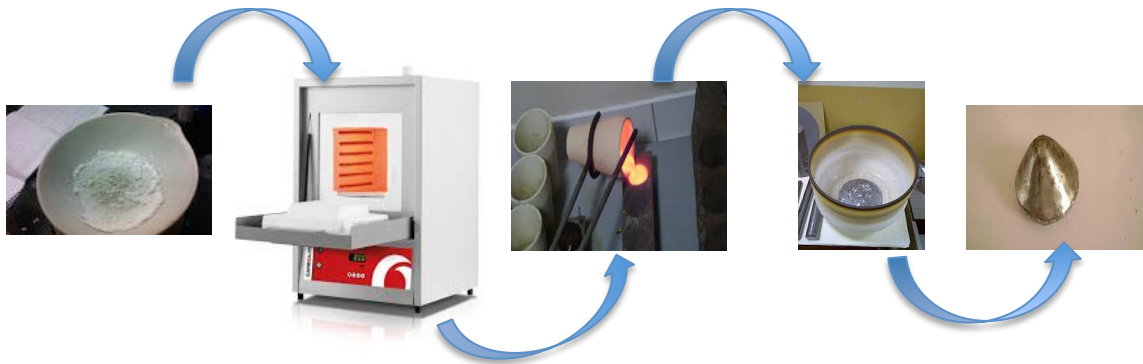


Ejercicio de clase: Titulación de Ag(I) en presencia de HNO₃ en procesos de reciclado.

Dr. Alejandro Baeza

La Ag(I) interviene en muchos procesos químicos desde el control de pureza de materiales electrónicos hasta objetos de uso cotidiano con depósitos de Ag o en registros fotográficos. En todos los casos es posible recuperar la plata en forma metálica o como nitrato de plata cristalizada.

El primer método, muy costoso, utilizado en nuestra facultad consistía en una reacción de “copelación”, como se realiza a nivel industrial todavía, que consiste en la reducción del AgCl filtrado con nitrato de potasio en estado sólido a 700C en una mufla por un par de horas:



El segundo método recomendado es por electrólisis en medio complejante muy contaminante de ácido cianhídrico o alternativamente tiosulfato y amoniaco, el proceso es de mecanismo complejo y lento (I. González, UAM-I) :



El tercer método se basa en una *reacción redox en medio complejante y pH fijo* <http://microelectrochemalexbaeza.com/videos/>:

$\frac{Ag(NH_3)_2^+ | Ag^+}{E = 0.722 - 0.059 \cdot pH}$
 $\frac{Cu(NH_3)_2^+ | Cu^+}{E = 0.337 - 0.059 \cdot pH}$

La reacción que ocurre puede producirse con una escala de reactividad redox:

La reacción de reducción de la Ag(I) por el cobre en medio amoniacal y su constante de reacción se calcula de la siguiente manera:

$$Cu^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^+ + e^- \quad K = 10^{17}$$

$$Ag(NH_3)_2^+ + e^- \rightleftharpoons Ag^+ + Cu(NH_3)_2^+ \quad K = 10^{14}$$

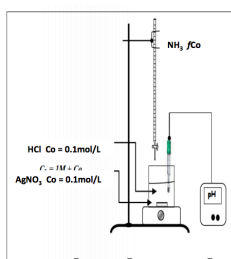
$$Cu^+ + Ag(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons Ag^+ + Cu(NH_3)_4^+ \quad K = 10^{31}$$

Después de producir plata metálica a partir de Ag (I) por oxidación de Cu (0), se recolectan los cristales de Ag y se solubiliza por oxidación con ácido nítrico por oxidación con ácido nítrico concentrado cristalizando AgNO₃ pura. Se filtran los cristales y se lavan con agua fría y etanol.



Una vez filtrados y secados los cristales de AgNO₃ se valoran titulométricamente con amónico normalizado para detectar también la presencia de H⁺ provenientes del ácido nivelado solubilizante.

Se monitorea el pNH₃ con un electrodo selectivo, *ISE*, o bien con un ISE de membrana de vidrio para monitorizar el pH del proceso:



El objetivo de este ejercicio es estudiar la evolución del pNH₃ y del pH, toda vez que:

$$K_{Ag(NH_3)_2}^{2NH_3} = 10^7 \quad K_{NH_4}^H = 10^9$$

Preguntas:

- 1.0 En una escala de reactividad conveniente predecir sendas reacciones operativas de titulación.
- 2.0 Predecir la evolución del pNH₃ = f (f) de una mezcla de F_{AgNO3} = F_{HNO3} = Co. para Co = 0.1 mol/L, por medio de un DALC, log [i] = f (pNH₃) = f (f) .
- 3.0 Predecir la evolución del pH = f(f) del diagrama anterior.
- 4.0 Concluir sobre la factibilidad de la determinación de la pureza por medio de esta operación analítica propuesta.

Bibliografía

<http://microelectrochemalexbaeza.com/wp-content/uploads/2015/05/TITUL - COMPLEJ 2013 II 23602.pdf>