

TEMA 7

EQUILIBRIOS Y VOLUMETRÍAS DE PRECIPITACIÓN

Se exponen en este tema los principios generales de los equilibrios de precipitación. Las volumetrías de precipitación, basadas en reacciones donde se producen compuestos iónicos de limitada solubilidad, son una de las técnicas analíticas más antiguas que se conocen. Se detallan aquellos procedimientos volumétricos, basados en la formación de un precipitado, de mayor relevancia en el laboratorio analítico.

1. Generalidades

2. Curvas de valoración

2.A. Factores que influyen en la forma la curva de valoración

2.B. Construcción de una curva de valoración

2.C. Valoración de una mezcla

3. Detección del punto final

3.A. Vía instrumental

3.B. Mediante el empleo de indicadores químicos:

3.B.1. Valoración por el método de Mohr

3.B.2. Valoración por el método de Volhard

3.B.3. Valoración por el método de Fajans

1. GENERALIDADES

En la precipitación intervienen equilibrios químicos heterogéneos, ya que están directamente relacionados con la existencia de dos fases:

- La fase líquida, disolución acuosa que contiene iones
- La fase sólida, compuesto químico de composición constante y fórmula conocida.

Las reacciones de precipitación se utilizan con tres fines diferentes en el laboratorio analítico:

1. Separación química: La separación física de distintos compuestos puede llevarse a cabo aprovechando la diferencia de solubilidad entre los compuestos sólidos.
2. Identificación de iones (Análisis químico cualitativo): La presencia de una determinada especie química puede ponerse de manifiesto por la aparición de un determinado compuesto sólido.
3. Análisis químico cuantitativo: Algunas reacciones químicas de precipitación son la base de procedimientos volumétricos para la determinación de ciertos aniones y cationes.

Se define el término **solubilidad** (s) de un soluto en un disolvente dado como la cantidad de soluto necesaria para formar una disolución saturada en una cantidad determinada de disolvente o, lo que es lo mismo, la cantidad máxima de soluto que se disuelve en una cantidad determinada de disolvente. La solubilidad se expresa generalmente en unidades de concentración molar o de masa por unidad de volumen. La solubilidad es un valor característico y constante (a temperatura fija) para cada sustancia. Se define **disolución saturada** como aquella que contiene la máxima cantidad de soluto que puede disolverse en una determinada cantidad de disolvente a una temperatura dada.

Si se agita en agua, a temperatura y presión constantes, una determinada cantidad de un compuesto sólido poco soluble, observándose que una parte del compuesto sólido pasa a la disolución acuosa. La cantidad de compuesto disuelto va aumentando con el tiempo hasta alcanzar un valor constante, se dice entonces que se ha alcanzado el equilibrio, que podemos expresar a través de la ecuación:



Indicándonos que el compuesto sólido coexiste con la parte que se ha disuelto y permanece en disolución.

Si medimos la concentración de la especie AB en disolución $[AB(ac)]$, obtendremos el valor de la solubilidad en las condiciones de presión y temperatura elegidas. Por tanto, la solubilidad nos indica la cantidad de compuesto que ha pasado a la fase líquida, y se expresa como la suma de las concentraciones de todas las especies formadas al finalizar el proceso de disolución. En este caso, hemos supuesto que todo el sólido disuelto forma la especie neutra AB, la solubilidad se expresa de la siguiente forma:

$$s = C_{AB,dis} = [AB] \quad (2)$$

Si una vez formada la especie AB disuelta, se disocia totalmente de acuerdo con la reacción:



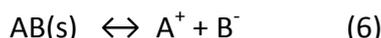
Una vez alcanzado el equilibrio se cumple:

$$[AB] = [A^+] = [B^-] \quad (4)$$

De acuerdo con la ecuación (2), la solubilidad se puede expresar como:

$$s = [AB] = [A^+] = [B^-] \quad (5)$$

En este caso propuesto, como la reacción de disociación es total y tiene lugar de forma instantánea, podemos afirmar que la especie AB no existe en el equilibrio. En el proceso de disolución del compuesto sólido se establece un equilibrio entre el compuesto AB y los iones correspondientes, que representamos de la siguiente forma:



Cuando se alcance el equilibrio, como P y T son constantes, la energía libre de esta reacción, ΔG_R , será igual a cero, cumpliéndose:

$$\Delta G_R^{\circ} = -RT \ln K = -RT \ln K_{ps} \quad (7)$$

$$\text{Siendo, } K_{ps} = \frac{a_{A^+} a_{B^-}}{a_{AB}} \quad (8)$$

K_{ps} es la constante de equilibrio de la reacción bajo estudio. Ahora bien, ya que la actividad de un compuesto sólido está referida a su fracción molar, podremos decir que para un compuesto puro su actividad vale la unidad y por tanto combinando las ecuaciones (7) y (8),

$$K_{ps} = a_{A^+} a_{B^-} = e^{-\Delta G_R^{\circ}/RT} \quad (9)$$

Siendo la temperatura constante, el término exponencial también lo será y podremos expresar:

$$a_{A^+} a_{B^-} = \text{constante} = K_{ps} \quad (10)$$

La constante K_{ps} se conoce con el nombre de producto de solubilidad termodinámico, ya que está expresado en términos de actividad. Si aceptamos que en cualquier circunstancia nos encontramos dentro de los límites de las disoluciones diluidas, podemos sustituir los términos de actividad por concentración, llegando a la siguiente ecuación, que corresponde a la constante del producto de solubilidad:

$$K_{ps} = [A^+] [B^-]$$

De forma más general, considerando un compuesto de fórmula $A_mB_n(s)$, que se solubiliza parcialmente en agua a través de la formación de la especie A_mB_n y que posteriormente se disocia de forma completa, podremos escribir la siguiente reacción:



Siendo la expresión de su producto de solubilidad:

$$K_{ps} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$$

Para predecir el estado de una determinada disolución respecto a la solubilidad de una especie química se cumplirá siempre que:

Si el producto de las concentraciones de sus iones elevadas a sus correspondientes coeficientes estequiométricos es mayor que su valor del producto de solubilidad, se cumple la condición de precipitación y la disolución estará sobresaturada. Si dicho producto es igual al valor de su K_{ps} , se cumple la condición de equilibrio y la disolución estará saturada; y finalmente si el producto es menor que su K_{ps} , se cumple la condición de disolución, encontrándonos ante una disolución insaturada.

Los principales **factores que afectan a la solubilidad** de un precipitado son la temperatura, la naturaleza del disolvente, algunos factores cristalográficos o morfológicos (tamaño de partícula, grado de hidratación, envejecimiento), la presencia de electrolitos (efecto salino y efecto del ión común) y la influencia de otros equilibrios iónicos. El estudio detallado de dichos factores ha sido estudiado previamente en la asignatura titulada "Química" en el primer cuatrimestre del mismo curso donde se imparte esta asignatura, de modo que se recomienda el repaso de estos factores.

En una volumetría de precipitación la reacción química de valoración es de precipitación, por tanto va apareciendo un precipitado de solubilidad limitada en el

medio de valoración durante el transcurso de la misma. Se trata de una de las técnicas analíticas más antiguas que se conocen, remontándose a mediados del siglo XIX.

Los requisitos que ha de cumplir una reacción de precipitación para poder ser aplicada en una volumetría son:

- Ser cuantitativa. El precipitado formado debe ser suficientemente insoluble en las condiciones de la valoración.
- Ser estequiométrica: reactivo y analito han de formar un precipitado de composición fija y definida.
- Ser rápida: De lo contrario sería necesario alargar el tiempo entre adiciones de reactivo al medio de valoración y el punto final no se detectaría con nitidez.
- Disponer de un sistema indicador para localizar el punto final: el número de indicadores es pequeño, por ello a menudo se detecta el punto final vía instrumental (a través de métodos turbidímetros, potenciómetros, conductímetros...).

Sin embargo, debido a que la velocidad de formación de muchos precipitados es lenta, el número de agentes precipitantes que se pueden emplear es muy reducido. Así que estas valoraciones tienen una aplicación muy limitada. El reactivo precipitante más empleado con diferencia es el nitrato de plata, usándose para la determinación de haluros, otros aniones similares a los haluros (como CN^- , SCN^- , CNO^-), mercaptanos (-SH), ácidos grasos y varios aniones inorgánicos di- y trivalentes. Las valoraciones basadas en el uso de nitrato de plata se denominan en ocasiones métodos argentométricos o argentometrías.

2. CURVAS DE VALORACIÓN

La representación de la función p de la concentración molar del analito frente al volumen de valorante da lugar a una curva sigmoidea.

El punto de equivalencia corresponde al punto de máxima pendiente de la curva y por consiguiente es el máximo en la curva que se obtendría al obtener la derivada de la curva de valoración. En las valoraciones de estequiometría 1:1 (valorante:analito), el punto de equivalencia es el punto medio del salto de la curva de valoración. Esto es aplicable también para curvas de valoración ácido-base, de complejación y redox. Para estequiometrías distintas de 1:1, por ejemplo $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$, la curva no es simétrica en torno al punto de equivalencia. El punto de

equivalencia no corresponde con el punto medio del salto de la curva y no es un punto de inflexión.

En la práctica se eligen condiciones tales que las curvas de valoración presenten un salto brusco, de forma que el punto de máxima variación sea una buena estimación del punto de equivalencia, independientemente de la estequiometría.

2.A. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA FORMA DE LA CURVA DE VALORACIÓN

La forma de una curva de valoración por precipitación está directamente influenciada por el valor de la K_{ps} del precipitado formado así como por las concentraciones de las disoluciones de analito y reactivo.

Para cualquier tipo de valoración, a mayor valor de la constante de la reacción, tanto más pronunciado será el cambio de concentración en torno al punto de equivalencia. En el caso de las volumetrías de precipitación, cuanto menor es el producto de solubilidad (K_{ps}), es decir más insoluble es el precipitado, mayor será la constante de equilibrio de la reacción de valoración y por tanto más brusco es el cambio en el punto de equivalencia.

Los iones que forman precipitados con productos de solubilidad mucho mayores de 10^{-10} no producen puntos finales satisfactorios. Si comparamos los saltos obtenidos en los puntos de equivalencia para la valoración de un mismo volumen de tres disoluciones de igual concentración de aniones yoduro, bromuro y cloruro, empleando la misma disolución de nitrato de plata, el cambio en el punto de equivalencia es mucho más satisfactorio para AgI, que presenta el menor valor de K_{ps} .

En cuanto al efecto de la concentración de los reactivos de la reacción de precipitación, el salto en el punto de equivalencia es tanto más pronunciado cuanto mayor sea la concentración de analito y valorante.

2.B. CONSTRUCCIÓN DE LA CURVA DE VALORACIÓN

Para la construcción de las curvas de valoración, en primer lugar se establecerá la estequiometría de la reacción de precipitación, seguidamente se localizará el volumen de reactivo valorante añadido en el punto de equivalencia, para pasar a calcular los valores de p_{Analito} ó p_{Reactivo} en distintos puntos de las regiones de la curva.

Veamos cómo se construye la curva de valoración a través de un ejemplo:

Valoración de 50 mL de NaCl 0,1 M con AgNO₃ 0,1 M (K_{ps} AgCl=1,82 x 10⁻¹⁰)

Reacción de valoración: Ag⁺(ac) + Cl⁻(ac) ↔ AgCl(s)

El volumen de Ag⁺ añadido en el punto de equivalencia, al ser el producto de la reacción de estequiometría 1:1, serán 50 mL.

Vamos a plantear en primer lugar la representación de pCl frente a volumen de AgNO₃ añadido:

Punto inicial. No se ha agregado valorante al medio de valoración:

$$[Cl^-] = 0,1 \text{ M, por tanto } pCl = 1,0$$

Zona de pre-equivalencia. En esta zona ya ha comenzado a precipitar el AgCl según la reacción de valoración y la concentración total de cloruro se calcula según la ecuación:

$$[Cl^-] = [Cl^-]_{\text{sin valorar}} + [Cl^-]_{\text{por solubilidad del AgCl}}$$

Puesto que hay más moles de anión cloruro que de catión plata, en esta zona prácticamente la totalidad del catión Ag⁺ se ha invertido en formar AgCl(s). Para calcular esa pequeñísima concentración de Cl⁻ que aparece tras su reacción con Ag⁺, podemos suponer que la reacción de valoración se ha completado y algo de AgCl(s) se redisuelve. La solubilidad de Cl⁻ se determina por la concentración de Ag⁺ que queda en disolución:

$$[Cl^-]_{\text{por solubilidad del AgCl}} = \frac{K_{ps}}{[Ag^+]}$$

El cloruro libre, en su mayor parte, corresponde al que no ha precipitado por la adición del valorante. Comparado con éste, el cloruro debido a la redisolución de AgCl(s) es despreciable. Por tanto podemos considerar que $[Cl^-] = [Cl^-]_{\text{sin valorar}}$, de hecho si se llevan a cabo los cálculos considerando ambos términos, para un volumen de valorante de 10 mL, el resultado es el mismo que si sólo se considera la concentración de cloruro sin valorar: pCl=1,18.

Si el volumen de valorante es muy cercano al del punto de equivalencia, la cantidad de Cl⁻ por solubilidad del precipitado puede no ser despreciable respecto de la que queda de Cl⁻ sin valorar, y por tanto se obtiene un valor de pCl ligeramente diferente si se considera la cantidad de anión que existe en la disolución por redisolución del AgCl(s).

Punto de equivalencia. En este punto se ha añadido la cantidad exacta de valorante necesaria para reaccionar con todo el cloruro. Podemos considerar que todo el AgCl precipita y algo del mismo se redisuelve, dando lugar a una concentración de Ag^+ igual a la de Cl^- . El valor de la concentración de cloruro se calcula teniendo en cuenta esta consideración en la expresión de la constante del producto de solubilidad del precipitado:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]. \text{ Dado que } K_{ps} \text{ AgCl} = 1,82 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = [\text{Cl}^-]^2$$

$$[\text{Cl}^-] = \sqrt{1,82 \times 10^{-9}} = 1,349 \times 10^{-5} \text{ M} \rightarrow \text{pCl}=4,87=\text{pAg}, \text{ pues el sólido es de estequiometría 1:1.}$$

Zona de post-equivalencia. Tras el punto de equivalencia existe exceso de Ag^+ y todo el Cl^- ha precipitado como AgCl. El Cl^- en disolución existe por solubilidad del precipitado, que se calcula considerando la concentración de ión plata en la disolución dentro de la constante del producto de solubilidad. Para un volumen de valorante de 60 mL:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_{ps}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1,78 \times 10^{-10}}{0,0167} = 1,07 \times 10^{-8} \text{ M} \rightarrow \text{pCl} = 7,97$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{(60 - 50) 0,1}{110} = 0,0167 \text{ M}$$

Planteemos a continuación la representación de pAg, en vez de pCl, frente a volumen de AgNO_3 añadido:

Punto inicial. Todavía no se ha añadido nada de Ag^+ al medio de valoración:

$$[\text{Ag}^+] = 0 \rightarrow \text{pAg no se puede calcular}$$

Zona de pre-equivalencia. En cualquier punto de esta zona, la cantidad de catión Ag^+ añadida se ha invertido en producir $\text{AgCl}(s)$, por tanto calculamos esa pequeñísima cantidad de Ag^+ que existe en disolución por solubilidad del precipitado. Para 10 mL de valorante agregado

$$[\text{Ag}^+] = K_{ps}/[\text{Cl}^-] = 1,78 \times 10^{-10} / 0,0667 = 2,67 \times 10^{-8} \text{ M} \rightarrow \text{pAg} = 8,57.$$

Punto de equivalencia. En este punto se ha añadido la cantidad exacta de Ag^+ necesaria para reaccionar con todo el Cl^- que había en el medio de valoración. Todo el AgCl precipita y se redisuelve algo, esa cantidad depende del producto de solubilidad

del precipitado (K_{ps}), siendo por tanto independiente de las concentraciones o volúmenes originales.

$$[Ag^+] = [Cl^-]. \text{ Dado que } K_{ps} AgCl = 1,78 \times 10^{-10} = [Ag^+] [Cl^-] = [Ag^+]^2$$

$$pAg=4,87$$

Zona de post-equivalencia. A partir del punto de equivalencia, la concentración de Ag^+ queda determinada casi por completo por la cantidad de Ag^+ añadida tras el punto de equivalencia, pudiendo despreciarse la concentración que aparece por disolución del precipitado.

2.C. VALORACIÓN DE UNA MEZCLA

Si se valora una mezcla de dos iones, primero precipita el menos soluble. Si además los productos de solubilidad son suficientemente distintos, la precipitación del primero puede ser casi cuantitativa antes de que comience la precipitación del segundo ión.

Consideremos la valoración de una disolución conteniendo ión yoduro e ión bromuro con nitrato de plata como valorante. Dado que $K_{ps}(AgI) \ll K_{ps}(AgBr)$, el catión plata precipitará primero al anión yoduro. Al ir añadiendo más valorante continúa precipitando I^- , sin afectar al Br^- . Cuando la precipitación de I^- es casi completa, la concentración de Ag^+ aumenta bruscamente. Cuando la concentración de Ag^+ aumenta suficientemente, empieza a precipitar Br^- , y la concentración de Ag^+ va variando poco a poco de nuevo y finalmente, cuando ha precipitado todo el Br^- , se produce otro cambio brusco en la concentración de Ag^+ . En la curva de valoración se detectan dos saltos, el primero corresponde al punto de equivalencia del AgI y el segundo al punto de equivalencia del $AgBr$. Aunque, como **punto final de la valoración de I^-** se toma la intersección del tramo de variación brusca de pAg y el tramo prácticamente horizontal siguiente. La precipitación del I^- no es completamente íntegra cuando empieza a precipitar el Br^- , de modo que la intersección indicada es una aproximación mejor para el punto de equivalencia que el punto medio del salto. Como **punto final de la valoración del Br^-** se toma el punto medio del 2º salto brusco. Los moles de Br^- corresponden a los moles de Ag^+ vertidos entre el primer y segundo punto final.

3. DETECCIÓN DEL PUNTO FINAL

3.A. VÍA INSTRUMENTAL

Los dos métodos instrumentales más comúnmente empleados para detectar el punto final de una volumetría de precipitación son los electroanalíticos y los turbidimétricos.

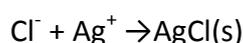
- Los puntos finales potenciométricos se obtienen al medir la diferencia de potencial entre un electrodo de plata y un electrodo de referencia, cuyo potencial es constante e independiente del reactivo adicionado. Otro método electroanalítico empleado es la amperometría, midiéndose la corriente generada entre un par de microelectrodos de plata en la disolución de analito.
- En una valoración por precipitación la disolución de valoración se hace cada vez más turbia a medida que nos aproximamos al punto de equivalencia, ya que las partículas en suspensión dispersan la luz. Tras el punto de equivalencia la turbidez prácticamente no varía porque ya no se forma más precipitado, aunque pudiera observarse una disminución de la turbidez por el efecto de la dilución.

3.B. MEDIANTE EMPLEO DE INDICADORES QUÍMICOS

El uso de indicadores químicos constituye una vía muy sencilla para la detección del punto final en volumetrías de precipitación, pudiendo distinguir aquellos que dan lugar a la formación de un compuesto coloreado, ya sea sólido (Método de Mohr) o en disolución (Método de Volhard), y aquellos se adsorben sobre el precipitado en el punto final de la valoración (Método de Fajans). La mayoría de las aplicaciones de las volumetrías de precipitación implican al catión plata en la reacción de valoración, por lo que se llaman valoraciones argentométricas.

3.B.1. Valoración por el método de Mohr

El método de Mohr se emplea principalmente para la determinación de anión cloruro usando ión plata como valorante. La reacción de valoración da lugar a un precipitado de color blanco:



El punto final viene determinado por la formación de un precipitado rojo (Ag_2CrO_4) que aparece cuando la precipitación de AgCl es completa. La solubilidad del

cromato de plata es mayor que la del cloruro de plata, de acuerdo con sus respectivos productos de solubilidad y estequiometrías de los compuestos. La concentración de catión plata cuando todo el analito (Cl⁻) ha precipitado, es consecuencia de la solubilidad del producto de la reacción de valoración (AgCl): $1,35 \times 10^{-5}$ M. Por tanto, la concentración de anión cromato necesaria para la formación de cromato de plata en esas condiciones sería:

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{K_{ps}(Ag_2CrO_4)}{[Ag^+]^2} = \frac{1,2 \times 10^{-12}}{(1,35 \times 10^{-5})^2} = 6,6 \times 10^{-3} M$$

Así pues, debe agregarse anión cromato en esta concentración para que aparezca el precipitado rojo justo después del punto de equivalencia. Sin embargo, esa concentración tan alta proporciona al medio de valoración un color amarillo tan intenso, que dificulta la detección del color rojo del precipitado. Por ello, normalmente se usan concentraciones inferiores de cromato, requiriéndose por tanto un exceso de reactivo para detectar el color rojo. Este exceso se corrige con la valoración de un blanco.

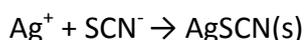
La valoración de método de Mohr debe llevarse a cabo a valores de pH comprendidos entre 7 y 10, ya que a pH > 10, el ión Ag⁺ precipita como AgOH antes que como Ag₂CrO₄ no detectándose el color rojo de indicación del punto final. Por otro lado, si pH < 7, el Ag₂CrO₄ se solubiliza al protonarse los iones cromato. Normalmente, se logra un pH adecuado al saturar la disolución del analito con carbonato ácido de sodio.

Este método es aplicable también a la determinación de Br⁻ y CN⁻. Pero no es útil sirve para determinar I⁻ y SCN⁻, ya que los precipitados AgI y AgSCN adsorben iones cromato y el punto final no se detecta con claridad.

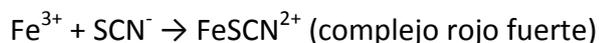
3.B.2. Valoración por el método de Volhard

En 1874 el químico alemán Jacob Volhard describió por primera vez el método que lleva su nombre. Se distinguen dos variantes de este método: el método directo y el indirecto.

Método directo: Los iones plata se valoran con una disolución patrón de ión tiocianato según la reacción química:



Como indicador se usa una disolución ácida de sulfato ferroso amónico (alumbre férrico), que al reaccionar con el valorante torna roja la disolución de valoración según la reacción:

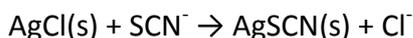


Es importante que la valoración se efectúe en medio ácido para evitar la formación de las especies FeOH^{2+} y $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ de color anaranjado y pardo, respectivamente, y que enmascaran la primera aparición del color rojo esperado. Por otro lado, la concentración del indicador no es crítica en la valoración de Volhard.

La *determinación indirecta de halogenuros* es la aplicación más importante del método de Volhard. Para valorar Cl^- es preciso hacer una valoración por retroceso. Primero se precipita el Cl^- con una cantidad perfectamente conocida en exceso de AgNO_3 estándar.

El $\text{AgCl}(\text{s})$ se aísla y el exceso de Ag^+ se valora con KSCN en presencia de Fe^{3+} . Sabiendo cuanto SCN^- se ha gastado en la valoración por retroceso, se sabe la cantidad de catión Ag^+ que se usó en exceso, respecto a la necesaria para reaccionar con el Cl^- presente en la muestra. Como la cantidad de Ag^+ total es conocida, la cantidad consumida por el Cl^- se calcula por diferencia.

Si comparamos los productos de solubilidad de AgCl y AgSCN , vemos que AgCl es más soluble que AgSCN . Por tanto podría ocurrir la reacción de desplazamiento:



El AgCl se va disolviendo lentamente. Para evitar esta reacción secundaria, se recomienda filtrar el AgCl y valorar la Ag^+ en exceso en el filtrado. Los iones Br^- y I^- , cuyas sales de plata son menos solubles que el AgSCN , pueden valorarse por el método indirecto de Volhard sin aislar el precipitado de haluro de plata.

En la valoración de I^- , no se añade el indicador férrico hasta encontrarnos en las cercanías del punto de equivalencia, pues el I^- puede ser oxidado a I_2 por el Fe^{3+} .

3.B.3. Valoración por el método de Fajans

Los indicadores de adsorción son compuestos orgánicos con tendencia a adsorberse sobre la superficie del sólido en una volumetría de precipitación. En teoría, la adsorción (o desorción) ocurre cerca del punto de equivalencia y produce no sólo un cambio de color, sino también una transferencia de color de la disolución al sólido o viceversa.

La mayoría de los indicadores de adsorción son aniónicos, siendo atraídos por las partículas del precipitado que adquieren carga positiva justo después del punto de equivalencia, en las valoraciones con Ag^+ . Al adsorberse el colorante sobre el precipitado cambia el color de este último, señalando dicho cambio de color el punto final de la valoración. Con objeto de detectar de forma clara dicho cambio de color es deseable que el área superficial del sólido sea máxima para que una gran cantidad de colorante se adsorba sobre él. Se usarán unas condiciones tales que mantengan las partículas tan pequeñas como sea posible. Una concentración baja de electrolitos ayuda a impedir la coagulación del precipitado, manteniendo pequeño el tamaño de partícula. Como ejemplos de indicadores de adsorción aniónicos podemos citar: fluoresceína, diclorofluoresceína, eosina y eritrosina; como ejemplos de catiónicos cabe destacar rodamina 6G, rodamina B y fenosafranina.

La valoración por el método de Fajans utiliza un indicador de adsorción. Para entender cómo funcionan estos indicadores, debemos tener presente la carga eléctrica que poseen los precipitados: Cuando se añade Ag^+ a una disolución de Cl^- , existe un exceso de Cl^- en la misma antes del punto de equivalencia. Algo de Cl^- se adsorbe selectivamente sobre el precipitado de AgCl , cargándolo negativamente. Después del punto de equivalencia, hay exceso de Ag^+ en la disolución. Al adsorberse Ag^+ sobre la superficie del AgCl se crea una carga positiva sobre el precipitado. El cambio brusco de carga negativa a positiva tiene lugar en el punto de equivalencia.

La fluoresceína es un indicador de adsorción típico muy útil en la valoración de anión cloruro con catión plata. En disolución acuosa la fluoresceína se disocia parcialmente en iones hidronio y en iones fluoresceinato con carga negativa y de color verde-amarillo.

En las etapas iniciales de la valoración de Cl^- con Ag^+ , las partículas de AgCl poseen carga negativa por la adsorción de iones cloruro en exceso. Los aniones fluoresceinato son repelidos de esta superficie por repulsiones electrostáticas y proporcionan color amarillo-verdoso a la disolución. Sin embargo, tras el punto de equivalencia, las partículas de AgCl poseen carga positiva por la adsorción de iones plata en exceso, adquiriendo carga positiva. En estas condiciones los aniones fluoresceinato son atraídos hacia la capa del contra-ion que rodea a las partículas del sólido. Como resultado de esto se observa la aparición del color rojo del fluoresceinato de plata en la capa superficial de la disolución que rodea al sólido. Debe quedar claro que el cambio de color en la disolución no se debe a un proceso de precipitación, sino de adsorción.