

## Tesis de Posgrado

# Comportamiento de algunas sales de plomo en soluciones de acetatos alcalinos

Calarco, Francisco

1950

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

#### Cita tipo APA:

Calarco, Francisco. (1950). Comportamiento de algunas sales de plomo en soluciones de acetatos alcalinos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0616\\_Calarco.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0616_Calarco.pdf)

#### Cita tipo Chicago:

Calarco, Francisco. "Comportamiento de algunas sales de plomo en soluciones de acetatos alcalinos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1950. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0616\\_Calarco.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0616_Calarco.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES.

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES.

"COMPORTAMIENTO DE ALGUNAS SALES DE PLOMO EN SOLUCIONES DE  
ACETATOS ALCALINOS".

por

*Tesis: 616*

FRANCISCO CALARCO.

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Química.

AÑO DEL LIBERTADOR Gral. SAN MARTÍN.

1950

Es mi deber destacar mi reconocimiento al Dr. E.D.García que generosamente ha respaldado esta Tesis y a los Drs. J.M.Giuffré , D.González , A.M.Guerrero y A.Leiguarda del Estudio Químico "APA" , en cuyo laboratorio fué realizada la mayor parte de la labor experimental.

El tema fué propuesto por los Drs. E.Ruth y A.M.Guerrero ; este último dirigió su realización.El Dr. F.Maccario colaboró espontánea y desinteresadamente en diversos aspectos.

A todos ellos,mi permanente agradecimiento.

F.Calarco.

# FOFMA

## SUMARIO

- I) INTRODUCCION.
- II) RESEÑA BIBLIOGRAFICA.
- III) Importancia práctica de la propiedad de ciertas sales de plomo de ser más solubles en soluciones de acetatos alcalinos que en agua.
- IV) PARTE EXPERIMENTAL.
  - a) influencia del  $\text{CH}_3\text{COONa}$  y del  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  en la solubilidad de algunas sales de plomo.
  - b) formación de sales dobles o complejas.
  - c) caso de los halogenuros de plomo: ( $\text{Cl}_2\text{Pb}$ ,  $\text{Br}_2\text{Pb}$ ,  $\text{I}_2\text{Pb}$ )
    - 1) separación y purificación de las sales dobles que se forman.
    - 2) análisis cuali-cuantitativo de las mismas.
    - 3) descripción de algunas de sus propiedades.
    - 4) al calinización con  $\text{NH}_3$  en el filtrado obtenido al separar las sales formadas: análisis cuali-cuantitativo del precipitado que se forma.
    - 5) preparación del  $\text{Cl}_2\text{Pb}$ ,  $\text{Br}_2\text{Pb}$  e  $\text{I}_2\text{Pb}$ .
  - d) influencia del  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  en la formación del albayalde a partir del plomo metálico.
- V) RESUMEN Y CONCLUSIONES.

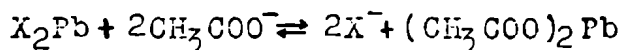
## INTRODUCCION

Algunas sales de plomo tienen la propiedad de ser más solubles en soluciones acuosas de acetatos alcalinos que en agua. El incremento de solubilidad depende de la concentración del acetato, del pH, de la temperatura y de la sal de plomo considerada.

Esta propiedad tiene interés analítico, porque en ciertos casos permite separar al plomo de otros elementos, como se verá más adelante.

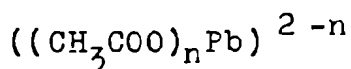
Las experiencias relacionadas con el tema datan de bastante tiempo atrás (el primer trabajo publicado apareció en 1872) y en general quedaron circunscriptas a estudiar el comportamiento del  $I_2Pb$  y del  $SO_4Pb$ .

Aún no se ha dado una explicación clara y definitiva de cual es la causa del fenómeno, pero hay dos teorías que pretenden explicar el incremento de solubilidad observado. Una de ellas supone que es debido a la formación de  $(CH_3COO)_2Pb$ ; esta sal en soluciones acuosas está poco ionizada y su ionización se reduciría aún más por la existencia de iones acetato en el medio, produciéndose la solubilización según la reacción



(sería un caso de disolución de precipitados por formación de un compuesto menos ionizado).

La otra teoría admite la formación de iones complejos del tipo

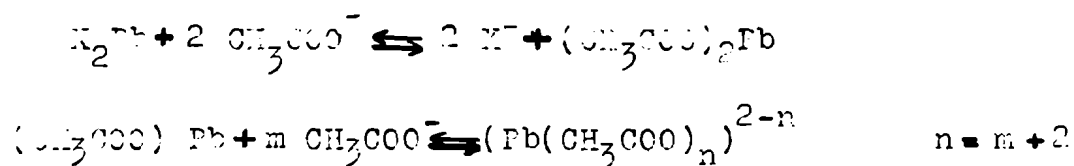


(iones aceto-plumbito), donde el valor de  $n$  podría ser, según los diversos autores, 1, 3, ó 4. ( $2-n$  sería igual respectivamente a +1, -1 y -2)

# POPB-BA.

Hay pruebas experimentales que se explican con una u otra teoría, pero no hay pruebas terminante de la validez de ninguna. No obstante podría ser, que no fuese necesario decidirse exclusivamente por una de las dos, siendo válida una u otra según la sal de plomo considerada y las condiciones experimentales.

Cabe aún la posibilidad de que la modificación de la solubilidad sea debida a la vez a la formación de acetato de plomo no ionizado y de iones complejos :



Suele distinguirse entre solubilidad química y física de un compuesto, según que ella sea debida o no a una reacción química. A su vez, se distinguen dos tipos de solubilidad química : de 1ª clase, debida a la ionización del compuesto y por consiguiente habrá iones del mismo en la solución ; y de 2ª clase en donde debido a otras reacciones químicas, resulta la formación de nuevas sustancias químicas a partir de los iones o moléculas del compuesto que se disuelve. (1)

Según este criterio, la solubilidad de una sal de plomo (por ejemplo,  $Cl_2Pb$ ,  $I_2Pb$ ,  $SO_4Pb$  etc. ) en soluciones de acetatos alcalinos, sería un caso de solubilidad química de 2ª clase, sea que se considere que se forma acetato de plomo no ionizado o iones complejos.

II

IMPORTANCIA PRACTICA DE LA SOLUBILIDAD DE LAS  
SALES DE PLOMO EN ACETATOS ALCALINOS.

Como ya se adelantó, la mencionada propiedad de algunas sales de plomo, permite separar este elemento de otros, en determinaciones cuali o cuantitativas.

Algunos autores prefieren usar  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  en lugar de agua caliente para separar el  $\text{Cl}_2\text{Pb}$  en la primera división de cationes; S.S. Leikind. R. Maurmager y M. Cutler (2) han detallado un método semi-cuantitativo para esta división, en donde extraen el  $\text{Cl}_2\text{Pb}$  precipitado junto con los demás cloruros de los cationes de este grupo, con solución N/1 de acetato de amonio (ésta solución tiene ácido acético en cantidad tal que resulta ser 0,8N). El Pb se estima en el extracto aceto-acético reprecipitándolo con  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  y comparando el precipitado obtenido con el que dan soluciones de plomo de concentración conocida.

A.H. Guerrero y E. Ruth señalaron la posibilidad de separar el Pb del Tl aprovechando la propiedad del  $\text{I}_2\text{Pb}$  de ser soluble en  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ .

El método consiste en extraer el  $\text{Cl}_2\text{Pb}$  y el  $\text{ClTl}$  del precipitado de la primera división de cationes, con agua caliente; de ésta solución se precipita  $\text{I}_2\text{Pb}$  y  $\text{ITl}$  con  $\text{IK}$  0,5N y una vez separado el líquido sobrenadante, se trata el residuo con  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  15% que disuelve el  $\text{I}_2\text{Pb}$ . La extracción del  $\text{I}_2\text{Pb}$  se hace a temperatura ambiente y el Pb puede reconocerse en la fase líquida, con  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  0,5N mientras que, el Tl se investiga en la parte no soluble en  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . Este semi-micrométodo tiene la ventaja sobre otros métodos de separación, de ser rápido y limpio, a la vez que es tan correcto como éstos. (3)

En la segunda división clásica de cationes, la presencia del Pb se confirma en el precipitado blanco que se obtiene al llevar a humos sulfúricos la parte soluble en  $\text{NH}_3$  3 N, del grupo analítico del SCu. y disolviendo ese precipitado de  $\text{SO}_4\text{Pb}$  en acetato de amonio 3 N y reprecipitando el Pb con solución de  $\text{CrO}_4\text{K}_2$ , previa acidificación con ácido acético. Junto con el  $\text{SO}_4\text{Pb}$  puede precipitar  $\text{SO}_4(\text{BiO})_2$ , también soluble en acetato de amonio y que da un precipitado amarillo cuando se adiciona  $\text{CrO}_4\text{K}_2$ , precipitado soluble en ácido acético. (4)

La disolución del  $\text{SO}_4\text{Pb}$  en acetato de amonio y la subsiguiente precipitación con  $\text{CrO}_4\text{K}_2$ , tiene también interés cuantitativo; en (5) se describe un método en el que el  $\text{SO}_4\text{Pb}$  se disuelve con solución caliente de acetato de amonio 33 % (4,5 molar) con 1 % de ácido acético; en el filtrado se reprecipita el Pb con  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  5 %. El precipitado amarillo que se separa se lava con agua y se seca a  $110^\circ\text{C}$ ; el factor de conversión es oxídrico.

Otras veces, en lugar de separar el Pb con  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  de la solución de  $\text{SO}_4\text{Pb}$  en acetato de amonio, se reprecipita haciendo pasar  $\text{SH}_2$ , (el SPb se lleva a sulfato con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y  $\text{NH}_3$ ) o agregando  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y llevando a humos sulfúricos (6).

Esta propiedad del  $\text{SO}_4\text{Pb}$ , permite separar el Pb del ácido silícico; en cambio, según Scott y Alldredge (7), la separación de Pb y Ba, por este camino, no es total y debe completarse con  $\text{SH}_2$ , debido a que el  $\text{SO}_4\text{Ba}$  es algo soluble en acetato de amonio. He aquí el esquema de esta marcha:

A la solución donde se debe determinar Pb, Ba y Ca, se agrega  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (1:1) y se lleva a humos sulfúricos. Se diluye convenientemente y se filtra. El precipitado de sulfatos se trata con solución caliente de aceta-



to de amonio 33 %, sobre el mismo filtro. Se filtra.

<u>Residuo :</u> $SO_4Pb$	<u>Filtrado :</u> contiene todo el Pb y el Ca presentes en la muestra y parte del Ba. Se lleva a pH 0,3 y se hace pasar $SH_2$ . Se filtra.
<u>Residuo :</u> $SPb$	<u>Filtrado:</u> contiene todo el Ca presente en la muestra y Ba.

Según J. Majdell (8), puede separarse el  $SO_4Pb$  del  $SO_4Ca$ , mientras la relación Pb/Ca no sea mayor de 0,5, con solución de acetato de amonio de densidad 1,085.

Como la solubilidad del  $SO_4Pb$  se incrementa también en soluciones de sales amónicas de otros ácidos orgánicos (tartárico, cítrico, succínico, etc), suele reemplazarse el acetato de amonio por el tartarato de amonio en los métodos anteriores. (9) o por acetato de sodio o de potasio. (10)

Hay micrométodos basados en la misma propiedad del  $SO_4Pb$ ; por ejemplo, F. Feigl (11) dice que el Pb puede ser investigado en presencia de metales alcalino-térreos, si una vez precipitados los sulfatos, se tratan éstos (1 mg) en un microcrisol con solución caliente de acetato de amonio (con ácido acético) y se introduce una tira de papel de filtro en el líquido; el Pb puede ser determinado luego en el papel con  $SH_2$  o con  $S(NH_4)_2$ .

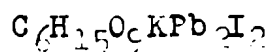
### III

#### RESEÑA BIBLIOGRAFICA.

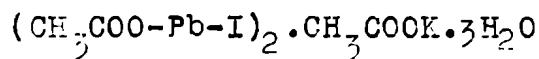
Vamos a considerar ahora la acción de los acetatos alcalinos sobre la solubilidad de las sales de plomo.

De acuerdo con los resultados de sus experiencias D, Tommasi (1872) ordenó los acetatos en tres grupos, según su modo de actuar frente al  $I_2Pb$ , a saber: a) aquellos que lo disuelven formando a su vez sales dobles o complejas ( $CH_3COOK$ ); b) que lo disuelven simplemente ( $CH_3COONa$  y  $CH_3COONH_4$ ); c) que reaccionan con el  $I_2Pb$  con doble descomposición.

Para los dos primeros grupos su técnica operatoria consistió en disolver  $I_2Pb$  en soluciones concentradas o saturadas del acetato en cuestión, acidificadas con ácido acético, a temperatura ambiente o a ebullición; así encontró que de la solución de  $I_2Pb$  en acetato de potasio se separa un sólido blanco, recristalizable en alcohol absoluto, de donde se separan láminas cristalinas de la siguiente composición:



y correspondiente según él, a la combinación de dos moléculas de iodoacetato de plomo con una de acetato de potasio:

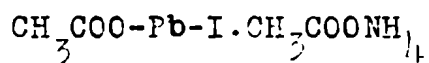
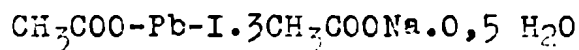
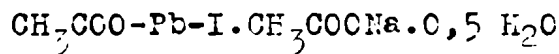


Describió algunas de sus propiedades de las que destacó su inestabilidad frente al agua, que lo descompone instantáneamente con separación de  $I_2Pb$ .

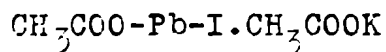
En análogas condiciones, comprobó que el  $I_2Pb$  es muy soluble en soluciones de  $CH_3COONa$  y de  $CH_3COONH_4$ , pero no halló compuestos semejantes ni otros y de ahí el distinguo que hizo entre los acetatos alcalinos

mencionados.

Esta diferenciación no es exacta porque posteriormente J.White(1905) obtuvo los siguientes compuestos (13) :



disolviendo  $\text{I}_2\text{Pb}$  en una solución saturada de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  o de  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  en alcohol al 80%, ligeramente acidificada con ácido acético, a ebullición. En análogas condiciones, encontró que con el  $\text{CH}_3\text{COOK}$  se forma el compuesto;



Si bien Tommasi no dió ninguna explicación sobre el mecanismo de solubilización del  $\text{I}_2\text{Pb}$  en soluciones de acetatos alcalinos, White admitió la existencia de algún ión complejo en la solución.

A.A.Noyes y J.Whitcomb (1904) estudiaron la solubilidad del  $\text{SO}_4\text{Pb}$  en soluciones acuosas de acetato de amonio y hallaron que aquélla aumenta con la concentración del acetato, según muestra la siguiente tabla de valores : (14)

temp. 25°C					
conc. (g/l) del $\text{AcONH}_4$	-	7,98	15,96	31,92	
" " "	$\text{SO}_4\text{Pb}$	0,041	0,636	1,38	3,02

Estos datos fueron luego confirmados por J.W.Marden (1916) : (15)

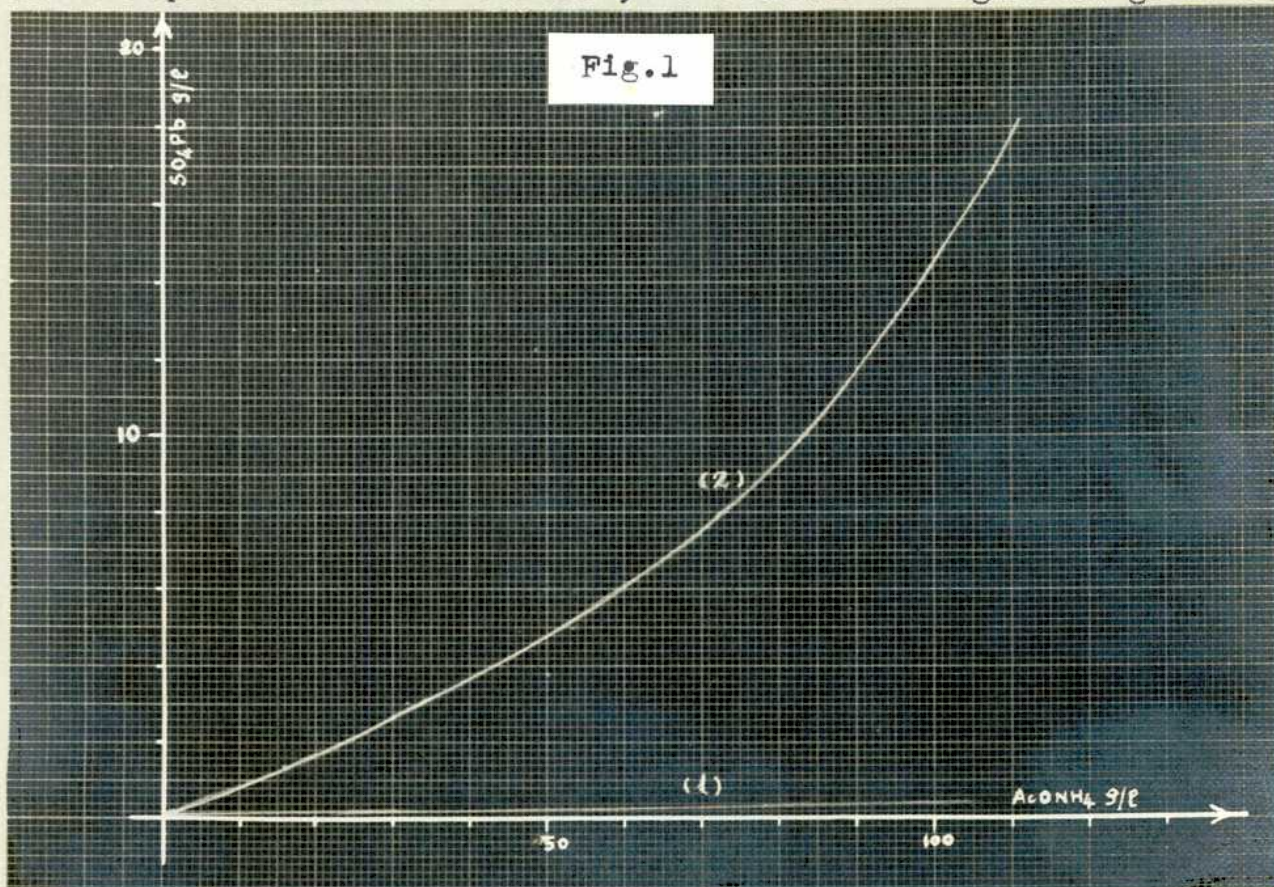
Tabla II

temp. 25°C

conc. (g/l) de

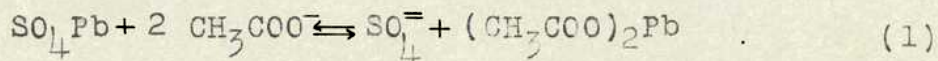
AcONH <sub>4</sub>	-	7,96	15,91	31,70	53,4	106,8	213,7
SO <sub>4</sub> Pb	0,041	0,636	1,37	3,04	5,0	16,8	39,8

Si se representan estos valores, se obtiene el siguiente gráfico:



(la curva (1) es teórica; su explicación se verá más adelante. La (2) es la que se obtiene con los datos de la tabla II).

Según Noyes, el SO<sub>4</sub>Pb se disuelve porque se forma (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Pb no ionizado, de acuerdo con la siguiente reacción:



interpretación que sería válida para cualquier acetato alcalino o fuertemente ionizado, porque como el (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Pb en solución acuosa, sólo

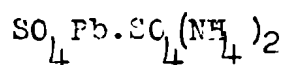
está parcialmente ionizado, (según Noyes 17<sup>o</sup> en una solución molar) en presencia de iones acetatos su ionización es menor aún, pasando el  $Pb^{++}$  de la solución saturada del  $SO_4Pb$  a formar  $(CH_3COO)_2Pb$  y de acuerdo con la expresión

$$Sp = C_{Pb^{++}} \cdot C_{SO_4^{--}}$$

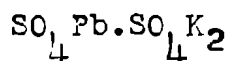
se disuelve más  $SO_4Pb$  hasta que se restablece el equilibrio iónico.

Noyes encuentra una confirmación de su teoría, en el hecho de que al electrolizar la solución de  $SO_4Pb$  en acetato de amonio, no encontró Pb ni en el ánodo ni en el cátodo, lo que le hizo suponer que el Pb no se encuentra al estado iónico; además halló que el valor experimental del incremento de solubilidad del  $SO_4Pb$ , coincide con el calculable a partir de la ecuación (1).

También J. J. Fox (16), supuso la formación de acetato de plomo no ionizado para explicar la solubilidad del  $SO_4Pb$  en acetatos alcalinos; en 1907 anunció los resultados de sus medidas de la solubilidad del  $SO_4Pb$  en acetato de amonio, afirmando que cuando la concentración del mismo es mayor de 3N, se separa una fase sólida cuya composición corresponde a la fórmula



Luego estudió el comportamiento del  $SO_4Pb$  frente al  $CH_3COOK$  y al  $CH_3COONa$ , hallando que de las soluciones saturadas de  $CH_3COOK$  se separa una fase sólida cristalina, de composición correspondiente a la fórmula



y que la fase líquida en equilibrio con la fase sólida, sólo contiene  $CH_3COOK$  y  $(CH_3COO)_2Pb$ , ya que no es posible reconocer  $SO_4^{--}$ , a pesar de la



considerable cantidad de  $\text{SO}_4\text{Pb}$  disuelto. En cambio, con el  $\text{CH}_3\text{COONa}$  no se obtiene la sal doble correspondiente y la fase líquida contiene  $\text{SO}_4^{=}$ , correspondiendo la concentración del mismo, a la cantidad de  $\text{SO}_4\text{Pb}$  disuelto. La causa de éstas diferencias radica, según él, en el carácter diferente que presentan las curvas de solubilidad de los sistemas  $\text{SO}_4\text{K}_2\text{-CH}_3\text{COOK}$  y  $\text{SO}_4\text{Na}_2\text{-CH}_3\text{COONa}$ , porque analizando los valores expuestos en la tabla III, se ve que siendo la solubilidad del  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ , mayor que la del  $\text{SO}_4\text{K}_2$  en las soluciones de los acetatos de sus cationes, las disoluciones de  $\text{SO}_4\text{Pb}$  en acetato de sodio, no estarán saturadas en cuanto al  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ ; por esto, el  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  no se encuentra como sal doble precipitada, o sea que la ausencia de  $\text{SO}_4^{=}$  en la fase líquida del sistema  $\text{SO}_4\text{Pb-CH}_3\text{COOK}$  se debería en cambio, a la marcada disminución de la solubilidad del  $\text{SO}_4\text{K}_2$  en  $\text{CH}_3\text{COOK}$ .

Tabla III

Solubilidad del  $\text{SO}_4\text{K}_2$  y del  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  en los acetatos de sus cationes.

Sistema: $\text{SO}_4\text{K}_2\text{-AcOK}$		Sistema: $\text{SO}_4\text{Na}_2\text{-AcONa}$	
AcOK	$\text{SO}_4\text{K}_2$	AcONa	$\text{SO}_4\text{Na}_2$
- -	12,47	- -	35,5
12,85	7,87	11,5	28,7
18,47	6,10	22,3	27,5
24,45	4,86	37,4	23,1
34,78	2,96	49,4	20,2
46,90	1,82	63,5	14,4
79,0	0,58		

Los números de esta tabla, representan las molalidades de las sales respectivas.

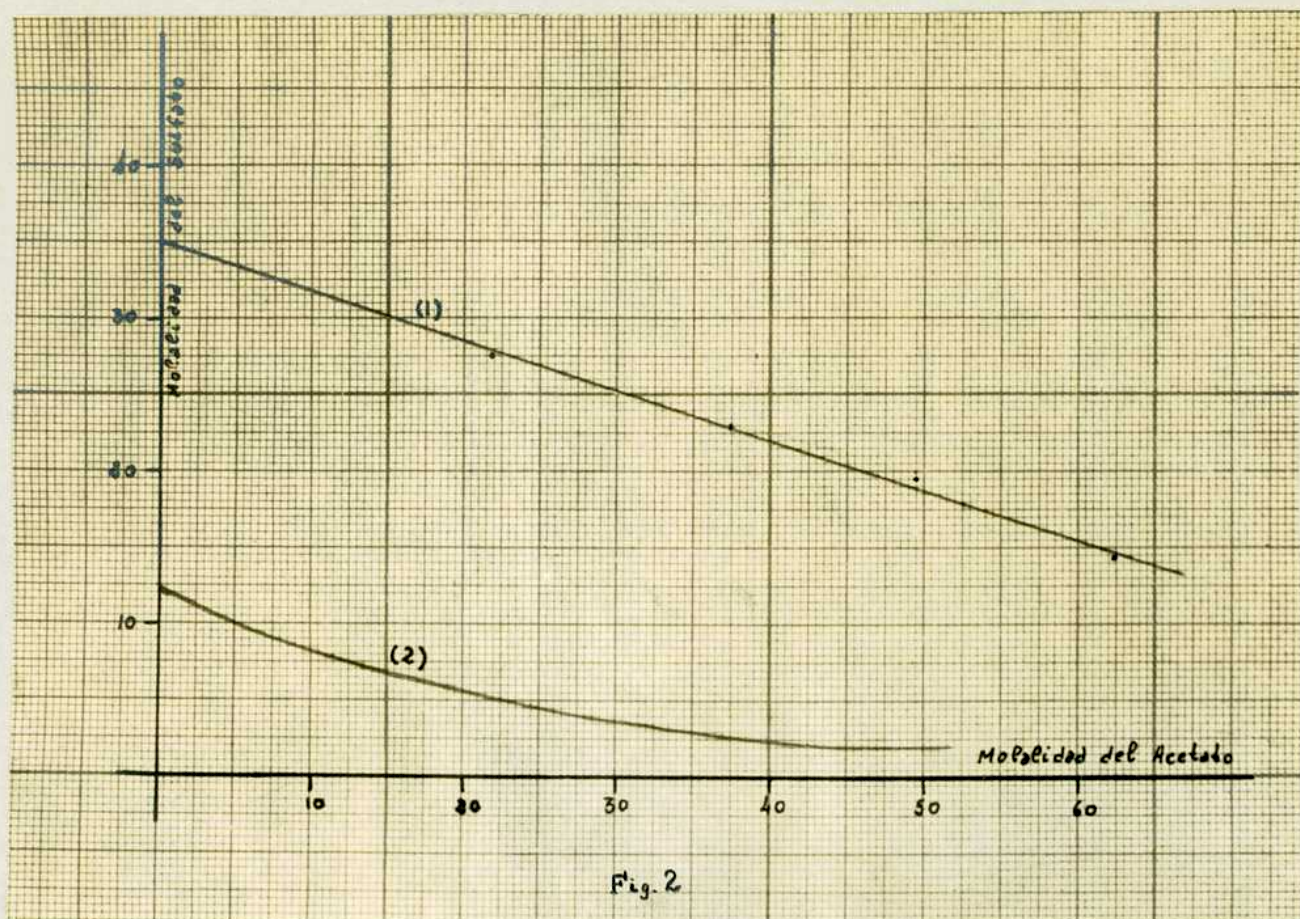
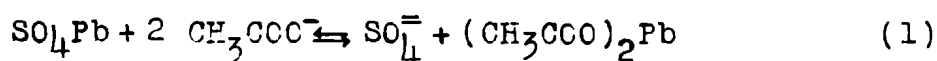


Fig. 2

En este gráfico, construido con los datos de la tabla III, la curva (1) representa la solubilidad del  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  en soluciones de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  y la (2) la del  $\text{SO}_4\text{K}_2$  en  $\text{CH}_3\text{COOK}$ .

Como la solubilidad del  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$  es mayor en soluciones de  $\text{CH}_3\text{COOK}$  o de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  que en agua pura, según Fox, "si el acetato de plomo diese iones acetato, la adición de  $\text{CH}_3\text{COOK}$  o de  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , daría una marcada disminución de su solubilidad y como ésta, por el contrario, aumenta, sería evidente entonces que el acetato de plomo no está ionizado, siendo igual afirmación válida para el caso del  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ".

Teniendo en cuenta estos antecedentes, Fox explicó la mayor solubilidad del  $\text{SO}_4\text{Pb}$  en soluciones de  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  y  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , diciendo que la causa es la misma para los tres acetatos y radica en la formación de acetato de plomo no ionizado; es decir, que el incremento de solubilidad se explicaría, según este autor, con la reacción

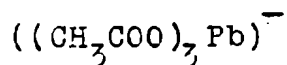


J.J. Fox hizo sus experiencias a  $25^\circ\text{C}$  y su método de trabajo consistió en agitar durante varios días, la solución del acetato con exceso de  $\text{SO}_4\text{Pb}$  y analizar luego la solución y la fase sólida en equilibrio con ella.

Es de hacer notar, que se ha intentado dosar el Pb precipitándolo como  $\text{SO}_4\text{Pb} \cdot \text{SO}_4\text{K}_2$  y luego calcinando el precipitado; los resultados hasta ahora no han sido satisfactorios. (17) y (18).

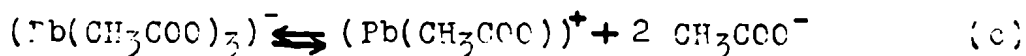
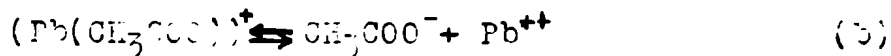
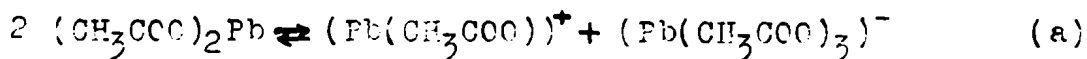
K. Sandved (1927) formuló otra teoría del mecanismo de disolución del  $\text{SO}_4\text{Pb}$ , admitiendo que hay otros factores, además del bajo grado de ionización del  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ , que deben tenerse en cuenta. Reconoce que la reacción primaria es la (1), pero advierte que no todo es debido a la combinación de iones para formar acetato de plomo no ionizado, sino que parte queda como  $((\text{CH}_3\text{COO})\text{Pb})^+$ . (19)

Antes, C. Blomberg (1914), había atribuido ese incremento de la solubilidad de algunas sales de plomo poco solubles en soluciones de acetatos alcalinos, a la tendencia del Pb a dar un ión complejo, posiblemente

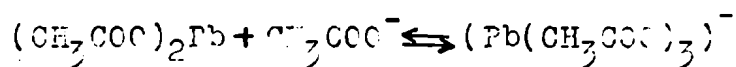


según dedujo de medidas conductimétricas, postulando el siguiente equilibrio en soluciones acuosas: (20)



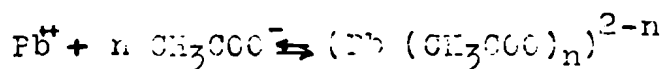


Se ha observado que la solubilidad del acetato de plomo en soluciones de acetatos alcalinos, primero disminuye y luego aumenta con la concentración del acetato ; Sandved explicó estas variaciones , diciendo que al principio la solubilidad se reduce, porque el  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  impide la ionización del  $(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO}))^+$  y del  $(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_3)^-$  desplazándose las reacciones (a) , (b) y (c) hacia la izquierda ; pero a este efecto inhibitor se opone este otro :



lo que determina que para concentraciones mayores de acetato alcalino , esta reacción sea la que predomine , provocando el aumento observado de la solubilidad del acetato de plomo.

Ultimamente, S.M. Edmonds y M. Birbaour (21) aplicaron los modernos conceptos de termodinámica química a estos fenómenos ; estudiaron la solubilidad del  $(\text{IO}_3)_2\text{Pb}$  en soluciones acuosas de  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$  de concentración variable , pero de fuerza iónica constante e igual a la unidad ; estas soluciones fueron preparadas diluyendo una solución molar de  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$  con otra solución, también molar de  $\text{ClO}_4(\text{NH}_4)$  ; la cantidad de  $(\text{IO}_3)_2\text{Pb}$  disuelto la conocían, determinando  $\text{IO}_3^-$  por iodometría, en un volumen conocido de solución. Su razonamiento es el siguiente : consideran que la disolución del  $(\text{IO}_3)_2\text{Pb}$  tiene lugar según la siguiente reacción :



de modo que la constante de equilibrio de la misma, viene dada por la expresión :

$$(1) \quad K = \frac{a_{Pb^{++}} \cdot a_{AcO^-}^n}{a_{(Pb(AcO)_n)^{2-n}}}$$

como la actividad a de un ión está definida por :  $a = c \cdot f$  , donde c es la concentración iónica y f el factor de actividad, queda reemplazando en (1) ,

$$K = \frac{C_{Pb^{++}} \cdot C_{AcO^-}^n}{C_{(Pb(AcO)_n)^{2-n}}} \cdot \frac{f_{Pb^{++}} \cdot f_{AcO^-}^n}{f_{(Pb(AcO)_n)^{2-n}}}$$

como además, a fuerza iónica constante los coeficientes de actividad también lo son, (  $-\log f = \alpha z^2 \sqrt{u}$  ; z valencia iónica, u fuerza iónica  $\alpha$  , factor que depende solamente del solvente y de la temperatura), se tiene que :

$$K_c = \frac{C_{Pb^{++}} \cdot C_{AcO^-}^n}{C_{(Pb(AcO)_n)^{2-n}}} \quad (2)$$

a su vez se cumple que :

$$K' = a_{Pb^{++}} \cdot a_{IO_3^-}^2 \quad (3')$$

como los factores de actividad se mantienen constantes, queda:

$$K_c = C_{Pb^{++}} \cdot C_{IO_3^-}^2 \quad (3)$$

teniendo en cuenta que la concentración del  $\text{IO}_3^-$  es el doble de la del  $\text{Pb}^{++}$  y llamando  $m_0$  a la solubilidad del  $(\text{IO}_3)_2\text{Pb}$  cuando la concentración del acetato es cero, se obtiene de la (3) :

$$C_{\text{Pb}^{++}} = \frac{Kc}{C_{\text{IO}_3^-}^2} = \frac{4 m_0^3}{4 m^2} = \frac{m_0^3}{m^2} \quad (4)$$

La concentración del ión acetato complejo es :

$$C_{(\text{Pb}(\text{AcO})_n)^{2-n}} = m - C_{\text{Pb}^{++}} \quad (3')$$

Aplicando logaritmos a la expresión (2) se llega a que :

$$n \log C_{\text{AcO}^-} = (- \log C_{\text{Pb}^{++}} - \log C_{(\text{Pb}(\text{AcO})_n)^{2-n}}) + \log Kc$$

Representando los valores de  $\log C_{\text{AcO}^-}$  en función del término colocado entre paréntesis, se debe obtener una recta de pendiente igual a  $1/n$  y de ordenada al origen igual a  $1/n \cdot \log Kc$  ; los valores  $C_{\text{Pb}^{++}}$  y

$C_{(\text{Pb}(\text{AcO})_n)^{2-n}}$ , se calculan con las expresiones (3') y (4).

Con estos datos obtuvieron, en efecto, una recta, cuya pendiente resultó ser igual a 1, o sea que  $n$  es igual a 1; la ordenada al origen era -2, lo que les permitía calcular  $Kc$ . Siendo  $n$  igual a 1, el ión complejo es  $(\text{Pb}(\text{AcO}))^+$ .

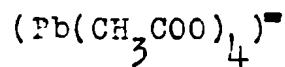
Si se compara la solubilidad del  $\text{SC}_4\text{Pb}$  en agua y en soluciones de  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , se encuentra que esta última es mucho mayor que la primera como se evidencia en la siguiente tabla, calculada con los valores dados en la tabla II :

Tabla V

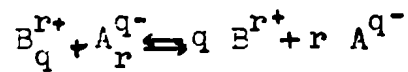
Relación entre la solubilidad del  $\text{SO}_4\text{Pb}$  en soluciones de  $\text{AcONH}_4$  y en agua a la misma temperatura ( $25^\circ\text{C}$ ).

Conc. del $\text{AcONH}_4$ g/l	Solubilidad del $\text{SO}_4\text{Pb}$ g/l	Relación
- -	0,041	1
7,96	0,636	15,5
15,91	1,37	33,4
31,70	3,04	74,1
53,4	5,0	136,6
106,8	16,8	409,8

Admite T.B. Smith (22), que este aumento es muy diferente del que podría esperarse por el efecto de actividad, y supone que debe existir algún ión complejo en la solución, posiblemente uno que escribe así :



El efecto de actividad lo calcula de la siguiente manera: considera una sal poco soluble cualquiera  $\text{B}_q^{r+} \text{A}_r^{q-}$ ; de acuerdo con el equilibrio iónico,



se puede escribir que :

$$K_s = (a_{\text{B}^{r+}})^q \cdot (a_{\text{A}^{q-}})^r = (C_{\text{B}^{r+}})^q \cdot (C_{\text{A}^{q-}})^r \cdot f_{\pm}^{q+r} \quad (1)$$

( $f_{\pm}$  coeficiente de actividad media de la sal poco soluble)

La expresión (1) se obtiene, teniendo en cuenta que:

$$f_{\pm} = \sqrt[q+r]{f^{+r} \cdot f^{-q}}$$

Llamando  $s$  a la solubilidad de la sal (en moles por litro), se tiene:

$$C_{E^{r+}} = q \cdot s$$

$$C_{A^{q-}} = r \cdot s$$

reemplazando en (1) :

$$K_s = s^{q+r} \cdot f^{q+r} \cdot q^q \cdot r^r$$

Si la solubilidad de la sal se determina en dos soluciones de fuerza iónica diferente, ( $u_I$  y  $u_{II}$ ) :

$$\frac{s_I}{s_{II}} = \frac{f_I}{f_{II}} \quad (2)$$

Como para soluciones diluidas es posible escribir :

$$-\log f = \alpha r q \sqrt{u} \quad (4)$$

la expresión (2) se reduce a esta otra :

$$(3) \quad \log \left( \frac{s_I}{s_{II}} \right) = \alpha r q (\sqrt{u_I} - \sqrt{u_{II}})$$

La expresión (3) es sólo aplicable a soluciones diluidas ( $< 0,1$  molar). Para soluciones más concentradas, se introduce el factor  $\frac{1}{1+\sqrt{u}}$  en (4) :

$$-\log f_{\pm} = \frac{r q \sqrt{u}}{1+\sqrt{u}} = \frac{0,505 r q \sqrt{u}}{1+\sqrt{u}} \quad (5)$$

Para calcular la solubilidad del  $SO_4 Pb$ , en una solución  $0,1$  molar de una sal uni-univalente, se procede de la siguiente manera :

$$u=0,1 ; \sqrt{u}=0,316$$

de (5) :

$$-\log f_{\pm} = \frac{0,505 \cdot 4 \cdot 0,316}{1,316} = 0,485 \quad f_{\pm}=0,33$$

En la solución saturada de  $\text{SO}_4\text{Pb}$  en agua es  $f_{\pm}=0,89$  y  $s=1,47 \cdot 10^{-4}$  moles por litro (a  $25^{\circ}\text{C}$ ); despejando  $s_{\text{II}}$  en (2) queda :

$$s_{\text{II}} = \frac{s_{\text{I}} \cdot f_{\text{I}}}{f_{\text{II}}} = \frac{1,47 \cdot 10^{-4} \cdot 0,89}{0,33} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ moles/litro}$$

El mismo cálculo puede hacerse para soluciones 0,2 molar, 0,3 ..... etc; cuyos resultados se exponen a continuación :

Tabla VI

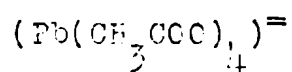
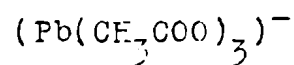
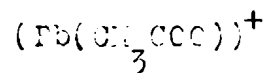
Molaridad del	conc. en	u	$\sqrt{u}$	$f_{\pm}$	s	conc. en
AcONH	g/l				mol/l	g/l
0,1	7,71	0,1	0,316	0,33	$4 \cdot 10^{-4}$	0,121
0,2	15,41	0,2	0,448	0,24	5,45 "	0,165
0,3	23,12	0,3	0,548	0,19	6,89 "	0,209
0,4	30,83	0,4	0,632	0,16	8,19 "	0,249
0,5	38,53	0,5	0,707	0,12	10,92 "	0,290
0,6	46,24	0,6	0,775	0,11	11,91 "	0,366

Con los datos dados por esta tabla, puede representarse gráficamente la solubilidad del  $\text{SO}_4\text{Pb}$  en función de la concentración del  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ : es la curva (1) de la figura (1). En ella se podrá apreciar, que los valores hallados con el cálculo precedente, están muy por debajo de los valores experimentales; esto quiere decir, que además del efecto de actividad,

hay otros factores que influyen en la solubilidad del  $SO_4 Pb$ .

En síntesis: dos son las teorías que pretenden explicar estos fenómenos.

Una admite la formación de  $(CH_3COO)_2Pb$  no ionizado y la otra supone la existencia de iones complejos; aún en este último caso, falta decidir cuál ión tendría existencia real, porque hemos visto que son varios los admitidos, a saber :



IV

PARTE EXPERIMENTAL.

Consistió en investigar la influencia del  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  y del  $\text{CH}_3\text{COONa}$  en la solubilidad de las siguientes sales :  $\text{CrO}_4\text{Pb}$  ,  $\text{MoO}_4\text{Pb}$  ,  $\text{WO}_4\text{Pb}$  , Vanadato de Plomo,  $\text{SO}_4\text{Pb}$  ,  $(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Pb}$  ,  $\text{Cl}_2\text{Pb}$  ,  $\text{Br}_2\text{Pb}$  y  $\text{I}_2\text{Pb}$ , y la formación de sales dobles o complejas.

Las sales de plomo mencionadas, fueron preparadas a partir de un compuesto conveniente del anión elegido (dentro de lo posible, una sal de amonio) , de  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

1

Ensayos sobre la influencia en la solubilidad .

TECNICA :

Para todos los casos se siguió una técnica operativa común : se trata en un tubo de ensayo, un poco del compuesto de plomo estudiado (0,5gs) con 5 ml. de agua, acetato de sodio o de amonio en exceso (de 5 a 6 veces la cantidad de sal de plomo empleada) y 0,2 ml. de ácido acético glacial; luego de llevar a ebullición , se filtra. (también se hizo a temperatura ambiente, pero en este caso es necesario agitar un buen rato antes de filtrar, para llevar a saturación ).

El criterio seguido para decidir si se modificaba la solubilidad, fué el de comparar los resultados que se obtienen al identificar el Pb o el anión correspondiente en el filtrado, con un ensayo en blanco paralelo (sin acetato). Sea: si el Pb es reconocible en el primer caso y no lo



es en el segundo, (con  $\text{SH}_2$  o con  $\text{CrO}_4^{=}$ ), podemos afirmar, que la solubilidad del compuesto estudiado, se ha incrementado por influencia del acetato agregado; si a la vez, en los dos casos las reacciones son negativas, diremos que la solubilidad no se ha modificado en términos apreciables; y si las reacciones son positivas en los dos ensayos, las conclusiones se obtendrán por medio de determinaciones cuantitativas; esto también debe hacerse cuando, se quiere conocer la magnitud del incremento observado.

Todo esto es válido, mientras la sal de plomo en cuestión, no se descomponga en tales condiciones.

2

Ensayos sobre la formación de sales dobles  
o complejas.

TECNICA:

En la búsqueda de tales compuestos, el método de trabajo fué parecido; sin embargo, aquí es necesario ampliar las cantidades de reactivos usados, porque estas sales buscadas, son muy solubles en la fase líquida, y recién aparecen, como es lógico, cuando se sobrepasa el punto de saturación,; los ensayos pueden hacerse de dos maneras:

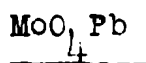
a) agregando de a poco el acetato sólido, a la suspensión del compuesto de plomo en agua, hasta conseguir su total solubilización, filtrar y decristalizar; este procedimiento, es sólo aplicable a aquellas sales de plomo muy solubles en soluciones de acetatos, porque sino la cantidad de acetato a agregar es muy grande, formándose un medio viscoso, difícil de filtrar.

b) añadiendo poco a poco la sal de plomo, a la solución del acetato, hasta que no se disuelva más, prosiguiendo luego, como en el caso anterior.

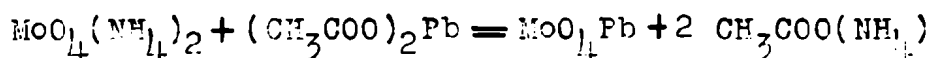
Las sales dobles o complejas buscadas, no aparecen instantáneamente, sino con un intervalo, variable según los casos, desde algunos minutos a 2 o 3 días.

Se puede trabajar a temperatura ambiente o a ebullición; el primer método, tiene la ventaja, de que si aparece la sal buscada, se tiene la seguridad, de que no está mezclada con otras sales insolubles presentes y además los cristales son más grandes.

Los resultados de estas experiencias, se detallan a continuación.



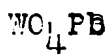
Preparación: (23) (24)



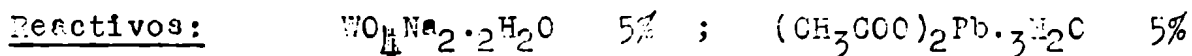
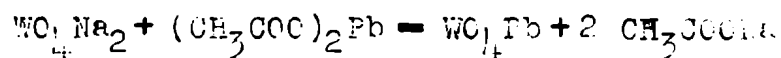
El  $\text{MoO}_4\text{Pb}$  se precipita de una solución diluida de  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ , acidificada con  $\text{NO}_3\text{H}$  y a ebullición. El precipitado se lava con solución de  $\text{NO}_3(\text{NH}_4)$  al 2%, hasta reacción negativa de Mo y se calcina a  $500^\circ\text{C}$ , hasta constancia de peso.

El  $\text{CH}_3\text{COONa}$  y el  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$ , no tienen influencia sobre la solubilidad del  $\text{MoO}_4\text{Pb}$ . En ambos casos, es negativa la reacción ensayada para el Mo, consistente en identificarlo con  $\text{SCN}$ , a través del color rojo que aparece, en presencia de más de 0,1% de Mo. (el color rojo es debido a que se forma el compuesto  $(\text{K}_2(\text{SCN})_5)\text{Mo}$ ). (25)

No se forman sales dobles o complejas.

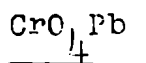


Preparación:

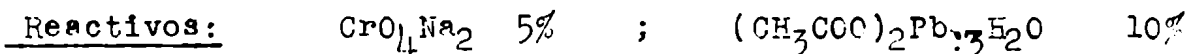
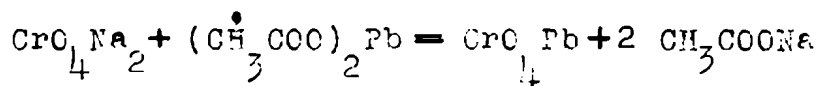


La solubilidad del  $\text{WO}_4\text{Pb}$ , no se modifica por la existencia de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  o de  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$  en el medio; tal conclusión, se obtiene por los resultados negativos, de las reacciones de identificación del W, por reducción con  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  en medio fuertemente clorhídrico y con hidrógeno nascente.

(25a)



Preparación: (26)



La precipitación se hace, agregando lentamente la solución de  $\text{CrO}_4\text{Na}_2$  sobre la de  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ , y sin calentar, para evitar la formación de sales básicas. Se lava con agua y se seca a  $100^\circ\text{C}$ .

Los ensayos realizados, muestran que la solubilidad del  $\text{CrO}_4\text{Pb}$ , por influencia del  $\text{CH}_3\text{COONa}$  y del  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$ , se modifica sensiblemente; esto está demostrado, por el hecho de que se obtiene un filtrado de color amarillo, siendo este color tanto más intenso cuanto más acetato se emplea; de esta solución se separa lentamente, un sólido pulverulento amarillo-anaranjado, pero la fase líquida queda, no obstante de color amarillo. E<sub>g</sub>e

sólido que se separa, es  $\text{CrO}_4\text{Pb}$  que reaparece debido a la diferencia de temperatura. En el ensayo en blanco, el filtrado es incoloro.

M. Huybrechts y M. Degard (26), han demostrado que la solubilidad del  $\text{CrO}_4\text{Pb}$ , es mayor en soluciones acuosas de  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$  que en agua y atribuyeron ese aumento de la solubilidad, a la formación de un complejo soluble y de ahí la dificultad en aislarlo.

Tabla VII (26)

Solubilidad del $\text{CrO}_4\text{Pb}$ en soluciones de $\text{AcONH}_4$ .			Solubilidad del $\text{CrO}_4\text{Pb}$ en soluciones de $\text{AcOH}$ .		
N	Sol. en g/l	Sol. mol/l	N	SOL. en g/l	Sol. Mol/l
1/20	0,00093	$2,89 \cdot 10^{-6}$	1/40	0,00130	$4,02 \cdot 10^{-6}$
1/10	0,00136	4,22 "	1/20	0,00224	6,93 "
1/5	0,00210	6,52 "	1/10	0,00429	13,29 "
1/2	0,00936	28,97 "	1/5	0,00468	19,48 "

Esta tabla demuestra que el  $\text{CrO}_4\text{Pb}$  es más soluble en soluciones acuosas de  $\text{CH}_3\text{COO}$  que en agua ( $2 \cdot 10^{-4}$  g/l a  $20^\circ\text{C}$ ) y que en soluciones acuosas de  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$ ; a su vez el  $\text{CrO}_4\text{Pb}$  es menos soluble en mezclas de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y de  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$  que en solución acuosa de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Tabla VIII

Solubilidad del $\text{CrO}_4\text{Pb}$ en soluciones acuosas de $\text{AcO}(\text{NH}_4)$ con $\text{AcOH}$ .			
$\text{N}_{\text{AcOH}}$	$\text{N}_{\text{AcO}(\text{NH}_4)}$	Sol. en g/l	Sol. en moles/l
1/10	1/20	0,00175	$5,43 \cdot 10^{-6}$
1/5	1/20	0,00234	7,24 "

De la solución de  $\text{CrO}_4\text{Pb}$  en solución de  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$  o de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , se reprecipita aquél, agregando un poco de un cromato soluble.

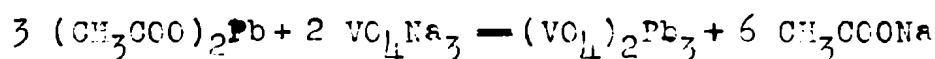
Las tablas VII y VIII están dadas a 20°C; en ellas N representa la normalidad del  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$  o del  $\text{CH}_3\text{COOH}$

Vanadato de Plomo.

Reactivos:  $\text{VO}_4\text{Na}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  5% ;  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  5%

Esta sal se preparó agregando la solución de acetato de plomo sobre la de vanadato sódico, ligeramente acidificada con  $\text{HCl}$ ; la precipitación es cuantitativa, pero mientras algunos autores afirman que el precipitado no tiene composición definida (6a), otros le atribuyen la fórmula:

$(\text{VO}_4)_2\text{Pb}_3$ , que se originaría según la siguiente reacción: (24a) (25b)

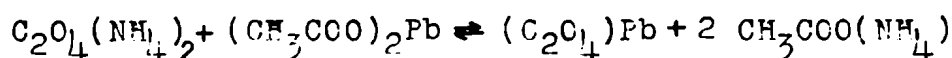
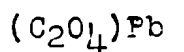


Los ensayos realizados, muestran que el  $\text{CH}_3\text{COONa}$  y el  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$  incrementan la solubilidad del Vanadato de Plomo así preparado, porque el Pb puede reconocerse con  $\text{CrO}_4^{=}$ ; en cambio en el ensayo en blanco, esta reacción no tiene lugar.

Para identificar el V, se utilizó una reacción que consiste en reducir el V pentavalente a trivalente (con  $\text{HCl}$ ), que a su vez reduce el  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  siendo reconocible este último, por la reacción con Dimetilgioxima en medio amoniacal, donde se desarrolla una coloración roja. (25c)

Esta reacción es positiva en los dos ensayos, pero en el ensayo en blanco es mucho más débil.

No hay sales dobles o complejas.



Reactivos :  $C_2O_4(NH_4)_2 \cdot H_2O$  sol. sat. a  $15^\circ C$  (4,2 g/l)  
 $(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O$  5 %

En presencia de  $CH_3COO(NH_4)$ , el  $(C_2O_4)Pb$  se disuelve en gran cantidad, lo que puede comprobarse de la siguiente manera : a 2 gs de  $(C_2O_4)Pb$  disueltos en 25 ml de agua con 0,5 ml de ácido acético glacial, se le va agregando  $CH_3COO(NH_4)$  sólido, mientras se mantiene cerca del punto de ebullición. Llega el momento, en que todo el oxalato se disuelve (cuando la cantidad de acetato agregada es de 1,5 gs); si se filtra la solución caliente y se deja enfriar, se observará la formación de grandes cristales finos y alargados, quedando una fase líquida incolora y transparente, donde es posible identificar  $Pb.$  (con  $CrO_4^{2-}$  o con  $SH_2$ )

Los cristales descriptos, fueron separados por filtración con un crisol de placa filtrante, lavados con alcohol, secados por succión (haciendo pasar el aire previamente sobre  $Cl_2Ca$ ) y luego en un secador con  $SO_4H_2$  hasta constancia de peso.

La masa cristalina así obtenida, es de color blanco, soluble sin residuo en suficiente cantidad de agua; tiene  $NH_3$  (comprobado por descomposición con  $HONa$ ) y  $(C_2O_4)^{2-}$  pero son negativas las reacciones de caracterización del  $Pb$ . La ausencia de  $Pb$ , anula la posibilidad de que sea alguna sal compleja del tipo oxalato-aceto-plumbito. La alternativa que queda, es que esos cristales sean los correspondientes al  $C_2O_4(NH_4)_2 \cdot H_2O$ , suposición fundada en la relativamente baja solubilidad de esta sal. (4,2 / 100 ml de agua a  $15^\circ C$ ).

Esto se vio confirmado de dos maneras : por la semejanza de los cristales obtenidos, con los del  $C_2O_4(NH_4)_2 \cdot H_2O$ , según lo demuestra la obser -

vacación microscópica ; b) por la valoración del oxalato con solución N/10 de  $MnO_4^-K$ , en dos determinaciones paralelas : una con los cristales ya mencionados y otra con  $(C_2O_4)(NH_4)_2 \cdot H_2O$  (p.a) recristalizado en agua , lavado y secado de la misma manera que en el caso anterior.

	M	V	% $C_2O_4$
1	0,2012	21,41	61,80
	0,2010	21,38	61,78
2	0,2014	21,78	61,90
	0,2098	22,40	62,02

En este cuadro de valores, los análisis 1 y 2 corresponden respectivamente al precipitado cristalino de la solución de  $(C_2O_4)Pb$  en  $CH_3COO(NH_4)$  y al  $(C_2O_4)(NH_4)_2 \cdot H_2O$  recristalizado ; M representa la masa (en gramos) pesada en cada caso, V el volumen (en ml) de solución N/10 de  $MnO_4^-K$  gastado en la titulación. El % de  $C_2O_4$  se calcula con la expresión :

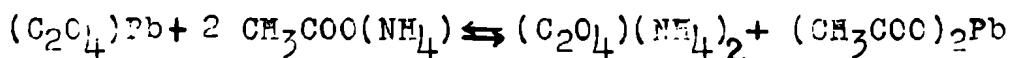
$$\% C_2O_4 = \frac{V \cdot 1,401 \cdot f}{10 \cdot M}$$

(f : factor de normalidad de la solución de  $MnO_4^-K$  )

Datos teóricos

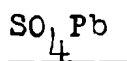
	Peso molecular	$C_2O_4$ %
$(C_2O_4)(NH_4)_2 \cdot H_2O$	142,116	61,395

Queda así demostrado, que aquél precipitado cristalino es  $(C_2O_4)(NH_4)_2 \cdot H_2O$  monohidratado, que se originaría en la siguiente reacción :

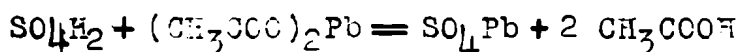


Análogamente, cuando se ensaya con  $CH_3COONa$ , también se obtiene un precipitado cristalino, que tratado de la misma manera que en los casos anteriores, no contiene Pb. Es  $(C_2O_4)Na_2$  ó  $(C_2O_4)Na_2 \cdot H_2O$ , que se separa por su baja solubilidad.

	Sol. en g/100 g de agua	(27)
$(C_2O_4)Na_2$	3,7	(a 20° C)
$(C_2O_4)Na_2 \cdot H_2O$	1,7	(a 15° C)



Preparación:

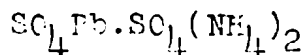


Reactivos :  $SO_4 H_2$  50 % ;  $(CH_3COO)_2 Pb \cdot \frac{3}{2} H_2O$  5 %

El  $SO_4 Pb$  demostró ser muy soluble en soluciones de  $CH_3COONa$  y de  $CH_3COO(NH_4)$ ; por ejemplo, 3 gs de  $CH_3COO(NH_4)$  en 20 ml de agua (solución 0,04 N) a ebullición, son suficientes para disolver 0,5 gs de  $SO_4 Pb$ ; si a esta solución se le agregan 2 ml de solución saturada de  $SO_4(NH_4)_2$ , se separa un precipitado de color blanco, formado por cristales prismáticos, idénticos a los que se obtienen cuando el  $SO_4 Pb$  se disuelve en solución de  $CH_3COO(NH_4)$ , de concentración mayor de 3 N y correspondientes a la



sal doble :

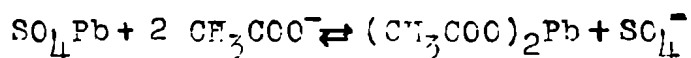


Por ejemplo , disolviendo 1,9 gs de  $\text{SO}_4\text{Pb}$  en 25 ml de agua con 7 gs de  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$  (solución 3,6 N ) a ebullición, al enfriarse se separa lentamente, la sal mencionada.

Esta sal doble, es muy sensible al agua, que la descompone separando  $\text{SO}_4\text{Pb}$ ; ello se comprueba colocando en un tubo de ensayo, un poco de esa sal doble y agua; se forma un precipitado pulverulento, que una vez separado y lavado con alcohol, reveló no contener  $\text{NH}_3$ , además es soluble en solución de  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$ , siendo posible reconocer entonces en la misma,  $\text{SO}_4^{=}$  y  $\text{Pb}^{++}$ .

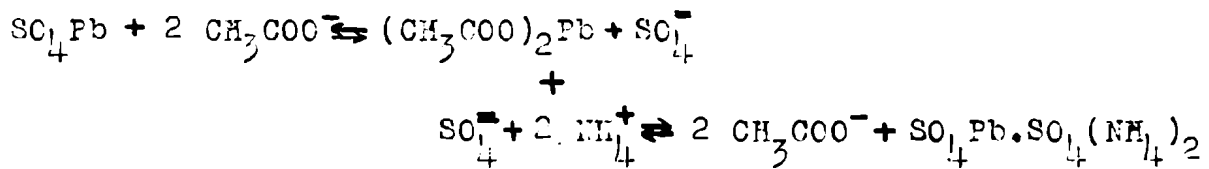
En la fase líquida en equilibrio con los cristales separados, se puede reconocer el Pb y  $\text{SO}_4^{=}$  ( el Pb con  $\text{SH}_2$  o con  $\text{CrO}_4^{=}$  y el  $\text{SO}_4^{=}$  con  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  previa separación del Pb con  $\text{SH}_2$ , porque sino al agregar el  $\text{Cl}_2\text{Ba}$ , puede precipitar  $\text{Cl}_2\text{Pb}$  ) .

En presencia de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , el  $\text{SO}_4\text{Pb}$  no se disuelve en  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$ , pero este efecto inhibitor desaparece, si se agrega  $\text{NH}_3$  hasta neutralizar el ácido. De la solución de  $\text{SO}_4\text{Pb}$  en  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$ , se puede reprecipitar el  $\text{SO}_4\text{Pb}$ , agregando algo de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ; por ejemplo: de la disolución de 0,5 gs de  $\text{SO}_4\text{Pb}$  en 20 ml de agua con 5 gs de  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$ , se reprecipita totalmente el  $\text{SO}_4\text{Pb}$  disuelto, agregando 2 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  N/1; esto se interpreta, teniendo en cuenta que si la disolución tiene lugar según la reacción:

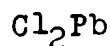
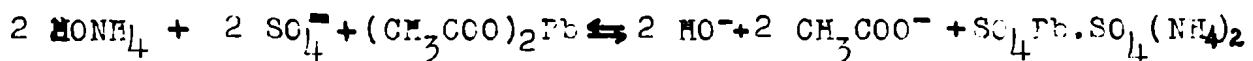
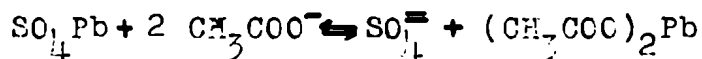


al aumentar la concentración de los iones sulfato, se desplaza el equili-

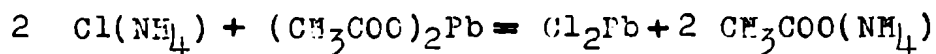
brío hacia la izquierda, precipitando el  $\text{SO}_4\text{Pb}$ ; si en cambio se agrega  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  se tiene:



Según quedó demostrado en estos ensayos cualitativos, el  $\text{CH}_3\text{COOH}$  no parece tener una influencia apreciable, en la solubilidad del  $\text{SO}_4\text{Pb}$  en  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$ . Igual afirmación puede hacerse en el caso del  $\text{NH}_3$ , con la diferencia, de que si la cantidad agregada es grande, precipita la sal doble; por ejemplo, si se disuelven 0,5 gs de  $\text{SO}_4\text{Pb}$  en 20 ml de agua, con 5 gs de  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$  y a ebullición, y esta solución se divide en dos partes, agregando luego a una de ellas 1 ml de solución concentrada de  $\text{NH}_3$  y a la otra 5 ml, se verá que en la primera no hay cambios, mientras que en la segunda, se separan cristales pequeños de  $\text{SO}_4\text{Pb} \cdot \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ .



Preparación:



a) Influencia del  $\text{CH}_3\text{COONa}$  y del  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$  en la solubilidad del  $\text{Cl}_2\text{Pb}$ .

La solubilidad del  $\text{Cl}_2\text{Pb}$  se incrementa fuertemente por la existencia de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  o de  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$  en el medio; este incremento depende del pH y de la concentración del acetato. Por ejemplo :

Conc. del AcONa (Moles/l )	pH	Temp. °C	Sol, del $\text{Cl}_2\text{Pb}$ (g/100 ml)
0,06	8,8	26	5,44
0,06	3,7	26	11,92
- - -	7	25	1,084 (39)

El pH 8,8 corresponde a la solución de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  en agua, calculado con la expresión : (25c)

$$\text{C}_{\text{H}^-} = \frac{\text{Ka.Kw}}{\text{C}} \quad \text{pH} = 1/2 \log \text{C} - 1/2 \log \text{Ka} - 1/2 \log \text{Kw}$$

Ka es la constante de ionización del  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( a  $25^\circ\text{C}$  igual a  $1,7 \cdot 10^{-5}$  )  
 Kw es el producto iónico del agua ( a  $25^\circ\text{C}$  igual a  $1,0 \cdot 10^{-14}$  ). El pH 3,7 corresponde al de una solución aceto-acética, 0,06 N y 0,72 N con respecto al  $\text{CH}_3\text{COONa}$  y al  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$  respectivamente, cuyo pH se calcula con la expresión : (25c)

$$\text{pH} = \log \text{C} - \log \text{Ca} - \log \text{Ka}$$

donde C y Ca son las concentraciones (en moles/l ) del  $\text{CH}_3\text{COONa}$  y del  $\text{CH}_3\text{COOH}$  respectivamente :

Estas determinaciones se hicieron, pesando la cantidad de  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  correspondiente a 50 ml de solución de la molaridad elegida, llevando a volumen y agregando exceso medido de  $\text{Cl}_2\text{Pb}$ . Luego se calienta a  $60 - 70^\circ\text{C}$

mientras se agita. Se deja enfriar, procediendo luego a separar la solución del  $\text{Cl}_2\text{Pb}$  no disuelto, por filtración por succión con un crisol de placa filtrante; después se lava con agua fría primero y luego con alcohol, hasta reacción neutra del filtrado. Se seca a  $120^\circ\text{C}$  hasta peso constante. Así queda determinada la cantidad de  $\text{Cl}_2\text{Pb}$  no disuelto y por diferencia se obtiene la cantidad solubilizada.

b) Formación de sales dobles:

De la solución saturada de  $\text{Cl}_2\text{Pb}$  en  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$ , acidificada con ácido acético y a temperatura ambiente, se separa un sólido cristalino de color blanco; la formación de este precipitado, no es instantánea, sino que comienza a aparecer después de varias horas. La observación microscópica del precipitado, pone en evidencia la presencia de cristales en forma de prismas exagonales, algo achatados, que se descomponen rápidamente por el agua; además ese precipitado es insoluble en alcohol etílico, acetona etc pero se descompone en contacto con soluciones hidro-alcohólicas. En suficiente cantidad de agua, se disuelve sin dejar residuo.

1) Obtención de la sal doble :

Se disuelven en 50 ml de agua, 5 gs de  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$  y se acidifica con 2 ml de ácido acético. Se agregan 6 gs de  $\text{Cl}_2\text{Pb}$  y se agita vigorosamente hasta que quede una pequeña parte sin disolver ( unos 0,5 gs). Se separa el exceso de  $\text{Cl}_2\text{Pb}$ , filtrando a través de un crisol de placa filtrante. La cantidad de  $\text{Cl}_2\text{Pb}$  utilizada, es suficiente para saturar la solución; empleando cantidades menores de  $\text{Cl}_2\text{Pb}$  ( 4, 4,5 gs ) para aquella cantidad de  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$ , la formación del precipitado no tiene lugar o es muy lenta ( con 5 gs ), apareciendo los cristales a medida que la

solución se concentra por evaporación del agua.

Si se hace un ensayo paralelo con las mismas cantidades de reactivos, pero sin agregar ácido acético, el precipitado no aparece; está claro que ello es debido, a que a ese pH (igual a 7) la cantidad de  $\text{Cl}_2\text{Pb}$  disuelto es mucho menor; además, concentraciones mayores de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  no tienen influencia apreciable, sea en la composición del precipitado, como en la velocidad de precipitación.

El precipitado cristalino, se separa filtrando con un crisol de placa filtrante, por succión; luego se lava con alcohol etílico hasta reacción neutra del filtrado y se seca, también por succión, haciendo pasar el aire previamente por un tubo con  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  granulado, hasta constancia de peso. La cantidad de precipitado que se obtiene, oscila entre 0,8 y 1 g, dependiendo el rendimiento del intervalo de tiempo que se deja precipitar.

## 2) Análisis cualitativo:

El precipitado así aislado, contiene  $\text{Cl}$ ,  $\text{Pb}$  y  $\text{NH}_3$

El reconocimiento del  $\text{Cl}$  y del  $\text{Pb}$  se puede hacer de la siguiente manera: 0,2 gs de muestra se disuelven en 20 ml de agua caliente; a 10 ml de esta solución, previamente acidificados con  $\text{NO}_3\text{H}$ , se le añaden gotas de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  N/10; precipitado blanco soluble en  $\text{NH}_3$ :  $\text{ClAg}$ . En el resto de la solución, se hace burbujear  $\text{SH}_2$ : precipitado negro de  $\text{SPb}$

Las reacciones para el  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  son negativas: descomposición de un poco de muestra con  $\text{SC}_4\text{H}_2$  diluido (1:1) y caliente. (arrastre por el vapor de agua del ácido acético formado o del acetato de etilo, cuando se agrega antes, alcohol etílico)

Análisis cuantitativo :

El Cl y el Pb fueron determinados gravimetricamente, como  $\text{ClAg}$  y  $\text{SO}_4\text{Pb}$  respectivamente. (28) (24c)

El  $\text{NH}_3$  fué valorado por volumetría, sobre 100 ml de filtrado de la determinación del  $\text{ClAg}$ , previamente llevado a 250 ml; la técnica seguida consistió en separar el  $\text{NH}_3$  por destilación en medio alcalino y en recoger el destilado, en 25 ml de solución N/10 de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , titulando luego el exceso de ácido, con solución N/10 de  $\text{KONa}$ , en presencia de heliantina. (28a)

A los efectos de realizar los cálculos, se consideró que el  $\text{NH}_3$  no se encuentra como tal, sino como  $\text{NH}_4^+$ .

Los resultados del análisis cuantitativo, se resumen en el siguiente cuadro :

Det. del Cl		Det. del $\text{NH}_4^+$		Det. del Pb		% Cl	% Pb		
M	$\text{M}_{\text{ClAg}}$	B	V	M	$\text{K}_2\text{SO}_4\text{Pb}$				
0,4138	0,4875	28,35	24,75	0,3310	0,3379	29,14	67,89	3,07	100,10
0,3243	0,3836	28,35	25,85	0,3543	0,3509	29,26	67,95	3,13	100,34
0,3163	0,3732	28,35	25,85	0,3522	0,3497	29,18	67,85	3,20	100,23
0,2993	0,3534	28,35	26,05	0,3702	0,3673	29,21	67,80	3,11	100,12
0,3018	0,3576	28,35	25,98	0,3916	0,3867	29,30	67,93	3,18	100,31
Promedio						29,22	67,88	3,14	

B y V son los volúmenes ( en ml ) de solución N/10 de HONa (factor de normalidad : 0,901 ) gastados en el ensayo en blanco y en la titulación del  $\text{SO}_4\text{M}_2$  en exceso, respectivamente. (factor de normalidad del  $\text{SO}_4\text{M}_2$  : 1,037 )

Los % de Cl , Pb y  $\text{NH}_4^+$  se han calculado con las expresiones :

$$\% \text{ Cl} = \frac{24,737 \cdot M_{\text{ClAG}}}{M}$$

$$\% \text{ Pb} = \frac{68,33 \cdot M_{\text{SO}_4\text{M}_2}}{M}$$

$$\% \text{ NH}_4^+ = \frac{(B - V) \cdot N/N' \cdot f' \cdot 250 \cdot 0,0018}{M}$$

M es la cantidad de muestra pesada ( en g ) ; N y N' son las normalidades de las soluciones de HONa y  $\text{SO}_4\text{M}_2$ , respectivamente; f' ,factor de normalidad de la solución de  $\text{SO}_4\text{M}_2$  .

Con los valores promedios dados en el cuadro anterior y teniendo en cuenta , los siguientes valores de los pesos atómicos :

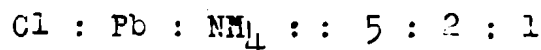
$$\text{Cl} : 35,457 \qquad \text{Pb} : 207,21$$

$$\text{N} : 14,008 \qquad \text{H} : 1,008$$

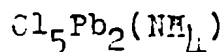
se han calculado las siguientes relaciones :

$$\frac{\text{Cl}}{\text{Pb}} = \frac{5,02}{2} \qquad \frac{\text{NH}_4^+}{\text{Pb}} = \frac{1,06}{2}$$

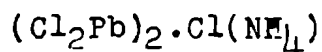
Prácticamente puede escribirse que :



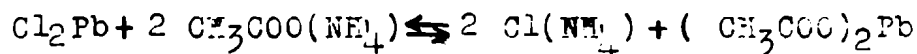
es decir, que tal precipitado cristalino ya descrito, le corresponde la siguiente fórmula mínima :



que se puede escribir de la siguiente manera :



Para explicar la formación de este compuesto, se sugiere lo siguiente:: que el incremento de solubilidad del  $\text{Cl}_2\text{Pb}$  en soluciones aceto-acéticas se debe, por un lado, a una reacción de doble descomposición, según la ecuación :



y por otro, a un "efecto de actividad". Esta última consideración surge del hecho, de que la solubilidad de un electrolito poco soluble, aumenta en presencia de una sal neutra sin ión común con aquélla. Esto es evidente, porque si consideramos, por ejemplo, una solución acuosa saturada de  $\text{Cl}_2\text{Pb}$ , se cumple que,

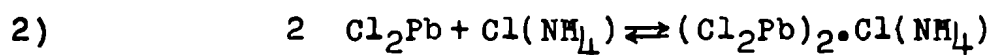
$$(a_{\text{Cl}^-})^2 \cdot a_{\text{Pb}^{++}} = \text{cte}$$

$$(\text{C}_{\text{Cl}^-})^2 \cdot \text{C}_{\text{Pb}^{++}} \cdot (f_{\text{Cl}^-})^2 \cdot f_{\text{Pb}^{++}} = \text{cte}$$



Al agregar  $(\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4))$ , la fuerza iónica del medio aumenta y por consiguiente los factores de actividad disminuyen; entonces el producto  $(\text{C}_{\text{Cl}})^2 \cdot \text{C}_{\text{Pb}}$  debe aumentar, como lo exige la constancia del producto de las actividades iónicas y por lo tanto, la solubilidad del  $\text{Cl}_2\text{Pb}$  aumenta. (este es cierto para soluciones diluidas; para soluciones de fuerza iónica grande, la teoría prevee que la solubilidad debe disminuir, porque en tales casos los coeficientes de actividad aumentan con la fuerza iónica) (29)

Teniendo en cuenta las consideraciones precedentes, es posible explicar la formación del  $(\text{Cl}_2\text{Pb})_2 \cdot \text{Cl}(\text{NH}_4)$  de la siguiente manera:



#### 4. Alcalinización con $\text{NH}_3$ del filtrado del $(\text{Cl}_2\text{Pb})_2 \cdot \text{Cl}(\text{NH}_4)$

Si el filtrado del  $(\text{Cl}_2\text{Pb})_2 \cdot \text{Cl}(\text{NH}_4)$  se alcaliniza con  $\text{NH}_3$ , se forma un precipitado de color blanco. En este precipitado, una vez separado y purificado como se indica más abajo, es posible reconocer Cl y Pb; en cambio, las reacciones para identificar acetatos, son negativas. El  $\text{NH}_3$  es débilmente reconocible y la determinación cuantitativa del mismo, realizada de la manera ya indicada, da valores comprendidos entre 0,05 y 0,15 %, lo que demuestra que su presencia es accidental.

#### Preparación:

El filtrado del  $(\text{Cl}_2\text{Pb})_2 \cdot \text{Cl}(\text{NH}_4)$  se dividía en dos partes iguales; en ambas se agregaba lentamente y agitando, amoníaco al 50 % hasta no

más precipitado. Se filtró por succión, empleando crisoles de placa filtrante y luego se lavaron ambos precipitados hasta reacción neutra del filtrado, con alcohol etílico uno de ellos y el otro con agua ; después se procedió a efectuar el secado, manteniendo dichos precipitados en un secador con  $SO_4H_2$ , hasta constancia de peso.

Análisis cuantitativo :

el Cl y el Pb fueron dosados por gravimetría, precipitando  $ClAg$  y  $SO_4Pb$  respectivamente. Los resultados del análisis, se resumen en el siguiente cuadro :

Lavado con	Det. del Cl		Det. del Pb		Cl %		Pb %	
	M	$M_{ClAg}$	M	$M_{SO_4Pb}$				
agua .....	0,5108 .....	0,2847 .....	0,3236 .....	0,3814 .....	13,79 .....	- .....	80,53 .....	- .....
alcohol	0,6003	0,3329	0,4012	0,4709	-	13,72	-	80,20
agua .....	0,5922 .....	0,3310 .....	0,4217 .....	0,4947 .....	13,83 .....	- .....	80,16 .....	- .....
alcohol	0,5956	0,3298	0,4231	0,4943	-	13,70	-	79,82
agua .....	0,6102 .....	0,3375 .....	0,4001 .....	0,4665 .....	13,68 .....	- .....	79,93 .....	- .....
alcohol	0,6706	0,3794	0,4313	0,5046	-	14,00	-	79,96
Promedio					13,77	13,87	80,21	79,99

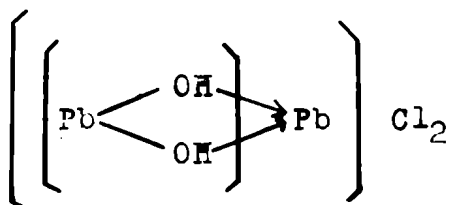
Puede verse que es prácticamente indiferente usar agua o alcohol etílico, en el lavado del precipitado.

Los % promedios hallados, son muy aproximadamente iguales a los correspondientes al Cl-Pb-OH, (oxicloruro de plomo)

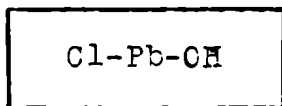
	Peso molecular	% Pb	% Cl	% OH
Cl-Pb-OH	259,675	79,91	13,75	6,51

Este compuesto, también suele escribirse Cl<sub>2</sub>Pb.OPb.H<sub>2</sub>O (peso molecular : 519,35 ) ; existen dos variedades cristalinas, llamadas "laurionita" y "paralaurionita" que pertenecen a los sistemas cristalinos rómbico y monoclinico, respectivamente. (30) (31)

Según la teoría de Werner(32) , es correcta la forma dímera, que se representa :



Pero desde un punto de vista más moderno, se admite como más probable la estructura :



Si la alcalinización con NH<sub>3</sub> se hace antes de la precipitación del (Cl<sub>2</sub>Pb)<sub>2</sub>.Cl(NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, también se obtiene un precipitado de color blanco, que una vez separado y purificado como en el caso anterior, demuestra no contener CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> ni NH<sub>3</sub>, pero sí Cl y Pb. El análisis cuantitativo, dió los siguientes resultados:

Lavado con	Det.del Cl		Det.del Pb		Cl %		Pb %	
	M	M <sub>ClAg</sub>	M	M <sub>SO<sub>4</sub>Pb</sub>				
agua	0,4297	0,2426	0,5240	0,6358	13,96	-	82,91	-
alcohol	0,6062	0,3444	0,5102	0,6168	-	14,05	-	82,61
agua	0,6328	0,3276	0,5328	0,6490	12,81	-	83,25	-
alcohol	0,4623	0,2621	0,5021	0,6062	-	14,02	-	82,50

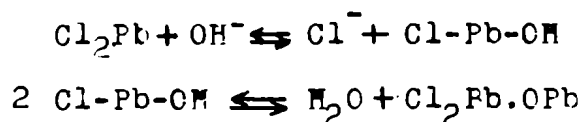
Promedio 13,38 14,03 83,08 82,55

Las diferencias observables en la composición centesimal, serían atribuibles a la hidrólisis del precipitado, cuando se lava con agua, reemplazándose Cl por OH, aumentando de esta manera el % de Pb.

Hay un cloruro básico de plomo, llamado "matoclitita", cuya composición centesimal es:

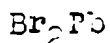
% Cl	14,14	
% Pb	82,66	correspondiente a Cl <sub>2</sub> Pb.OPb
% O	3,19	

Comparando estos valores con los hallados, se puede afirmar que el precipitado lavado con alcohol es idéntico a la "matoclitita". Su formación se explicaría de la siguiente manera:

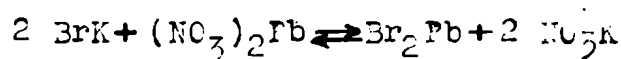


Con soluciones de  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , no se forma tales dobles; este es el resultado de un gran número de experiencias realizadas, en las que se tuvo en cuenta las siguientes variables :

- a) temperatura. (a ebullición y a temperatura ambiente )
- b) concentración del  $\text{CH}_3\text{COONa}$  .(comprendida entre 0,05 y 1,51 molar (solución saturada a 20°C))
- c) Concentración de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . ( entre 0 y 10 % )

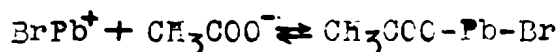
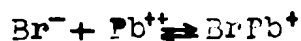


Preparación :



<u>Reactivos :</u>	BrK	64,5 %	(sol.sat.a 20°C)
	$(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$	16,6 %	

Según Z.Karaoglanov (33), el  $\text{Br}_2\text{Pb}$  no puede prepararse simplemente a partir de acetato de plomo y un bromuro alcalino; precipita en tal caso,  $\text{Br-Pb-OH}$  a menos que se acidifique el medio con  $\text{BrH}$ , hasta que la concentración del mismo sea, como mínimo, igual a 0,2 N. La formación del  $\text{Br-Pb-OH}$ , Karaoglanov la explica de la siguiente manera :



La reacción 3) tiene lugar porque el  $\text{Br-Pb-OOC CH}_3$  (bromo acetato de plomo) es estable solamente en ácido acético glacial; así mismo, Karaoglannov asegura que no hay inconveniente, en precipitar el  $\text{Br}_2\text{Pb}$  con un bromuro alcalino y  $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ .

1) Influencia del  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$  en la solubilidad del  $\text{Br}_2\text{Pb}$  y formación de sales dobles.

De la misma manera que en el caso del  $\text{Cl}_2\text{Pb}$ , la solubilidad del  $\text{Br}_2\text{Pb}$  en agua se incrementa fuertemente por la existencia de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  o de  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$  en el medio.

De la solución de  $\text{Br}_2\text{Pb}$  en solución acuosa de  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$ , se separa, cuando la cantidad de  $\text{Br}_2\text{Pb}$  es suficiente, una fase sólida de color blanco, formada por cristales prismáticos exagonales, a veces visibles a simple vista; por ejemplo, si se disuelven 12 gs de  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$  en 30 ml de agua con 2 ml de ácido acético glacial y luego, se agrega  $\text{Br}_2\text{Pb}$  sólido de a poco hasta que no se disuelve más (10 gs), y se filtra para separar el exceso de  $\text{Br}_2\text{Pb}$ , en el filtrado se separan lentamente los cristales mencionados. (la precipitación comienza luego de unas 5 ó 6 horas)

Este precipitado se descompone rápidamente por el agua; esta descomposición puede seguirse al microscopio, en donde se verá la aparición de los cristales aciculares de  $\text{Br}_2\text{Pb}$ . Se descompone lentamente por el alcohol, separándose también  $\text{Br}_2\text{Pb}$ .

A fin de realizar el análisis cuali-cuantitativo de este precipitado, se procedió a separarlo y purificarlo. Para ello se lavó por decantación con alcohol etílico 3 veces, con porciones de 5 ml cada vez; luego se llevó a un pesafiltro y se mantuvo en un secador con  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  hasta constancia de peso. Estas operaciones deben hacerse lo más rápidamente posible.

a) análisis cualitativo :

son positivas las reacciones de caracterización de Pb , Cl , NH<sub>3</sub> y CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>.

b) análisis cuantitativo :

el Pb y el NH<sub>3</sub> fueron dosados como en los casos anteriores; el Br fué dosado por gravimetría, precipitando BrAg (24 d). El CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> se determinaba separando por destilación en medio ácido el CH<sub>3</sub>COOH y valorándolo en el destilado, con solución 0,05 N de HONa en presencia de fenolftaleína. Para facilitar el arrastre del CH<sub>3</sub>COOH, se hace burbujear aire en el balón de destilación .(34)

Debe tenerse en cuenta, que la destilación en medio ácido también separa parte del Br presente, por lo que los valores obtenidos no serían correctos; para obviar este inconveniente, se procedió a tratar la muestra pesada (0,3 gs ) con 20 ml de agua ligeramente alcalinizada con NH<sub>3</sub> y calentando suavemente mientras se agita; se filtró ,recogiendo directamente el filtrado en el balón de destilación y luego de lavar filtro y vaso de precipitación con porciones de 5 ml de agua, agregando este líquido al filtrado hasta completar 50 ml , se procedió a ejecutar la destilación. Este procedimiento, tiene por objeto separar el acetato del bromuro, y su fundamento es que, como ya se dijo antes, el precipitado que se separa de la solución de Br<sub>2</sub>Pb en solución de CH<sub>3</sub>COO(NH<sub>4</sub>) se descompone en contacto con el agua, separándose Br<sub>2</sub>Pb.

Los % de Br y CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> se calculan con las expresiones:

$$\% \text{ Br} = \frac{0,42555 \cdot M_{\text{BrAg}} \cdot 100}{M} \quad (M : \text{gs de muestra pesada})$$

$$\% \text{CH}_3\text{COO}^- = \frac{V' \cdot f \cdot 0,29}{M}$$

V' es el volumen (en ml) de solución de KOH 0,05 N, gastados en la titulación del destilado; f es el factor de normalidad de la solución alcalina; M gs de muestra empleados.

Los % de Pb y NH<sub>3</sub> se calculan con las expresiones dadas en la página 35.

Los resultados del análisis se resumen en el siguiente cuadro :

	Det. del Br		Det. del Pb		Det. del NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>			Det. del AcO <sup>-</sup>	
	M	M <sub>BrAg</sub>	M	M <sub>SO<sub>4</sub>Pb</sub>	M	B	V	M	V'
1	0,4797	0,3393	0,2131	0,1772	0,4225	20,90	15,65	0,3233	12,58
2	0,6192	0,4423	0,2093	0,1661	0,5776	20,90	14,55	0,3018	11,30
3	0,5236	0,3714	0,2213	0,1698	0,4020	20,90	16,38	0,3091	11,24
4	0,5023	0,3604	0,2184	0,1681	0,3888	20,90	16,91	0,3108	11,75

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0,1 N , factor de normalidad : 1,012

KOH 0,1 N, " " " " : 1,238

KOH 0,05 N " " " " : 1,236



	Br %	Pb %	% NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	% AcO <sup>-</sup>	
1	30,31	52,13	2,72	13,91	99,07
2	30,40	52,26	2,38	14,02	99,06
3	30,61	52,43	2,29	13,73	99,28
4	30,53	52,61	2,29	13,56	98,99

Promedio . . . 30,43    52,35    2,47    13,80

Considerando el peso atómico del Br igual a 79,916 y el de los otros elementos, los valores indicados en la pag. 35, se han calculado las siguientes relaciones atómicas :

$$\frac{\text{Br}}{\text{Pb}} = 0,66$$

$$\frac{\text{Br}}{\text{NH}_4^+} = 0,36$$

$$\frac{\text{Br}}{\text{AcO}^-} = 0,61$$

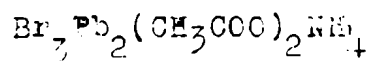
Prácticamente estas relaciones pueden escribirse :

$$\frac{\text{Br}}{\text{Pb}} = 3/2$$

$$\frac{\text{Br}}{\text{NH}_4^+} = 3$$

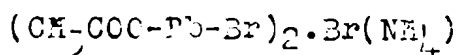
$$\frac{\text{Br}}{\text{AcO}^-} = 3/2$$

o sea que la fórmula mínima del precipitado es :



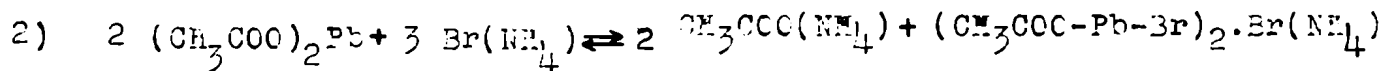
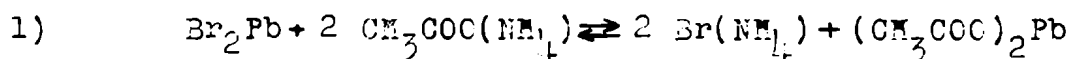
Teniendo en cuenta la bivalencia del Pb, son varias las estructuras que pueden desarrollarse con aquella fórmula mínima; una de ellas es la

siguiente :



que parece ser la más aceptable.

Su formación se explicaría de la siguiente manera :



La reacción 1) es la que tiene lugar durante la disolución del Br Pb en la solución de  $CH_3COO(NH_4)$  ; la 2) sería la reacción de precipitación.

## 2-Alcalinización con $NH_3$ del filtrado del $(CH_3COO-Pb-Br)_2 \cdot Br(NH_4)$

Agregando suficiente cantidad de  $NH_3$  a dicho filtrado, se obtiene un precipitado de color blanco. Este precipitado, fué separado filtrando por un crisol de placa filtrante y lavando con alcohol etílico, hasta reacción neutra; luego se secó en un secador con  $SO_4H_2$  hasta constancia de peso.

No tiene  $NH_3$  ni acetato. Las reacciones de caracterización del Br y del Pb, son positivas.

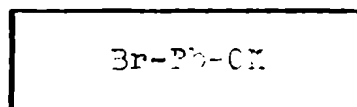
La determinación cuantitativa del Br y del Pb, se hizo por gravimetría, precipitando  $BrAg$  y  $SO_4Pb$ , respectivamente.

Los resultados del análisis, se resumen en el siguiente cuadro :

Det. del Br		Det. del Pb		% Br	% Pb
M	M <sub>BrAg</sub>	M	M <sub>SO<sub>4</sub>Pb</sub>		
0,5030	0,3135	0,5721	0,5678	26,52	67,82
0,5049	0,3120	0,5702	0,5657	26,30	68,06
0,5132	0,3190	0,5690	0,5648	26,41	67,91

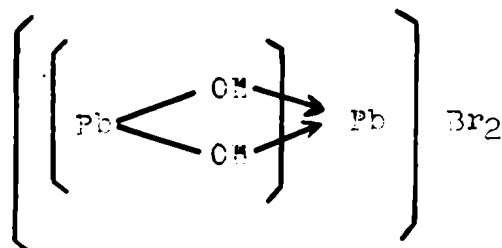
Promedio 26,41 67,93

Estos promedios porcentuales son aproximadamente iguales a los correspondientes al compuesto :

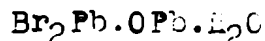


	Peso molecular	% Br	% Pb
Br-Pb-OH	304,134	26,28	68,13

Es una sustancia de color blanco, que se descompone lentamente por el agua; se conoce con el nombre de "bromo-leurionita". De igual manera que en el caso del Cl-Pb-OH, la teoría de Werner prevé la existencia del dímero de aquél :



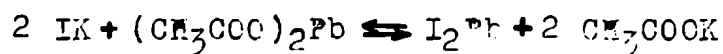
que también suele escribirse : (30) (31)



-----



Preparación : (35)



Reactivos :            IK    15 %            ;             $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$     15 %

El  $\text{I}_2\text{Pb}$  es muy soluble en soluciones acuosas de  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$  o de  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

De las soluciones de  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$  cuando la cantidad de  $\text{I}_2\text{Pb}$  es suficiente y según sea la relación  $\text{AcONH}_4/\text{I}_2\text{Pb}$ , se pueden separar dos compuestos que en adelante designaremos "I" y "II".

Obtención de los compuestos "I" y "II".

El compuesto "I" se separa cuando la relación  $\text{AcONH}_4/\text{I}_2\text{Pb}$  es alrededor de 7, así por ejemplo : si se disuelven 30 gs de  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  en 20 ml de agua con 1 ml de ácido acético, glacial y se agregan 4 gs de  $\text{I}_2\text{Pb}$  y se lleva a ebullición, (con lo que se disuelve el  $\text{I}_2\text{Pb}$ ), se separa una vez fría la solución, una fase sólida de color blanco constituida por cristales visibles a simple vista y que al microscopio se muestran como láminas rectangulares. La formación del compuesto, depende no sólo de la relación  $\text{AcONH}_4/\text{I}_2\text{Pb}$  sino también del volumen de la solución; por e-

jemplo, si se hace un ensayo con las mismas cantidades de reactivos indicadas más arriba, pero con 30 ml de agua, el precipitado no se forma. La precipitación es más rápida si se emplean cantidades mayores de reactivos, siempre y cuando el volumen de solución no sea demasiado grande; así por ejemplo, con 57 gs de  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$ , 8 gs de  $\text{I}_2\text{Pb}$  y 30 ml de agua con 1 ml de ácido acético glacial, la precipitación es casi instantánea, aunque los cristales son más pequeños.

El compuesto "II" precipita cuando la relación  $\text{AcONH}_4/\text{I}_2\text{Pb}$  es menor.

Por ejemplo, si a 20 ml de agua en los que se han disuelto 20 gs de  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$ , se acidifican con 1 ml de ácido acético glacial y se van agregando lentamente  $\text{I}_2\text{Pb}$ , disolviendo cada vez la porción agregada, cuando la cantidad de  $\text{I}_2\text{Pb}$  disuelto es de 3,5 gs, se separa rápidamente una fase sólida de color blanco-amarilento, formada por cristales aciculares que al microscopio aparecen, en general, ordenados radialmente. (relación  $\text{AcONH}_4/\text{I}_2\text{Pb}$  igual a 5,7 )

Otra manera de preparar este precipitado, es mezclar los reactivos y llevar a ebullición (para disolver el  $\text{I}_2\text{Pb}$ ); después se filtra. En el filtrado, si las cantidades de reactivos usadas son adecuadas, se separan los cristales descritos, dependiendo la velocidad de precipitación de la cantidad de  $\text{I}_2\text{Pb}$  disuelto, aunque esta no debe ser excesiva, porque de lo contrario, se separa también  $\text{I}_2\text{Pb}$  al enfriarse la solución.

Ambos precipitados se disuelven al calentar el sistema, pero reprecipitan a medida que se va enfriando; para el precipitado "II" es suficiente llevar hasta  $40^\circ\text{C}$  para obtener la total disolución, en cambio para el "I" es necesario llevar a ebullición.

Una prueba de que la formación de uno u otro precipitado depende fun-

damentalmente de la relación  $\text{AcONH}_4/\text{I}_2\text{Pb}$ , se tiene en el hecho de que si el sistema formado por el precipitado "II" y la fase líquida en equilibrio con él, se le agrega  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$  sólido hasta obtener una relación aproximadamente igual a 7, el precipitado se disuelve y precipita el "I".

Esta operación puede hacerse también disolviendo el precipitado "II" calentando a  $40^\circ\text{-}50^\circ\text{C}$  y agregando  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$ ; al enfriarse la solución se separa el "I". Un ensayo similar puede hacerse cuando se tiene el precipitado "I" y se disuelve más  $\text{I}_2\text{Pb}$  en la fase líquida en equilibrio con aquél: el "I" desaparece y en su lugar precipita el "II".

La disolución de  $\text{I}_2\text{Pb}$  en una solución acuosa de  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$ , comunica a ésta un color amarillo-verdoso, tanto más intenso cuanto mayor es la cantidad de  $\text{I}_2\text{Pb}$  disuelto, pero el color se atenúa cuando se separa la fase sólida.

#### Separación y purificación de ambos precipitados.

El compuesto "I" se lava con 20 ml de solución saturada de  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$  en alcohol ( a  $20^\circ\text{C}$  ), por decantación; luego se pasa a un crisol de placa filtrante y se filtra por succión para separar el líquido de lavado retenido; se lleva rápidamente a un secador con  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  y una vez lo suficientemente seco como para separarlo del crisol, se pasa a un pesa-filtro bien seco que se mantiene en el secador hasta constancia de peso. Trabajando en éstas condiciones y realizando las operaciones rápidamente, es posible tener un producto de color blanco; de lo contrario, se descompone durante las sucesivas operaciones y toma color amarillento.

El precipitado "II" se separó filtrando por succión con un crisol de placa y los cristales se llevaron sobre el filtro, con una mezcla formada

por una parte de alcohol etílico y 3 partes de acetato de etilo (partes en volumen). El líquido de lavado se debe agregar gota a gota sobre el filtro, a medida que los cristales se van removiendo con una varilla de vidrio seca. El lavado se efectúa con 20 ml de mezcla; si esta operación se hace de la manera descripta, la masa cristalina se descompone, comenzando la descomposición desde la parte exterior y progresando hacia el interior a medida que se agrega el líquido de lavado.

Una vez efectuado el lavado, se sigue succionando, pero tomando la precaución de hacer pasar el aire previamente a través de un tubo con  $\text{Cl}_2\text{Ca}$ ; esta operación se continúa hasta que desaparece el olor a acetato de etilo, y luego se pasa el filtro a un secador con  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  y desde aquí se procede como en el caso del precipitado "I".

#### Propiedades :

Ambos compuestos son muy sensibles al agua, que los descompone rápidamente con separación de  $\text{I}_2\text{Pb}$ . La descomposición puede seguirse al microscopio y se verá como los cristales se alteran y aparecen los cristales de  $\text{I}_2\text{Pb}$  (placas exagonales de color amarillo); igual descomposición experimentan por soluciones hidro-alcohólicas.

El precipitado "I" basta su exposición de algunos minutos al aire ambiente para que comience a descomponerse; en este sentido el "II" es más estable. También se descomponen por el calor fácilmente.

Ninguno de los dos precipitados puede lavarse con alcohol etílico, porque los descompone con separación de  $\text{I}_2\text{Pb}$ .

#### Análisis cualitativo .

En los dos precipitados son positivas las reacciones de caracterización

de Pb , I , NH<sub>3</sub> y acetatos.

Análisis cuantitativo :

El Pb se determinó por gravimetría, precipitando  $SO_4Pb$ . Es de hacer notar, que en compuestos de esta clase, con elevado contenido de I y Pb, debe eliminarse el I antes de precipitar el  $SO_4Pb$ , porque de lo contrario parte del I queda retenido en el precipitado, el que toma un color amarillo-rojizo que persiste aún después de la calcinación. El  $NO_2H$  no es eficaz, pero se obtienen buenos resultados agregando  $NO_2Na$  a la muestra pesada y suspendida en agua, acidificando luego con HCl. Se calienta suavemente hasta eliminación completa del I (probando con una tira de papel humedecido con solución de almidón y colocado en el camino de los vapores que se desprenden). Una vez eliminado el I, se procede a precipitar el  $SO_4Pb$ .

El NH<sub>3</sub> y el acetato fueron dosados de la misma manera que en los casos anteriores, (destilación en medio alcalino y ácido respectivamente).

El I fué dosado por gravimetría, precipitando IAg. En el caso del  $(Cl_2Pb)_2 \cdot Cl(NH_4)$  y del  $(CH_3COO-Pb-Br)_2 \cdot Br(NH_4)$  no había dificultades para dosar el halógeno, porque la muestra se disuelve totalmente en el volumen de agua necesario para llevar a cabo la precipitación del halogenuro de plata, pero tratándose de los precipitados "I" y "II", aquella no es suficiente para disolver todo el  $I_2Pb$  que se separa por descomposición de dichos precipitados, por lo que la precipitación del IAg sería incorrecta. Este inconveniente se puede obviar de dos maneras; oxidar el  $I^-$  con sales férricas o con  $NO_2Na$  y destilar o extraer con  $Cl_2C$  o con  $CHCl_3$  y titular con  $S_2C_3Na_2 N/10$  o sino disgregando por vía



con  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  30% (36). Se siguió este último caso, valorando luego el I en el filtrado por precipitación de  $\text{I}_2$ . (27 a)

El % de I se calcula con la expresión : (27 a)

$$\frac{0,54055 \cdot M_{\text{IAs}} \cdot 100}{M}$$

M

Los resultados del análisis se resumen a continuación :

Precipitado "I"

Det.del I		Det.del Pb		Det.del $\text{NH}_4^+$			Det.del $\text{AcO}^-$	
M	$M_{\text{IAs}}$	M	$M_{\text{SCl}_2\text{Pb}}$	M	V	B	M	V'
0,4462	0,2277	0,4697	0,2076	0,3925	19,15	28,35	0,3978	25,45
0,4631	0,2435	0,4379	0,2799	0,4010	21,10	28,35	0,3003	19,11
0,4522	0,2274	0,4111	0,2660	0,3761	21,18	28,35	0,3225	21,70
0,4611	0,2358	0,4552	0,2971	0,3793	21,65	28,35	0,3107	20,00

$\text{SC}_4\text{H}_2$  N/10 (factor de normalidad : 1,034

$\text{HClNa}$  N/10 " " 1,038

$\text{HClK}$  N/20 " " " 1,236

I %	Pb %	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> %	AcO <sup>-</sup> %	
27,53	44,75	4,31	23,05	99,70
28,42	43,68	4,03	22,90	99,03
27,20	44,21	4,32	24,35	100,28
27,66	44,60	3,94	23,20	99,40

Promedio 27,70    44,31    4,20    23,38

Con estos datos y aceptando los siguientes valores para los pesos atómicos de los elementos :

Pb	207,21	H	: 1,008
I	126,92	C	; 12,01
N	14,008		: 16

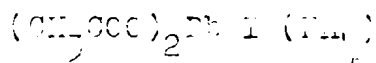
se calculan las siguientes relaciones:

$$\frac{I}{Pb} = 1,02 \qquad \frac{NH_4^+}{Pb} = 1,1 \qquad \frac{AcO^-}{Pb} = 1,85$$

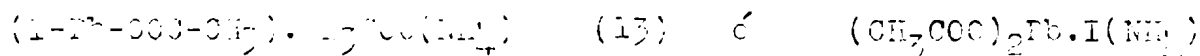
que prácticamente pueden escribirse :

$$\frac{I}{Pb} = 1 \qquad \frac{NH_4^+}{Pb} = 1 \qquad \frac{AcO^-}{Pb} = 2$$

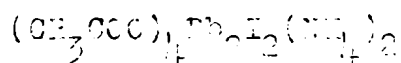
de donde resulta que al precipitado "I" le corresponde la fórmula mínima:



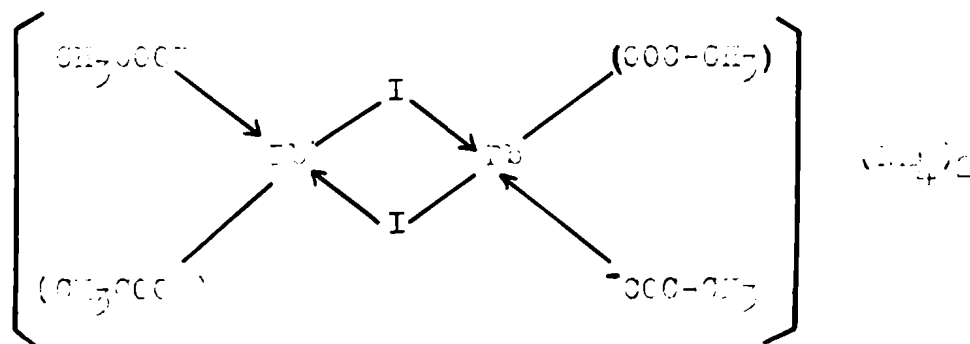
que puede escribirse :



Como dato ilustrativo puede decirse que si se admite la "teoría de la coordinación", cabe la posibilidad de que los radicales electronegativos se distribuyan alrededor del átomo de Pb de manera que en realidad el precipitado "I" le correspondiese fórmula bruta :



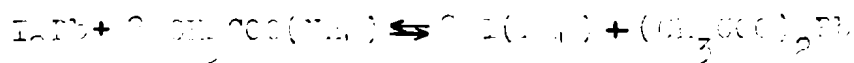
representable por la siguiente fórmula desarrollada:



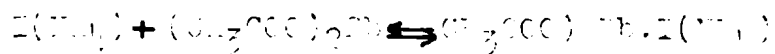
o alguna otra análoga.

La precipitación del  $(\text{CH}_3\text{COO-Pb-I}) \cdot \text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$  podría explicarse de la siguiente manera.

1) disolución del  $\text{I}_2\text{Pb}$  según la reacción



2) cuando la concentración de  $\text{I}(\text{NH}_4)$  del  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$  forma v. elevadas, se verificaría esta otra reacción



Normalidade "II"

Det. del I		Det. del Pb		Det. del $\text{NH}_4^+$			Det. del $\text{AcO}^-$	
M	M <sub>rel</sub>	M	M <sub>SO<sub>4</sub>Pb</sub>	M	B	V	M	V'
0,3633	0,2709	0,5044	0,3401	0,4595	20,90	8,55	0,3543	19,20
0,5514	0,4107	0,4226	0,2187	0,5012	20,90	7,14	0,3891	21,15
0,3031	0,3741	0,4336	0,2182	0,5118	20,90	7,44	0,3413	18,61

I %	Pb %	$\text{NH}_4^+$ %	% $\text{AcO}^-$	
40,31	34,04	5,99	19,46	99,80
40,26	34,30	6,12	19,53	100,10
40,19	34,16	5,86	19,58	99,79

Promedio    40,25    34,20    5,99    19,52

$\text{SO}_4^{2-}$     N/10    Factor de normalidad : 1,012  
 $\text{HClNa}$     N/10    "    "    "    : 1,238  
 $\text{HClNa}$     N/20    "    "    "    : 1,256

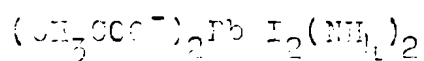
Con estos % precedidos y con los pesos atómicos dados en la página 54 se calculado las siguientes relaciones :

$$\frac{I}{Pb} = 1,92 \qquad \frac{NH_4^+}{Pb} = 2,01 \qquad \frac{AcO^-}{Pb} = 1,98$$

es decir que prácticamente puede considerarse que :

$$\frac{I}{Pb} = 2 \qquad \frac{NH_4^+}{Pb} = 2 \qquad \frac{AcO^-}{Pb} = 2$$

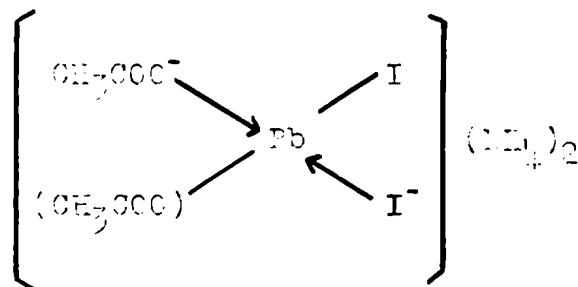
o sea que la fórmula mínima del precipitado "II" es :



Teniendo cuenta la bivalencia del Pb, esta fórmula puede desarrollarse escribiendo :



Desde el punto de vista de la teoría de Werner, su estructura será la siguiente :

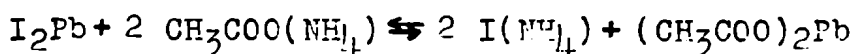


o alguna otra semejante.

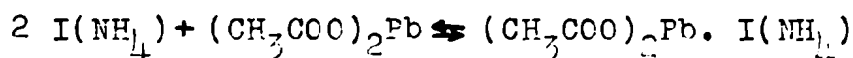
Su formación podría explicarse de la misma manera sugerida para el pre-

citado "I", es decir :

1) Reacción de disolución :



2) Reacción de precipitación :



Alcalinización con NH<sub>3</sub> del filtrado de los precipitados "I" y "II"

En ambos casos se obtiene un precipitado de color amarillo-verdoso intenso que vira rápidamente a blanco-amarillento ; la observación microscópica del mismo revela la presencia de cristales aciculares reunidos en haces plumeriformes. El precipitado descrito es soluble en HONa; pero se descompone en medio ácido con separación de I<sub>2</sub>Pb.

Con el fin de realizar el análisis cuali-cuantitativo del mismo, se procedió a separarlo filtrando por succión , lavando con agua hasta reacción neutra y secando en un secador con Cl<sub>2</sub>Ca hasta constancia de peso.

Análisis cualitativo:

son positivas las reacciones de caracterización del I y del Pb, pero negativas las del NH<sub>3</sub> y de acetatos.

Análisis cuantitativo:

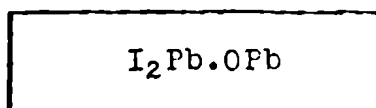
el Pb fué determinado por gravimetría , precipitando SO<sub>4</sub>Pb pero teniendo la precaución de eliminar el I antes de llevar a cabo la precipitación.

El I también fué dosado por gravimetría , precipitando IAg, previa disgregación de la muestra con CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> 20 %. Los resultados se resumen en el

siguiente cuadro :

	Det. del I		Det. del Pb		I %	Pb %
	I	KTAG	M	MnCl <sub>4</sub> Pb		
Filtrado de "I"	0,2839	0,1915	0,4113	0,3330	36,46	60,19
	0,3021	0,2082	0,3796	0,3352	37,25	60,33
Filtrado de "II"	0,3488	0,2419	0,4517	0,3981	37,49	60,22
	0,3502	0,2425	0,4630	0,4088	37,43	60,33

Estos % son muy aproximados a los correspondientes al compuesto:



	Peso molecular	I %	Pb %
$I_2Pb \cdot OPb$	684,26	37,097	60,565

Este compuesto se describe como una sustancia de color blanco-amari-  
lento, no atacable por el agua. (30) (31)

-----

Los resultados de todas las experiencias relacionadas con los halo-

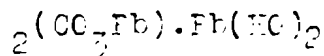
Los datos de plomo ensayados, se resumen en el siguiente cuadro:

Fórmula mínima del pplo.	Estructura probable	Fórmula hallada por otros autores.
$\text{Cl}_5 \text{Pb}_2 (\text{NH}_4)$	$(\text{Cl}_2 \text{Pb})_2 \cdot \text{Cl}(\text{NH}_4)$	$(\text{Cl}_2 \text{Pb})_2 \cdot (\text{NH}_4)_3$ (13)
$(\text{CH}_3 \text{COO})_2 \text{Pb}_2 \text{Br}_3 (\text{NH}_4)$	$(\text{CH}_3 \text{COO-Pb-Br})_2 \cdot \text{Br}(\text{NH}_4)$	- - - -
$(\text{CH}_3 \text{COO})_2 \text{I Pb}_2 (\text{NH}_4)$	$(\text{CH}_3 \text{COO-Pb-I}) \cdot \text{CH}_3 \text{COO}(\text{NH}_4)$  $(\text{CH}_3 \text{COO})_2 \text{Pb} \cdot \text{I}(\text{NH}_4)$	Idem. (13)
$(\text{CH}_3 \text{COO})_2 \text{I}_2 \text{Pb} (\text{NH}_4)_2$	$\text{I}_2 \text{Pb} \cdot 2 \text{CH}_3 \text{COO}(\text{NH}_4)$  $(\text{CH}_3 \text{COO})_2 \text{Pb} \cdot 2 \text{I}(\text{NH}_4)$	- - - -



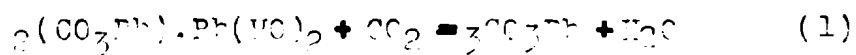
Influencia del  $\text{CO}_2\text{CO}(\text{H}_2\text{O})$  en la preparación del albayalde  
a partir de plomo metálico.

El albayalde, conocido también con el nombre de blanco de plomo es un pigmento blanco en uso desde hace mucho tiempo; es un carbonato básico de plomo cuya fórmula es:



Propiedades:

Es un polvo blanco, de estructura cristalina. El producto comercial tiene una composición variable; parece ser una mezcla de  $(\text{CO}_2\text{Pb})_2 \cdot \text{Pb}(\text{HO})_2$  y de  $\text{CO}_2\text{Pb}$ , porque se ha demostrado que unas veces su composición corresponde a la fórmula  $2(\text{CO}_2\text{Pb}) \cdot \text{Pb}(\text{HO})_2$ , otras a  $3(\text{CO}_2\text{Pb}) \cdot \text{Pb}(\text{HO})_2$ ; así como también puede ser  $\text{CO}_2\text{Pb}$  casi puro. Estas variaciones se explican, teniendo en cuenta la reacción  $2(\text{CO}_2\text{Pb}) \cdot \text{Pb}(\text{HO})_2 + \text{CO}_2 = 3\text{CO}_2\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$  por el  $\text{CO}_2$  en medio acético,



como en la mayoría de los métodos de preparación del albayalde se emplea  $\text{CO}_2$ , este reacciona con el  $2(\text{CO}_2\text{Pb}) \cdot \text{Pb}(\text{HO})_2$  y se forma, según la reacción (1), lo que explicaría las variaciones observadas.

Obtención:

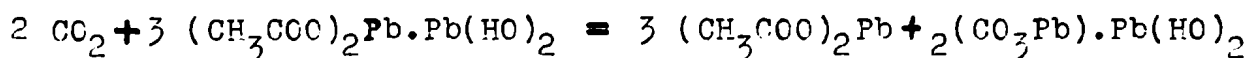
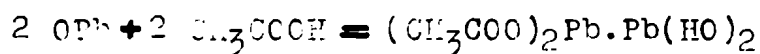
Los métodos industriales de preparación del albayalde se dividen en:  
1) los que parten del  $\text{CO}_2$ .  
2) los que utilizan plomo metálico.

1)

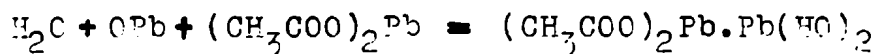
Método de Kremnitz : el OPb se humedece con ácido acético diluido o con solución de acetato de plomo y se hace pasar CO<sub>2</sub> hasta completar la transformación, humedeciendo cada tanto con agua.

Método de Clichy : se disuelve en ácido acético diluido caliente OPb y a esta solución se hace llegar CO<sub>2</sub> ; una vez separado el albayalde formado, la solución sobranante sirve para otra operación disolviendo más OPb y haciendo llegar otra vez CO<sub>2</sub> y así sucesivamente.

En estos dos métodos, la precipitación del albayalde puede explicarse de la siguiente manera :



luego el (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Pb reacciona con más OPb según la reacción :



y se reinicia el ciclo.

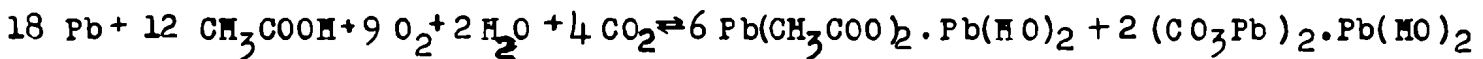
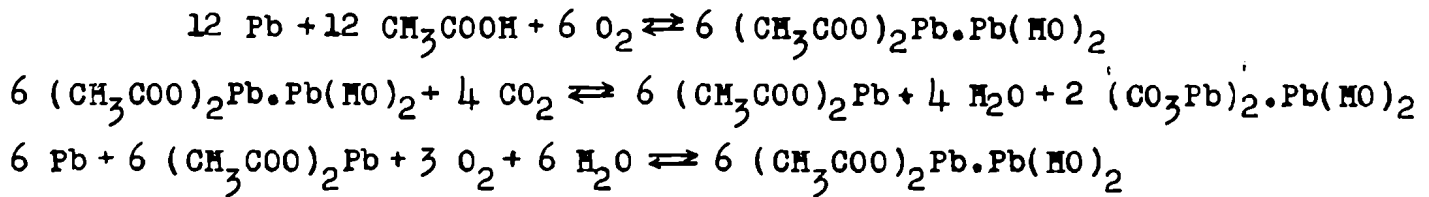
2)

En los métodos que preparan el albayalde a partir del plomo metálico, el fundamento es el mismo, es decir, someter láminas de plomo a la acción combinada del CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, agua y de los vapores de ácido acético.

Se diferencian principalmente en la manera de producir el CO<sub>2</sub> ; en el método holandés, el CO<sub>2</sub> proviene de la fermentación de deyecciones de animales ; en el método inglés, el CO<sub>2</sub> se origina en la fermentación de

desperdicios de tenería ; en el método alemán el CO<sub>2</sub> proviene de la calcinación del CO<sub>3</sub>Ca o de la combustión de madera o coque.

En estos métodos, la precipitación del albayalde se explica de la siguiente manera :



### Experimental

Con el fin de estudiar la influencia del acetato de amonio en la formación de albayalde a partir del plomo metálico, se hicieron dos experiencias paralelas, pero una de ellas con acetato de amonio y la otra sin él.

Estas experiencias se hicieron suspendiendo láminas de plomo de 10 cm por 3 cm y 0,2 cm de espesor, en sendos vasos de precipitación de 600 ml de capacidad ; las placas no quedaban totalmente sumergidas , sino que sobresalían del nivel del líquido, 2 cm. Una vez llenados los vasos con las soluciones correspondientes, se hacía burbujear CO<sub>2</sub> proveniente de la descomposición de CO<sub>3</sub>Ca con HCl y además se agregaba periódicamente H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 20 volúmenes , a fin de suministrar el oxígeno necesario para la formación del albayalde ; si no se agrega H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> , el albayalde solo se forma en la parte no sumergida de las placas de plomo , donde se combinan la acción del CO<sub>2</sub> y del aire, con la de los vapores de ácido acético.

La experiencia se prolongó durante 12 días ; la cantidad de albayalde formada ,se obtiene separando el albayalde por filtración (con doble papel de filtro S&S N°589 ) ,lavando con agua y secando a 100° C .Luego se separa el precipitado del papel,se pasa a una cápsula de porcelana y se prosigue el calentamiento a 100° C ,hasta constancia de peso.

	<u>A</u>	<u>B</u>
CH <sub>3</sub> COOH	500 ml (5 %)	250 ml (10 %)
CH <sub>3</sub> COO(NH <sub>4</sub> )	- - - -	250 ml (32 %)
Pb	538,2 gs	538,2 gs
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (20 vl.)	: 10 ml cada 8 hs.	

---

Pb disuelto	74,3 gs	64,8 gs
Albayalde obtenido	26,1 gs	13,6 gs
Rendimiento teórico	30,85 gs	26,15 gs

La cantidad de plomo disuelto,se obtiene pesando las placas de plomo después de la experiencia y una vez lavadas con agua y secadas;el rendimiento teórico se calcula en base a la cantidad de plomo disuelto y con la ecuación final de la página 63 .

Analizando estos datos,se encuentra que el acetato de amonio disminuye la corrosión del plomo por la acción combinada del CH<sub>3</sub>COOH , CO<sub>2</sub> , H<sub>2</sub>O y

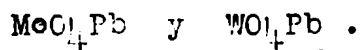
del oxígeno; además cuando se hace la experiencia sin acetato de amonio, la cantidad de albayalde que se aísla, es bastante próxima a la cantidad teórica (84,4 %) mientras que, si la experiencia se hace con acetato de amonio, se obtiene apenas un poco más de aquélla (52 %) ; esta diferencia puede ser debida, a que el  $(\text{CO}_3\text{Pb})_2 \cdot \text{Pb}(\text{HO})_2$  es bastante soluble en soluciones de acetato de amonio. (35 a) (37) (38)

CONCLUSIONES

Las experiencias realizadas con las sales de plomo mencionadas, relativas a la influencia del  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$  y del  $\text{CH}_3\text{COONa}$  en la solubilidad de las mismas, permiten afirmar que:

A) se pueden ordenar las sales de plomo ensayadas en tres grupos, a saber :

a) aquellas cuya solubilidad en agua y en soluciones acuosas de los acetatos alcalinos indicados, no difieren sensiblemente :



b) las que su solubilidad en soluciones acuosas de  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$  o de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  , es mayor que en agua :  $\text{CrO}_4\text{Pb}$  y Vanadato de Plomo.

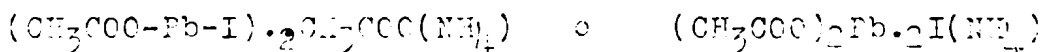
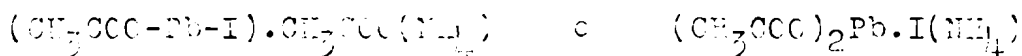
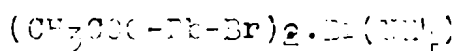
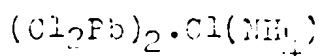
c) las que son muy solubles en las soluciones acuosas de dichos acetatos. Este grupo puede dividirse en dos sub-grupos:

c<sub>1</sub>) aquí se incluyen las sales de plomo que una vez disueltas en solución de  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$  o de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  , se separan de éstas, la sal de amonio o de sodio del anión del compuesto de plomo disuelto :  $(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Pb}$ .

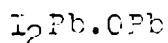
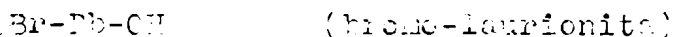
c<sub>2</sub>) de la solución de la sal de plomo en solución de acetato de amonio, es posible cristalizar compuestos que contie-

nen : Pb ,  $\text{NH}_4^+$  , el anión de la sal de plomo disueltas  
y en ciertos casos, acetatos:  $\text{SO}_4\text{Pb}$  ,  $\text{Cl}_2\text{Pb}$  ,  $\text{Br}_2\text{Pb}$  e  
 $\text{I}_2\text{Pb}$ .

1) de las soluciones de  $\text{Cl}_2\text{Pb}$  ,  $\text{Br}_2\text{Pb}$  e  $\text{I}_2\text{Pb}$  en soluciones acuosas  
de acetato de amonio, se separan los siguientes compuestos:



2) alcalinizando con  $\text{NH}_3$  la fase líquida en equilibrio con los com-  
puestos mencionados, (una vez separados éstos), precipitan los  
siguientes halogenuros básicos:



## APENDICE 7.

### Preparación del $\text{Cl}_2\text{Pb}$ .

Se precipita de una solución al 40 % de acetato de plomo con 1 % de ácido acético y llevada a  $30^\circ - 50^\circ\text{C}$ , agregando el volumen necesario de solución al 30 % de  $\text{Cl}(\text{NH}_4)$ . Se deja salir y se filtra por un Buchner, lavando con agua hasta la acción neutra del filtrado; luego se seca el precipitado a  $100^\circ\text{C}$ .

El  $\text{Cl}_2\text{Pb}$  así preparado, se purifica por recristalización en agua caliente y la masa cristalina se seca entonces a  $120^\circ\text{C}$ .

### Preparación del $\text{Br}_2\text{Pb}$

Se precipita de una solución de  $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$  al 15 % y llevada a  $80^\circ - 90^\circ\text{C}$  agregando lentamente otra de  $\text{Br}_2$  al 50 % hasta que la precipitación del  $\text{Br}_2\text{Pb}$  sea total. Se lava con agua, hasta que un ml del filtrado no deje residuo apreciable al evaporarse sobre un vidrio de reloj. Luego se prosigue como en el caso del  $\text{Cl}_2\text{Pb}$ .

### Preparación del $\text{I}_2\text{Pb}$ (35)

Se preparó mezclando en proporciones estequiométricas, soluciones al 15 % de  $\text{I}_2$  y de acetato de plomo, esta última con 1 % de ácido acético. De aquí en adelante se prosigió como en los casos anteriores.

### Preparación del $\text{SO}_4\text{Pb}$

Se prepara agregando a una solución al 5 % de acetato de plomo, el volumen estequiométrico de una solución al 50 % de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , más 5 ml por



cada 100 ml de solución. Se lleva a baños sulfúricos, evaporando en un baño de arena, se agrega el agua necesaria para obtener el volumen inicial y se filtra por un crisol de placa filtrante, lavando el precipitado con agua hasta reacción neutra del filtrado. Se seca a  $100^{\circ}\text{C}$ , se separa del filtro y se pasa a una cápsula de porcelana, donde se calcina a  $500^{\circ}\text{C}$  hasta constancia de peso.

#### Preparación del $\text{MoO}_4\text{Pb}$

A una solución al 2 % de  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  con 1 % de  $\text{NO}_3\text{H}$  y a ebullición, se le va agregando lentamente una solución de  $\text{MoO}_4(\text{NH}_4)_2$  al 2,5 % hasta que la precipitación sea total; se diluye con solución amoniacal al 50 % hasta reacción alcalina al tornasol y luego se agrega ácido acético hasta reacción ácida. Se filtra y se lava por decantación con solución al 2 % de  $\text{NO}_3(\text{NH}_4)$ , se pasa al filtro y se continúa el lavado hasta que un ml de filtrado no deje residuo apreciable al evaporarse. Se seca a  $100^{\circ}\text{C}$ , se separa del papel y se calcina a  $500^{\circ}\text{C}$  hasta constancia de peso.

#### Preparación del Vanadato de plomo (24 a, (25 b))

Se preparó vertiendo una solución de  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  al 5% sobre otra de  $\text{VO}_4\text{Na}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  también al 5 %, ligeramente acidificada con  $\text{NO}_3\text{H}$  (de densidad 1,20), hasta que la precipitación sea completa, más un 20 % en exceso. Se lleva a ebullición, se deja decantar y se filtra, lavando el precipitado con solución de ácido acético al 1%, hasta que un ml de filtrado no deje residuo al evaporarse. Se seca a  $100^{\circ}\text{C}$ .

#### Preparación del $(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Pb}$

Se preparó agregando a una solución de  $\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2$  al 4 %, otra de  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , hasta precipitación completa del plomo como oxalato. La precipitación se hace a ebullición y el precipitado blanco que se separa por filtración, se lava con agua hasta que un ml de filtrado no deje residuo apreciable al evaporarse sobre un vidrio de reloj y luego se seca a  $100^\circ\text{C}$ .

#### Preparación del $\text{CrO}_4\text{Pb}$ (26)

A una solución al 10 % de  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  se le agrega lentamente otra de  $\text{CrO}_4\text{Na}_2$  al 5 %; la precipitación se hace a temperatura ambiente y se debe agregar un volumen de solución de  $\text{CrO}_4\text{Na}_2$ , tal que la cantidad de  $\text{CrO}_4\text{Na}_2$  añadida sea un 10 % mayor de la cantidad estequiométrica. El precipitado se deja decantar, se lava con agua hasta filtrado incoloro y se seca a  $100^\circ\text{C}$ .

#### Determinación cuantitativa del Cl (20)

Se pesa una cantidad de muestra que contenga aproximadamente 0,1 g de Cl, se lleva a un vaso de precipitación de 400 ml, se agregan 200 ml de agua y se acidifica con  $\text{HNO}_3$  (1:1) agitando hasta disolver la muestra pesada. Luego, mientras se agita, se agregan 35 ml de solución N/10 de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  y se lleva cerca del punto de ebullición, agitando uno o dos minutos para facilitar la coagulación del precipitado.

Se deja en reposo una o dos horas y luego se filtra a través de un crisol de placa filtrante (previamente secado a  $130^\circ\text{C}$  hasta constancia de peso). El precipitado se lava por decantación con  $\text{HNO}_3$  N/100 y luego se continúa el lavado en el filtro, hasta reacción negativa de  $\text{Ag}$ . Después se lava con agua hasta eliminar el  $\text{HNO}_3$  y se seca a  $130^\circ\text{C}$  hasta cons -

tancia de peso.

#### Determinación cuantitativa del Br (21 d)

La técnica a seguir no difiere de la empleada para dosar el Cl, más que en el hecho, de que la precipitación del  $\text{BrAg}$  debe hacerse en un volumen mayor de solución. (250 ml en lugar de 150 - 200 ml)

#### Determinación cuantitativa del I

Por las razones apuntadas en la página 52, la valoración del I se hizo en el filtrado proveniente de la disgregación de la muestra con solución de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  al 20 %, que se diluye a 250 ml con agua, se agrega una gota de solución alcohólica de fenolftaleína, se acidifica con ácido acético 20 % y luego se agrega amoníaco al 20 % hasta débil reacción alcalina. La precipitación del  $\text{IAg}$  se hace con solución de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  N/20 agregado lentamente y agitando, (24 d); cuando se ha completado la precipitación del I, se calienta y se mantiene la suspensión unos minutos a  $80^\circ - 90^\circ\text{C}$ , agitando cuidadosamente; después se acidifica con  $\text{NO}_3\text{H}$  y se adiciona luego un ligero exceso (1 % en volumen). De aquí en adelante se procede como en el caso del  $\text{ClAg}$ .

#### Determinación cuantitativa del Pb

Se hizo siguiendo la técnica indicada en (24 c), consistente en preparar una solución que contenga como máximo 0,5 gs de plomo, se agregan 5 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (1:1) por cada 100 ml de solución final y se evapora en baño de arena hasta humos sulfúricos; se agrega agua hasta restablecer el volumen inicial (150 ml) y se lleva otra vez a humos sulfúricos. Luego se adicionan 100 ml de agua por cada 0,1 g de plomo, se deja en reposo unas horas

se filtra a través de un crisol de Gooch, se lava el residuo con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  3:97 y después se lleva el crisol a un radiador donde se mantiene hasta peso constante. (500°-600° C)

### Determinación cuantitativa del $\text{Mg}^{2+}$ (28 a)

El aparato de destilación consta de un balón de Kjeldahl de 500 ml, provisto de un dispositivo para evitar el arrastre de gotas de líquido y conectado luego por su parte superior, a un refrigerante de vidrio, en cuyo extremo se adapta una alargadera que pesca apenas en la solución de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  N/10 (25 ml) colocada en un Erlenmeyer de 500 ml.

La destilación se hace en medio alcalino, (50 ml de solución de  $\text{HONa}$  50 %) y se continúa hasta que el contenido del balón se reduce a la tercera parte del volumen inicial (150 ml). Después se valora el exceso de ácido con solución N/10 de  $\text{HCl}$ , en presencia de heliantina.

### Determinación cuantitativa del $\text{CH}_3\text{COO}^-$

Se compone el aparato de destilación, de un balón de 250 ml de capacidad, cerrado por un tapón de goma con tres orificios: uno para el tubo de entrada del aire, que llega hasta el fondo del balón; otro para el tubo de decantación, y el restante para el dispositivo para evitar el arrastre de gotitas de líquido, que se conecta a un refrigerante de vidrio el que a su vez se prolonga con una alargadera. El aire utilizado, se hace pasar previamente, por un tubo de  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$  de una solución de  $\text{HONa}$  al 50% y luego sobre  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  granulado. Al contenido del balón (página 42), se le agregan 5 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  50% por el orificio de decantación, cuyo cierre debe

hasta siempre cubierto con agua. Se hace llegar el aire (30 burbujas por minuto) y se destilan 17 ml, que se titulan con la solución de  $\text{NaOH}/0.1$  en presencia de fenolftaleína, previa ebullición del destilado para eliminar el  $\text{CO}_2$ . Mientras tanto, se agrega 5 ml de agua al contenido del balón y se destilan 5 ml; esta operación se repite tres veces más, de manera que se tienen en total 20 ml, que se titulan como antes. Luego se recuperan 14 ml, provenientes de dos destilaciones de 7 ml cada una, que se titulan de la misma ya descrita; esta última operación se repite otra vez, después se separan sucesivamente fracciones de 7 ml de destilado, hasta que el volumen de solución alcalina gastado, no pase de 0,08 - 0,1 en cada titulación.

- - - - -

## BIBLIOGRAFIA

- (1) A.B.Prescott-O.C.Johnson."Qualitative Chemical Analysis". Pag .46  
(11<sup>a</sup> Ed).
- (2) S.S.Leikind-R.Maurmager-M.Cutler . Ind.Eng.Chem.(An.Ed)/14 871 (1942)
- (3) A.H.Guerrero-E.Ruth. An.Asoc.Quim.Arg. 36 68 (N 181).
- (4) A.A.Noyes-E.H.Swift. "Quantitative Chemical Analysis of Inorganic Substances".Pag.167 (1947)
- (5) W.Scott. "Standars Methods of Chemical Analysis".Tomo II.Pag.150  
(1944).
- (6) F.P.Treadwell. "Tratado de Química Analítica".Tomo II.Pag.150.(1944)  
id.(6 a) pag.267 ; id. (6b) pag.577.
- (7) W.Scott-S.Alldredge. Ind.Eng.Chem.(An.Ed) 3 32 (1931)
- (8) J.Majdell. Ann.Chimi.An.Chimi.Appli. 37 38 (1932)
- (9) J.Duparc. "Chimie Analitique Cualitative".
- (10) S.McAlpine-R.Kenneth. "Manual for Qualitative Chemical Analysis."
- (11) F.Feigl. "Qualitative Analysis by spots tests."
- (12) D.Tommasi. Bull.Soc.Chim. 34 337 (1872)
- (13) J.White. Bull.Soc.Chim. 34 53 (1904) ; (13 a) Am.Chem.Journ .  
31 1 (1904) , cf. J.W.Mellor : "A Comprehensive Treatise on  
Inorganic and Theoretical Chemistry". (1930) Tomo VIII.Pag.  
716.
- (14) A,A.Noyes-W.H.Whitcomb. Journ.Am.Chem.Soc. 27 747 (1905)
- (15) J.W.Marden. Journ.Am.Chem.Soc. 38 310 (1916) ;cf.C.A 10 728  
(1916)
- (16) J.J.Fox. Journ.Chem.Soc. 95 878 (1909)
- (17) C.S.G.A.Putzmann.Tesis Doctoral. (1949)

- (18) M.Tananaev-D.Mizetskaya. Zavod.Lab. 12 529 (1946) ; cf. C.A  
41 1167 (1947)
- (19) K.Sandved. Journ.Chem.Soc. 2 2967 (1927)
- (20) C.Blomberg. Chem.Weekblad. 11 1030 (1914) ; cf. C.A 2 31 (1915)
- (21) S.M.Edmonds-N.Birnbaum. Journ.Am.Chem.Soc. 62 2367 (1940)
- (22) T.B.Smith. "Analytical Process:A Physico-Chemical interpretation".
- (23) C.Weiser. J.Phys.Chem. 26 640 (1916) ,cf. C.A 11 128 (1917)
- (24) W.F.Hillebrandt-G.E.F.Lundell."Applied Inorganic Analysis".(1942)  
Pag.183 ; id.(24 a) pag.357 ; id.  
(24 b) pag.147 ; id. (24 c) pag.182 ;  
id.(24 d) pag.591.
- (25) F.Treadwell-W.T.Hall."Analytical Chemistry".Tomo I.(9<sup>a</sup>Ed).Pag.506 .  
id.(25 a) pag.587 ; id. (25 b) pag.584 ; id.  
(25 c) pags.17 , 50 , 53 , 56.
- (27) M.Huybrechts-Ch.Degard.Bull.Soc.Chim.Belg. 42 331 (1931)
- (28) Ch.Hodgman."Handbook of Physics and Chemistry".26<sup>a</sup> Ed.Pag.458 ;  
id. (27 a) pag.1386.
- (28) I.M.Kolthoff-E.B.Sandell;"Textbook of Quantitative Inorganic Analy-  
sis".(1938) Pag.291 ; id. (28 a) pag.534.
- (29) S.Glasstone."Textbook of Physical Chemistry".(1948) Pag.972.
- (30) J.Pascal."Traité de Chimie Minérale". (1933).Tomo IX.Pag.219-23
- (31) J.W,Mellor."A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical  
Chemistry". (1930) Tomo VII.Pag.767 y 755.
- (32) H.J.Emeléus-J.S.Anderson."Modern Aspects of Inorganic Chemistry".  
(1948) Pag.130.
- (33) Z.Karaoglanov.Bull.Soc.Chim. 50 585 (1931)

. . .  
.. .. . .: .

- (34) R.Labriola. *Chemia*. 69 109 (Año XI)
- (35) E.Calvet."*Química General*".Tomo I .Pag.102 ; id. (35 a) Pag.851.
- (36) F.Buscarons."*Análisis Inorgánico Sistemático*".(1944).Pag.96
- (37) E.Thorpe."*Enciclopedia de Química Industrial*".(1923).Tomo V.Pags.  
589 - 593.
- (38) M.Freny."*Encyclopédie Chimique*".(1888).Tomo X.Pag.30
- (39) A.Seidell."*SOLUBILITIES*".(2<sup>a</sup>Ed).Pag.353.

*Calvet*