Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Algunas observaciones sobre ciertas reacciones analíticas

Chaudet, Augusto

1912

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Chaudet, Augusto. (1912). Algunas observaciones sobre ciertas reacciones analíticas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0089_Chaudet.pdf

Cita tipo Chicago:
Chaudet, Augusto. "Algunas observaciones sobre ciertas reacciones analíticas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1912.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0089_Chaudet.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

Algunas observaciones sobre ciertas reacciones analíticas

TESIS

PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN QUIMICA
POR EL EX-ALUMNO

AUGUSTO CHAUDET

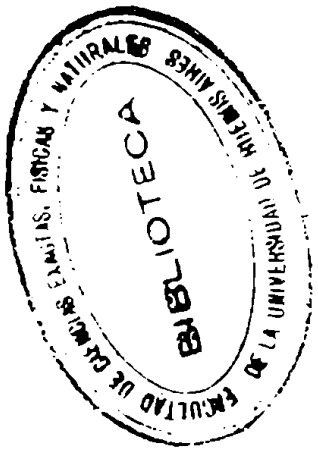
Jefe de trabajos prácticos de Química Analítica para Ingenieros mecánicos y civiles
Sub-Director de Sección del Laboratorio Químico de la Dirección General
de Agricultura y Defensa Agrícola general

BUENOS AIRES
IMPRENTA "CONSTANCIA"
1736, TUCUMAN, 1736
1912

La Facultad no se hace solidaria de las opiniones vertidas en esta tesis.

BIBLIOTECA
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS Y MATEMATICAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

A LA MEMORIA
DE MI QUERIDO HERMANO
ALBERTO


FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES
BIBLIOTECA
DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE CORDOBA

A LOS MIOS

PADRINO DE TESIS

PROFESOR DR. ATANASIO QUIROGA

Señores Consejeros.

Señores Profesores:

Dos largos años han transcurrido desde que, ex-alumno, abandoné las aulas de esta escuela y ahora me presento nuevamente ante vosotros, confiado en vuestra acostumbrada benevolencia, para rendir la última de las pruebas que han de honrarme con el título de Doctor en Química.

En realidad, mi humilde trabajo no responde á lo que seguramente esperáis, dado el tiempo aparentemente empleado en prepararlo; pero como el fin ha de ser proporcionado á los medios y la dificultad está en saber lo que se puede y no se puede realizar, es muy natural que el que recién se inicia, al valorar sus verdaderas fuerzas se halle presa de cierta indecisión frente al colosal número de problemas que pueden ser motivo de estos trabajos.

El título de la presente tesis, es la mejor explicación acerca de su desarrollo y propósitos que la animan; se trata de un asunto por demás común y largamente dis-

cutido con diversidad de criterios; expongo casi textualmente las opiniones de las autoridades en la materia y luego me permito añadir *algunas observaciones*, inspirado en el concepto que tengo de estos trabajos denominados tesis, á saber: manifestar un criterio personal, sea cual fuere, resultante del mayor ó menor aprovechamiento de vuestras sabias lecciones.

Mi querido y respetado maestro, el sabio Profesor Dr. Atanasio Quiroga, cuya autorizada palabra, fruto de su larga experiencia y su vastísima preparación científica, escucho desde la iniciación de mis estudios, me honra al patrocinar con su alta autoridad este modesto trabajo, esto, unido á las distinciones con que siempre me ha favorecido, me obligan á manifestarle públicamente mi más viva y sincera gratitud.

A vosotros que ya desde la cátedra, ya con ejemplos y consejos habeis contribuido á la realización de mis estudios os manifiesto mi más profundo reconocimiento.

Agradezco al distinguido Jefe del Gabinete y Laboratorios Químicos, Dr. Federico Bade, el haberme suministrado desinteresada y amablemente, la mayor parte del material bibliográfico, como también las atenciones que siempre me ha dispensado.

CAPÍTULO I

En el curso de un análisis cualitativo, siguiendo el procedimiento clásico de separación de bases, al llegar al III ó IV grupo según los diversos autores, se hace uso del amoníaco en presencia del cloruro amónico. Es necesario la presencia de la sal amoniacal para impedir la precipitación del manganeso y del magnesio.

Es sabido que por grande que sea el relativo exceso de cloruro de amonío, siempre hay precipitación de algo de manganeso; pero con todo, el método es bueno en el terreno del análisis cualitativo porque reune las ventajas de ser general, rápido, cómodo y de una exactitud bastante aproximada, sobre todo cuando se trabaja con ciertas precauciones. Pero cuando se trata de análisis ponderal y lo que interesa es la dosificación de las bases del 4º ó 5º grupos especialmente, es necesario abandonar este método para emplear otros que sean particulares á ambos grupos y generales á todas las bases que están dentro de ellos.

De esta manera el asunto se puede considerar fuera de la clásica marcha sistemática de bases, puesto que dentro de los métodos cuantitativos aparecen otras bases de otros grupos como el magnesio y el hierro ferro-

so que no entra generalmente en la sistemática cualitativa por la naturaleza de las operaciones que se efectúan, es decir las reducciones y oxidaciones sucesivas.

Observando un poco, se ve claramente que los distintos métodos estriban en la separación de los protóxidos de los sesquióxidos, á saber:

$$\begin{array}{l} Mg\,O - Zn\,O - Ni\,O - Co\,O - Mn\,O - Fe\,O \quad - \quad - \\ - \quad - \quad Ni^2O^3 - Co^2O^3 - Mn_2O_3 - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - Cr^2O_3 \end{array}$$

En la práctica se presentan únicamente los protóxidos de magnesio, zinc, niquel, cobalto, manganeso y los sesquióxidos de hierro, cromo y aluminio.

Veamos algunos métodos cuantitativos para la separación.

Método con Carbonato Barítico

El carbonato de bario no actúa sino como un eliminador del ácido clorhídrico puesto en libertad por la hidrolisis de modo que la reacción pueda efectuarse totalmente. La operación requiere ciertas precauciones, como ser la no presencia de ácido sulfúrico, libre ó combinado, y el empleo como es lógico de un carbonato de bario recientemente precipitado.

La reacción no se verifica completamente de acuerdo con la teoría, sino que al final de la operación, además de una gran masa de hidratos de sesquióxidos, se encuentra algo de carbonatos básicos y sales básicas del ácido componente de las salas.

Métodos de los Acetatos

Está basado igualmente en la diferencia de hidrolísis de las sales de los protóxidos y las de los sesquióxidos.

Los acetatos se pueden dividir prácticamente en tres clases según su comportamiento á la temperatura y presión ordinarias:

1° Los que prácticamente no son descompuestos ni en frío ni en caliente, son los alcalinos, menos el acetato amónico que á 55° da signos aparentes de disociación, y los acetatos alcalinos terreos y de magnesio.

2° Los acetatos que se descomponen lentamente en frío y en caliente: son los acetatos de los protóxidos de la familia del hierro (serie magnesiana y del cobre). El tipo de estos acetatos que es el zinc, concluye por enturbiarse en frío perdiendo ácido acético y depositando una pequeña cantidad de acetato básico (un décimo más ó menos por año). Pero si se tiene la precaución de evitar la pérdida de ácido acético el líquido ya no se enturbia.

3° Los acetatos que se descomponen lentamente en frío, rápidamente en caliente: son los acetatos de los sesquióxidos de hierro, aluminio y cromo. La manera como se comportan es diferente según que se trate de una solución mezclada á otra sal mezclada, como sulfato de sodio y especialmente acetato sódico.

El rol del acetato alcalino que se agrega en exceso es doble: produce la hidrolisis por la formación de acetatos y precipita el hidrato férrico coloidal que de otra manera quedaría en pseudo solución y no podría ser separado de los otros metales.

Con la alumina pasa lo mismo que con el fierro; pero con el acetato de cromo la hidrolisis es menos completa y el ácido acético redisuelve siempre algo de óxido.

Por eso no se debe usar el método de los acetatos en presencia de sales de cromo, á menos que hayan sido transformados en cromato alcalino previamente.

En resumen para obtener buenos resultados con estos métodos, es necesario operar de la siguiente manera:

Partir de una solución francamente clorhídrica, neutralizarla casi exactamente por el carbonato de sodio y después añadir un gran exceso de acetato de so-

dio acidulado ligeramente por ácido acético. (El peso del acetato debe ser veinte veces mayor que el del hierro y alúmina á precipitar). Hervir un cuarto de hora á lo sumo, para evitar la precipitación de los acetatos de los protóxidos, además una ebullición prolongada transforma mucho la estructura del precipitado que pasa á través del filtro y se hace muy difícil el lavage por lo gelatinoso. (Chesneau, Principes théoriques des méthodes d'analyse mineral, 1906).

Método basado en la acción simultánea del cloruro amónico y amoníaco

A los efectos de la investigación cualitativa se emplea generalmente el método clásico que está basado en la acción conjunta del cloruro amónico y el amoníaco.

Los inconvenientes de este procedimiento que han hecho desterrar su empleo en cuantitativa, son bien manifiestos; por más que se emplee un exceso de sal amoniacal, siempre precipitará algo de manganeso, precipitación que será tanto mayor, cuanto más larga sea la acción del oxígeno del aire.

El manganeso precipita bajo la forma de $Mn(OH)_2$ pasando por oxidación á Mn_2O_3; el hidrato manganoso al oxidarse, se retira del sistema lo que facilita el avance de la reacción.

Con el magnesio pasa algo diferente; en efecto, el amoníaco produce un precipitado en las soluciones de las sales de magnesio; pero como no hay formación de hidratos superiores, al menos en estas circunstancias, la reacción no va más allá de un cierto punto. Cuando se tiene la precaución de agregar el cloruro amónico antes que el amoníaco, no se observa precipitación absolutamente; si se agrega el amoníaco primero y luego se trata de disolver el precipitado en el cloruro amónico, la disolución se hace tanto más lenta, cuanto mayor sea el

tiempo que media entre la precipitación y la agregación del cloruro amónico. Este fenómeno lo explico por una polimerización del Mg $(O H)_2$ que lo hace cada vez más resistente al ataque.

Las bases comprendidas en el grupo cuyo reactivo general es el sulfuro de amonio, se pueden dividir en dos clases á saber: los que para su disolución requieren la presencia de cloruro de amónico y las que se disuelven por la acción de un exceso de amoníaco. Pertenecen á la primera, el manganeso y el ferrosum y á la segunda el zinc, niquel y cobalto. Aunque el magnesio, no pertenece al grupo del sulfuro amónico puede colocarse dentro de la primera clase, puesto que nuestro trabajo considera únicamente protóxidos y sesquióxidos; además es el tipo de todas las bases que acabamos de mencionar.

Precipitación del Zn, Ni y Co

Considerando cada una de estas bases aisladamente, un exceso de amoníaco provoca la formación de un precipitado de hidrato y su redisolución inmediata con formación de compuestos complejos.

En el caso de una sal de zinc el precipitado de hidrato se disuelve en la cantidad extrictamente necesaria de amoníaco con relativa facilidad; pero si la solución límpida del complejo se diluye con agua á la temperatura ordinaria ó sin diluir se hierve, la combinación se disocia y hay precipitación de hidrato nuevamente. Agregando amoníaco vuelve á disolverse con mayor dificultad y se puede repetir la precipitación por dilución; pero si se tiene el cuidado de agregar cloruro amónico antes de añadir el amoníaco ya la combinación no se descompone por dilución ni ebullición. Si se agrega el cloruro amónico después de la precipitación del hidrato éste se disuelve igualmente, exactamente lo mismo que pasa con el magnesio.

Con el niquel y el cobalto sucede lo mismo que con

el zinc, es decir que es indispensable la presencia de sal amoniacal para la estabilidad de sus combinaciones complejas. Si se toma una solución de cloruro de niquel ó cobalto se agrega amoníaco en cantidad necesaria únicamente para precipitar los hidratos ó las sales básicas que se forman, y después de algunos minutos se trata de disolver el precipitado con amoníaco, es casi imposible, siendo necesario agregar cloruro de amonio que actuando lentamente, disuelve el precipitado, dando las coloraciones características que se encuentran á cada momento en las investigaciones cualitativas.

He tomado una solución neutra de sulfato de zinc puro y le he agregado gota á gota una solución de amoníaco hasta disolver exactamente el precipitado; á esta solución perfectamente límpida le he añadido hidrato férrico recientemente precipitado y cuidadosamente lavado con grandes cantidades de agua caliente; agito de vez en cuando durante algún tiempo, dejo depositar y filtro; el líquido que pasa no da reacción de zinc pero si de ácido sulfúrico. Tampoco hay disolución de hidrato férrico, cosa que no puede suceder porque el líquido conserva reacción alcalina.

Este fenómeno lo explico, comparando la acción del hidrato férrico con la dilución de la solución del complejo con agua. Como no se puede admitir que el hidrato férrico retenga por adsorción todo el complejo puesto que el ácido sulfúrico pasa en la solución límpida, lo más lógico es admitir que éste sufra una hidrólisis con libertad de amoníaco, en este caso el hierro formaría combinaciones de adsorción con el amoníaco y la disociación del complejo seguiría hasta la precipitación casi completa del hidrato de zinc. Si se emplea un exceso de amoníaco ó cloruro amónico esto no pasa: efectivamente el precipitado con el líquido que lo baña le agrego cloruro amónico, agito largo rato, dejo depositar, filtro, agrego sulfuro amónico y obtengo el precipitado característico de sulfuro de zinc. Esta observación que no la he visto citada, demuestra la necesidad de agregar ó un

exceso de amoníaco ó cloruro amónico al separar el grupo de los protóxidos de los sesquióxidos. Es claro que bastaría el amoníaco tratándose de la presencia únicamente de zinc, niquel y cobalto; pero como el método debe ser general se debe usar cloruro amónico y un pequeño exceso de amoníaco por los inconvenientes que tiene este reactivo en la precipitación del aluminio y del cromo. Además, como veremos más adelante, el procedimiento requiere una cantidad de cloruro amónico, tanto mayor, cuanto más grande sea el exceso de amoníaco empleado.

Caso del Manganeso, Magnesio y Ferrosum

Con el magnesio, la precipitación por amoníaco es perfectamente impedida por el cloruro amónico y la separación es bastante exacta; pero con el manganeso y el ferrosum el asunto se complica por la formación de de los sesquióxidos.

En el caso del manganeso para impedir la precipitación del $Mn(OH)_2$ al abrigo del aire no es necesario emplear un gran exceso de cloruro amónico, pero en cuanto actúa el oxígeno comienza la formación de Mn_2O_3 que ya no se puede disolver. El mecanismo de la reacción es el siguiente:

El hidrato manganoso por oxidación pasa á ácido manganoso:

$$Mn(OH)_2 + O = MnO(OH)_2$$

Este ácido reacciona sobre el hidrato manganoso a su vez para dar manganito manganoso; $MnO_2\,MnO$)

$$Mn(OH)_2 + MnO_2H_3 + 2H_2O$$

Es claro que si en la solución existieran sales de protóxidos, magnesio, niquel, zinc, etc., precipitarían como manganitos.

He hecho algunos ensayos sobre la acción del cloruro amónico en la precipitación del manganeso por el amoníaco.

He operado con cantidades de manganeso, amoníaco y volúmenes constantes, lo único variable ha sido la sal amoniacal.

10 cm^3 de $Mn\,Cl_2$ al 2 %
5 cm^3 de amoniaco
Volumen total 200 cm^3

	CL (NH_4)		$Mn_3\,O_4$
1	gr.	0,40	0,0980
2	»	0,50	0,0920
3	»	1,00	0,0910
4	»	1,50	———
5	»	2,00	0,0840
6	»	4,00	0,0750
7	»	5,00	0,0620
8	»	10,00	0,0280
9	»	15,00	0,0080

Estos ensayos han sido hechos con la sal de manganeso aisladamente y demuestran que si bien se puede impedir la precipitación del manganeso aún en presencia del aire, puesto que así he operado, es necesario emplear enormes cantidades de cloruro amónico que serían perjudiciales y molestas en extremo.

Como la acción del cloruro amónico se considera únicamente sobre el hidrato manganoso, comprendido dentro del caso general, es necesario explicar la no formación del sesquióxido observada en los ensayos anteriormente mencionados.

Empleando una cantidad suficiente para impedir la precipitación al abrigo del aire, la solución está saturada de hidrato manganoso, á lo cual es debido que en una solución perfectamente límpida el oxígeno produzca el precipitado de sesquióxido; ahora bien, el cloruro de amonio puede actuar en gran exceso de dos maneras; ó

impidiendo en absoluto la formación de hidrato manganoso en solución, ó contrabalanceando la influencia del oxígeno.

La ecuación reune el fenómeno de la precipitación del manganeso es:

$$(a)\ Mn\ Cl_2 + 2NH_4.OH + O = Mn\ O_3\ H_2 + 2\ Cl\ (NH_4)$$

Ya que la reacción

$$Cl_2\ Mn + 2NH_4.OH = 2Cl\ (NH_4) + Mn\ (OH)_2$$

es reversible, también puede serlo (a) máxime teniendo en cuenta la gran cantidad de sal amoniacal.

Sin embargo, una vez precipitado el ácido manganoso, es casi imposible disolverlo en el cloruro amónico, de modo que lo más lógico es admitir que por su gran masa, la sal amoniacal impida la formación de $Mn\ (OH)_2$ y como consecuencia la del sesquióxido ó manganito manganoso.

Con las sales ferrosas neutras el amoníaco produce el precipitado de hidrato ferroso que se oxida inmendiatamente. Con un gran exceso de cloruro amónico la precipitación es impedida al abrigo del aire, porque de otro modo pasa lo mismo que con el manganeso y con una velocidad mucho mayor aún.

De modo que resumiendo, el método del amoníaco y sal amoniacal empleados conjuntamente, es aplicable únicamente á la separación de los sesquióxidos del magnesio, niquel, cobalto y zinc, pero operando con cierta rapidez y teniendo la precaución de reprecipitar el precipitado de hidrato de sesquióxidos, se puede emplear el procedimiento en las investigaciones cualitativas y aún en las separaciones cuantitativas de pequeñas cantidades de manganeso.

CAPITULO II

Método basado en la acción de la Piridina

En el «Bulletin de la Société Chimique de France», 4ª serie, t. 9, pág. 880, 1911, el Dr. Juan A. Sánchez, ha dado á conocer un nuevo método ideado por él, para la separación del hierro del manganeso basado en el empleo de la piridina. Para mayor claridad, doy aquí una traducción de los párrafos más interesantes:

«El principio sobre el cual se basa nuestro método es el siguiente: si, á una mezcla de sales férricas y manganosa en *solución neutra ó ligeramente ácida*, se agrega piridina en cantidad suficiente, se observa que todo el hierro se precipita al estado de hidrato, mientras que la sal manganosa queda en solución. Se filtra y se lava conveniente el precipitado de hidrato férrico: el filtrado contendrá la totalidad del manganeso exento de hierro. Se facilitará la precipitación del hidrato calentado las mezclas de estas sales después de haber agregado la piridina.

La explicación del hecho que todo el manganeso queda disuelto, resulta de una propiedad característica de la piridina, desconocida hasta ahora, cuya importancia se podrá apreciar por los resultados obtenidos.

El zinc es uno de los metales que pueden influir sobre el dosage del hierro; en efecto, es precipitado, aunque incompletamente, pero esta circunstancia no es una dificultad para la aplicación del procedimiento, pues en el caso que una parte de zinc hubiera sido precipitada no habría más que disolver el conjunto en el ácido clorhídrico y precipitar enseguida por cloruro de amónio y amoníaco operación que regenera el hierro exento de zinc.

Es de notar que el empleo de los ácidos clorhídrico, sulfúrico ó nítrico es indiferente, sin embargo nosotros preferimos el primero».

Como se vé, el método tal cual lo da el autor sirve únicamente para la separación del hierro del manganeso, lo cual es un inconveniente y quita parte de su importancia al procedimiento. En efecto, tanto en las investigaciones cualitativas que se llevan á cabo en la enseñanza de la química analítica, como en los análisis de minerales para lo cual lo aplica especialmente el autor, es el caso más común el encontrar asociados al manganeso en más ó menos pequeñas cantidades, los demás protóxidos de la familia, á saber: niquel, cobalto, zinc, etc.

Sin embargo, me pareció lógico que un método de separación del hierro del manganeso, como el basado en la acción de la piridina, dada su semejanza con el del amoníaco podría generalizarse, haciéndolo aplicable á las demás bases, cosa que he podido conseguir después de algunas observaciones. Para ello he estudiado la acción de la piridina sobre las sales de los protóxidos aisladamente y en conjunto, luego sobre los sesquióxidos.

Acción de la piridina sobre las sales manganosas

He operado con cantidades variables de cloruro manganoso, con cantidades de piridina y volúmenes constantes. Si á una solución perfectamente neutra de

Cl_2 Mn, se añade piridina después de haber calentado suavemente, se forma un precipitado blanquizco que se oscurece bajo la acción del aire, exactamente las mismas manifestaciones producidas por el amoníaco. Por lo pronto vemos que en medio neutro no es aplicable el método.

Los ensayos cuyos resultados doy á continuación han sido hechos con una solución de Mn Cl_2 cristalizado al 2 %.

La cantidad de piridina empleada en 5 cm^3, el volumen constante 300 cm^3.

Mn Cl_2 2 %	$Mn_3 O_4$ obtenido
10 cm^3	0,0100
20 »	0,0130
50 »	0,0280
100 »	0,0450

Como se ve hay precipitación de manganeso, cada vez menores, cuanto mayor es la concentración. Una vez depositado el precipitado y separado por filtración el líquido límpido no se enturbia más.

Acción de la piridina sobre las sales de niquel y cobalto

Si á una solución de una sal de niquel ó cobalto, perfectamente neutra, se agrega piridina y se agita, no se observa precipitación alguna; pero si se calienta cierto tiempo á la temperatura del agua hirviendo ó al baño de arena, precipita una pequeña cantidad de hidrato exactamente como con el manganeso aunque en menos proporción todavía.

Acción sobre las sales de zinc en solución neutra

Tomando una solución de sulfato de zinc puro, calentado á la temperatura de 70° más ó menos y en solución no muy concentrada, y añadiendo un ligero exceso de piridina se obtiene un precipitado bastante abundante de hidrato de zinc que se deposita perfectamente y se puede filtrar y lavar convenientemente.

Los ensayos que van á continuación han sido efectuados con cantidades crecientes de una solución de SO_4 Zn al 15 °/oo tratadas por un igual volumen de piridina, 5 cm^3 y manteniendo el volumen constante de 250 cm^3..

SO_4 Zn 15 o/oo	Zn O obtenido
10 cm^3	0,0170
20 »	0,0340
25 »	0,0440
50 »	0,1150
100 »	0,1900

Resulta de estos datos que la precipitación de las sales de zinc, por la piridina, si bien no es completa, es abundante, por lo que el reactivo, no se presta para la separación ni cualitativa ni cuantitativa.

Resulta pues, que la piridina aisladamente produce sobre las sales de los protóxidos, efectos análogos á los del amoníaco, en menor escala para el manganeso y en mayor proporción para el zinc, pero esto es debido á que la piridina no disuelve el precipitado como lo hace el amoníaco al formar las combinaciones complejas.

Las sales neutras de magnesio, no son precipitadas por la piridina.

Con las sales ferrosas la acción es exactamente; aunque en menor cantidad, lo mismo que la del amoníaco.

Precipitación de los sesquióxidos

Las sales férricas precipitan perfectamente con la piridina, el precipitado tiene todos los caracteres del hidrato férrico, se deposita perfectamente y se filtra y lava con facilidad. Con el aluminio pasa exactamente lo mismo.

Cuando se trata una sal de cromo por un exceso de amonfaco, especialmente en ausencia de sales amoniacales, muy á menudo no se obtiene precipitado ó muy escaso; el líquido toma diversos colores con predominio del violeta de modo que es imposible hacer la separación. Esta combinación compleja del cromo, se puede destruir por un exceso de cloruro amónico y haciendo hervir el líquido hasta la expulsión casi total del amonfaco; de esta manera precipita muy bien el hidrato crómico con el color característico. Con la piridina no pasa lo mismo, sino que desde un principio precipita perfectamente el hidrato voluminoso, fácilmente filtrable y lavable.

Forma bajo la cual precipitan las bases enumeradas

Tanto los protóxidos como los sesquióxidos son precipitados por la piridina bajo la forma final de hidratos lo mismo que con el amonfaco.

En primer lugar el aspecto que presentan los precipitados es el mismo que el de las respectivas bases; además la oxidación del precipitado obtenido con el manganeso y la solubilidad del de zinc vienen en apoyo de lo dicho.

He preparado varias cantidades de los distintos precipitados, los he filtrado y lavado sin observar la me-

nor alteración: una vez eliminado el exceso de piridina tratándolos con potasa caústica concentrada y calentada suavemente, los vapores no presentaban sino reacción neutra y no se percibía el más mínimo olor á piridina.

He dicho que las bases se precipitan bajo la *forma final* de hidratos porque con toda seguridad hay formación de complejos que por el calor y la dilución se disocian.

Del mismo modo que hay combinaciones formadas por la absorción de amoníaco por las sales neutras, lo mismo pasa con la piridina. El número de combinaciones es enorme, naturalmente tanto con el primero como con la segunda.

Anderson (Transactions R. S. Edimburg V 21) dice que la piridina actúa sobre las sales de dos maneras en soluciones acuosas, con $Fe_2 Cl_6$ precipita hidróxido, con las otras sales forma compuestos dobles. El $Co Cl_2$ cristalizado se disuelve en caliente en la piridina con color azul violeta, enfriando se solidifica dando una masa de cristales rojos; la sal no se disuelve en agua y precipita con KOH. Da una de estas combinaciones como constituídas por una molécula de $Co Cl_2$ y ocho á diez de piridina; el aire toma color azul perdiendo piridina, mientras que en una atmósfera de ésta, no se altera.

Además, dice, la solución de $SO_4 Fe$ da con la piridina un precipitado de ($Fe (OH)_2$ + piridina).

En fin, como estos, existen una serie de trabajos, todos semejantes que llegan á conclusiones análogas, sobre las combinaciones complejas con la piridina, pero también vienen en apoyo de lo que he dicho anteriormente y que he verificado experimentalmente.

No entro en más detalles ni discusiones sobre las combinaciones de la piridina, ya que no tienen mayor interés para el propósito de mi trabajo; lo mismo puede decir respecto de las amminas del cobalto y el niquel.

Modificación del método anterior

Como acabamos de ver; el método practicado tal cual lo da el autor en su trabajo, tiene el inconveniente de no ser general. Esto naturalmente en medio neutro; pero si se opera sobre una solución de cloruro de manganeso ó cloruro de zinc, acidulada por ácido clorhídrico y se añade un ligero exceso de piridina ya no se observa precipitación como en solución neutra. Con el niquel y el cobalto pasa lo mismo, el pequeño precipitado que se produce en medio neutro es impedido por la presencia de una pequeña cantidad de HCl antes de agregar la piridina.

De modo que aquí pasa lo mismo que con el amoníaco y el método se puede llamar por la misma razón basado en la acción conjunta (piridina + clorhídrato de piridina) del mismo modo que decimos (amonfaco + cloruro amónico).

Los sesquióxidos precipitan igualmente, en estas condiciones, cosa que es de preveer puesto que precipitan perfectamente con cloruro amónico en exceso.

Los ensayos los he hecho únicamente en frío y á una suave elevación de temperatura; en cuanto á la ebullición no he experimentado el efecto.

Si en lugar de partir de soluciones ácidas se usa soluciones neutras, pero agregando primeramente cloruro amónico, la acción de la piridina es la misma que en solución ácida y aún mejor, es decir que el cloruro amónico actúa del mismo modo que el $C_5 H_5 N. HCl$.

La cantidad de $C_5 H_5 N. HCl$ necesaria para impedir la precipitación es menor que la del cloruro amónico que se emplea con el amonfaco, sin embargo es conveniente añadir cloruro amónico, acidular ligeramente la solución y agregar la piridina. Es claro que cuando se trata de soluciones neutras y puras el asunto no es difícil; pero cuando se tiene una gran cantidad de sales de sesquióxidos ó de protóxidos, es necesario emplear una gran canti-

dad de $C_5 H_5 N. HCl$ y para no gastar tanto de este reactivo que es caro, se puede emplear el cloruro amónico que dá iguales resultados.

Teoría de los métodos expuestos

La causa del efecto - amoníaco cloruro amónico - ha sido interpretada de diversas maneras, de acuerdo todas con los conceptos propios de las diversas etapas por las cuales ha pasado y pasa la química analítica.

En el período que se ha llamado con y sin razón química analítica empírica se daba una explicación idéntica á la de otros fenómenos semejantes; es decir se admitía la formación de combinaciones complejas Esta opinión ha primado hasta la introducción de la teoría iónica y no pocos son los autores que la siguen aceptando aún.

Dice Menschutkin en su Química analítica, 1903, pag. 47, 50,-Edición Inglesa. «El Magnesio está caracterizado como metal de 2º Grupo, por la solubilidad de su sulfato y la insolubilidad de su carbonato; se distingue al mismo tiempo de los metales de la 1ª División por su *poder de formar sales solubles con los compuestos del amónio.*»

Sales dobles solubles

El caso más simple se presenta en soluciones neutras, donde la sal de magnesio se une directamente con la del amónio, así, añadiendo cloruro de amónio á una sal de magnesio la sal doble correspondiente, será obtenida. Considerando la formación de sales dobles en solución alcalina, es especialmente importante estudiar los casos donde el alcalí presente es amoníaco ó carbonato amónico.

La acción del amoníaco sobre una solución neutra

Es formar una sal doble soluble con la mitad del magnesio, mientras precipita la otra mitad como hidróxido.

$2\ Mg\ Cl_2 + 2N\ H_3 + 2H_2\ O = Mg\ Cl_2\ .\ 2NH_4\ Cl + Mg(OH)_2$
$2\ SO_4\ Mg + 2N\ H_3 + 2H_2\ O = SO_4\ Mg.\ SO_4\ (NH_4)_2 + Mg(OH)_2$

Esta reacción depende del hecho que el amoníaco aunque en exceso, puede solo formar suficiente sal de amónio para unirse con la mitad del magnesio, y la otra mitad debe por lo tanto precipitarse.

El carbonato de amónio no produce al principio ningún precipitado en una solución neutra de sales de magnesio en ausencia de sales amoniacales, después de algún tiempo, se separa una sal, la cual de acuerdo con la cantidad de reactivo agregado, tiene la composición.

$Mg\ CO_3 + 3\ H_2\ O$ incompleta precipitación ó con exceso y en presencia de amoníaco.

$Mg\ CO_3\ .\ (NH_4)_4\ CO_3\ 4H_2\ O$, difícilmente soluble en el agua.

El amoníaco no precipita hidróxido de magnesio en presencia de sales de amónio. Ningún precipitado resulta por lo tanto, si se agrega amonfaco á una solución de sulfato magnésico en presencia de cloruro amónico.

a) $2\ Mg\ SO4 + 2NH_3 + 2H_2\ O = Mg\ SO4.\ (NH4)_2SO4 + Mg\ (OH)_2$
b) $Mg(OH)_2 + 4\ Cl(NH4) = Mg\ Cl_2\ .2NH_4\ .Cl + 2\ NH_3 + 2\ H_2\ O.$

No puede resultar precipitado por formación de sales doble.

En presencia de sales de amónio el carbonato de la misma base no precipita el magnesio, por formación de una sal doble.»

Al hablar del manganeso, el mismo autor, hace consideraciones idénticas á las que he transcripto. Chesneau, en su obra titulada: «Principes théoriques des methodes d'analyse minérale fondées sur les reáctions chimiques», 1906; al hablar de la formación de complejos solubles é insolubles, pag. 40, dice:

«El amonfaco redisuelve fácilmente un número bastante grande de hidratos metálicos (Mg, Zn, Ni, Co,) dando complejos de función básica, formando con los ácidos sales muy solubles; los sesquióxidos de hierro y aluminio no forman, y esta diferencia de propiedades permite separar bastante exactamente los metales de los segundos.»

Fresenius y Gautier; Análisis cualitativo, 1905, pág. 154 dicen: «El amonfaco precipita de las soluciones de las sales neutras de magnesio, una parte del metal al estado de hidrato, Mg $(OH)_2$ bajo forma de un precipitado voluminoso blanco. La otra porción queda en solución al estado de sal doble no descomponible por el amoníaco, y formada por la sal amoniacal proveniente de la descomposición parcial de la sal de magnesio. Esta tendencia de las sales amoniacales es causa que en presencia de una cantidad suficiente de sal amoniacal de reacción neutra, las sales magnésicas no son precipitadas por el amoníaco, ó lo que es la misma cosa, que el amoníaco no precipita las disoluciones de magnesio conteniendo una cantidad suficiente de ácido libre; es también por esto que el precipitado formado por el amonfaco en las disoluciones neutras desaparece por la adición de cloruro amónico. Es necesario prestar atención al hecho que los licores que encierran por un equivalente de sal magnésica solamente un equivalente de sal amoniacal (sulfato, cloruro amónio) quedan claros cuando no se agrega más que un poco de amonfaco; pero si se añade un gran exceso de este alcalí, una parte del magnesio se precipita».

En la primera edición de la obra titulada: *Principios científicos de la química analítica*, Ostwald aceptaba la

explicación de los compuestos complejos para el magnesio, pero en las ediciones más modernas saturadas por decir así de teoría iónica, expone la teoría de Loven la más moderna, basada en el producto de solubilidad. Loven dice que el distinto comportamiento de los hidratos de protóxidos y de los sesquióxidos es debido á la diversa solubilidad.

El hidrato de magnesio es sensiblemente soluble en agua; la solución tiene reacción alcalina.

Estando saturada la solución, debido á la débil concentración, se puede admitir como totalmente disociada electrolíticamente.

$$\underset{a}{Mg(OH)_2} \lesssim \underset{b}{Mg} + \underset{c}{\overline{OH}} + \underset{c}{\overline{OH}}$$

Tendremos entonces:

$$b\,c^2 = a\,k$$

Si aumenta c, es decir la cantidad de $\overline{OH}$ deberá aumentar también a y como la solución está saturada de $Mg(OH)_2$ precipitará una parte.

Disminuyendo c, debe disminuir a por lo tanto se romperá el equilibrio y el líquido disolverá una parte del hidrato precipitado.

El producto $b\,c^2$, que sobrepasado conduce á una sobresaturación de la solución respecto al cuerpo sólido y por consiguiente á una separación de este cuerpo, se llama producto de solubilidad. Si el producto de solubilidad no es alcanzado, el líquido disuelve el cuerpo sólido.

Ahora, siendo el producto de solubilidad del hidrato de magnesio bastante elevado, se deduce que para su separación, sea necesario una concentración notable de iones $\overline{OH}$.

Los iones $\overline{OH}$ se forman en la solución acuosa de amoníaco según la ecuación.

$$NH_3 + H_2O \lesssim NH_4 + \overline{OH}$$

Pero el amoníaco no existe sino en muy pequeño grado como $NH_4.OH$, por lo que la solución contiene muy pocos iones $\overline{OH}$. Si se aumenta los iones NH_4. por agregación de una sal de amónio, la concentración de los $\overline{OH}$ será fuertemente disminuída, de modo que resultará una solución conteniendo muy pocos iones OH.

Tratando ahora con amoníaco una solución de cloruro de magnesio, ya los pocos iones OH existentes serán suficientes, para producir la separación del hidrato de magnesio.

$$Mg\,Cl_2 \quad 2NH_3 \quad 2\,H_2O \lesssim Mg\,(OH)_2 + 2NH_4.Cl$$

Pero el cloruro amónico que se forma en la reacción se disocia también y por lo tanto aumenta la concentración de los iones NH_4; lo cual trae como consecuencia la disminución de los $\overline{OH}$. De este modo la precipitación del $Mg\,(OH)_2$ se detiene en un cierto punto.

Agregando cloruro amónico, la concentración de los $\overline{OH}$ será tan disminuída que no se podrá alcanzar el producto de solubilidad del hidrato magnésico y el precipitado pasará en solución.

De una manera análoga se comportan los metales bivalentes del grupo del sulfuro amónico; diferentemente se comportan respecto al amoníaco los metales trivalentes, hierro, aluminio, etc., son precipitados cuantitativamente y en presencia de un gran exceso de cloruro amónico, porque los hidratos de estos metales son insolubles completamente en el agua, ó en otras palabras, porque su producto de solubilidad es tan pequeño, que es sobrepasado con la menor concentración de iones hidróxilos; (Treadwell, Química Analítica cualitativa).

Chesneau en su obra ya citada, hace una crítica casi sistemática á la teoría iónica, examinando las aplicaciones más conocidas y llegando á la conclusión de que debe abandonarse. Esta obra ha sido publicada primeramente en los Annales de Mines, 1er semestre 1906, es decir 10 años después de que Loven dió su explicación,

puesto que el artículo original apareció en el Zeitschr. f anorg Ch XI (1896), pág. 404. Es extraño por lo tanto que dado el carácter de la obra de Chesneau, este autor no se haya ocupado de hacer la crítica del trabajo de Loven, habiéndose limitado á mencionar lo que hemos visto anteriormente al exponer las varias explicaciones.

En realidad la teoría basada en el producto de solubilidad es una de las aplicaciones más felices de la teoría iónica.

En los párrafos anteriores tomados de Treadwell, vemos que el diferente comportamiento de los hidratos es debido á que unos son solubles y otros no, de manera que si el hidrato férrico por ejemplo conservando completamente sus propiedades químicas y físicas, fuera algo soluble en agua, debería disolverse también en cloruro amónico.

Además, según la misma base, el hidrato plúmbico debería comportarse de la misma manera que los hidratos de los protóxidos, puesto que su solubilidad es más ó menos la del hidrato de magnesio.

Si á una solución de cloruro de plomo se agrega amonfaco, precipita el hidrato voluminoso blanco, si se agrega cloruro amónico el precipitado no se disuelve, pero como en ésta reacción hay el inconveniente de formar sales básicas se puede hacer con nitrato de plomo y nitrato de amónio.

La solubilidad del hidrato de plomo es de 0.0150 % y la del $Mg(OH)_2$ 0.02 %, sin embargo los hechos no están de acuerdo con la teoría de la solubilidad.

Es claro que se puede objetar que la fuerza del Pb (OH)2 no es la de los demás hidratos, es decir que la ionización no es la misma; pero el calor de combinación de esta base es casi igual al de las demás como puede verse en la siguiente tabla sacada del Memento du Chimiste de A. Haller et Ch. Girard, 1907.

Formación de cantidades equivalentes de diversas sales al estado de solución ó precipitadas por medio de los ácidos disueltos y de las bases disueltas ó precipitadas.

	NH_3 2 litr.	HC_l	2 lit.....	12.45
1/2	Mg O pr	»	.....	13.8
1/2	Mn O »	»	.....	11.8
	NH_3 2 litr.	HC_l	2 lit....	12.45
1/2	Fe O pr	»	.....	10.7
1/2	Ni O »	»	.....	11.3
1/2	Co O »	»	.....	10.6
1/2	Zn O »	»	.....	9.8
1/2	Pb O »	»	.....	10.7
1/2	$Fe_2 O_3$ hidr	»	.....	5.9

Se ve que el calor de combinación del Pb O cabe perfectamente dentro de los protóxidos, mientras que se nota una gran diferencia con el $Fe_2 O_3$, base extremadamente débil.

En resumen todo se reduce al siguiente hecho:

Se puede disminuir la disociación y por lo tanto la fuerza de un ácido ó una base débil, agregando una sal del mismo ácido ó base pero de base ó ácido fuerte respectivamente. Por ejemplo se puede atenuar la fuerza del ácido acético por la acción de un exceso de acetato sódico y la del amoníaco por el cloruro amónico.

Es perfectamente sabido, que no se puede precipitar cuantitativamente el niquel y el cobalto por $H_2 S$ cuando se agrega la cantidad exactamente necesaria de acetato sódico para neutralizar el H Cl puesto en libertad, en cambio, si se agrega un exceso de acetato la precipitación es completa, cosa que se hace diariamente en los laboratorios.

Chesneau después de reconocer que la explicación de Ostwald es una de las deducciones más seductoras de la teoría electrólica, interpreta el fenómeno basándose en la termoquímica y en la acción de las masas.

Si la hidrolisis del acetato alcalino pone en libertad hidrato sódico, el $H_2 S$ por su gran masa puede formar $Na_2 S$ que actúa sobre la sal de niquel formando Ni S que precipita y como una vez precipitado no se disuelve la reacción puede continuar hasta el final. Chesneau di-

ce haber comprobado la formación de Na_2S por la acción del SH_2 sobre acetato sódico fuertemente acidulado por ácido acético, valiéndose del nitroprusiato sódico que no reacciona como es sabido con el H_2S libre sino con los sulfuros únicamente.

Según mi criterio la operación de Chesneau es muy aceptable puesto que está basada en sólida experimentación; pero también me parece que puede tomarse como un argumento más en favor de la teoría de Ostwald.

Si el sulfuro de niquel no precipita por el H_2S en medio ácido clorhídrico y acético es debido á la energía de los ácidos que disuelven el sulfuro en cuanto se forma; si se agrega el acetato precipita perfectamente por reducción de la disociación según Ostwald ó por formación de SNa_2, según Chesneau.

En primer lugar si la causa es la formación de SNa_2 no sería necesario un exceso de acetato como el que hay que emplear, además la formación de sulfuro sódico comprobada por Chesneau al hacer actuar el H_2S sobre el acetato sódico en presencia de ácido acético denota un debilitamiento de la energía del ácido puesto que sabemos que el sulfuro de sodio es descompuesto inmediatamente por el ácido acético.

En segundo lugar, si el acetato alcalino permite la formación del sulfuro de niquel por una causa cualquiera por qué no puede permitir también la del sulfuro de sodio? Además, el fenómeno de atenuación se produce tanto con las bases como con los ácidos, por lo cual es necesario una explicación general y común, cosa que no hace Chesneau puesto que trata el caso particular del niquel desde un punto de vista limitado.

Hagamos ahora algunas consideraciones sobre el asunto tratado tan magistralmente por los autores que acabamos de mencionar.

La ecuación

$$Mg\,Cl_2 \quad 2\,NH_4.OH \lesssim Mg\,(OH)_2 + 2\,Cl\,NH_4$$

es reversible desde que se puede disolver hidrato magnésico, manganoso, ferroso, de zinc, etc., en el cloruro amónico, con formación de cloruros metálicos y desprendimiento de amoníaco.

Con cualquier exceso de amoníaco el precipitado de $Mg(OH)_2$ se disuelve, más ó menos lentamente empleando siempre la misma cantidad de cloruro amónico.

La cantidad de cloruro amónico debe ser proporcional al $Mg(OH)_2$ formado y al amoníaco; por eso no basta la cantidad que se forma al descomponer una sal neutra de magnesio para impedir completamente la precipitación, sino que es necesario agregar un exceso de antemano.

Hemos visto anteriormente que la acción del cloruro amónico puede impedir la formación del molesto precipitado de Mn_2O_3 por el amoníaco y el oxígeno, lo que demostraría que puede contrabalancear la influencia de este último.

Los sulfatos de la serie magnesiana tienen la propiedad general de combinarse con el sulfato amónico para formar alumbres llamados de la serie magnesiana por ser tipo de ellos el $SO_4Mg, SO_4(NH_4)_2, 6H_2O$; uno de los más importantes por sus aplicaciones es el sulfato ferroso amoniacal ($SO_4Fe, SO_4(NH_4)\ 6H_2O$. Este alumbre se emplea generalmente, como es sabido, en lugar del S O4 Fe común, para preparar las soluciones valoradas y se emplea precisamente porque tiene una resistencia mucho mayor á la oxidación que el otro, lo que es debido á la combinación molecular.

La solución de esta sal se precipita también con el amoníaco, pero en menor cantidad que el SO_4Fe; además, la combinación molecular del $SO_4Fe + SO_4(NH_4)_2$ persiste en solución acuosa, hecho comprobado á cada momento.

Con los demás protóxidos pasa lo mismo, es decir que sus alumbres precipitan menos, aunque no se prestan á la misma comprobación de la oxidación por su naturaleza, exceptuando el manganeso.

Todos estos metales forman fosfatos dobles del tipo del fosfato amónico magnésico, precipitados cristalinos algunos de ellos utilizados como forma de dosage.

El fosfato amónico magnésico debe ser precipitado y lavado en medio amoniacal para evitar su disolución y su descomposición, un exceso de alcalí no tiene otro inconveniente que hacer precipitar las sales alcalinas disueltas lo que impurifica el precipitado.

Agregando á una solución neutra de sal de cobalto, fosfato disódico y cloruro amónico precipita fosfato tribásico de cobalto gelatinoso, de color violáceo; este precipitado se transforma al cabo de unos minutos en fosfato amónico cobaltoso, bajo la forma de polvo cristalino de un hermoso color rosa pálido.

Este cuerpo semejante al fosfato amónico magnésico es casi insoluble en agua destilada fría, en caliente se descompone por desdoblamiento en fosfato de cobalto tribásico y fosfato amónico y por agregación de amoníaco se disuelve totalmente con la mayor facilidad. Con el niquel, zinc y ferrosum pasa lo mismo en las mismas condiciones: precipitación de fosfatos dobles que se disuelven en el amoníaco, especialmente en presencia de exceso de sales amoniacales.

El manganeso precipita también como fosfato amónico manganoso, pero éste es insoluble en un ligero exceso de amoníaco, algo parecido á lo que sucede con el magnesio.

Vemos en todo esto, la gran analogía que existe entre el manganeso y el magnesio; en cambio el zinc, niquel y cobalto, se comportan de una misma manera opuesta á la de los primeros, lo que resulta lógicamente de su tendencia bien establecida á formar complejos con el amoníaco. El hecho que el ferrosum se comporte como el niquel, cobalto y zinc, tiene gran importancia por las deducciones que se pueden sacar, ya que se considera como incluido dentro del grupo de los que no forman complejos. De esta manera el hierro ferroso viene á ser el pasage del sub-grupo del manganeso al del niquel y

cobalto, pues tiene propiedades comunes á ambos y algunas particulares. Por ejemplo en el caso del magnesio y manganeso, no se puede apreciar el efecto que resulta de la formación de los alumbres, mientras que con el ferrosum se nota perfectamente en la mayor estabilidad que resulta de la combinación de las sales simples.

Las sales de manganeso buscan siempre su forma más estable es decir manganosas; sin embargo se puede decir que pueden pasar de un estado á otro fijando y cediendo oxígeno, algo semejante á lo que pasa con el vanadio; es claro que la forma más estable como sal es manganosa, que se oxidan con facilidad formando los óxidos superiores que vuelven al estado manganoso por simples y fáciles reducciones. Es en esta propiedad que se han basado sus innumerables aplicaciones tanto en la industria como en los laboratorios.

Con el hierro no pasa lo mismo; hay una enérgica tendencia á la forma férrica, muy estable y no se puede volver al estado ferroso sino por reductores enérgicos. El efecto de la transformación en alumbre ferroso amoniacal no tiene gran importancia, puesto que modera la débil acción oxidante del aire, sin impedir en absoluto la de otros reactivos, sin embargo indica una influencia de la sal amoniacal sobre la energía del ferrosum.

En cuanto á la sal amoniacal, es claro que la más apreciable en sus manifestaciones, es el cloruro; sin embargo todas tienen el mismo efecto, por ejemplo, el acetato impide no solo la precipitación del $Mg(OH)_2$ sino también la del carbonato.

Todos estos protóxidos son bases de fuerza variable aunque encuadrada dentro de ciertos límites; los resultados prácticos de precipitación, concuerdan con los datos calorimétricos de la tabla que he mencionado antes.

Como la más enérgica aparece el $Mg(OH)_2$, luego viene $Mn(OH)_2$, más débil el $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$ y $Zn(OH)_2$ y por fin como la más débil el $Fe(OH)_2$, mientras que el amoníaco es más fuerte que todos ellos puesto que los precipita perfectamente.

Como resultado práctico de estos datos tenemos un método de separación del hierro del manganeso que se emplea sólo accidentalmente por la fuerza de las circunstancias y que da un excelente resultado; me refiero á la precipitación del Fe_2O_3 por el $Zn(OH)_2$ en el método de Volhard para el dosage volumétrico del manganeso. El fierro, de este modo se separa perfectamente mientras que todo el manganeso queda disuelto.

Cada una de estas bases precipita el hierro férrico de sus soluciones, y el magnesio á su vez como la más fuerte precipita á todas.

Estos fenómenos se ve que corresponden en su esencia á simples desalojos de bases débiles por otras más fuertes. El hierro férrico es una base tan débil que cualquier otra lo precipita, por ejemplo la piridina y la anilina, de tal modo que se puede decir que cualquier cuerpo capaz de eliminar el ácido puesto en libertad por la hidrolisis de la sal férrica, basta para precipitar el $Fe_2(OH)_6$. El problema de la separación de los protóxidos de los sesquióxidos, se puede decir que consiste en encontrar una base suficientemente débil para no precipitar los primeros, la cual actuaría sobre los segundos.

Pero como hemos visto, es muy difícil obtener resultados positivos con las bases aisladas; es necesario recurrir á la acción — base + sal — para obtener así los distintos métodos.

He hecho algunos ensayos con la anilina aisladamente y en presencia de su clorhídrato. En igualdad de condiciones, la piridina precipita 0.051 de Zn O, mientras que la anilina sólo 0.0270, es decir casi la mitad, lo cual es muy significativo. En presencia de clorhídrato ya no precipitan los protóxidos, en cambio precipitan totalmente los sesquióxidos.

Muchos autores han querido fijar la cantidad exacta de hidratos que precipita con determinadas cantidades de sal amoniacal, con el fin de establecer la composición de las supuestas sales dobles; pero hay que convenir en que es muy difícil, al menos en reglas generales, puesto

que hemos visto que aún mismo con el magnesio, siempre hay que agregar un exceso que no guarda límites fijos.

En apoyo de esto viene el hecho de que los metales como el calcio, cuando se desea hacer una separación rigurosa al estado de carbonatos, hay que eliminar las sales amoniacales que cuando se encuentran en gran cantidad, disuelven parte de carbonatos, mientras que en las investigaciones cualitativas corrientes, no es necesario tal operación.

Por otra parte, es un poco extraño que sales dobles del tipo de los alumbres magnesianos, sean combinaciones de tal suerte que puedan disimular, por decir así, los caracteres del metal aislado, cuando vemos que otros alumbres ó sales dobles casi no impiden ó no impiden del todo efectuar las precipitaciones características de los componentes, entendiendo siempre naturalmente que las reacciones sean normales. Las sales de plomo, por ejemplo, forman también sales dobles amoniacales, sin que esto sea un obstáculo para la precipitación por el amoníaco como hemos visto antes al hablar del producto de solubilidad.

Consideraciones sobre la acción de la piridina

En cuanto á la acción de la piridina debemos tener en cuenta lo siguiente:

Una propiedad característica de las bases pirídicas es la de desempeñarse como aminas terciarias, como la trimetilámina, por ejemplo.

Se combinan con los ioduros metálicos para formar productos de adición que son ioduros de amonio cuaternarios. Según Jorgensen al agregar piridina á una sal de forma compuesto complejo, el Nitrógeno pasa á penta

valente quedando dos valencias libres que se unen al metal y al radical ácido.

Con el sulfato manganoso se tendrá por ejemplo:

$$C_5\ H_5\ .\ N - SO_4\ Mn - N.\ C_5\ H_5$$

Esto se puede admitir para las combinaciones de sales sólidas con piridina, pues como hemos visto, en solución hay precipitación de hidratos, y como la disolución se produce en presencia de clorhídrato, es muy lógico admitir la formación de sales dobles complejos.

La piridina es una base mucho más débil que el amoníaco, su clorhídrato es bastante disociado en solución acuosa, de modo que la precipitación de los protóxidos debe ser mucho menor que con el amoníaco, lo que resulta también de los datos experimentales. También como en los casos anteriores, la reacción con piridina, es también reversible; esta reversibilidad sería la explicación elemental del fenómeno despojada de las complicaciones, pero es natural, que aquí tienen más importancia las combinaciones complejas debido á la naturaleza de la base.

En el caso del hierro ferroso, aunque el amoníaco no produce precipitado en presencia de un exceso de cloruro amónico; sin embargo se produce la oxidación por el aire y precipita continuamente hidrato férrico.

En cambio, con la piridina, las cosas pasan de otro modo; en efecto, una solución de cloruro ferroso fuertemente acidulada por H Cl, tratada por piridína en ligero exceso, conserva su color verde, y queda perfectamente límpida; pero al cabo de un rato, se nota la formación de un ligero precipitado en el seno del líquido, que no es otra cosa que el $Fe_2(OH)_6$ correspondiente á la pequeña cantidad de sal férrica que como impureza contenía el cloruro ferroso; pero ya la solución no se enturbia ni precipita como el amoníaco.

Este fenómeno que acusa formación de sales dobles complejas, tiene su analogía con lo que dije al hablar de

la oxidación del alumbre ferroso amoniacal. En el caso del amoníaco la resistencia á la oxidación existía únicamente en solución neutra, las supuestas combinaciones en medio amoniacal no tenían el mismo efecto, en cambio con la piridina se acentúa el fenómeno lo que acusa realmente formación de compuestos más estables que los del amoníaco.

Síntesis y Conclusiones

Los tres métodos de separación de los protóxidos de sesquióxidos que acabo de estudiar, responden en su esencia á los mismos principios generales y sus diferencias son únicamente de orden cuantitativo.

En efecto, todos pueden ser reducidos al simple fenómeno de una reacción reversible

$$Cl_2\,M + Base \lesssim M(OH)_2 + Cl_2\,Base$$

Aparte de esta reacción, influye notablemente la formación de sales dobles y de complejos, en menos escala para el amoníaco y mucho más para la piridina.

Se puede decir que para el magnesio y el manganeso las sales dobles no tienen sino un papel secundario; en efecto forman un pequeño grupo aparte por sus propiedades análogas y sus hidratos son bastante enérgicos, por lo que la solubilidad en la sal amoniacal, debe considerarse como consecuencia de un desalojo del amoníaco, y el equilibrio mantenido por los alumbres, fenómenos ambos comprobados experimentalmente. Tal es así que la piridina, base más débil que el amoníaco, no precipita absolutamente hidrato de magnesio y sólo una pequeña parte de hidrato manganoso.

En cuanto al niquel, cobalto y zinc, se le puede aplicar la misma reacción reversible, sólo que aquí tienen su mayor importancia la formación de los verdaderos complejos; los que eliminando por decir así, por enmascaramiento uno de los elementos del sistema hacen que la reacción sea de término completo; además hemos visto que para la disolución de estos hidratos por el amoníaco no es necesario un gran exceso de sal amonical, la que sin embargo tiene su influencia bien marcada.

Queda el ferrosum con sus propiedades características, constituyendo un término medio entre los pequeños subgrupos que hemos visto. Según lo que he dicho respecto de este elemento, se les aplica perfectamente la reacción reversible y al mismo tiempo tienen notable influencia la formación de sales dobles especialmente con la piridina.

En cuanto al fenómeno de atenuación hay pruebas experimentales concluyentes que lo comprueban para ciertos casos únicamente como la del ácido acético por el acetato sódico; este es un caso simple, ya que no hay reversibilidad; pero en tratándose de nuestro asunto, se presentan dos fases que complican la interpretación. En efecto, agregando el cloruro amónico primero y luego el amoníaco, no se produce precipitado, lo cual se podría interpretar como atenuación; pero es el caso que una vez precipitado el hidrato, el cloruro amónico actúa igualmente disolviéndolo. En estas condiciones, para aceptar el principio de la atenuación, es necesario partir de una simple ecuación química de un desalojo del amoníaco por el hidrato metálico, enseguida la acción del amoníaco libre sería disminuída por la sal, de modo que la reacción sea de término completo.

Sin embargo, es un poco violento para el espíritu, aceptar una acción atenuante tan grande que pueda conducir á los resultados obtenidos. La proporción de amoníaco libre, si bien tiene su influencia, nunca se puede comparar á la de la sal amoniacal ya que una vez

disuelto el precipitado se puede agregar un regular exceso de amoníaco impunemente, por otra parte los hidratos recientemente precipitados se disuelven perfectamente en el cloruro amónico.

Para concluir, diré, que al tratar estos métodos y modificaciones ó mejor dicho generalizaciones, no tengo la pretensión de aconsejar su empleo, al menos hasta el presente, ya que no puedo ofrecer datos basados en una amplia y sólida experimentación, sino que he querido estudiar sus analogías y diferencias para llegar á la conclusión de que obedecen á causas y principios comunes, bases de una serie progresiva de reacciones químicas de gran aplicación.

Buenos Aires, Mayo 21 de 1912.

Pase á la Comisión examinadora N.º 22 para que se sirva informar.

SARHY
Decano.

PEDRO J. CONI
Secretario.

Encontrándose esta tesis conforme con el Reglamento no tenemos inconveniente en aceptarla y en autorizar su impresión.

A. QUIROGA — E. L. HOLMBERG
H. DAMIANOVICH — E. HERRERO DUCLOUX
JULIO J. GATTI — E. J. POUSSART
CRISTÓBAL M. HICKEN.