

*INTRODUCCIÓN A LA
EXPERIMENTACIÓN EN QUÍMICA
INORGÁNICA*

**Eduardo J. Fernández Garbayo
José M^a López de Luzuriaga Fernández
M^a Elena Olmos Pérez
M^a Teresa Pinillos Martínez**

PRÓLOGO

El plan de estudios actual de la Licenciatura en Química que se cursa en la Universidad Rioja considera las enseñanzas prácticas como asignaturas independientes. El Área de Química Inorgánica se encarga de impartir las siguientes:

- *Operaciones Básicas de Laboratorio*, de 6 créditos que se cursa en el primer cuatrimestre de primer curso.
- *Introducción a la Experimentación en Química Inorgánica*, de 7,5 créditos que se cursa en el segundo cuatrimestre de segundo curso.
- *Experimentación en Química Inorgánica*, de 6 créditos que se cursa en el segundo cuatrimestre de tercer curso.

Respecto de la primera, aún cuando ha sido adscrita al Área de Química Inorgánica, sus contenidos no pueden ser asignables a un área concreta sino que ofrecen una panorámica general de la química experimental. Es, sin embargo, una asignatura trascendental pues supone, en la mayoría de los casos, el primer contacto de los estudiantes con un laboratorio químico. En ella, los estudiantes adquieren los conocimientos básicos usuales en los laboratorios y, además, se familiarizan con las normas de seguridad más elementales, que emplearán en el resto de laboratorios de la licenciatura.

Por ello, respecto a la asignatura *Introducción a la Experimentación en Química Inorgánica*, objeto del presente documento, los estudiantes conocen las normas de conducta que deben seguir, como no fumar, comer ni beber en el laboratorio o no usar lentes de contacto; las herramientas que deben traer al laboratorio y cuales de ellas son convenientes como tijeras o rotulador de marcar vidrio, por ejemplo; cuales son imprescindibles para su trabajo, como la espátula, las pinzas para tubos de ensayo o la bayeta y cuales son obligatorias para garantizar su seguridad como la bata o las gafas de seguridad.

Por todo ello, en la asignatura de segundo curso se pretende que el alumno se acostumbre a la mecánica del trabajo experimental en Química Inorgánica, adquiera habilidad en el manejo de material común del laboratorio y manipule reactivos específicos, lo que, en ocasiones, implica trabajar con materiales potencialmente peligrosos como ácidos o bases concentrados y calientes. Esto, además, obliga a un escrupuloso cumplimiento de las precauciones de seguridad aprendidas y profundiza en la adquisición de hábitos de comportamiento seguros.

Así pues, los objetivos que se pretende alcanzar a lo largo de la asignatura se pueden concretar en que el alumno:

1º Aprenda las técnicas sintéticas normales en Química Inorgánica. A este respecto cabe decir que dado que éste es el primer contacto de los estudiantes con la Química Inorgánica preparativa, se han seleccionado prácticas en las que todas las reacciones tienen lugar en disolución acuosa y en contacto con el aire. Otras técnicas

más complicadas, como, por ejemplo, medios no acuosos o atmósfera inerte, se reservan para la asignatura de tercer curso.

2° Desarrolle la capacidad de observación del fenómeno químico que llevan a cabo. A este respecto, ante la pregunta de ¿qué pasa cuando se añade una disolución de nitrato de plata sobre una disolución de cloruro sódico?, tan evitable debe ser la respuesta: “se forma un líquido blanco”, corriente en alumnos recién llegados a la licenciatura, como la de: “precipita cloruro de plata”.

Lo correcto es decir “se observa la aparición de un precipitado blanco” y se interpreta que ha tenido lugar la reacción : $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \downarrow \text{AgCl}$. Esa escrupulosa distinción entre OBSERVACIÓN e INTERPRETACIÓN evitará no pocos disgustos a los futuros profesionales de la Química.

3° Aprenda a organizar su trabajo y a realizar una acertada previsión de los pasos a dar durante su transcurso. De acuerdo con ello, creemos que es preferible desarrollar este curso en unas pocas semanas de trabajo intensivo en lugar de unas pocas clases semanales a lo largo del cuatrimestre. Una razón fundamental para ello es que la mayor parte de las experiencias requieren más de un día de trabajo y se alteran si se dejan en un paso intermedio durante varios días. Por ello desde el comienzo del curso los alumnos saben qué prácticas tienen que hacer y el tiempo total del que disponen. Con ello, se ven obligados a planificar su ritmo de trabajo, lo que, por otro lado, constituye una buena oportunidad de que se acostumbren a organizar su trabajo en el laboratorio, llegando a darse cuenta por sí mismos del ahorro de tiempo y esfuerzo que supone una programación organizada.

4° Finalmente, que aprenda a elaborar un cuaderno de laboratorio en el que quede constancia fiel de su trabajo, sin relleno innecesario, pero conteniendo toda la información pertinente. Para ello, además tendrá que buscar en las fuentes adecuadas cuantos datos sean precisos para el desarrollo de la práctica y la respuesta de sus cuestiones, que figurarán en su reporte. Asimismo es importante que en él se refiera a lo que realmente se ha observado en el laboratorio y no a lo que cree que debería haber visto. Así desarrollará un espíritu crítico y se habituará a buscar explicaciones para las observaciones inesperadas.

Para cumplir estos objetivos se propone un programa de 10 prácticas que deben ser realizadas por cada estudiante. La evaluación final se basará, aparte de en la actitud en el laboratorio y en los conocimientos y aptitudes mostrados en el laboratorio durante la realización del curso práctico, en el cuaderno de laboratorio, y en una prueba escrita realizada durante el preceptivo periodo de exámenes finales.

Cada una de estas 10 prácticas consta de dos partes diferenciadas.

La primera, más preparativa, se destina a la síntesis de sustancias inorgánicas variadas como óxidos (prácticas 1 ó 10), sales simples o dobles (prácticas 2, 4, 6, 7 ó 9) y sales complejas (prácticas 5, 7 ó 10). Otras se refieren a la obtención de un metal

(práctica 8, o un ensayo de la práctica 1). Junto a estas prácticas de síntesis, en la nº 3 se determina la constante del producto de solubilidad de una sal, práctica en la cual se pretende que el alumno muestre un escrupuloso rigor, aunque sólo allí donde hace falta.

Cada una de estas prácticas se acompaña, en su segunda parte, de una serie de ensayos complementarios, que generalmente se realizan a escala de tubo de ensayo y que muestran la composición y propiedades de las sustancias preparadas en la primera parte, ofreciendo, cuando es posible, una panorámica del comportamiento de los compuestos lo más amplia posible. En todo caso, esto permite al alumno ver un número mucho mayor de reacciones del que sería viable a escala sintética, tanto por el mayor gasto económico como por el tiempo necesario para ello. Con miras a reducir el tiempo dedicado a este tipo de experimentos, y poder aumentar su número, se utiliza una serie de disoluciones preparadas desde el comienzo del curso práctico. Por ello, la relación de guiones se inicia con uno referido a la preparación de dichas disoluciones que se distribuye entre los alumnos de un mismo turno y que, una vez preparadas, son compartidas por todos los alumnos de dicho turno.

Finalmente, cada uno de los guiones termina con una serie de cuestiones que el alumno debe contestar, lo que permite afianzar los conocimientos adquiridos. Estas son de dos clases: Unas llamadas “cuestiones previas” que contienen todos los conocimientos que el alumno adquiere en la fase de preparación de la práctica, como reacciones que van a tener lugar, cantidades necesarias obtenidas mediante cálculos numéricos, etc.... y otras “cuestiones posteriores” que resumen los conocimientos y observaciones, como cantidades obtenidas, rendimientos, resultado de los ensayos correspondientes a las propiedades químicas..., que se deben obtener durante la ejecución del trabajo práctico.

Respecto de las primeras, aunque todas las prácticas se explican y se comentan con detalle antes del comienzo del curso práctico, se exige a los alumnos que resuelvan estas cuestiones previas antes de comenzar cada práctica y que consten en su cuaderno. Esto último será comprobado por los profesores, como forma complementaria de evaluación.

BIBLIOGRAFÍA

En la actualidad existe un gran número de libros de prácticas de Química Inorgánica y no es nuestra intención dar aquí una completa relación de ellos. Únicamente reflejaremos los que más hemos empleado en la confección de estos guiones:

- Adams, D.M. y Raynor, J.B. “*Química Inorgánica Práctica Avanzada*”. Reverté, 1966.
- Angelici, R.J. “*Técnicas y Síntesis en Química Inorgánica*”. Reverté, 1979.
- Brauer, G. “*Química Inorgánica Preparativa*”. Reverté, 1958.

Introducción a la Experimentación en Química Inorgánica

- Coronas, J.M. y Casabó, J. *“Reacciones Sistemáticas en Química Inorgánica”*. Publicaciones de la Universitat de Barcelona, 1984.
- Departamento de Química Inorgánica. *“Prácticas de Química Inorgánica”*. Alcalá de Henares, 1987.
- Dodd, R.E. y Robinson, P.L. *“Química Inorgánica Experimental”*. Reverté, 1981.
- Schlessinger, G.G. *“Preparación de Compuestos Inorgánicos en el Laboratorio”*. Ed. Continental, 1986.
- Szafran, Z.; Pike, R.M.; Singh, M.M. *“Microscale Inorganic Chemistry: A Comprehensive Laboratory Experience”*. Wiley, 1991.
- Usón, R y Royo, P *“Prácticas de Química Inorgánica”* Facultad de Ciencias, Zaragoza , 1969
- Woollins, J.D. Ed. *“Inorganic Experiments”* VCH, Weinheim, 1994

Aparte de los anteriores, los alumnos disponen en el laboratorio de algunos libros de consulta en los que buscar los datos que requiera la realización de las prácticas. Estos son:

- Lide, D.R. Ed. *“Handbook of Chemistry and Physics”* CRC Press 1997
- Reactivos Merck. *“Tablas auxiliares para el laboratorio químico”*
- Shriver, D.F.; Atkins, P.W.; Langford, C.H. *“Química Inorgánica”* Reverté, 1998. (Apéndice 2: Potenciales normales de reducción)

Indice

Preparación de disoluciones

1^a.- Preparación de compuestos de plomo a partir de minio

2^a.- Preparación de cloruro cálcico hexahidratado

3^a. Determinación del producto de solubilidad del acetato de plata

4^a.- Preparación de cloruro de manganeso(II) tetrahidratado

5^a.- Preparación de trioxalatoferrato(III) de potasio trihidratado

6^a.- Preparación de sulfato ferroso heptahidratado

7^a.- Preparación de compuestos de cobre (II)

8^a.- Obtención de cromo

9^a.- Preparación de compuestos interhalogenados: ICl_3

10^a.- Preparación de compuestos de cromo en diferentes estados de oxidación

PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES

1.- Almidón.-

Se prepara una pasta con 10 g de almidón y 50 ml de solución que contenga 2,5 mg de HgI_2 y 1,15 g de KI. Se añade sobre la pasta, con agitación constante, 1 litro de agua destilada hirviendo. Se deja en ebullición unos minutos y después de haberse enfriado, se pasa la solución a la botella.

2.- Amoníaco 2M.- Pm= 17

Medir aproximadamente 150 ml de NH_3 concentrado ($d=0,910$ g/ml; 25%) con una probeta pequeña, en la vitrina. Verter en la botella que contenga 0,5 litros de agua destilada. Agitar y diluir hasta 1 litro.

3.- Cloruro de bario 0,5 M.- Pm= 244,2

Disolver 122 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada, en un vaso de un litro. Pasar la solución a la botella y diluir hasta 1 litro.

4.- Acido acético 2 M.- Pm= 60,05

Medir con cuidado 120 ml de ácido acético del 98-100% ($d=1,05^{20}$ g/ml), en una probeta; pasar el ácido a la botella y añadir agua destilada, poco a poco, con agitación, hasta completar el litro.

5.- Acido clorhídrico 2M.- Pm=36,5

Medir con una probeta 174 ml de HCl concentrado ($d=1,18$ g/ml; 35,6%) en la vitrina. Pasar el volumen medido a la botella y diluir con agua destilada hasta 1 litro.

6.- Acido nítrico 2M.- Pm= 63

Se miden, con ayuda de una probeta, 150 ml de HNO_3 concentrado ($d=1,38$ g/ml; 61%). Se vierten en la botella y se diluye con agua destilada hasta completar el litro.

7.- Acido sulfúrico 4M.- Pm=98,1

En una probeta se miden 55,5 ml de H_2SO_4 concentrado ($d=1,84$ g/ml; 96%), que se vierten lentamente sobre 400 ml de agua destilada, contenida en un vaso de precipitados de 0,5 litros. Se deja

Introducción a la Experimentación en Química Inorgánica

enfriar y se pasa la solución a la botella; por último se diluye hasta 1 litro.

8.- Bromuro de potasio 0,5 M.- Pm=119

Disolver 60 g de KBr en agua destilada. Pasar la solución a la botella y completar hasta 1 litro.

9.- Cromato de potasio 0,1 M.- Pm=194,2

Pesar 19,5 g de K_2CrO_4 . Disolver la sal en agua destilada en un vaso de un litro. Verter la solución a la botella y diluir hasta 1 litro.

10.- Hexacianoferrato (III) de potasio 0,1 M.- Pm=329,3

Disolver 33 g de $K_3[Fe(CN)_6]$ en agua destilada. Pasar la solución a la botella y diluir hasta 1 litro.

11.- Hexacianoferrato (II) de potasio 0,1 M.- Pm=422

Pesar 42 g de $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$. Disolver la sal en agua destilada en un vaso de 1 litro. Pasar la solución a la botella y diluir hasta 1 litro.

12.- Ioduro de potasio 0,5 M.- Pm=166,0

Disolver 83 g de KI en agua destilada. Verter la solución a la botella y diluir hasta 1 litro.

13.- Permanganato de potasio 0,1 M.- Pm=158

Disolver 16 g de $KMnO_4$ en agua destilada. Pasar la solución a la botella y diluir hasta 1 litro.

14.- Tiocianato de potasio 0,5 M.- Pm=97

Disolver 48,5 g de KSCN en agua destilada. Pasar la solución a la botella y diluir hasta 1 litro.

15.- Acetato de sodio (solución saturada).- Pm=136,1

Disolver, en caliente 450 g de $NaCH_3COO \cdot 3H_2O$ en unos 400 ml de agua destilada. Verter la solución a la botella y diluir hasta 1 litro. Agitar bien. Si es preciso, filtrar la solución fría.

16.- Cloruro de sodio 0,5 M.- Pm=58,5

Introducción a la Experimentación en Química Inorgánica

En un vaso de 0,5 litros, disolver 29,25 g de NaCl en agua destilada.
Pasar la solución a la botella y diluir hasta 1 litro.

17.- Hidróxido de sodio 2M.- Pm=40

Disolver 80 g de NaOH en agua destilada. Dejar enfriar algo la solución, pasarla a la botella y diluir hasta 1 litro.

18.- Sulfuro de sodio 0,5 M.- Pm=240,2

Disolver 120 g de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en unos 400 ml de agua destilada.
Calentar moderadamente hasta lograr la disolución total. Pasar la solución a la botella y diluir hasta 1 litro.

19.- Nitrato de plata 0,05 M.- Pm=169,8

Pesar 8,5 g de AgNO_3 . Disolver la sal en agua destilada a un vaso de 500 ml. Pasar la disolución a la botella y diluir hasta 1 litro.

20.- Dicromato potásico 0,1 M.- Pm=294,2

Disolver 29,5 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en agua destilada en un vaso de 500 ml.
Pasar la disolución a la botella y diluir hasta 1 litro.

21.- Iodato potásico 0,25 M.- Pm=214

Disolver 53,5 g de KIO_3 en agua destilada caliente. Pasar la disolución a la botella y diluir hasta 1 litro.

1ª.- PREPARACION DE COMPUESTOS DE PLOMO A PARTIR DE MINIO

1ª Parte: Síntesis

Introducción:

El minio es un producto comercial que se emplea en pintura para proteger al hierro contra la corrosión. Se trata de un óxido mixto de plomo (II) y plomo (IV) de composición Pb_3O_4 .

En esta práctica se utilizan aproximadamente 40 gr. como producto de partida para la preparación de otros compuestos de plomo y la observación de algunas de sus propiedades.

Modo de operar:

El producto de partida se coloca en una cápsula grande y se trata con una cantidad de ácido nítrico del 38% en peso, que sea 1,9 veces la cantidad estequiométrica. La mezcla se agita y se calienta suavemente hasta que el residuo sólido, inicialmente rojo, se vuelve negro (≈ 30 minutos). Se diluye entonces añadiendo 100 ml. de agua y se filtra en un Buchner al principio sin succión. Se lava el sólido con agua que se recoge junto al filtrado.

El sólido se separa del papel de filtro y se seca en estufa, comprobando, previamente, su temperatura de descomposición.

Una vez seco, se pesa y se conserva etiquetado como S_1-1 .

Si el filtrado no estuviera limpio, debe repetirse la filtración sobre tierra de diatomeas. Una vez transparente, se transfiere a una probeta de 250 ml y se hacen tres fracciones que contengan el 50, 25 y 25% de la disolución, que se recogen en tres vasos de 100 ml.

- La primera se calienta en placa calefactora para evaporar, hasta reducir su volumen a un tercio del original. Entonces se enfría en baño de hielo con lo que cristaliza un compuesto S_1-2 . Esta operación puede repetirse con las aguas madres para obtener una segunda fracción.

Los cristales obtenidos se secan primero por succión y luego en la estufa; se pesan para calcular el rendimiento y se conservan.

A continuación se toman 5 g del producto S_1-2 y se calcinan en un crisol hasta pesada constante. El sólido amarillo obtenido se pesa y se conserva etiquetado como S_1-3 .

- A la segunda fracción del primer filtrado se le añaden 5 ml de ácido clorhídrico comercial y se deja reposar en un baño de hielo. Cuando la disolución está fría se añade más ácido hasta que no aparece más precipitado.

A continuación se filtra en frío con un Buchner el sólido S₁-4 obtenido y se lava con una pequeña cantidad de H₂O a 0° C que se incorpora al filtrado. El compuesto S₁-4 se seca por succión y luego en la estufa, se pesa y se conserva.

El filtrado de la operación anterior se transfiere a un vaso y se adiciona poco a poco ácido sulfúrico diluido (1:1) hasta que cesa la aparición de precipitado. El sólido formado se filtra en Buchner, se seca en estufa, se pesa y se conserva como S₁-5.

- A la tercera fracción del primer filtrado se le añade poco a poco ácido sulfúrico diluido (1:4) hasta que cese la aparición de precipitado. El sólido se filtra en Buchner y se seca en la estufa, se pesa y se conserva como S₁-5(bis).

2ª Parte: Propiedades químicas

A) Con S₁-1:

a-i) Una parte del sólido S₁-1 se coloca en un tubo de ensayo y se le añade ácido clorhídrico concentrado.

Si no se observa desprendimiento gaseoso, puede colocarse en la boca del tubo (sin tocarlo) un papel de filtro humedecido con una gota de disolución de almidón.

a-ii) Consérvase otra parte de S₁-1 para un ensayo de la práctica 4ª.

B) Con S₁-2:

Se disuelven unos cristales de S₁-2 en 5 ml de agua y con esta disolución se preparan cinco fracciones para realizar los siguientes ensayos:

b-i) al primero se le añaden unas gotas de amoníaco diluido y luego en exceso.

b-ii) repítase el ensayo b-i con hidróxido sódico diluido.

b-iii) al tercero, se le añaden unas gotas de disolución de cromato potásico y luego unas gotas de ácido nítrico diluido.

b-iv) al cuarto, añadir KI y centrifugar el precipitado que se forma. A continuación calentar para disolver en la menor cantidad de agua posible y dejar enfriar lentamente observando los cristales que se forman.

b-v) al quinto se le añaden unas gotas de disolución de sulfuro de sodio.

C) Con S₁-3:

c-i) en vitrina, calentar en un crisol una mezcla homogénea de 3g* del compuesto S₁-3, junto con 1g de NaCl y 1,5 g de carbón activo polvo. Dejar enfriar, extraer con agua y observar el residuo metálico.

*Este ensayo, debe realizarse de forma conjunta por tres estudiantes, tomando 1g de S₁-3 cada uno.

Ensayar el ataque del mismo con ácido clorhídrico y con ácido nítrico diluidos. Sobre la disolución filtrada procedente del ataque con nítrico, previamente neutralizada, repítase alguno de los ensayos b.

c-ii) consérvese otra parte de S₁-3 para un ensayo de la práctica 2^a.

D) Con S₁-4:

d-i) con una parte del sólido S₁-4 proceder igual que con el precipitado que se forma en el ensayo b-iv.

Cuestiones previas

1.- Escribir todas las reacciones que se verifiquen identificando los compuestos S₁-1 a S₁-5.

2.- ¿Cuál es la cantidad estequiométrica de ácido nítrico del 38% necesaria para el ataque al minio?.

3.- Indique los puntos de fusión y/o descomposición de los compuestos S₁-1 a S₁-5.

Cuestiones posteriores

4.- Peso de minio empleado

5.- Volumen de HNO₃ del 38% empleado

6.- Peso de S₁-1, S₁-2, S₁-3, S₁-4 y S₁-5bis obtenido y rendimiento (%) de cada operación. El rendimiento en la preparación de S₁-3 debe calcularse respecto a la cantidad de S₁-2 empleada. En el resto de los casos se referirá al minio de partida, teniendo en cuenta que se emplean 1/2, 1/4 y 1/4 de esa cantidad para S₁-2, S₁-4 y S₁-5bis, respectivamente.

7.- Peso de S₁-5 obtenido.

8.- Indique los resultados observados en el ensayo a-i, escribiendo las reacciones e identificando el gas que se desprende.

9.- Indicar los resultados observados en los ensayos b-i a b-v, interpretándolos y escribiendo las reacciones que se producen.

10.- Indicar las reacciones que tienen lugar en el ensayo c-i.

11.- Explicar las observaciones correspondientes al ensayo d-i.

2ª.- PREPARACION DE CLORURO CALCICO HEXAHIDRATADO

1ª Parte: Síntesis

Introducción:

Un problema con el que los químicos deben enfrentarse frecuentemente consiste en la obtención de un compuesto puro, utilizando como producto de partida, no una sustancia de composición definida, sino una mezcla de compuestos más o menos homogénea.

Para ello, es preciso elegir una secuencia de reacciones capaz de ir discriminando las distintas impurezas y que permita, al final, la obtención del compuesto deseado.

Esta práctica, como ejemplo de lo anterior, está dedicada a la preparación de cloruro cálcico, partiendo de la mezcla que se indica a continuación.

Modo de operar:

El producto de partida es una mezcla compuesta por ≈ 10 g de carbonato cálcico, ≈ 2 g de arena y $\approx 0,5$ g de limaduras de hierro.

Esta mezcla se ataca, en frío, con ácido clorhídrico al 20%, (40-50 ml) hasta la total disolución del carbonato, en un aparato como el que se indica en la figura 1.

Consta de los siguientes elementos con esmerilados, unidos por medio de tubo de vidrio de 8 mm \varnothing :

- 1) matraz esférico de 500 ml, cuello largo, esmerilado 29/32.
- 2) Embudo de seguridad de bolas con salida para gases y esmerilado 29/32.
- 3) Frasco lavador de gases de Drechsel de 250 ml con unión esmerilada 29/32.

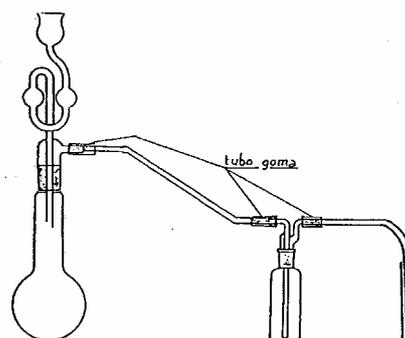


figura 1

En el frasco lavador se ponen unos mililitros de agua para lavar el gas que se desprende (G_2-1) y con el que deberán realizarse los ensayos a-i y a-ii.

Una vez terminado el ataque al carbonato, se desmonta el aparato y se filtra el contenido del matraz en un embudo.

Seguidamente se neutraliza mediante pequeñas adiciones de Ca(OH)_2 , con lo que se observa la aparición de un precipitado. Se deja reposar durante media hora y se filtra (repitiendo, si es necesario, sobre tierra de diatomeas).

El filtrado se evapora para cristalizar hasta un tercio de su volumen y se enfría en baño de hielo. Los cristales obtenidos se filtran, se secan, primero por succión, y luego en un desecador con CaCl_2 escoriforme, se pesan y se etiquetan como S₂-2.

2ª Parte: Propiedades químicas

A) Con G₂-1:

Se preparan dos disoluciones saturadas de Ca(OH)_2 y Ba(OH)_2 añadiendo exceso sobre la cantidad necesaria de soluto en 20 ml de H_2O . Se filtra en embudo cada una de ellas recogiendo 5 ml de filtrado en dos tubos de ensayo con los que se realizan inmediatamente las siguientes pruebas.

a-i) dejar borbotear el gas G₂-1 a través de la disolución de Ba(OH)_2 ("agua de barita").

a-ii) dejar borbotear durante todo el tiempo restante el gas sobre la disolución de Ca(OH)_2 ("agua de cal").

B) Con G₂-2:

b-i) dejar borbotear unos minutos el gas a través de unos mililitros de disolución de KBr , en un tubo de ensayo. A continuación añadir unos mililitros de CH_2Cl_2 , agitar y observar el color de la fase orgánica.

b-ii) repetir el ensayo anterior con KI .

b-iii) hacer incidir el chorro de gas sobre un papel de filtro humedecido con unas gotas de disolución de almidón.

C) Con las disoluciones contenidas en el frasco lavador y el erlenmeyer del aparato de la figura 2.

c-i) en un tubo de ensayo se coloca una pequeña cantidad del producto S₁-3 procedente de la práctica anterior. Sobre él se añaden unos ml. de la disolución de L₂-2 y se calienta ligeramente.

c-ii) repetir el ensayo anterior con la disolución contenida en el erlenmeyer.

Cuestiones previas

1.- ¿Qué reacciones tiene lugar durante el ataque al material de partida?.

2.- ¿Cuál es la cantidad estequiométrica de ácido clorhídrico del 20% necesaria para que reaccione todo el carbonato cálcico?

3.- Indicar las reacciones que tienen lugar en el matraz, frasco lavador y erlenmeyer del aparato de la figura 2.

4.- Explicar, utilizando los potenciales de reducción, la reacción entre dióxido de manganeso y ácido clorhídrico.

5.- ¿Qué reacciones tienen lugar al adicionar L₂-2 sobre L₂-1? ¿Por qué hay que calentar durante cierto tiempo?. ¿Por qué hay que comprobar que el pH sea fuertemente ácido?

6.- ¿Qué es el precipitado que se forma al neutralizar la disolución anterior?

Cuestiones posteriores

7.- Volumen aproximado de ácido clorhídrico del 20% empleado.

8.- Peso del sólido S₂-1 ¿Cual es su composición cualitativa?

9.- Comentar las observaciones de los ensayos a-i y a-ii indicando las reacciones que tiene lugar. Si la cantidad de G₂-1 hubiera sido mayor ¿Se podrían predecir resultados diferentes?

10.- Comentar y explicar los resultados de los ensayos b-i a b-iii.

11.- Comentar y explicar los resultados de los ensayos c-i y c-ii.

3ª. DETERMINACION DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD DEL ACETATO DE PLATA

1ª Parte:

Introducción:

La solubilidad de una sal poco soluble se expresa mediante una constante llamada "producto de solubilidad".

Puesto que la solubilidad depende de la temperatura, el producto de solubilidad es una constante para cada temperatura.

Generalmente se indica el valor de la constante a temperatura ambiente, por lo que es importante que todas las disoluciones y aparatos usados en la determinación, se hallen a esa temperatura.

En esta práctica se determina la concentración de iones Ag^+ de una disolución saturada de acetato de plata, y a partir de esa concentración, el producto de solubilidad de la sal.

Modo de operar:

Se trata ≈ 1 g de acetato de plata con 70 ml de agua en un vaso de precipitado de 100 ml, calentando suavemente sin llegar a hervir.

La cantidad de agua empleada es insuficiente para disolver todo el sólido.

Se deja enfriar a temperatura ambiente lentamente (un mínimo de 2-3 horas) con lo cual cristaliza parte de la sal disuelta teniendo un sólido cristalino en contacto con una disolución saturada.

ATENCIÓN: El acetato de plata, como muchos compuestos de plata, es fotosensible y se descompone a plata metálica por acción de la luz; por ello todas las disoluciones que contienen Ag^+ deben guardarse en la taquilla mientras no se están manipulando.

Utilizando un embudo, papel y vaso de 100 ml perfectamente secos se filtra la disolución anterior sin lavar el precipitado para no diluir la disolución saturada. El sólido se seca en la estufa y se deposita en el recipiente que contiene residuos de plata sólidos.

De la disolución se toman 50 ml, utilizando para ello una pipeta de 50 ml, limpia y perfectamente seca, y se depositan en otro vaso de 100 ml limpio.

Para secar con rapidez se puede realizar un último lavado con acetona, tras lo cual se seca con un aparato de aire caliente (o por succión en el caso de la pipeta).

Con los 20 ml restantes se realizan los ensayos a-i y a-ii y el resto se deposita en el recipiente de residuos de plata líquidos.

Previamente, se habrá tomado un alambre de cobre de unos 20 cm y se habrá doblado en forma de muelle.

Ahora se limpia con ácido nítrico concentrado (unos pocos segundos), agua destilada y acetona, tras lo cual se seca en corriente de aire caliente y se pesa anotando su masa con al menos 4 cifras decimales.

El alambre limpio se introduce en el vaso que contiene los 50 ml de disolución saturada y se deja reposar hasta el día siguiente.

Se sacude el alambre dentro del vaso hasta eliminar toda la plata adherida, lavándolo bajo el chorro de agua del grifo frotando con los dedos pero sin utilizar herramientas abrasivas para no eliminar parte del cobre. Se lava con acetona, se seca y se pesa anotando el resultado.

La disolución anterior se filtra en embudo y se utiliza para realizar el ensayo b. El residuo de plata se lava con agua hasta que el agua no da positivo el ensayo b, se seca en estufa y se deposita en el recipiente que contiene residuos de plata sólidos.

2ª Parte: Propiedades químicas

A) Con los 20 ml de disolución saturada de acetato de plata:

a-i) A una pequeña cantidad se le añaden unas gotas de disolución de K_2CrO_4 .

Centrifugar, decantar y lavar el precipitado.

Agitar el precipitado con disolución de NaCl. Centrifugar y observar el color de la disolución. Decantar y lavar el precipitado.

Agitar el nuevo precipitado con disolución de KI, centrifugar, decantar y lavar el precipitado.

Agitar este último con disolución de Na_2S . Observar el cambio de color del precipitado.

B) Con la disolución resultante de la reacción con el alambre de cobre:

b-i) tomar unos mililitros a un tubo de ensayo. Añadir unas gotas de ácido acético y unas gotas de amoníaco concentrado.

Cuestiones previas

1.- Definición del producto de solubilidad y aplicación de la misma al acetato de plata.

Cuestiones posteriores

2.- Peso del alambre de cobre limpio inicial y final ¿A que se debe la diferencia?

3.- ¿Cuál es la temperatura ambiente en el momento de filtrar el exceso de acetato de plata cristalizado?

4.- Determinar la concentración de iones Ag^+ y CH_3COO^- y el producto de solubilidad de la sal.

5.- Calcular la solubilidad del acetato de plata, expresando el resultado en mol/l y g/l.

6.- El método seguido en esta práctica ¿es utilizable para determinar el producto de solubilidad de AgNO_3 ? ¿y AgCl ?

7.- Comentar los resultados obtenidos en los ensayos a-i y b, indicando todas las reacciones que tienen lugar.

4ª.- PREPARACION DE CLORURO DE MANGANESO(II) **TETRAHIDRATADO**

1ª Parte: Síntesis

Introducción:

En esta práctica se parte de manganesa. Este es el nombre vulgar del óxido de manganeso(IV) y forma parte del mineral "pirolusita", que es la mena más importante de manganeso.

Se trata de un sólido oscuro bastante estable debido, fundamentalmente, a su insolubilidad; sin embargo, en medio ácido y en caliente, reacciona con facilidad con agentes reductores.

Modo de operar:

El material de partida es una mezcla de ≈ 10 g de MnO_2 , $\approx 0,5$ g de limaduras de hierro y ≈ 2 g de arena.

Se monta un aparato como el de la figura 2, procediendo como en la práctica 2ª.

El producto de partida se pone en el matraz y se ataca con 1,1 veces la cantidad estequiométrica respecto a la manganesa de partida, de ácido clorhídrico concentrado.

El frasco lavador se deja vacío y en el erlenmeyer se pone una disolución preparada a partir de una masa que sea 3 veces la cantidad estequiométrica de hidróxido sódico, disuelta en ≈ 100 ml de agua.

Finalizado el ataque, se deja enfriar, se añaden ≈ 200 ml de agua y se filtra en un Buchner. El residuo sólido S₄-1 se seca en la estufa y se pesa.

El filtrado se diluye con agua hasta un volumen de ≈ 600 ml y se transfiere a un vaso de 1000 ml. A continuación se añade poco a poco amoníaco concentrado, hasta pH ≈ 6 ; se calienta para conglomerar el precipitado formado y se deja reposar.

El precipitado S₄-2 se separa por decantación y filtración, se seca en la estufa y se pesa.

Al filtrado transparente (si no lo está repítase la filtración sobre tierra de diatomeas) se le añade una disolución de carbonato sódico al 20% hasta que cesa la aparición de precipitado.

El precipitado anterior S₄-3 se filtra en Buchner y se lava con agua. Seguidamente, y sin secarlo, se transfiere a un vaso de 100 ml donde se disuelve en la menor cantidad posible de ácido clorhídrico. Cualquier exceso de ácido es indeseable, por ello debe quedar exceso de sólido sin disolver.

Tras filtrar el exceso de sólido procurando no diluir la disolución, se evapora ésta en baño maría a temperatura no superior a 55°C, para cristalizar la sal.

Los cristales de cloruro de manganeso(II) tetrahidratado se separan por filtración, se secan por succión y en desecador, se pesan y se conservan para realizar los ensayos siguientes.

2ª Parte: Propiedades químicas

En los siguientes ensayos se observarán algunas reacciones características de los iones presentes en disolución de la sal preparada.

Para ello se disuelven $\approx 2,5$ g del $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en ≈ 25 ml de agua y de la disolución resultante se toman ≈ 2 ml para los ensayos i a iii.

i) añadir unas gotas de disolución de NaOH diluido

ii) añadir unas gotas de disolución de Na_2S

iii) añadir unas gotas de disolución de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

iv) sobre unos 2 ml de disolución 0,1 M de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ se añaden unas gotas de H_2SO_4 concentrado y luego una pequeña cantidad de sólido S₁-1. Calentar suavemente y decantar para observar el color de la disolución.

Cuestiones previas

1.- Indicar las reacciones que tiene lugar en el matraz del aparato del inicio de la práctica.

2.- En la práctica 2ª (1^{er} montaje) se ataca hierro con ácido clorhídrico, dando Fe^{2+} y siendo necesaria una oxidación posterior, con hipoclorito. En esta práctica también se ataca hierro con clorhídrico ¿Se obtiene el mismo resultado?.

2.- Volumen de ácido clorhídrico empleado en el ataque.

3.- Indicar la reacción que tiene lugar en el erlenmeyer. ¿Qué cantidad de hidróxido sódico se emplea?.

4.- Cuando se añada amoníaco hasta $\text{pH} \approx 6$ al filtrado procedente del ataque, se produce la aparición del precipitado S₄-2. ¿Qué es?. ¿Cuál es su producto de solubilidad? Compárelo con el producto de solubilidad del $\text{Mn}(\text{OH})_2$ e indique si cabe esperar la precipitación de hidróxido de manganeso en las condiciones de reacción.

5.- ¿Qué reacción tiene lugar al añadir Na_2CO_3 (20%) y qué es el precipitado S₄-3?

6.- ¿Cuál es la reacción que tiene lugar al añadir ácido clorhídrico sobre S₄-3?

7.- ¿Por qué no se puede pasar de 55°C en la evaporación de la disolución de MnCl_2 ? y ¿por qué no se secan en la estufa los cristales de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$?

Cuestiones posteriores

8.- Peso del residuo S₄-1. ¿Cual es su composición cualitativa?

9.- Peso del precipitado S₄-2.

10.- Peso de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y rendimiento obtenidos. ¿Cuál es la estructura de este compuesto?

11.- Indicar los resultados observados en los ensayos i-iv, interpretándolos y escribiendo las reacciones que se producen.

5ª.- PREPARACION DE TRIOXALATOFERRATO(III) DE POTASIO TRIHIDRATADO

1ª Parte: Síntesis

Introducción:

En esta práctica, se aborda por primera vez la preparación de un compuesto de coordinación o complejo*.

El ion hierro(III) forma un buen número de complejos con ligandos oxígeno donores, en su gran mayoría octaédricos. Así, por ejemplo, en disoluciones fuertemente ácidas de sales de Fe(III), está presente el ion $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ de color violeta pálido, aunque a $\text{pH} > 1$ aparecen hidroxoaquo especies como $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ de color amarillo, debido a bandas de transferencia de carga.

En esta práctica se prepara el complejo octaédrico $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, con el ion oxalato actuando como ligando bidentado quelato.

El producto de partida es sulfato férrico, del cual se conocen al menos 6 hidratos bien establecidos $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ con $n=10, 9, 7, 6$ ó 3] de los que el más común es el eneahidratado.

El producto comercial es éste, fundamentalmente, aunque con cantidades variables de otros hidratos. Por ello, aproximadamente, se puede considerar, para todos los cálculos, que responde a la fórmula $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Modo de operar:

En un vaso de 400 ml, se disuelven ≈ 10 g de sulfato férrico de partida, en 23 veces su peso de agua destilada y se añade una masa de oxalato potásico que sea 1,5 veces la cantidad estequiométrica.

Por otro lado, se prepara 1,3 veces la cantidad requerida por la estequiometría de la reacción de oxalato de bario.

Para ello se preparan dos disoluciones de cantidades equimoleculares de cloruro de bario y oxalato potásico disueltas en 150 ml de agua, calentando ambas hasta total disolución.

Entonces se mezclan en caliente las dos disoluciones anteriores, filtrando el precipitado que se produce con un Buchner y lavándolo con agua caliente.

Se calienta en baño maría el vaso que contiene el sulfato férrico de partida y se le añade el sólido obtenido en la operación anterior, manteniendo la mezcla en el baño durante 2-3 horas con agitación magnética.

* No obstante, anteriormente se han preparado algunas sales hidratadas. En general las sales hidratadas corresponden en realidad a compuestos complejos. Ver p.e. cuestión 10 de la práctica 4ª.

Seguidamente se filtra en Buchner sin dejar enfriar y se lava el precipitado (S₅-1) con agua caliente, que se recoge junto con el filtrado.

El sólido S₅-1 se seca por succión, luego en la estufa y se pesa.

El filtrado se evapora en baño de arena hasta un volumen de 50 ml. Es conveniente agitar de vez en cuando, para evitar la formación de cristales adheridos a las paredes del vaso que se descompondrían por sobrecalentamiento.

Al enfriar en baño de hielo se obtienen cristales verdes del producto deseado. La sal se filtra en Buchner y se seca por succión y en desecador de CaCl₂, se pesa y se conserva.

2ª Parte: Propiedades químicas

Introducción:

En esta parte se observa la formación de complejos de Fe(III) con ligandos como fosfato ó fosfato ácido, fluoruro y oxalato, estudiando comparativamente (al menos de forma cualitativa) la estabilidad relativa de los mismos, usando el ion SCN⁻ como patrón de referencia.

Con objeto de responder a las cuestiones 7-9 es conveniente leer la siguiente referencia: N.N. Greenwood and A. Earnshaw "The Chemistry of the Elements", Pergamon Press. Oxford 1984, p. 1264-6.

Ensayos:

a) En un tubo de ensayo **A** se ponen 10 ml de disolución 0,1M del complejo preparado.

En otro tubo **B** se ponen 10 ml de una disolución 0,05 M de sulfato férrico.

Comparar los colores de los tubos **A** y **B** y añadir en cada uno dos gotas de disolución de tiocianato potásico y volver a comparar los colores.

b) En otro tubo de ensayo **C** poner 2 ml de disolución de sulfato férrico 0,02 M. En otro tubo **D**, 2 ml de disolución 0,02 M de nitrato férrico. En otros tres **E**, **F** y **G**, 2 ml de disolución 0,02 M de cloruro férrico en cada uno.

Observar y anotar sus colores y añadir a **C** unas gotas de ácido sulfúrico 6N; a **D** unas gotas de ácido nítrico 6N y a **E**, **F** y **G** unas gotas de ácido clorhídrico 6N.

Observar y anotar sus colores y adicionar a **F** un cuarto de su volumen de ácido fosfórico concentrado y a **G** 0,5 g de fluoruro potásico hasta disolverlo.

Anotar los cambios, si se producen y añadir a los cinco tubos dos gotas de disolución de tiocianato potásico.

Observar y anotar los resultados.

Si los tubos **F** y **G** presentan la misma coloración, se diluyen con el mismo volumen de agua, para poder discriminar las intensidades relativas del color.

Cuestiones previas

- 1.- Indicar las reacciones que tienen lugar en la 1ª parte.
- 2.- ¿Cuáles son las cantidades estequiométricas de BaC_2O_4 y $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ requeridas?
- 3.- Peso de sulfato férrico empleado y relaciones en gramos y en moles de BaC_2O_4 y $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ respecto de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Cuestiones posteriores

- 5.- Peso de $\text{S}_5\text{-1}$ obtenido. ¿Cual es su composición?
- 6.- Peso y rendimiento obtenido de $\text{K}_3 [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
- 7.- Explicar e interpretar los resultados obtenidos en el ensayo a.
- 8.- Rellenar la tabla adjunta con los resultados obtenidos en el ensayo b, dando una interpretación de los mismos.

<u>Tubo</u>	<u>substancia</u>	<u>color</u>	<u>adición de</u>	<u>color</u>	<u>adición de</u>	<u>color</u>	<u>adición de</u>	<u>color</u>
C	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$		H_2SO_4		_____	_____	SCN^-	
D	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$		HNO_3		_____	_____	"	
E	FeCl_3		HCl		_____	_____	"	
F	"		"		H_3PO_4	"		
G	"		"		KF	"		

- 9.- Basándose en los resultados obtenidos en los ensayos a y b ¿podría dar un orden secuencial de la estabilidad relativa de los complejos de $\text{Fe}(\text{III})$ con oxalato, fosfato y fluoruro?

6ª.- PREPARACION DE SULFATO FERROSO HEPTAHIDRATADO

1ª Parte: Síntesis

Introducción:

En esta práctica y la primera parte de la siguiente, se preparan los sulfatos de hierro y cobre en estado de oxidación (II).

El material de partida es una mezcla de hierro y cobre elementales, que se tratan, en frío, con ácido sulfúrico diluido (práctica 6ª), siendo el residuo inerte en esas condiciones el producto de partida para la siguiente, donde lo trataremos con el mismo ácido concentrado y en caliente.

Esto permite comprobar el diferente comportamiento, como oxidante, del ácido sulfúrico diluido y frío respecto del que muestra concentrado y caliente.

Modo de operar:

El producto de partida, que está formado por ≈ 6 g. de limaduras de hierro y ≈ 6 g. de hilo de cobre, se pone en una cápsula grande y se ataca con una cantidad de ácido sulfúrico del 20% que sea 1,5 veces la requerida por la estequiometría de la reacción, calentando suavemente, hasta que cesa el desprendimiento gaseoso.

ATENCIÓN: En la reacción que tiene lugar se desprende hidrógeno, que forma con oxígeno una mezcla detonante.

Por ello, dado que el hidrógeno es más ligero que el aire, la cápsula debe mantenerse, dentro de la vitrina y sobre un trípode, por encima, por tanto, de la llama del mechero, mientras dura la emisión de hidrógeno.

Finalizado el ataque, se filtra el contenido de la cápsula en un Buchner, arrastrando el residuo sólido y lavándolo con agua caliente que se recoge junto al filtrado.

El sólido resultante, se seca en la estufa, se pesa y se conserva para utilizarlo como producto de partida en la práctica 7ª.

El filtrado se transfiere a un vaso de 250 ml, se añade un clavo de hierro previamente tarado y se evapora en baño maría hasta un $\approx 1/4$ de su volumen y se enfría en baño de hielo para cristalizar.

Se filtra en Buchner* y se separa el clavo que se lava y se pesa. Los cristales, se secan primero por succión y luego en desecador, se pesan y se conservan en recipiente cerrado.

* Si el volumen de filtrado es considerable, puede añadirse de nuevo el clavo y repetir la evaporación para obtener una segunda fracción de cristales.

2ª Parte: Propiedades químicas

Introducción:

En esta parte se observan algunas propiedades de los iones presentes en disolución de la sal preparada.

Además, se observa el comportamiento redox de Fe^{2+} Fe^{3+} y se ponen de manifiesto sus propiedades.

Para ello, se preparan ≈ 50 ml de disolución $\approx 0,1$ M. del sulfato ferroso preparado (disolución A) y otros ≈ 50 ml de disolución de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ que sea $\approx 0,1$ M en Fe^{3+} (disolución B).

Ensayos:

i) Añadir sobre las disoluciones A y B, previamente aciduladas con una gota de H_2SO_4 diluido, disoluciones de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ y $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

ii) Sobre la disolución A añadir unas gotas de hidróxido sódico y luego exceso. Observar cuidadosamente el resultado, agitar el tubo y dejarlo en reposo durante 10 minutos anotando cualquier cambio habido en ese tiempo.

Seguidamente añadir unas gotas de agua oxigenada.

iii) Añadir agua oxigenada sobre unos mililitros de disolución A previamente acidulada con unas gotas de H_2SO_4 diluido.

iv) Añadir un clavo de hierro a unos mililitros de disolución B, previamente acidulada con unas gotas de sulfúrico diluido, agitar unos minutos y añadir unas gotas de disolución de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Comparar el resultado con el de la prueba B + $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ del ensayo i.

v) Sobre B acidulada añadir varias gotas de disolución de KI. Agitar unos minutos y hacer dos fracciones.

A la primera se le añaden unas gotas de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ y a la segunda unas gotas de almidón.

vi) Sobre 2 mililitros de disolución de permanganato potásico diluido añadir poco a poco unas gotas de disolución A previamente acidulada.

Cuestiones previas

1.- ¿Qué reacción tiene lugar en el ataque del producto de partida con ácido sulfúrico?.

2.- ¿Cuál es la cantidad estequiométrica de sulfúrico del 20% necesaria para 6 gramos de hierro?.

3.- ¿Cuál es la misión del clavo de hierro durante la evaporación? [considérense los valores de $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$, $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$ y $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$].

4.- Punto de fusión de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ¿Por qué no se seca en la estufa?.

Cuestiones posteriores

5.- Rendimiento (%) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ obtenido; debe referirse al hierro de partida más lo que se ha disuelto del clavo.

6.- Peso del residuo de cobre.

7.- Indicar los resultados del ensayo i en la tabla siguiente:

	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
Fe^{2+}		
Fe^{3+}		

Interpretar esos resultados

8.- Indicar e interpretar las observaciones de los ensayos ii-vi.

7^a.- PREPARACION DE COMPUESTOS DE COBRE (II)

1^a Parte: Síntesis

Introducción:

El producto de partida para esta práctica es el residuo de cobre de la práctica anterior, que no ha reaccionado con ácido sulfúrico diluido.

En esta práctica se trata con el mismo ácido concentrado y caliente.

Modo de operar:

1.- Preparación de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (sal simple):

Se monta un aparato como el de la figura 2 (Ver práctica 2^a). En el matraz se coloca el residuo de cobre de la práctica anterior. El frasco lavador se deja vacío y en el erlenmeyer ≈ 150 ml de NaOH al 10%. El sólido del matraz se ataca entonces con una cantidad de ácido sulfúrico concentrado que sea 1,25 veces la estequiométrica, calentando suavemente hasta la total desaparición del cobre, observando el desprendimiento de un gas (G7-1). Se deja enfriar el matraz, se decanta el exceso de ácido sulfúrico y se añade, poco a poco y con precaución, 100 ml de agua agitando hasta lograr la disolución del residuo. Se filtra entonces con un embudo y el filtrado se evapora en baño maría hasta $\approx 1/4$ de su volumen, dejándolo enfriar para cristalizar. Los cristales se filtran en Buchner y se secan primero en desecador y luego en estufa a temperatura inferior a 100°C . El filtrado se vuelve a evaporar y cristalizar recogiendo, junto con la anterior, la fracción de cristales obtenida ahora. Los cristales obtenidos, una vez secos, se pesan y se conservan.

2.- Preparación de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (sal compleja):

La tercera parte de cristales obtenidos en la preparación anterior se ponen en un erlenmeyer y se disuelven en la cantidad necesaria de agua, calentando ligeramente si es necesario, añadiendo, a continuación, amoníaco para hacer una disolución que sea del 25% en $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y del 10% en amoníaco. Una vez fría, sobre esta disolución se añade un volumen igual al de disolución, de alcohol etílico. De esta forma se obtienen cristales de color azul oscuro que se filtran en un Buchner, se lavan con etanol y se secan primero por succión y luego al aire. El sólido seco, se pesa y se conserva.

3.- Preparación de $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (sal doble):

Otra tercera parte del sulfato cúprico obtenido en la primera preparación, se disuelve en agua y se le añade sulfato amónico para hacer una disolución que sea del 28,5

% en $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y del 15% en sulfato amónico. Será necesario calentar ligeramente hasta conseguir la total disolución de ambas sales. Entonces se enfría en baño de hielo, con lo que cristaliza la sal doble buscada. Los cristales se filtran en Buchner, se secan primero por succión y luego al aire, sobre papel de filtro, se pesan y se conservan.

2ª Parte: Propiedades químicas

A) Con el gas G7-1:

a-i) hacer incidir el gas sobre un papel de filtro humedecido con unas gotas de disolución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

a-ii) hacer incidir el gas sobre un papel de filtro humedecido con unas gotas de disolución de KIO_3 y otra de almidón.

B) Con la disolución contenida en el erlenmeyer:

b-i) añadir unas gotas sobre una disolución de iodo en almidón.

b-ii) añadir unas gotas sobre una disolución de KMnO_4 , acidulada con H_2SO_4 diluido.

C) con los compuestos de cobre preparados:

En tres tubos de ensayo se preparan ≈ 20 ml de disolución $\approx 0,1\text{M}$ de cada uno de los tres compuestos preparados. Seguidamente se toma ≈ 2 ml de cada uno de ellos para realizar los siguientes ensayos en los tres casos:

c-i) comparar el color de las tres disoluciones, añadir amoníaco concentrado y volver a comparar el color.

c-ii) añadir unas gotas de ioduro potásico, agitar unos minutos y añadir 2 ml de diclorometano ($d=1,32$ g/ml). Observar el color de la capa orgánica.

c-iii) repetir los ensayos c-ii con bromuro potásico.

c-iv) añadir unas gotas de disolución de cloruro de bario.

Cuestiones previas

1.- ¿Por qué el cobre no reacciona en sulfúrico diluido y sí lo hace con el concentrado?.

2.- Peso del residuo de cobre de partida y de ácido sulfúrico concentrado empleado en el ataque.

- 3.- Escribir la reacción que tiene lugar en la preparación de sulfato de cobre.
- 4.- ¿Qué reacción tiene lugar en el erlenmeyer último del aparato?
- 5.- ¿Por qué no se puede pasar de 100°C al secar los cristales de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$?
- 6.- ¿Qué reacción tiene lugar en la preparación de la sal compleja?
- 7.- ¿Cuál es la relación entre las proporciones molares $\text{NH}_3/\text{Cu}^{2+}$ usados respecto a los que requiere la reacción?
- 8.- ¿Por qué se usa etanol en la cristalización del sulfato complejo? y ¿por qué no se cristaliza por evaporación y enfriamiento?
- 9.- ¿Qué iones hay en disolución de los tres compuestos que se preparan y cuales son las diferencia entre una sal doble y una sal compleja?

Cuestiones posteriores

- 10.- Peso de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtenido y rendimiento de la operación supuesto cobre puro el producto de partida.
- 11.- Peso de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtenido y rendimiento de la operación referida a la cantidad de sulfato cúprico de partida.
- 12.- Peso de $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtenido y rendimiento de su preparación.
- 13.- Incluir e interpretar los resultados de los ensayos A y B.
- 14.- Indicar los colores de las tres disoluciones y los cambios habidos tras la adición de amoníaco en el ensayo c-i.
- 15.- Indicar e interpretar los resultados de los ensayos c-i y c-ii indicando las diferencias entre ambos.
- 16.- Indicar e interpretar los ensayos c-iv.

8ª.- OBTENCION DE CROMO

1ª Parte: Síntesis

Introducción:

Un gran número de métodos de obtención de metales están basados en la reducción de sus óxidos, ya sea porque estos constituyen con frecuencia sus menas o bien porque se obtienen a partir de sulfuros o carbonatos.

Industrialmente, un método bastante general es el de reducción con carbón a altas temperaturas. Así, la incorporación de minerales de hierro a la industria siderúrgica tiene lugar por este procedimiento. Asimismo se emplea para la obtención de ferroaleaciones (ferrocromo, ferromolibdeno...).

Alternativamente, cuando se requieren metales exentos de carbono la industria emplea silicotermias o bien reducción con aluminio por el procedimiento de la "termita".

En esta práctica utilizaremos este método para la obtención de cromo a partir de óxido de cromo(III).

Modo de operar:

Se toman unos 20 g de Cr_2O_3 y se añaden, triturando en un mortero si fuera necesario, 0,2 veces su peso de CrO_3 . Al sólido resultante se le añade la cantidad estequiométrica de aluminio en polvo y se remueve hasta obtener una mezcla homogénea, que debe ser expuesta al aire el menor tiempo posible, ya que el trióxido de cromo es una sustancia muy higroscópica.

Esta mezcla se pone en un crisol refractario de 6 cm de diámetro en cuyo fondo previamente se habrán colocado unos 4 g de CaF_2 . En la superficie de la masa de reacción se espolvorea peróxido de bario hasta cubrirla totalmente. En el centro se practica un agujero con una varilla de vidrio que, una vez retirada, se rellena con polvo de magnesio en el que se introduce la mecha, que consiste en una tira de magnesio envuelta en una tira de papel nitrado más largo, que sale al exterior. El papel nitrado se prepara empapando papel de filtro en una disolución concentrada de nitrato potásico y secándolo en la estufa.

El crisol de reacción así preparado se introduce en otro crisol de unos 12 cm de diámetro, rellenando el espacio que queda entre ellos con arena y sacándolos posteriormente al aire libre, que es donde se realizará la reacción.

En presencia del profesor se enciende la tira de papel nitrado.

Esta reacción es muy violenta por lo que deberá apartarse del crisol hasta que la reacción haya cesado. Téngase en cuenta que existe la posibilidad de proyecciones de partículas incandescentes que salen del crisol a temperaturas del orden de 2000°C .

Cuando la reacción termina y antes de que se enfríe el crisol, ayudándose de unas pinzas, se golpea el fondo contra el suelo, con el fin de que el cromo fundido se reúna para formar un solo régulo metálico.

Cuando el crisol está totalmente frío se rompe separando el cromo de la escoria.

PRECAUCION: El trióxido de cromo es una sustancia que debe ser manejada con mucho cuidado ya que es muy corrosivo, e incluso pequeñas partículas de polvo son capaces de provocar ostensibles deterioros en la ropa.

2ª Parte: Propiedades químicas

A) Colocar una porción de aproximadamente 0.5 g del cromo obtenido en un vaso de 250 ml, añadir 30 ml de HCl concentrado (en la vitrina) y calentar (sin hervir) para ayudar a la disolución del metal.

Una vez que la mayor parte del cromo se ha disuelto se añaden 20 ml de agua calentando nuevamente y añadiendo sucesivas porciones para compensar lo que se evapora, hasta que el vapor desprendido de la cápsula tenga pH neutro.

Esta suspensión se filtra en un Buchner conservando la disolución obtenida.

B) Colocar unas gotas (4 ó 5) de la disolución obtenida en el apartado A en cuatro tubos de ensayo y se diluye ésta con agua destilada hasta 5 ml.

b-i) Al primero se le añade gota a gota disolución de hidróxido de sodio 2M hasta exceso anotando los cambios observados. Posteriormente se añade HCl 2M anotando nuevamente lo observado.

b-ii) Al segundo se le adicionan unas gotas de amoníaco concentrado y se deja reposar unos minutos el precipitado obtenido. Se separa el sólido por decantación y éste se calcina unos minutos en el mechero Bunsen. Dejar enfriar el tubo de ensayo y añadir unas gotas de HCl 2M.

b-iii) Al tercero se le añaden 8 gotas de HCl concentrado, una pequeña cantidad de cinc en polvo y otra de bicarbonato de sodio sólido. Se tapa el tubo de ensayo con un tapón de goma al que se le ha hecho un pequeño corte que permita la salida de gases y se deja reposar durante 5 minutos. Transcurrido ese tiempo se adiciona esta disolución sobre otro tubo de ensayo que contiene una pequeña cantidad de acetato de sodio en 3 ml de agua.

b-iv) Al cuarto tubo se le adiciona disolución de hidróxido de sodio 2M en exceso y 2 gotas de agua oxigenada (30%) calentando el tubo de ensayo a la llama hasta color amarillo. Dejar enfriar el tubo y añadir 5 ml de agua destilada. Dividir esta disolución en tres tubos de ensayo.

- Al primero añadir unas gotas de disolución de cloruro de bario.

- Al segundo añadir unas gotas de disolución de nitrato de plomo(II).
- Al tercero añadir gota a gota ácido nítrico 2M hasta exceso de ácido y añadir a este unas gotas de disolución de cloruro de bario.
- En un tubo de ensayo poner unos ml de disolución de dicromato potásico y añadir un poco de cinc en polvo y unas gotas de ácido clorhídrico 2M.

Cuestiones previas

- 1.- Formular las reacciones que sufren magnesio y peróxido de bario.
- 2.- Formular la reacción aluminotérmica.
- 3.- Explicar la misión que tiene cada una de las sustancias añadidas al crisol donde se lleva a cabo la aluminotermia.

Cuestiones posteriores

- 4.- Peso de cromo obtenido y rendimiento de la operación.
- 5.- Indicar la reacción que tiene lugar en el ensayo A.
- 6.- Indicar los resultados obtenidos en los ensayos b-i y b-ii, escribiendo las reacciones que se producen y explicando las diferencias de comportamiento frente a los ácidos.
- 7.- Interpretar los cambios producidos en el ensayo b-iii consultando en la bibliografía la estructura del compuesto formado.
- 8.- Escribir y comentar las reacciones correspondientes al ensayo b-iv.

9ª.- PREPARACION DE COMPUESTOS INTERHALOGENADOS: ICl₃

1ª Parte: Síntesis

Introducción:

Los compuestos interhalogenados son compuestos de estequiometría XX'_n donde X y X' son elementos del grupo 17. El átomo central X es siempre el más fácilmente oxidable (el menos electronegativo o de mayor número atómico) y X' el más oxidante. De ese modo pueden considerarse formalmente como halogenuros de halógeno y, de acuerdo con ello, el átomo central X muestra las valencias predecibles para un elemento de dicho grupo. Así se conocen XX'_n con $n = 1, 3, 5$ y 7 .

La mayoría de ellos se pueden preparar por reacción entre los halógenos constituyentes en diferentes condiciones (síntesis directa). En este experimento se obtiene ICl_3 a partir de I_2 pero usando $KClO_3$ como oxidante y fuente de cloro, lo que nos permite soslayar las dificultades que entraña el manejo de cloro líquido en el laboratorio.

Modo de operar:

En un Erlenmeyer de 25 ml provisto de núcleo de agitación magnética se coloca 1,02 veces la cantidad de $KClO_3$ necesaria para la reacción y 2 g de I_2 . Entonces se añade 1 ml de agua y se comienza la agitación calentando ligeramente. La temperatura debe mantenerse, no obstante, por debajo de $40\text{ }^\circ\text{C}$, enfriando en baño de hielo si fuera preciso. A continuación es necesario adicionar la cantidad estequiométrica de ácido clorhídrico concentrado; sin embargo, ésto no debe realizarse de una sola vez, sino en cuatro adiciones separadas por intervalos de unos 10 minutos, añadiendo la cuarta parte del total cada vez. En esos momentos pueden empezar a aparecer cristales del producto buscado. En cualquier caso, por enfriamiento en baño de hielo cristaliza ICl_3 como un sólido cristalino de color amarillo pálido, que se separa por filtración en placa de vidrio poroso y se seca por succión. Este producto no es muy estable (su descomposición puede ser total en 1 h a temperatura ambiente), por lo que debe ser empleado inmediatamente (o conservado en atmósfera de N_2 y en el congelador).

PRECAUCION: ICl_3 es una sustancia de olor intenso, penetrante y desagradable, por lo que el trabajo debe realizarse en vitrina. El producto es muy corrosivo y deja en la piel dolorosas manchas marrones.

2ª Parte: Propiedades químicas

Añadir una punta de espátula del producto preparado sobre tres tubos de ensayo que contengan:

- i) 2 ml de disolución de sulfato de hierro(II) 0,1 M.
- ii) 2 ml de disolución de KI 0,5 M y unas gotas de ácido sulfúrico 4 M.
- iii) 2 ml de disolución de KBr 0,5 M y unas gotas de ácido sulfúrico 4 M.

Seguidamente, en los tres casos, añadir unos mililitros de CH_2Cl_2 observando el color de la fase orgánica.

Cuestiones previas

- 1.- Escribir e igualar la ecuación de formación de ICl_3 .
- 2.- Indicar las cantidades empleadas de cada reactivo, expresadas en g y mmol.
- 3.- Algunos compuestos interhalogenados son poco estables. Consultar en la bibliografía cuales son los procesos de descomposición más usuales. ¿Cual es el de ICl_3 ?
- 4.- ¿Por qué iodo es el que mayor número y variedad de compuestos interhalogenados forma?
- 5.- Para la serie IF , IF_3 , IF_5 y IF_7 , indicar el estado de oxidación del átomo central y la geometría que cabe esperar para cada uno de ellos.
- 6.- ¿Son isoestructurales todos los compuestos de estequiometría XX'_3 ?. En caso contrario, ¿cual es la de ICl_3 ?

Cuestiones posteriores

- 7.- Peso de ICl_3 obtenido y rendimiento de la operación.
- 8.- ICl_3 en estado líquido presenta una pequeña conductividad eléctrica. ¿A qué es debida?. Basándose en la respuesta anterior explique y complete las siguientes reacciones.
$$\text{ICl}_3 + \text{KCl} \longrightarrow$$
$$\text{ICl}_3 + \text{AlCl}_3 \longrightarrow$$
- 9.- Indicar los resultados obtenidos en los ensayos i-iii, escribiendo las reacciones que se producen.

10ª.- PREPARACION DE COMPUESTOS DE CROMO EN DIFERENTES ESTADOS DE OXIDACION

1ª Parte: Síntesis

Introducción:

Las solubilidades de las sales varían con la temperatura, pero además dichas solubilidades cambian a diferentes velocidades para distintas sales. Cuando las condiciones de una disolución que contiene dos o más sales disueltas se modifican (por ejemplo disminuyendo la temperatura o evaporando el disolvente) se puede cristalizar la sal con la combinación anión/catión que es menos soluble en las condiciones dadas.

Utilizando este método, en esta práctica prepararemos el compuesto $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. A continuación, por descomposición térmica de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ obtendremos Cr_2O_3 , y por último prepararemos un compuesto de coordinación de cromo(V) relativamente estable: $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$.

Modo de operar:

1.- Preparación de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Cr^{VI}):

A partir de las curvas de solubilidad de las sales dicromato de sodio y cloruro de amonio (figura 3) se comprueba que enfriando por debajo de 20°C una disolución de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y NH_4Cl (relación molar 1:2) sólo $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ puede ser cristalizado de esa disolución:

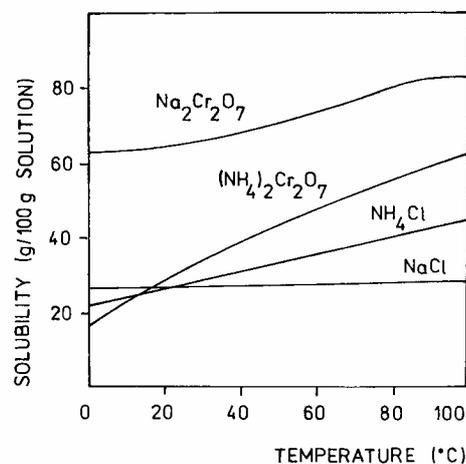


figura 3

Se disuelven las cantidades de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y NH_4Cl necesarias para la preparación de 20 g de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en un volumen total de agua a 60°C que sea 15 ml superior al requerido para disolver el más insoluble de ellos a dicha temperatura según las gráficas de solubilidad de la figura 3. Si quedara algo sin disolver se filtra la mezcla en caliente a través de un Buchner y la disolución obtenida se enfría en baño de hielo a $0-2^\circ\text{C}$.

El sólido obtenido se filtra en Buchner y se lava con 10 ml de agua a 0°C , se seca por succión y posteriormente en estufa.

Una vez seco, se pesa y se conserva etiquetado como S₁₀-1.

2.- Preparación de Cr₂O₃ (Cr^{III}):

Se colocan 5 g del sólido S₁₀-1 en un Erlenmeyer de 100 ml. Se calienta suavemente con un mechero el fondo del Erlenmeyer y cuando se inicia la descomposición del compuesto se deja de calentar.

Cuando la reacción ha finalizado, se deja enfriar y a continuación se añaden 250 ml de agua y se agita la suspensión resultante. El sólido se filtra en Buchner y se seca primero por succión y posteriormente en estufa a 100°C.

El sólido así obtenido, una vez seco, se pesa y se guarda etiquetado como S₁₀-2.

3.- Preparación de K₃[Cr(O₂)₄] (Cr^V):

En un Erlenmeyer de 100 ml, se disuelven 2 g de K₂CrO₄ y 1,73 veces la cantidad de KOH requerida para la reacción en 25 ml de agua. El Erlenmeyer se introduce en un baño de hielo/sal. Sin dejar de enfriar y agitando se añaden, gota a gota, 2,48 veces la cantidad necesaria de disolución de H₂O₂ al 30% (p/v).

Después de finalizar la adición se mantiene el Erlenmeyer en el baño durante 1 hora más, agitando de vez en cuando. Pasado este tiempo se saca el Erlenmeyer del baño y se deja a temperatura ambiente. A continuación, el sólido obtenido se filtra en Buchner, se lava con 15 ml de etanol, se seca al aire y una vez seco se pesa y se etiqueta como S₁₀-3.

2ª Parte: Propiedades químicas

A) Con S₁₀-1:

a-i) Test de iones cloruro: Se transfiere una pequeña cantidad del sólido seco a un tubo de ensayo y se disuelve en 2 ml de agua. Se añaden unas gotas de AgNO₃ 0,05 M. Observar los cambios producidos. A continuación se añaden 5 ml de ácido nítrico 2 M. Observar los cambios que se producen y determinar si hay o no presentes iones cloruro en el sólido de partida.

Tomar tres tubos de ensayo, en cada uno de los cuales se disuelve una pequeña cantidad de S₁₀-1 en 2 ml de agua.

a-ii) Al primero se le añaden unas gotas de disolución de NaOH 2 M y se calienta ligeramente con el mechero. Acercar a la boca del tubo de ensayo una tira de papel indicador humedecida con agua destilada.

a-iii) Añadir al segundo unas gotas de una disolución de KI 0,5 M y 1 ml de diclorometano. Agite y compruebe el color de la fase orgánica. Añada 1 ml de ácido sulfúrico diluido. Agite y compruebe nuevamente el color de la fase orgánica.

a-iv) Al tercero se le añade 1 ml de ácido sulfúrico concentrado y posteriormente, y con cuidado, unas gotas de etanol. Caliente suavemente el tubo de ensayo y compruebe el color de la disolución, así como el olor que se desprende.

B) Con S₁₀-3:

b-i) Determinación de iones peróxido: Se coloca una pequeña cantidad de K₂CrO₄ en un tubo de ensayo y se disuelve en aproximadamente 3 ml de agua, se añaden unas gotas de H₂O₂, 2 ml de éter dietílico y unas gotas de ácido sulfúrico diluido. Agitar el tubo de ensayo y observar el color de las dos fases.

b-ii) Repetir el ensayo anterior partiendo del sólido S₁₀-3 en lugar de K₂CrO₄ y sin añadir en este caso H₂O₂.

Cuestiones previas

1.- Escribir la reacción que tiene lugar en la preparación del compuesto S₁₀-1.

2.- ¿Cuales son las cantidades de Na₂Cr₂O₇·H₂O y NH₄Cl necesarias la preparación de 20 g de (NH₄)₂Cr₂O₇?. Indicar el volumen de agua a 60°C que se necesitaría para disolver dichas sales.

3.- ¿Por qué cuando se enfría a 0°C dicha disolución únicamente cristaliza (NH₄)₂Cr₂O₇?.

4.- En caso de que el (NH₄)₂Cr₂O₇ cristalizara con pequeñas impurezas de otras sales, ¿qué otra/s especie/s esperaría que pudiera/n estar impurificando la muestra?. ¿Cómo se puede/n detectar dicha/s impureza/s?.

5.- Indicar ajustada cual es la reacción que tiene lugar en la síntesis de S₁₀-2. ¿De qué tipo de reacción se trata?.

6.- ¿Por qué es necesario añadir agua y filtrar el sólido obtenido en dicha reacción?.

7.- Escribir ajustada la reacción que tiene lugar en la síntesis de S₁₀-3.

8.- ¿Cuales son las cantidades estequiométricas de KOH y H₂O₂ necesarias para que reaccione todo el K₂CrO₄?.

Cuestiones posteriores:

9.- Peso de S₁₀₋₁, S₁₀₋₂ y S₁₀₋₃ obtenido y rendimiento (%) de cada reacción.

10.- ¿Por qué cree que se emplean 15 ml más de agua de los requeridos para la total disolución de Na₂Cr₂O₇ y NH₄Cl?

11.- Comente los resultados observados en los ensayo a-i a a-iv, interpretándolos y escribiendo las reacciones que se producen.

12.- Indicar los resultados observados en los ensayos b-i a b-v, interpretándolos y escribiendo las reacciones que se producen.

13.- ¿Cuales son las cantidades de KOH y H₂O₂ que se han empleado en la preparación de S₁₀₋₃?

14.- Explicar las observaciones correspondientes a los ensayos b-i y b-ii, indicando las reacciones que tienen lugar y a qué se deben los colores observados en cada fase.