,2590	-0,4
1/12440	13	0,1045	0,1023	-2,2
1/16000	10	0,0625	0,0635	1,5
1/20967	13	0,0620	0,8658	6,0

La determinación de plata por copelación a partir de las muestras de plomo argentífero obtenido del mineral concentrado, presenta los inconvenientes de que ya se habló al principio de este trabajo. La aplicación del método volumétrico, a estas muestras por disolución en ácido nítrico siguiendo el camino trazado anteriormente, presenta ciertas interferencias que conviene estudiar y que serán objeto de otro trabajo, pues no hay que olvidar, que se utilizan materiales y fundentes para obtener el régulo de plomo argentífero a partir de la galena concentrada, que contienen algunas veces entre otros ingredientes cloruro de sodio. Así, por ejemplo, una de las fórmulas utilizadas es la siguiente:

Bicarbonato sódico . . . . .	200 grs
Nitrato sódico . . . . .	48 »
Tetraborato sódico . . . . .	72 »
Tartaro bruto . . . . .	92 »
Sal común . . . . .	128 »

Para cada 5 gramos del mineral (galena concentrada) se emplean aproximadamente 25 gramos del fundente de la composición indicada. Naturalmente las muestras de plomo argentífero obtenido estarán contaminadas de cloruro sódico, como se ha podido comprobar en este laboratorio, lo cual introduce el ión cloro en la disolución resultante del ataque de las muestras por el ácido nítrico, que al combinarse con el ión plata produce una interferencia lógica en nuestro método volumétrico.

Finalmente, citaremos otras interferencias que dificultan la exactitud del método volumétrico, como la presencia de indicios de hierro y cobre en las muestras de plomo argentífero, procedentes del mineral y que algunas veces se presentan en cantidad bastante apreciable.

Es natural, que estas interferencias puedan evitarse con el uso de agentes complejantes del tipo AEDT-Na<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>, pero ello será objeto en todo caso de futuras investigaciones.



## B) MÉTODO POTENCIOMÉTRICO

*Disoluciones empleadas*

Nitratos de plata  $10^{-2}$ n,  $10^{-3}$ n y  $10^{-4}$ n, preparadas por dilución de un nitrato 0,1 n que previamente se valoró gravimétricamente.

Nitrato de plomo 0,2n y 2n aproximadamente, exento de plata.

Ioduro potásico  $5 \cdot 10^{-4}$ n,  $10^{-3}$ n y  $10^{-2}$ n, preparadas por dilución de una 0,1 n previamente contrastada gravimétricamente.

Acetato amónico al 30 %.

Acido nítrico normal y décimonormal.

*Material empleado*

Potenciómetro Philips GM4494 con una sensibilidad de 2 milivoltios.

Electrodo de plata y electrodo de referencia de calomelano saturado.

Puente salino de nitrato amónico saturado.

Agitador magnético.

Microbureta capaz de apreciar 0,005 ml.

*Procedimiento*

Se prepararon muestras de plata y plomo como se indican en la Tabla II que sigue, haciendo variar la relación Ag/Pb desde 1/1.000 hasta 1/20.000, utilizando para ello disoluciones de nitratos de plata y plomo  $10^{-4}$ n y 0,2 n respectivamente, sin más adición posterior que 1 gota de ácido nítrico normal para llevar el pH de la disolución a un valor de aproximadamente 3 a 4.

La adición del ioduro cerca del p.e. requiere precauciones como ya se dijo anteriormente, porque la estabilización del potencial es lenta (aproximadamente de 5 a 10 minutos) y el tiempo medio necesario para realizar la potenciometría oscila entre 30 minutos para Ag/Pb = 1/1.000 y 50 minutos para Ag/Pb = 1/20.000. Por ello se aconseja efectuar la potenciometría lejos de la luz directa; también se aconseja mantener una agitación constante, pues ya se sabe su influencia en la variación del potencial.

En la Tabla II citada a continuación se expresan los resultados experimentales deducidos del estudio de las gráficas correspondientes, cuya representación se acompaña en las figuras 1 y 2. El punto de equivalen-

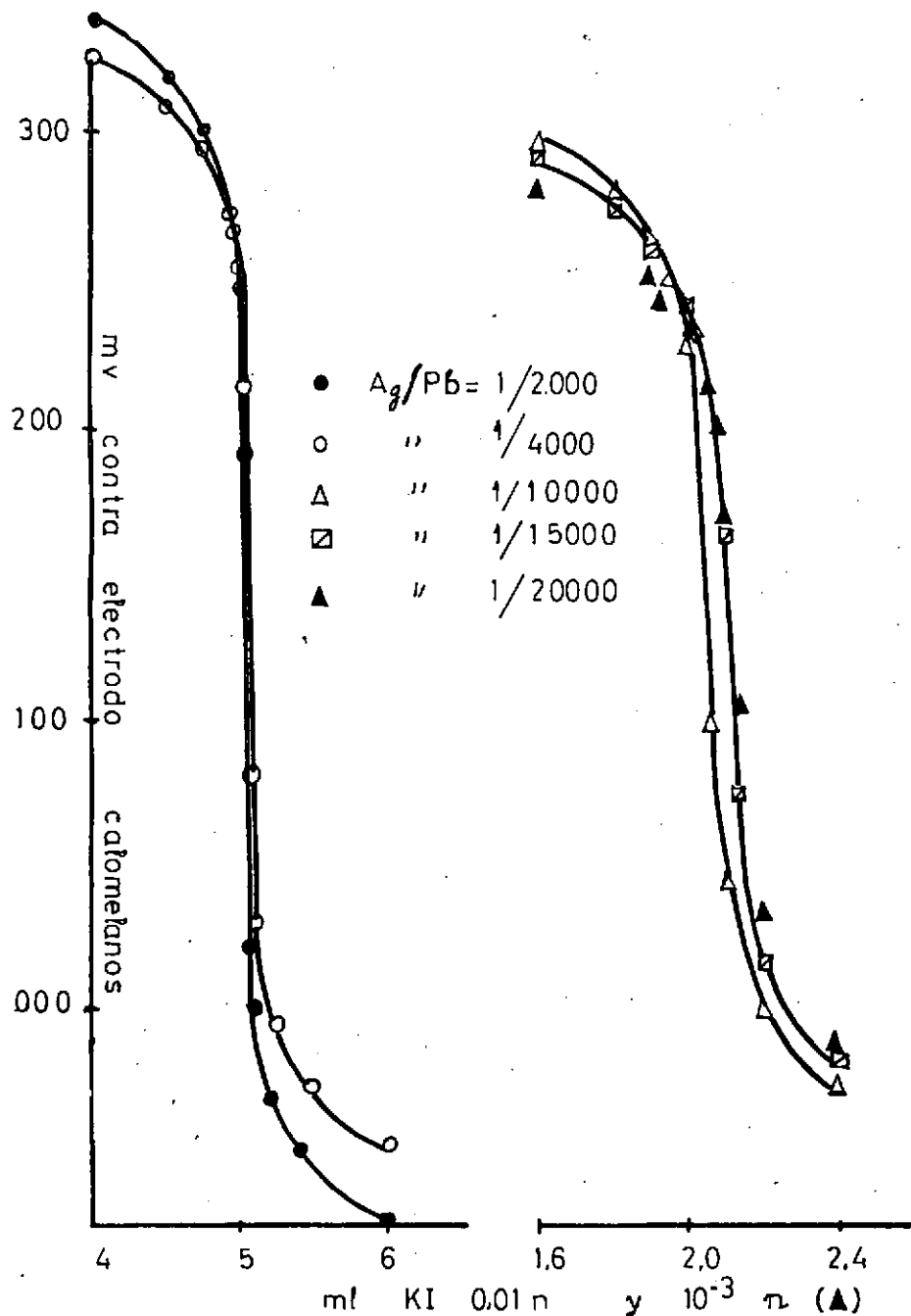


Fig. 1

Fig. 2

Potenciometrías de plata en presencia de plomo



cia se ha calculado por el método de KOLTHOFF (26) y se utilizó como reactivo valorante en las circunstancias que se precisan en la Tabla II. ioduro potásico  $5 \cdot 10^{-4}n$ .

TABLA II

*Determinación potenciométrica de plata en presencia de plomo*

AgNO <sub>3</sub> $10^{-4}n$ puesto f. 0,995 ml	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,2 n puesto ml	Relación Ag/Pb aproxim.	Ag <sup>+</sup> puesto gr x 10 <sup>-4</sup>	Ag <sup>+</sup> encontrado gr. x 10 <sup>-4</sup>	Error aprox. %
5	2,5	1/1000	0,5367	0,5290	-1,5
5	6,25	1/2500	0,5367	0,5286	-1,2
5	12,50	1/5000	0,5367	0,5394	0,5
5	25,00	1/10000	0,5367	0,5501	2,4
5	38,00	1/15000	0,5367	0,5556	3,4
5	50,00	1/20000	0,5367	0,5663	5,5

Del estudio de las gráficas puede observarse el desplazamiento del salto potenciométrico hacia la derecha a medida que aumenta la proporción de plomo en plata, es decir, al disminuir la relación Ag/Pb.

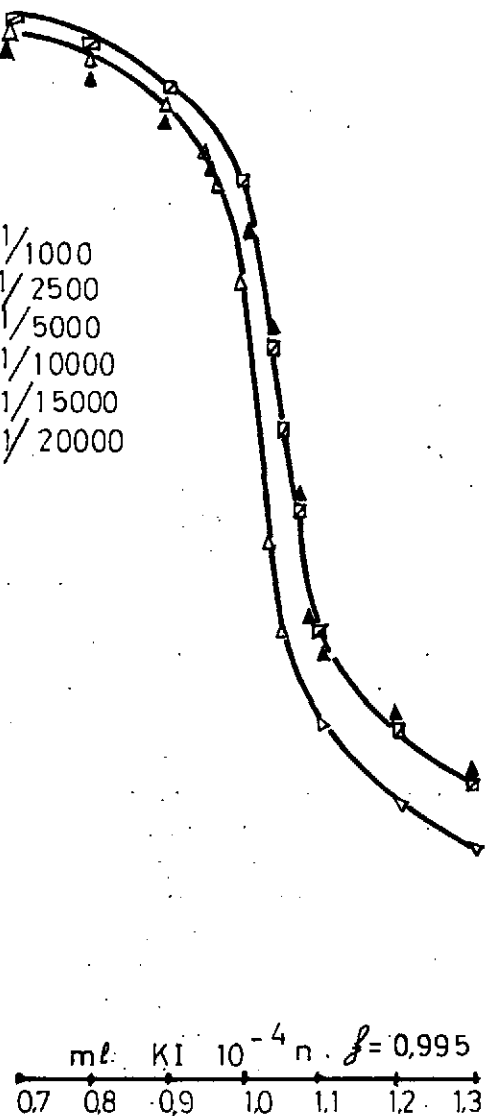
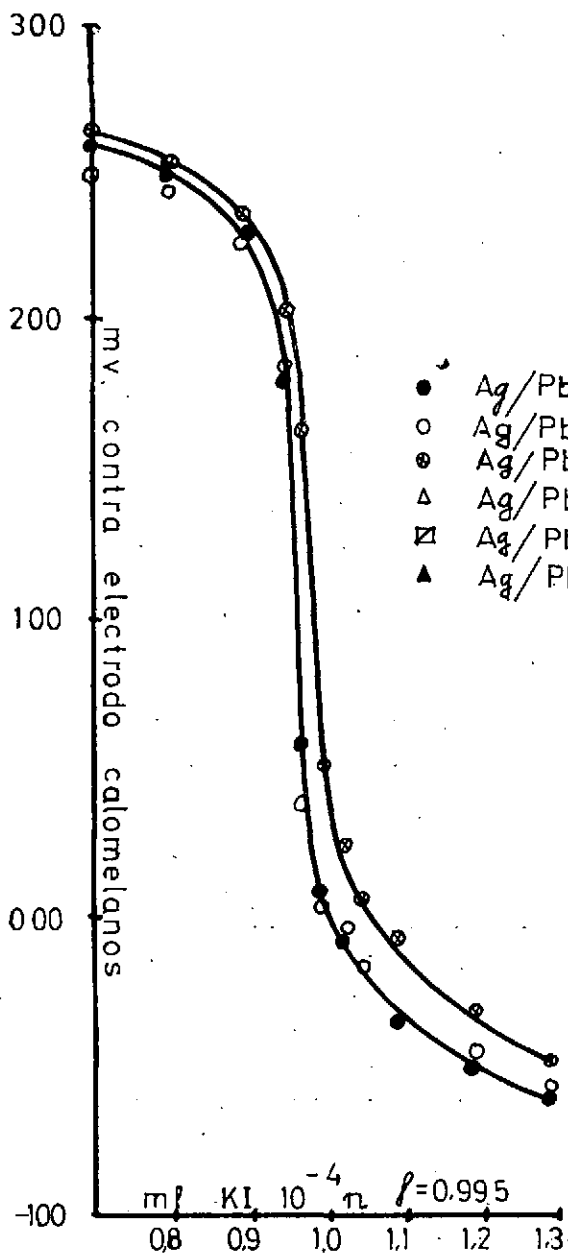
Se observa que los errores pasan de ser negativos a positivos, correspondiendo a la proporción Ag/Pb = 1/5.000 el mínimo error en la medida, lo cual podría explicarse por una compensación de errores al aumentar la proporción de plomo, hasta un cierto límite.

En la Tabla III que sigue se indican los resultados experimentales encontrados, valorando potenciométricamente mezclas de plata y plomo preparadas a partir de disoluciones de nitrato de plata  $10^{-2}n$  y  $10^{-3}n$  y nitrato de plomo  $2n$ , operando a un pH 3-4 aproximadamente y adicionando a las muestras unas 5 gotas de ácido nítrico normal, o en todo caso el suficiente para que las muestras adquieran el pH referido.

(26) KOLTHOFF y FURMAN: *Potentiometric titrations*, 2nd. ed., J. Wiley, 1947.







Potenciometrías de plata en presencia de plomo



TABLA III

*Determinación potenciométrica de plata en presencia de plomo*

$\text{AgNO}_3$ 0,01n $f=0,995$ puesto	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 2n puesto	Relación Ag/Pb aproximada	Ag puesto gr x 100	Ag+ encontrado gr x 100	Error+ aproxim. %
5	50	1/2000	0,5367	0,5426	1,1
5	100	1/4000	0,5367	0,5447	1,4
2	100	1/10000	0,2147	0,2211	3,1
2	150	1/15000	0,2147	0,2297	6,5
$\frac{0,001n}{2}$	20	1/20000	$\frac{\text{gr x } 10^3}{0,2147}$	$\frac{\text{gr x } 10^3}{0,2297}$	6,5

Las gráficas potenciométricas correspondientes a estas determinaciones se ilustran en las figuras 3 y 4. Puede observarse como el error aumenta a medida que aumenta la proporción de plomo con un error máximo de 6,5 % en las condiciones límites, es decir, para la relación Ag/Pb igual a 1/20.000.

Las tres últimas determinaciones de la tabla anterior (relaciones Ag/Pb iguales a 1/10.000, 1/15.000 y 1/20.000) se realizaron en condiciones especiales, adicionando a las muestras después de preparadas como se dijo, 10, 15 y 4 ml respectivamente, de acetato amónico al 30 %, con lo que el pH adquiere un valor próximo a 4; pues se ha comprobado que cuando la relación plata-plomo está comprendida entre los valores señalados (\*), la presencia del acetato amónico disminuye considerablemente el error potenciométrico en la volumetría correspondiente, porque disminuye la actividad de los  $\text{Pb}^{2+}$  presentes, como es sabido.

La cantidad de dicho reactivo a añadir (acetato amónico) a las muestras, se ha calculado sobre la base de un 10 % del volumen total de la muestra a valorar. En las figuras 5, 6 y 7 se ilustra lo dicho. Las gráficas A corresponden a potenciometrías con adición de acetato amónico y las gráficas B sin adición.

En la Tabla IV siguiente, se expresan los resultados numéricos experimentales correspondientes a las gráficas citadas.

(\*) Cuando la sal de plomo tiene una concentración absoluta muy elevada.

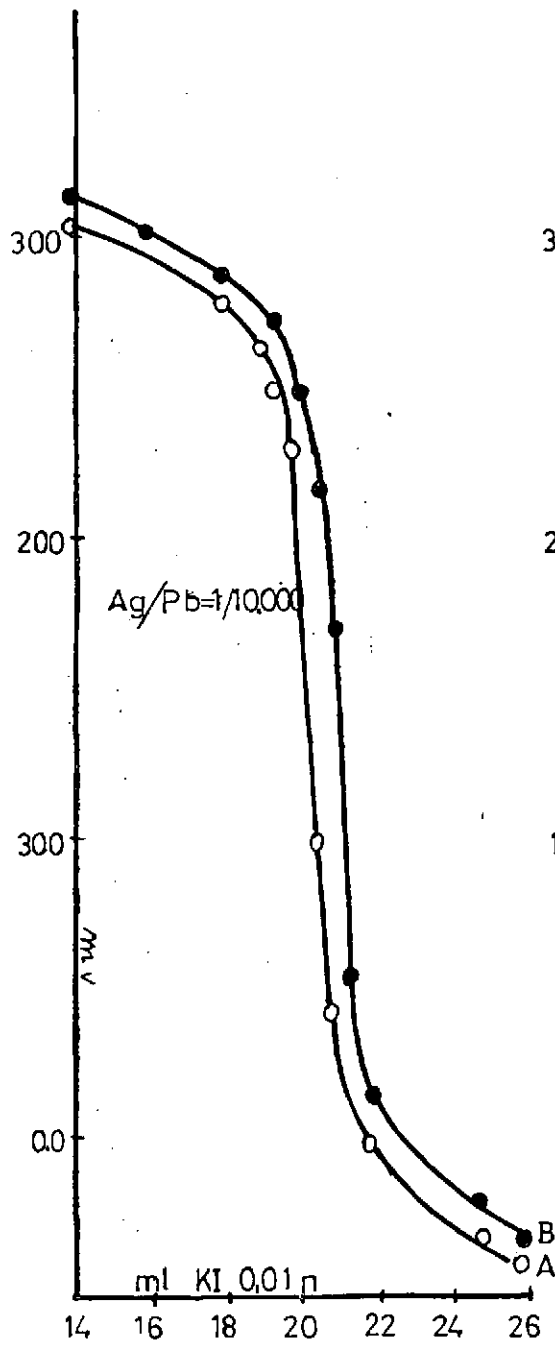


Fig 5

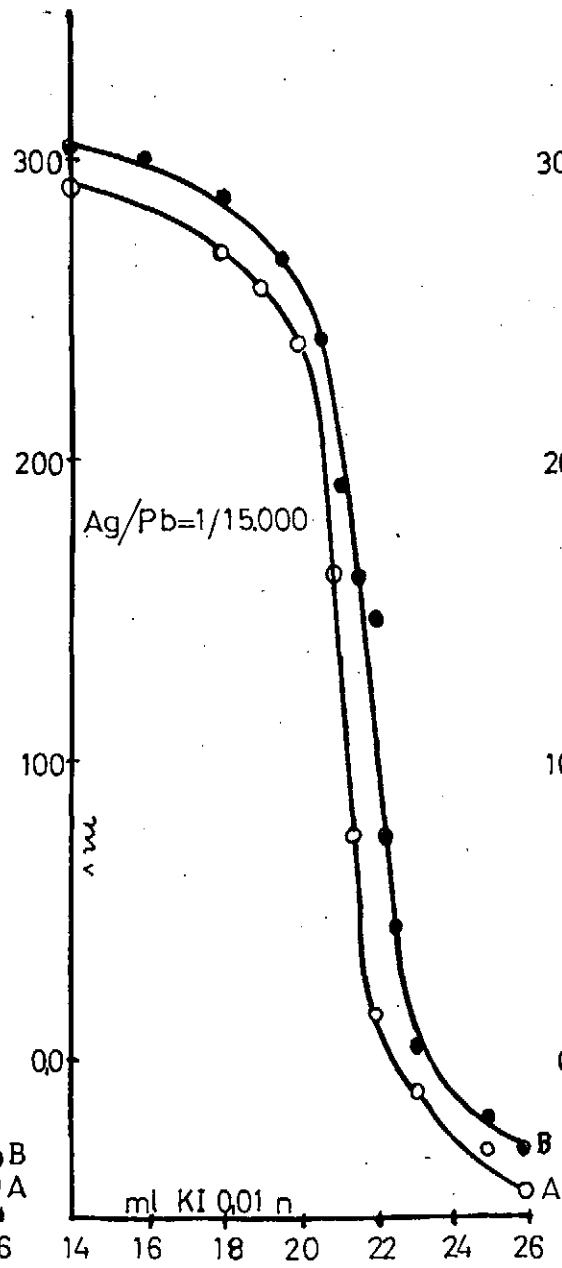


Fig 6

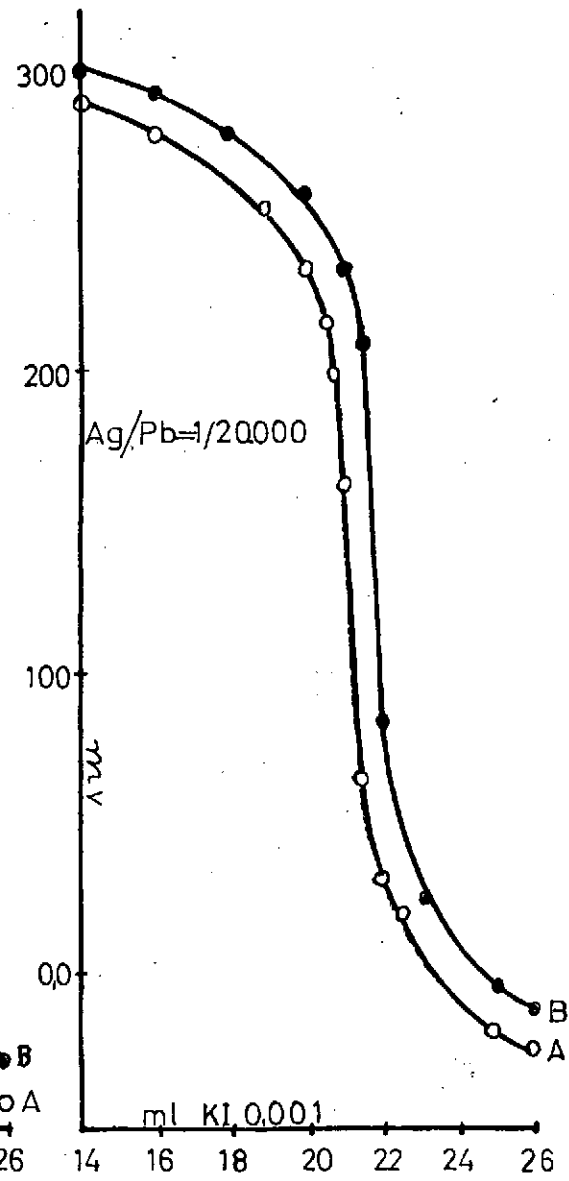


Fig 7

Influencia del acetato amónico en las potenciometrias

TABLA IV

*Influencia del acetato amónico en las potenciometrías de plata en presencia de plomo*

AgNO <sub>3</sub> 0,01n puesto ml	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2n puesto ml	AcONH <sub>4</sub> 30 % añadido ml	Relación Ag/Pb	Ag <sup>+</sup> puesto gr. x 100	Ag <sup>+</sup> encontrado gr x 100	Error aproxim. %
2	100	10	1/10000	0,2147	0,2211	3,1
2	100	nada	1/10000	0,2147	0,2319	7,3
2	150	15	1/15000	0,2147	0,2297	6,5
2	150	nada	1/15000	0,2147	0,2373	9,5
<u>0,001n</u>				<u>gr. x 10<sup>3</sup></u>	<u>gr. x 10<sup>3</sup></u>	
2	20	4	1/20000	0,2147	0,2316	7,0
2	20	nada	1/20000	0,2147	0,2373	9,5

Del estudio anterior se saca la conclusión de que el acetato amónico, sólo tiene un efecto eficaz cuando la concentración absoluta del plomo en la muestra es grande (de 0,5 a 2n en nitrato de plomo) y la relación Ag/Pb es igual o inferior a 1/10.000. Así pues, en la Tabla I, donde operamos con nitrato de plomo 0,2n, no fue necesario adicionar acetato.

Con respecto a la estabilización del potencial en las proximidades del p.e., como a la duración de la volumetría potenciométrica en cada ensayo, valen las mismas consideraciones ya expuestas anteriormente.

Este trabajo ha sido realizado en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Murcia (Laboratorio de Química Analítica), con la ayuda del Fomento a la Investigación en la Universidad.