

Tesis de Posgrado

Sobre la obtención de un ferricianuro-nitrato de plomo y la solubilidad de algunas sales de plomo en acetato de amonio

Sambucetti, Carlos Juan

1952

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

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

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

Cita tipo APA:

Sambucetti, Carlos Juan. (1952). Sobre la obtención de un ferricianuro-nitrato de plomo y la solubilidad de algunas sales de plomo en acetato de amonio. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0711_Sambucetti.pdf

Cita tipo Chicago:

Sambucetti, Carlos Juan. "Sobre la obtención de un ferricianuro-nitrato de plomo y la solubilidad de algunas sales de plomo en acetato de amonio". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1952.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0711_Sambucetti.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES.

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES.

"SOBRE LA OBTENCION DE UN FERRICIANURO-NITRATO DE PLOMO
Y LA SOLUBILIDAD DE ALGUNAS SALES DE PLOMO
EN ACETATO DE AMONIO".

por

Tesis: 711

CARLOS JUAN SAMBUCETTI.

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Química.

-1952-

Me es grato destacar mi reconocimiento al Dr. E.D.García, que gentilmente ha respaldado esta Tesis, y a los Drs. : J.M.Giuffré, D.González, A.H.Guerrero y A.Leiguarda, del Estudio Químico "APA", en cuyo laboratorio se realizó en su mayor parte el trabajo experimental.-

El Dr. A.H.Guerrero propuso el tema y dirigió su realización.- Agradezco también al Dr. F.Calarco, que colaboró en muchos aspectos del mismo, y a la Sta. R.Blendich por sus traducciones de alemán.-

Vaya a todos ellos mi profundo agradecimiento.-

C.J.Sambucetti.

SUMARIO

- I.- INTRODUCCION
- II.- COMPORTAMIENTO GENERAL DE SALES DE PLOMO EN SOLUCIONES DE ACETATOS ALCALINOS Y APLICACIONES ANALITICAS
- III.- PARTE EXPERIMENTAL
- 1) a) Ferricianuro-nitrato de plomo ; síntesis y análisis
b) Estudio de su solubilidad en acetato de amonio.
c) Aislamiento y análisis de los productos formados.
d) Teorías sobre su formación.
 - 2) a) Clorofluoruro de plomo; obtención y análisis
b) Solubilidad en acetato de amonio.
 - 3) a) Ferrocianuro de plomo; obtención.
b) Solubilidad en acetato de amonio.
 - 4) a) Tiosulfato de plomo; preparación y análisis.
b) Solubilidad en acetato de amonio.
c) Propiedades y análisis del compuesto obtenido.
d) Estudio de su descomposición térmica y fotoquímica.
- IV) RESUMEN Y CONCLUSIONES

I

INTRODUCCION

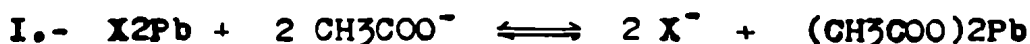
El objeto del presente trabajo consiste en estudiar la propiedad que presentan ciertas sales de plomo, de ser más solubles en soluciones de acetatos alcalinos que en agua.- Este fenómeno depende fundamentalmente de la sal de plomo en cuestión y el incremento cuantitativo de la solubilidad está vinculado a las siguientes variables : temperatura, concentración del acetato y pH.-

Las experiencias fueron encaminadas hacia el aislamiento de el o los compuestos (sales dobles o complejas), cuya composición química permita formular un mecanismo explicativo acerca de ese incremento de solubilidad.-

Desde hace mucho tiempo se conoce la influencia de los acetatos mencionados sobre la solubilidad de algunos compuestos de plomo poco solubles, en especial el SO_4Pb .- Más recientemente se extendieron esas investigaciones sobre otras sales, y de un modo particular con los halogenuros : Cl_2Pb , Br_2Pb y I_2Pb .-

Respecto de la interpretación del fenómeno, no se puede formular un mecanismo teórico general que dé cuenta de todos los casos estudiados; además, debe tenerse presente que el efecto de actividad por la concentración de sales, no es suficiente para explicarlos.- (1)

Se ha supuesto que esa variación de solubilidad es debida principalmente a una reacción de doble descomposición :



Como el acetato de plomo es una sal poco ionizada en soluciones acuosas, la reacción tiende hacia la derecha aunque la sal de plomo

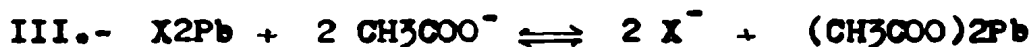
sea insoluble, y una mayor concentración del acetato aumenta esa tendencia.-

Otra reacción que permite explicar lo antedicho es la formación de un complejo del tipo $((\text{CH}_3\text{COO})_n\text{Pb})^m$ en donde m puede ser igual a: 1

-1 ó 2 :



Cabe aún otra posibilidad, muy similar a la anterior, y es que las reacciones expresadas en I y II coexistan en equilibrio dependiente de las condiciones experimentales :



Ninguna de estas interpretaciones puede tomarse como definitiva, pero según la naturaleza de la sal de plomo, los resultados observados se explican adoptando una u otra teoría o una combinación de las dos.-

En el curso de las experiencias que siguen, se intenta dar una explicación del comportamiento frente al acetato de amonio, del tiosulfato y del ferricianuro de plomo.- Sobre este último compuesto, como se verá más adelante, hemos estudiado en rigor, no el compuesto mencionado sino un ferricianuro-nitrato de plomo.-

II

COMPORTAMIENTO GENERAL DE SALES DE PLOMO EN SOLUCIONES DE
ACETATOS ALCALINOS Y APLICACIONES ANALITICAS

Se hará una breve reseña general sobre los trabajos publicados referentes a la solubilidad de algunas sales de plomo en soluciones de acetatos alcalinos y sus aplicaciones.-

El SO_4Pb es la sustancia que ha concentrado en mayor grado la atención de los investigadores, por el notable aumento de solubilidad y por su importancia analítica; la solubilidad de esta sal se incrementa fuertemente por el agregado de acetato de amonio, sodio o potasio, estando dicho aumento en relación directa con la concentración de acetato, como puede apreciarse en los valores que a continuación se transcriben :

Tabla I

Relación entre la solubilidad del SO_4Pb en agua y en soluciones de AcONH_4 a 25 °C (2)

AcONH_4 (g/l)	SO_4Pb (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

Las distintas teorías propuestas para explicar este fenómeno están fundadas en los siguientes hechos experimentales :

De soluciones de SO_4Pb en acetato de amonio, si la concentración de este último es superior a 3N, se separa un sólido cristalino de fórmula :



y análogamente para el acetato de potasio (solución saturada), precipita el compuesto:



Por el contrario, con acetato de sodio no se obtiene ningún precipitado.- En los dos primeros casos, analizada la solución que se halla en equilibrio con la fase sólida, se encontró sólo $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ y CH_3COOK , siendo imposible reconocer SO_4^{2-} .- En cambio para el acetato de sodio la solución contiene SO_4^{2-} en concentración correspondiente a la cantidad disuelta.- (3)

Tales diferencias se atribuyen a las distintas solubilidades del SO_4K_2 y del SO_4Na_2 en soluciones conteniendo los acetatos de sus respectivos cationes, como se observa en la siguiente tabla:

Tabla II

Solubilidad del SO_4K_2 y del SO_4Na_2 en los acetatos de sus cationes

Solución $\text{SO}_4\text{K}_2\text{-AcOK}$		Solución $\text{SO}_4\text{Na}_2\text{-AcONa}$	
AcOK (m/l)	SO_4K_2 (m/l)	AcONa (m/l)	SO_4Na_2 (m/l)
.....	12.47	35.5
12.85	7.87	11.15	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

Siendo la solubilidad del SO_4Na_2 mayor que la del SO_4K_2 en esas condiciones, las soluciones de SO_4Pb en acetato de sodio no están sa-

turadas respecto del SO_4Na_2 , a lo que se debe que no precipite la sal doble.- De la misma manera se explica la ausencia del SO_4^{2-} en la solución en el caso del AcOK , diciendo que se debe a la disminución de la solubilidad del SO_4K_2 en presencia de AcOK .-

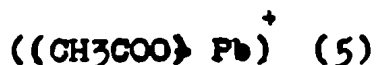
Si se electroliza una solución de SO_4Pb en AcONH_4 , no se encuentra plomo en el ánodo ni en el cátodo, de lo que se infiere que dicho elemento no se encuentra al estado iónico.- De acuerdo con esto, Noyes supone que la solubilidad de la sal de plomo se debe a la formación de un compuesto poco ionizado, el acetato de plomo; tal circunstancia lo indujo a formular la siguiente interpretación: (4)



La formación de la sal doble se explicaría admitiendo que el sulfato de amonio formado reacciona con el exceso de SO_4Pb de la solución saturada, precipitando el compuesto cristalino: $\text{SO}_4\text{Pb} \cdot \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$.-

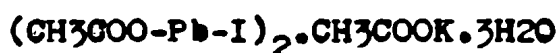
Tal interpretación encuentra apoyo en el hecho que la solubilidad de la sal de plomo se incrementa con la concentración del acetato.- En efecto, si el acetato de plomo en solución, diese muchos iones acetato, se debería observar por efecto iónico de masa, una disminución de solubilidad y no un aumento, como se verifica experimentalmente.-

Otros autores atribuyen el mecanismo de la disolución, además del bajo grado de ionización del $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, a la formación de iones complejos.- Entre los varios admitidos, sin que pueda decidirse cual de ellos tiene existencia real, se citan los siguientes:

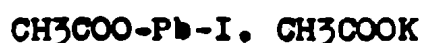


Finalmente, se ha tratado de explicar el fenómeno atribuyéndolo a un efecto de actividad.- Desde este punto de vista, se puede calcular cuál es el aumento de solubilidad del SO_4Pb , a una misma temperatura, en soluciones de distinta concentración de un electrolito uni-univalente, teniendo en cuenta la variación de la fuerza iónica.- Efectuados los cálculos para el sistema $\text{SO}_4\text{Pb}-\text{AcONH}_4$, se concluye que los valores así hallados están muy por debajo de los datos experimentales ; lo cual significa que además del efecto de actividad, existen otros factores que provocan la solubilidad de la sal de plomo.-

Los halogenuros de plomo constituyen otro grupo de sales cuya solubilidad en acetatos alcalinos ha sido objeto de atención particular.- Sobre el I_2Pb las experiencias se remontan al año 1872, citándose en la literatura los siguientes compuestos :



(8)



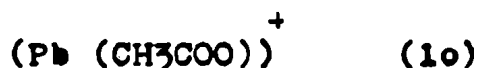
Recientemente, de soluciones de Cl_2Pb , Br_2Pb y I_2Pb en acetato de amonio, se aislaron además las sales: (1)



Las interpretaciones formuladas para explicar el comportamiento de los halogenuros, se basan en principios análogos a los mencionados en el caso del SO_4Pb .-

Se ha estudiado también la solubilidad del $(\text{IO}_3)_2\text{Pb}$ en soluciones acuosas de acetato de amonio de distinta concentración.- Sobre la hipó-

tesis que la disolución de la sal de plomo se debe a la formación del ión complejo $(Pb(CH_3COO)_n)^{2-n}$, se llega, con aplicación de los conceptos modernos de la termodinámica a determinar el valor de n ; resulta así que $n=1$, y la probable estructura del ión es:



Consideraremos a continuación las aplicaciones analíticas.-

La referida propiedad de algunas sales de plomo, tiene aplicación en el análisis cuali-cuantitativo, pues permite : I) Separar el plomo de otros cationes y II) Separar e identificar aniones cuyas sales de plomo son solubles, de otros que no lo son.-

I) La solubilidad del SO_4Pb en $AcONH_4$ ha dado lugar a un gran número de variantes analíticas de interés.- El precipitado de sulfuros del grupo analítico del BCu (segunda división de la marcha clásica de cationes), se trata con NO_3H 3N y la parte soluble se lleva a humos sulfúricos; el precipitado blanco de SO_4Pb se separa disolviendo en $AcONH_4$ 3N, se acidifica con acético y reconoce el plomo con CrO_4K_2 .- Puede precipitar también $SO_4(BiO)_2$ junto con el SO_4Pb ; ambos se solubilizan en $AcONH_4$, pero el precipitado amarillo que da el primero es soluble en acético.- (11)

Desde el punto de vista cuantitativo, el SO_4Pb se puede separar de otros insolubles por disolución en $AcONH_4$ caliente al 33%, con 1% de acético; en el filtrado se determina el Pb por el método del CrO_4Pb , aplicando un factor gravimétrico empírico.- (12,a)

La misma propiedad suministra un método separativo de Pb y Ba, llevando ambos al estado de sulfatos y disolviendo en $AcONH_4$.- La solu-

ción que contiene Pb, Ca, y Ba se trata con H_2SO_4 (1:1), se lleva a humos sulfúricos, diluye y filtra; en el filtrado pasa la totalidad del Pb y Ca y parte del Ba, pues el SO_4Ba es algo soluble en acetato.- Para completar la separación se ajusta el pH (0.3) y se hace pasar SH_2 , separándose el Pb como SPb mientras que el filtrado contiene todo el Ca presente en la muestra y el resto del Ba.- (13)

Análogamente, se puede separar el SO_4Pb del ácido silícico y del SO_4Ca (mientras la relación Pb/Ca sea inferior a 0.5).- (14)

Una variante elegante y de interés es la propuesta como método separativo de plomo y talio, consistente en aprovechar la propiedad del I_2Pb de ser soluble en $AcONH_4$ en tanto que el ITl no lo es.- (15)

Actualmente se estudia la aplicación cuantitativa de esta propiedad a la determinación de pequeñas cantidades de Tl en presencia de Pb.- (16)

Con respecto al Cl_2Pb , en la primera división de cationes (procedimiento clásico), se lo separa por disolución en agua caliente; pero dado que esta sal es soluble en soluciones acuoso-acéticas de $AcONH_4$, se ha propuesto el siguiente método semi-cuantitativo: del precipitado los cloruros de los elementos de esta división se extrae el Cl_2Pb con $AcONH_4$ N en medio acético, y en el filtrado se reconoce el Pb con cromato de potasio.- (17)

II) El $Fe(CN)_6Pb_2$ es muy poco soluble en $AcONH_4$, mientras que por el contrario el $(SCN)_2Pb$ se solubiliza por completo; esta circunstancia puede ser utilizada como método de separación de ambos aniones, llevándolos al estado de sal de Pb y tratando el precipitado con $AcONH_4$ en la concentración adecuada.- La presencia de $Fe(CN)_6^{2-}$ no molesta pues el ión ferricianuro no precipita por el agregado de Pb.- Se está inves-

titigando las posibilidades cuali-cuantitativas de la siguiente marcha:



filtrado: contiene todo el $\text{Fe}(\text{CN})_6$ y parte del SCN^-

Residuo : $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Pb}_2$ y $(\text{SCN})_2\text{Pb}$; + AcONH_4

filtrado : $(\text{SCN})_2\text{Pb}$

(18)

residuo : $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Pb}_2$

La citada propiedad encuentra también aplicación en el análisis de ciertas sales de plomo de difícil solubilidad; en efecto, la valoración del anión $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en el $\text{S}_2\text{O}_3\text{Pb}$ presenta un problema, puesto que el compuesto es insoluble en agua y se descompone por los ácidos.- Algunos autores sugieren disolver en álcali concentrado, neutralizar con HCl a la fenolftaleína y luego titular con I_2 .- En el presente trabajo se aplicó un procedimiento más cómodo y rápido consistente en disolver la sal en AcONH_4 y en la solución resultante efectuar directamente la titulación iodométrica.- (ver apéndice)

III

PARTE EXPERIMENTAL

Conocida la influencia de los acetatos alcalinos sobre el sulfato y los halogenuros de plomo, las presentes experiencias tuvieron como propósito inicial el de extender esas investigaciones sobre otras sustancias de estructura análoga a las anteriores : ClFPb , S2O3Pb , con particular atención sobre dos compuestos : ferrocianuro y ferricianuro de plomo, completando así el cuadro general de la tercera división clásica de aniones.-

Con todas las sales mencionadas se intentó el aislamiento de sales dobles o complejas, con vistas a su estudio teórico y posibles aplicaciones.-

Para la preparación de las distintas sales de plomo, se ha utilizado en todos los casos : $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ (p.a.) y un compuesto de sodio, amonio o potasio del anión en cuestión.-

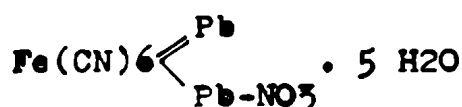
FERRICIANURO DE PLOMO

Los datos bibliográficos a nuestro alcance acerca de la preparación y propiedades del ferricianuro de plomo, aparecen confusos y contradictorios.- Algunos autores (19) lo citan como un compuesto ligeramente soluble en agua, de color marrón oscuro a rojo, y al que asignan la fórmula : $(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2\text{Pb}_3$, penta o hexahidrato.- Otros lo mencionan como un precipitado rojo insoluble en agua.- (20)

A.B.Prescott y O.Johnson manifiestan que de mezclas de soluciones

de Pb^{++} y $Fe(CN)_6^{---}$ no se obtiene precipitado en solución neutra o ácida.- (21)

J.W.Mellor (22) dice "que las soluciones conteniendo el ión Pb^{++} , no dan precipitado por el agregado de ión $Fe(CN)_6^{---}$, con excepción de un ferricianuro-nitrato obtenido por Muller y Diefenthaler".- Estos autores, en su trabajo original, llegan a la conclusión "que el supuesto ferricianuro de plomo no es tal, sino que se trata de un compuesto nitrato" que describen como una sustancia cristalina de color rojo oscuro y de fórmula:



Tales resultados fueron posteriormente confirmados por Schuler y Reihlen, discrepando solamente en el número de moléculas de agua de cristalización.- (24)

No obstante, estos autores se limitan a manifestar que el compuesto fué obtenido a partir de soluciones de Pb^{++} y $Fe(CN)_6^{---}$, sin especificar en detalle las condiciones de la preparación.-

Obtención y descripción de las propiedades de un ferricianuro-nitrato de plomo

Como se adelantó, no se encuentran descriptos en bibliografía métodos de obtención del ferricianuro de plomo, pero como manuales modernos y autorizados lo citan con la fórmula $(Fe(CN)_6)_2Pb_3 \cdot 566 H_2O$ se intentó su obtención a partir de soluciones de $(NO_3)_2Pb$ y $Fe(CN)_6K_3$ con los resultados que a continuación se detallan:

a) De soluciones diluidas o moderadamente concentradas de $(NO_3)_2Pb$ y $Fe(CN)_6K_3$, no se obtiene ningún precipitado; si la mezcla de las so-

luciones se deja concentrar durante dos o tres días por evaporación, se forman sobre las paredes del recipiente unos cristales marrón rojizos que aparentemente adoptan la forma acicular pero que observados al microscopio se presentan como prismas alargados en forma de bastón.- La separación de tales cristales es dificultosa pues aparecen mezclados con otros de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$.-

b) Ensayada la solubilidad de los cristales de ese supuesto ferricianuro de plomo, resultó apreciablemente soluble en agua, pero insoluble en alcohol.- Por lo tanto, se prepararon soluciones moderadamente concentradas de ambos reactivos : 40 gs de $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ en 200 ml de agua; y 35 gs de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ en 200 ml de agua, mezclando ambas soluciones y agregando alcohol; se nota de inmediato la formación de un precipitado mixto, formado por una sustancia de color rojo oscuro que se deposita en el fondo, y que está impurificada por el $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ que se deposita encima del anterior.- El agregado de abundante alcohol permite obtener una cantidad apreciable del precipitado rojo que se puede separar por centrifugación; pero este método de obtención no es recomendable pues el alcohol insolubiliza también al $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ originando un compuesto impuro.-

c) Preparando dos soluciones saturadas de $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ y $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$:

80 gs de $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ en 200 ml de agua
100 gs de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ en 190 ml de agua a 25°C

filtrando ambas soluciones y agregando el ferricianuro sobre el nitrato hasta no más precipitación, se obtuvo una cantidad apreciable del compuesto; éste se lavó por decantación con acetona al 50% (para eliminar el $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$, que es bastante soluble en ese medio) y luego con

tres porciones de 10 ml de agua.- Rendimiento: 45% (calculado como Ferricianuro de plomo).-

d) El mejor método que hemos encontrado para la obtención de los cristales rojos, se basa en la precipitación en medio acétonico.- Se prepara una solución saturada de $(NO_3)_2Pb$ en solución acetónica al 50% y otra en las mismas condiciones de $Fe(CN)_6K_3$, con las mismas cantidades indicadas en el caso anterior.- Previa filtración, se añade la solución de ferricianuro sobre la de nitrato hasta no más precipitación.- Esta técnica tiene la ventaja que siendo el $Fe(CN)_6K_3$ bastante soluble en acetona, un pequeño exceso del mismo no origina inconvenientes en el lavado posterior del precipitado; en cambio si se procede a la inversa, el $(NO_3)_2Pb$ en exceso, que es insoluble en acetona, impurificaría el precipitado.- Se filtra el mismo por crisol de placa y lava como en el caso anterior.- Rendimiento: 60%.-

Análisis cualitativo: El compuesto presenta la propiedad que, siendo al estado sólido de color rojo oscuro, su solución es amarillo-verde, lo que es muy general para los ferricianuros.-

El precipitado así obtenido contiene Pb^{++} , y $Fe(CN)_6^{--}$, que se reconocieron en la siguiente forma: 0.2 gs de muestra se disuelven en 15 ml de agua; a 5 ml de solución se añade una gota de acético y 3 ml de CrO_4K_2 al 10% ; precipitado amarillo de CrO_4Pb .-

El resto de la solución se divide en dos partes alícuotas; a una de ellas se agrega 2 ml de $SO_4Fe.7H_2O$ al 5% ; precipitado azul de $(Fe(CN)_6)_2Fe_3$.- El remanente se acidifica con HCl y se añade 2 ml de sal férrica: coloración pardo oscura de $Fe(CN)_6Fe$.-

Análisis cuantitativo : El Pb se determinó gravimétricamente como SO_4Pb ; (25).- El anión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, se dosó por un procedimiento volumétrico consistente en aprovechar la propiedad oxidante del mismo que en medio ácido libera I_2 del IK, valorando el I_2 formado con solución de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ en presencia de almidón como indicador; es necesario previamente el agregado de SO_4Zn para evitar que el ferrocianuro producido en la reacción:



pueda actuar por reversibilidad; cuidando este detalle y la acidez del medio, dicha técnica origina excelentes resultados.- (26), (27,a)

En el método original, se precipita primero el Pb con SO_4H_2 y sobre el filtrado se efectúa la valoración; nosotros estimamos innecesaria dicha operación, toda vez que el Pb queda ya eliminado del sistema por el agregado de IK, pudiéndose apreciar perfectamente el punto final, dado por el viraje del color azul oscuro del almidón al amarillo intenso de I_2Pb .-

Resultados: Los valores hallados sobre 5 preparados distintos son:

	<u>Pb %</u>	<u>$\text{Fe}(\text{CN})_6$ %</u>
1	<u>52.97</u>	<u>27.21</u>
2	<u>53.08</u>	<u>27.63</u>
3	<u>52.89</u>	<u>27.03</u>
4	<u>53.05</u>	<u>27.74</u>
5	<u>52.71</u>	<u>27.28</u>
Prom.	52.94%	27.47%

Tales valores, no corresponden a ninguna de las fórmulas propues-

tas para el ferricianuro de plomo, como lo demuestran los siguientes porcentajes teóricos:

$(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2\text{Pb}_3$: Pb : 59.4%	$\text{Fe}(\text{CN})_6$: 40.5%
$(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2\text{Pb}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$: Pb : 54.8%	$\text{Fe}(\text{CN})_6$: 37.3%
$(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2\text{Pb}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$: Pb : 53.8%	$\text{Fe}(\text{CN})_6$: 36.7%

Todo ello hizo suponer la existencia de otro ión en el precipitado, y que éste tuviera la constitución del ferricianuro-nitrato descrito por Muller y Diefenthaler.- Se procedió a las determinaciones cualitativas de K^+ y de NO_3^- .- Las reacciones de reconocimiento del K^+ con cobaltinitrito dieron resultado negativo.-

Investigación de NO_3^- : cualitativa ; se disuelven 0.2-0.3 gs de muestra en 10 ml de agua; se añade una pequeña porción de polvo de Al y 5 ml de OHNa al 60%; se agita para homogeneizar y se calienta; la presencia de NO_3^- quedó demostrada por la reacción alcalina de los vapores y por el intenso olor amoniacal de los mismos.- El NH_3 se forma por reducción del NO_3^- , de acuerdo a la reacción:



Determinación cuantitativa: El fundamento del método consiste en la reducción del NO_3^- con aleación Devarda y posterior destilación del NH_3 formado, recogiendo el destilado sobre una solución de SO_4H_2 0.1 N; el exceso de ácido se valora con OHNa 0.1N en presencia de heliantina.- Para mayor exactitud del procedimiento, al álcali consumido en cada determinación se restó el empleado en un ensayo en blanco con las mismas cantidades de reactivos.-

Los resultados obtenidos sobre muestras de preparados distintos son:

	% NO ₃
1	<u>7.63</u>
2	<u>7.59</u>
3	<u>7.44</u>
4	<u>7.15</u>
Prom.	7.46%

Fórmula del precipitado: Los resultados promedios del análisis son :

Pb	: 52.94 %
Fe(CN) ₆	: 27.47 %
NO ₃	: <u>7.46</u> %
	87.47

No habiendo otros elementos constitutivos, atribuímos el porcentaje restante a moléculas de agua de cristalización :

H ₂ O	: 12.13 %
------------------	-----------

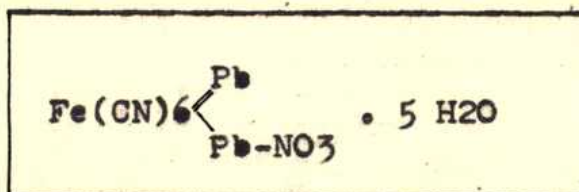
Dividiendo por los respectivos pesos atómicos y moleculares, se tiene :

Pb	: 0.256	Fe(CN) ₆	: 0.129	NO ₃	: 0.120	H ₂ O	: 0.673
----	---------	---------------------	---------	-----------------	---------	------------------	---------

Lo que corresponde a la siguiente fórmula mínima :



Y en forma desarrollada :



Confirmando así la fórmula propuesta por Muller y Diefenthaler.-

Purificación del precipitado por recristalización

Los resultados hasta aquí mencionados corresponden al compuesto tal cual es obtenido por mezcla de dos soluciones saturadas de $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ y $\text{Fe(CN)}_6\text{K}_3$.- El aspecto del mismo varía según las condiciones en que se realiza la precipitación ; cuando se lo obtiene rápidamente a partir de soluciones saturadas, se presenta como un polvo rojizo que no manifiesta forma cristalina bien definida.- En cambio si la precipitación es lenta, se forman cristales de mayor tamaño, de color negro-rojizo y de hermoso brillo, que el microscopio nos muestra como bastoncitos rectangulares.- (Fig. 1)

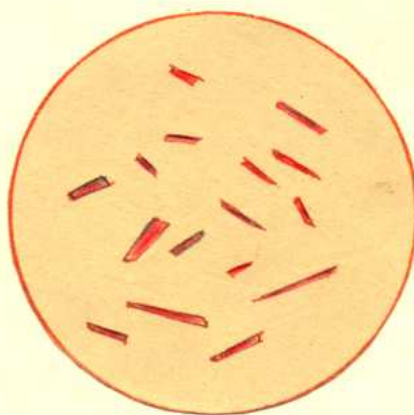


Fig. 1

Hemos procedido a la recristalización del compuesto de dos maneras distintas :

- a) Saturando una solución acuosa con el polvo rojo y

dejando cristalizar lentamente por evaporación.-

b) En una solución acuoso-acética, con una pequeña cantidad de AcONH_4 (0.2 gs en 50 ml), se agrega la sal de plomo hasta saturación y se filtra.-

En el primer caso se obtuvieron cristales alargados, aparentemente aciculares, pero que el microscopio nos muestra como prismas regulares.- (Fig. 2).- En el segundo caso los cristales obtenidos son mucho más pequeños pero en ellos se manifiesta de una manera clara y definitiva la forma cristalina del compuesto: prismas alargados, hexagonales y de color rojizo.- (Fig. 3)

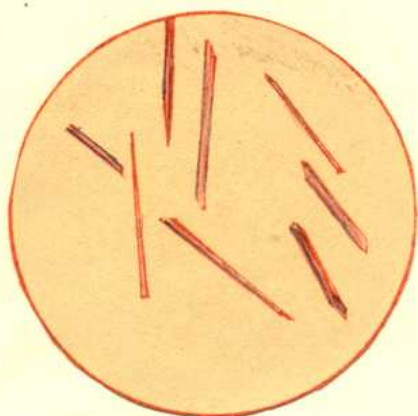


Fig. 2

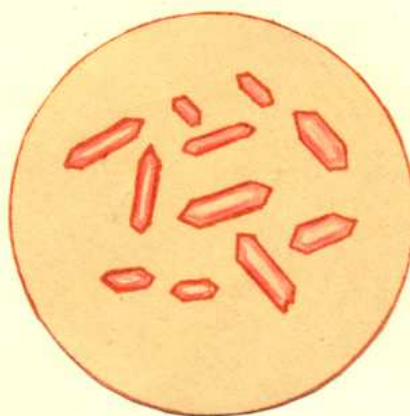


Fig. 3

El análisis de estos dos preparados cristalinos revela que se trata siempre de una misma y única sustancia: el ferricianuro-nitrato de plomo, como lo confirman las determinaciones de Pb y $\text{Fe}(\text{CN})_6$ que se exponen a continuación

Preparado 2)

Pb % : 53.1

$\text{Fe}(\text{CN})_6$ % : 27.46

Preparado 3)

Pb % : 52.94

Fe(CN)^{III}6 % : 27.58

Influencia de la temperatura en la cristalización del ferricianuro-nitrato de plomo : obtención de un hexahidrato.

Se ha comprobado que la forma cristalina del compuesto depende de la temperatura a que se realiza la precipitación, variando con ella.- Si ella se efectúa a temperaturas relativamente bajas (alrededor de 10 °C), los cristales obtenidos son los hexágonos alargados que hemos mencionado anteriormente.-

En cambio si se satura una solución acuosa con el ferricianuro-nitrato a 50-60 °C, se filtra y el filtrado se mantiene en estufa de cultivo a 25 °C durante 48 horas, retirándolo luego y dejando cristalizar lentamente, se puede observar la aparición de cristales que adoptan la forma de un cuadrado perfecto, también de color rojizo; a veces éstos crecen superpuestos dando lugar a la formación de cuadrados de varios centímetros de lado y casi $\frac{1}{2}$ centímetro de espesor.- (Fig 4)

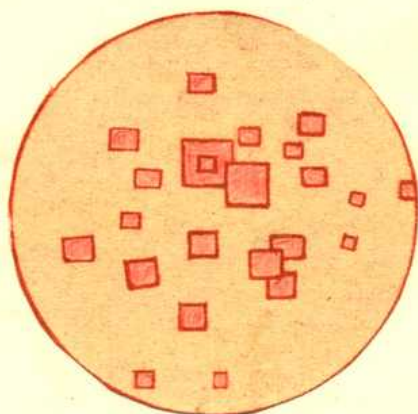


Fig. 4

Operando a temperatura ambiente, se obtiene a menudo una mezcla de

las dos especies cristalinas, con predominio de la forma hexagonal.-

Este nuevo preparado contiene también Pb^{++} , $Fe(CN)_6^{---}$, y NO_3^-

El análisis cuantitativo arroja los siguientes valores:

	Pb %	Fe(CN) ₆ %	NO ₃ %
1	<u>52.33</u>	<u>26.83</u>	<u>7.43</u>
2	<u>52.15</u>	<u>26.50</u>	<u>7.90</u>
3	<u>52.13</u>	<u>26.61</u>	<u>7.16</u>
Prom.	52.20%	26.64%	7.49%

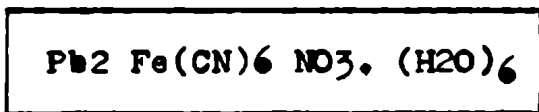
La diferencia a 100 la atribuimos a agua de cristalización:

H₂O : 13.67 %

De esos porcentajes se deducen las siguientes relaciones atómicas y moleculares:

Pb: 0.251 Fe(CN)₆⁻⁻⁻ : 0.125 NO₃⁻: 0.120 H₂O: 0.758

A los que corresponde la fórmula mínima:

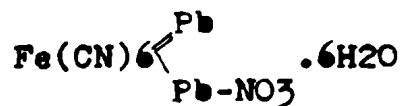


Se han determinado pues los dos compuestos siguientes:



peso molecular: 778.27

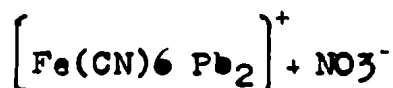
forma cristalina: prismas hexagonales.



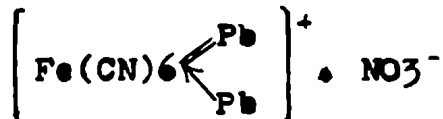
peso molecular: 796.27

forma cristalina: placas cuadradas.

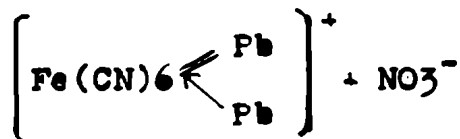
Con respecto a la posible estructura del precipitado, se puede sugerir que se trate de una sal compleja, del tipo:



o sea, de acuerdo a la teoría de la coordinación:

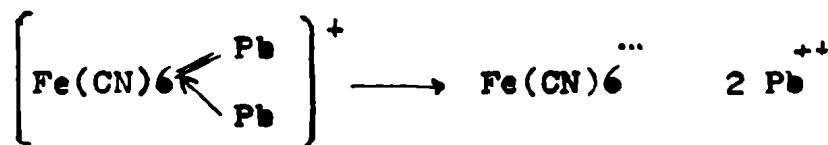


éste frente al agua se ionizaría según:



cación hipotético

Dicho cation sería muy inestable, descomponiéndose instantaneamente:



Lo que explicaría la circunstancia que la solución acuosa presenta el color amarillo-verdoso de los ferricianuros, y que además en ella se reconocen fácilmente el Pb y el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{+++}$ al estado de iones.-

.....

Se intentó también la obtención del ferricianuro de plomo a partir de soluciones de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ y de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$; los resultados fueron negativos en un gran número de experiencias realizadas en las que se tuvo en cuenta las siguientes variables:

- Concentración de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$: de 10% a saturación
- Concentración de $(\text{AcO})_2\text{Pb}$: " " "
- Concentración de acético : 4N (1% de acético glacial)

De la mezcla de las soluciones, saturadas se obtuvo un precipitado

de color anaranjado que el análisis identifica como $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$, que se separa debido a una disminución de solubilidad por efecto salino.-

ESTUDIO DE LA SOLUBILIDAD DEL FERRICIANURO-NITRATO DE PLOMO

EN ACETATO DE AMONIO

Como esta sal de plomo es muy soluble en agua, para poder apreciar la influencia del AcONH_4 sobre su solubilidad, se procedió en la siguiente forma: Se prepara una solución acuosa agregando el ferricianuro-nitrato con agitación vigorosa hasta saturación ; se añade entonces un gran exceso de la sal de plomo y se procede entonces a agregar el AcONH_4 en pequeñas porciones, comprobando así que el ferricianuro-nitrato es muy soluble en AcONH_4 : 0.5 gs de AcONH_4 en 20 ml de agua, disuelven 7.500 gs de la sal de plomo.-

Aislamiento de sales dobles o complejas

El objeto de las experiencias que siguen consiste en aislar el o los compuestos (sales dobles o complejas), cuya constitución química permitirá discutir el mecanismo de la solubilidad del ferricianuro-nitrato de plomo en acetato de amonio.- Para ello, se prepararon varias serie de soluciones en la forma que a continuación se detalla:

Solución A: agua : 20 ml ; AcOH : 0.2 ml ; AcONH_4 : 1 g

ferricianuro-nitrato de plomo: 7.5 gs

Técnica: se preparó la solución de acetato agregando luego la sal de plomo, en caliente (60-70 °C)

Solución B : agua : 20 ml ; AcOH : 0.2 ml ; AcONH_4 : 1 g

ferricianuro-nitrato de plomo : 10 gs

hexagonales, algunas de varios centímetros de lado.- El color de estos cristales varía de un rojo claro que presentan las placas más pequeñas y delgadas hasta un intenso color punzó de las más grandes y gruesas, que parecen formadas por superposición de muchas plaquitas individuales.--(Fig. 7)

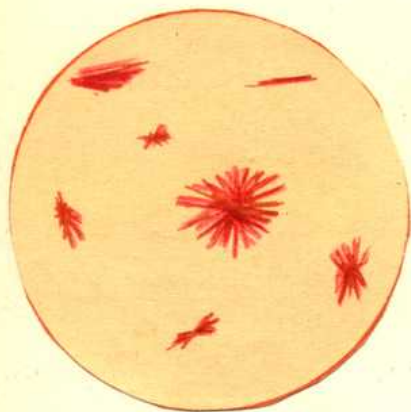


Fig. 5

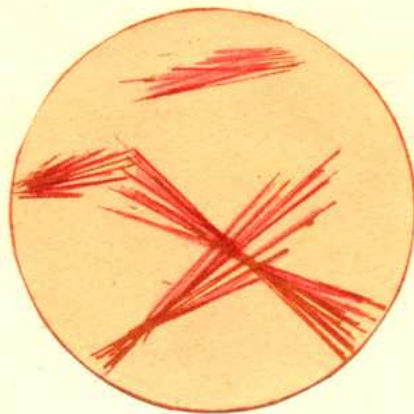


Fig. 6

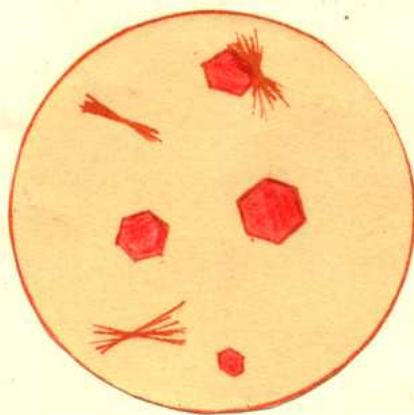


Fig. 7

Las placas hexagonales se forman invariablemente en ese lapso; si no aparecen al tercer día, difícilmente se formen después.- Además, una vez obtenida una determinada cantidad, el rendimiento no aumenta en el transcurso del tiempo.- La solución A, en la mayoría de los casos, dió sólo

agujas; pueden excepcionalmente formarse algunas placas, pero pocas.- En cambio en la solución B, una vez formadas las placas, en los días sucesivos comienzan a precipitar las agujas, en la forma indicada anteriormente.- Se ha podido observar también que en los casos en que la concentración de la sal de plomo sea 5 ó 6 veces superior a la concentración de AcONH_4 , aparecen en las etapas finales de la evaporación prismas alargados que ya hemos individualizado como la forma cristalina correspondiente al ferricianuro-nitrato de plomo (pentahidrato).-

Soluciones C y D:

Relación Aprox.	$\frac{\text{AcONH}_4}{\text{ferric.-nitrato}}$	en peso : 1
		en moles: 0.1/0.01

Estos dos tipos de soluciones en que la concentración de acetato de amonio es varias veces mayor que en las anteriores, han dado siempre cualquiera sea la técnica empleada, ya sea operando en frío o en caliente, una misma forma cristalina.- Como la proporción de la sal de plomo es bastante menor que la correspondiente a saturación para esa concentración de acetato, el fenómeno de la precipitación de los cristales es muy lento.- Siguiendo el proceso día por día, se pudo observar que a partir del décimo día aproximadamente, comienza a separarse del seno de la solución una formación cristalina de color anaranjado, constituida por barras rectangulares alargadas, visibles sin microscopio.-

Posteriormente el fenómeno se acentúa y toda la solución, muy viscosa por la gran concentración de acetato, se cubre del mismo tipo de cristales.- (fig. 8)

El proceso se puede acelerar calentando el cristizador sobre tela metálica, con poca llama, pero con el inconveniente que luego el prepa-

rado es de difícil aislamiento pues al enfriarse se forma un conjunto de consistencia muy viscosa; además los cristales así obtenidos resultan muy pequeños y sólo al microscopio se pueden individualizar.-

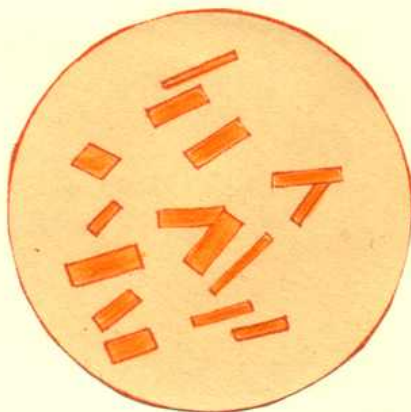


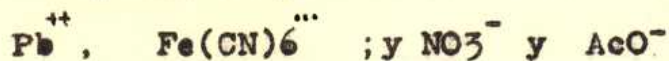
Fig 8

Se han obtenido entonces tres compuestos que en adelante designaremos por : I) agujas; II) placas y III) barras

Compuesto I : agujas

Propiedades: Solubles en álcalis y en ácidos diluïdos; el sulfúrico origina un precipitado de SO_4Pb ; insolubles en alcohol, acetona y en ácido acético.- La solución acuosa presenta el color amarillo-verdoso de los ferricianuros; estables a temperatura ambiente, pudiendo secarse a 60-70 °C sin peligro de descomposición.- A los efectos del análisis, se lavó con solución hidroalcohólica 50%, luego con alcohol, secando en desecador de SO_4H_2 hasta constancia de peso.-

Análisis cualitativo: Se comprobó la presencia de los iones :



cuya investigación se efectuó por los métodos corrientes.- Para el AcO^-

se procedió así : 0.2 gs disueltos en 10 ml de agua, se agrega 1 ml de alcohol amílico y 3 ml de SO_4H_2 diluido; al calentar se percibe el olor de acetato de amilo.-

Análisis cuantitativo: El Pb se determinó por el método del SO_4Pb ; para las valoraciones de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ y NO_3^- se utilizaron las técnicas volumétricas ya descriptas.- (26) y(27,a)

En cuanto al AcO^- , el fundamento del procedimiento utilizado es: ataque de la sustancia con SO_4H_2 diluido para liberar el acético y posterior destilación del ácido volátil con arrastre de vapor, valorando el destilado con OHNa 0.1 N y fenolftaleína.- El aparato utilizado consiste en un dispositivo similar al que se emplea para la determinación de acidez volátil en vinos.- (28)

Los resultados se resumen en el siguiente cuadro:

	Pb%	Fe(CN) $_6^{4-}$ %	NO $_3^-$ %	AcO%
1	<u>56.73</u>	<u>19.55</u>	<u>5.77</u>	<u>10.29</u>
2	<u>56.79</u>	<u>19.62</u>	<u>5.20</u>	<u>10.04</u>
3	<u>56.60</u>	<u>19.27</u>	<u>5.68</u>	<u>10.08</u>
4	<u>56.21</u>	<u>19.29</u>	<u>6.01</u>	<u>9.79</u>
5	<u>56.78</u>	<u>19.18</u>	<u>5.74</u>	<u>10.34</u>
Prom.	56.62%	19.38%	5.68%	10.11%

No habiendo otros constituyentes, la diferencia a 100 se atribuye a moléculas de agua de cristalización:

H $_2$ O : 8.21%

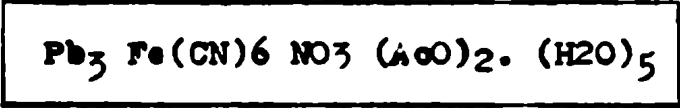
De esos valores promedios, se deducen las relaciones :

$Pb^{++} : 0.273 ; Fe(CN)_6^{+++} : 0.091 ; NO_3^- : 0.093 ; AcO^- : 0.171$
 $H_2O : 0.456$

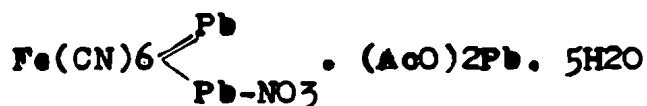
Tomando el menor de ellos como unidad, se tiene:

$3.00 Pb^{++} ; 1.87 AcO^- ; 1.00 Fe(CN)_6^{+++} ; 1.02 NO_3^- ; 5.01 H_2O$

fórmula mínima :



Y en forma desarrollada puede adoptarse la expresión :



que representa la combinación de una molécula de ferricianuro-nitrato de plomo (pentahidrato) con una molécula de acetato de plomo.-

Compuesto II.- Placas hexagonales

Esta sustancia, que cristaliza en forma de hexágonos regulares, de intenso color rojizo, es también muy soluble en agua y en ácidos diluidos dando una solución amarillo-verdosa.- Por acción del calor se descompone desprendiendo vapores de reacción alcalina y dejando un residuo negro-grisáceo.- Insoluble en alcohol y acetona, pero no conviene de entrada el lavado con alcohol pues se impurifica por precipitación de otros insolubles.- Se separan filtrando por crisol de placa y lavan sobre el mismo con porciones de 5 ml de solución hidroalcohólica 50% dejando secar al aire o en desecador de SO_4H_2 .-

Análisis cualitativo: El compuesto contiene los siguientes iones :



El NH_4^+ se investigó disolviendo 0.2 gs de muestra en 10 ml de agua; se agregan 5 ml de OHNa al 30% y se calienta; la presencia de NH_4^+ quedó demostrada por el intenso olor amoniacal de los vapores y la reacción alcalina de los mismos.-

En cuanto a la determinación cualitativa de NO_3^- por reducción, está imposibilitada por el NH_4^+ que de por sí contiene la sustancia; por lo tanto, para decidir se efectuó el análisis cuantitativo : a) reduciendo primero con Al e OHNa y destilando y b) destilando directamente en medio alcalino sin reducción previa.- La primera determinación da la suma del NH_4^+ + NO_3^- , mientras que la segunda da el NH_4^+ solamente.- Por diferencia se deduce el contenido de NO_3^- .- (12,b) y (27,b)

Los resultados fueron:

a) Destilación previa reducción: NH_4^+ total : 3.4 %

b) Destilación directa en medio alcalino : NH_4^+ : 3.25%

La diferencia, inferior a 0.5 %, permite admitir que la sustancia no contiene NO_3^- .-

Análisis cuantitativo: El dosaje de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, NH_4^+ , y AcO^- se efectuó en la forma ya indicada.- En cuanto al Pb , al intentar repetidas veces su valoración por el método del SO_4Pb , se halló la dificultad que, debido al elevado porcentaje de ferricianuro que contiene la sustancia, en la evaporación a humos sulfúricos la solución adquiere un intenso color azul, pues el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ por acción del SO_4H_2 se descompone dando un SO_4Fe que reacciona con el exceso de ferricianuro precipitando azul de Turnbull:

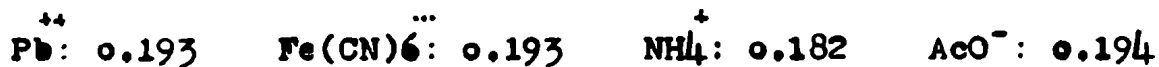


La formación de este insoluble se intensifica a medida que avanza la evaporación, aclarándose solamente en la etapa final cuando ya queda prácticamente sólo SO_4H_2 concentrado en el recipiente; pero al diluir vuelve a precipitar impurificando seriamente el SO_4Pb ; en la calcinación final, el $(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2\text{Fe}_3$ pasa a Fe_2O_3 originando un grave error por exceso.- Per esta circunstancia, el método utilizado fué el del CrO_4Pb .- El citado inconveniente no se presenta en el análisis de los otros complejos pues en ellos el contenido de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{\dots}$ es mucho menor (12,c).-

Los resultados fueron:

	Pb%	Fe(CN) ₆ %	NH ₄ %	AcO%
1	<u>40.36</u>	<u>41.15</u>	<u>3.07</u>	<u>11.14</u>
2	<u>40.10</u>	<u>40.96</u>	<u>3.20</u>	<u>11.39</u>
3	<u>40.28</u>	<u>40.61</u>	<u>3.18</u>	<u>11.88</u>
4	<u>39.92</u>	<u>40.97</u>	<u>3.33</u>	<u>11.78</u>
5	<u>40.05</u>	<u>41.22</u>	<u>3.41</u>	<u>11.01</u>
Prom.	40.14%	40.98%	3.29%	11.45%

Las proporciones atómicas correspondientes a esos porcentajes son:



Tomando el menor de ellos como unidad: $\text{NH}_4^{\dots} = 1$, se tiene:



La diferencia a 100 se atribuye a una molecula de agua de cristalización, o a la presencia de algún compuesto básico.-

Conforme a los resultados, se pueden proponer las estructuras:

- a) $(\text{Fe}(\text{CN})_6) \text{H Pb} \cdot \text{AcONH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- b) $(\text{Fe}(\text{CN})_6) \text{NH}_4 \text{Pb} \cdot \text{AcOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
- c) $(\text{Fe}(\text{CN})_6) \text{H}_2 \text{NH}_4 \cdot \text{AcO}(\text{OH})\text{Pb}$

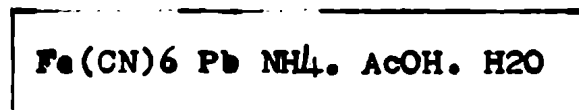
Ahora bien; la sustancia presenta reacción netamente ácida.- La de terminación cuantitativa de la acidez, titulando con OHNa y fenolftaleína, indica la existencia de un solo hidrógeno activo; además el hecho que los cristales sólo se forman en presencia de acético, elimina la posibilidad de la formación de acetato básico de plomo.-

Acidez :	expresada en AcOH :	11.8%	11.3%	11.01%
	Hidrógeno activo :	1	1	1

Se sugieren pues cualquiera de las fórmulas:



a)



b)

Compuesto III; barras rectangulares

A diferencia de los anteriores, estos cristales son de color anaranjado.- Muy solubles en agua y en ácidos diluidos, con excepción del acético; insolubles en acetona y alcohol; estables a temperatura am-

biente.- Para la separación de los cristales del medio en que se forman como éste es muy viscoso, la filtración por crisol de placa no es adecuada; por esta circunstancia, se retiran del cristizador con una pinza dejando escurrir sobre papel de filtro y luego se lavan con alcohol, secando en desecador hasta constancia de peso.-

Análisis cualitativo: Son positivas las reacciones de reconocimiento de : Pb^{++} , NH_4^+ , $Fe(CN)_6^{---}$ y AcO^- , que se efectúan en la forma ya indicada.- En cuanto a la determinación cualitativa del NO_3^- , está dificultada por la presencia de NH_4^+ en el compuesto; por tal razón se procedió en igual forma que en el caso de las placas hexagonales.- Los resultados fueron:

a) Destilación previa reducción: NH_4^+ total : 6.30%

b) Destilación directa: NH_4^+ : 6.09 %

La diferencia (a-b) da el NH_4^+ que proviene del NO_3^- , que como se ve no tiene significación cuantitativa, demostrando que la presencia de ese ión es puramente accidental.-

Análisis cuantitativo: El Pb^{++} , se determinó por gravimetría como SO_4Pb . El $Fe(CN)_6^{---}$ por el procedimiento yodométrico descrito en la pag.14; el NH_4^+ y el AcO^- se dosaron por destilación (en medio alcalino y ácido respectivamente).-

Los resultados se consignan en el siguiente cuadro:

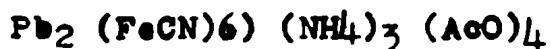
	Pb%	Fe(CN)6%	NH4%	AcO%
1	<u>44.83</u>	<u>23.19</u>	<u>6.67</u>	<u>25.94</u>
2	<u>44.98</u>	<u>23.66</u>	<u>6.35</u>	<u>26.52</u>
3	<u>45.03</u>	<u>23.10</u>	<u>6.26</u>	<u>26.29</u>
4	<u>45.06</u>	<u>23.17</u>	<u>5.97</u>	<u>26.55</u>
5	<u>45.12</u>	<u>23.46</u>	<u>6.03</u>	<u>26.67</u>
Prom.	45.00%	23.31%	6.25%	26.39%

Con esos valores promedios se calcularon las relaciones:

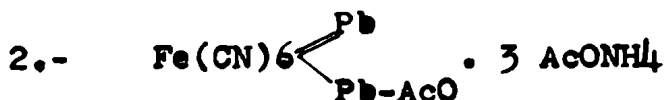
$$\frac{\text{Pb}^{++}}{\text{Fe}(\text{CN})_6^{---}} : 1.97 ; \frac{\text{NH}_4^+}{\text{Fe}(\text{CN})_6^{---}} : 3.12 ; \frac{\text{AcO}^-}{\text{Fe}(\text{CN})_6^{---}} : 4.06 ; \text{Fe}(\text{CN})_6^{---} : 1$$

Es decir: $\text{Pb}^{++} : \text{NH}_4^+ : \text{AcO}^- : \text{Fe}(\text{CN})_6^{---} :: 2 : 3 : 4 : 1$

Por lo tanto, al precipitado cristalino le corresponde la fórmula mínima:



Teniendo en cuenta la bivalencia del plomo se pueden sugerir las estructuras:



De las cuales la primera parecería ser la más aceptable.-

Influencia de la temperatura en la formación de los compuestos

En las primeras experiencias realizadas (mes de marzo-abril) los compuestos cristalinos se formaban rápidamente con las características ya mencionadas.- En esos días la temperatura era de 20-25 °C; pero en los meses sucesivos se pudo observar que no precipitaban sino con mucha dificultad, en modo especial las placas hexagonales; las agujas se obtenían siempre, aunque en menor proporción.- En lugar de formarse los complejos, a medida que la evaporación avanzaba el fondo del cristallizador se cubría de muchísimos cristales negro-rojizos, que ya identificamos como la forma cristalina correspondiente al ferricianuro-nitrato de plomo (pentahidrato).- Atribuimos tal fenómeno a la evaporación en una atmósfera fría y húmeda que ejerce un efecto inhibitor en la formación de aquellos cristales; en consecuencia, se repitieron las preparaciones en la forma ya descrita pero en lugar de evaporar al aire, se dejaron concentrar en estufa de cultivos mantenida a 25 °C, con excelentes resultados.- Cabe citar que esta circunstancia permitió el aislamiento del ferricianuro-nitrato de plomo (hexahidrato).-

Interpretaciones teóricas

Se trata de sugerir un mecanismo que permita la discusión de los dos hechos siguientes:

- a) Solubilidad del ferricianuro-nitrato de Pb en AcONH_4
- b) Formación de los compuestos cristalinos y confirmación de su posible estructura.-

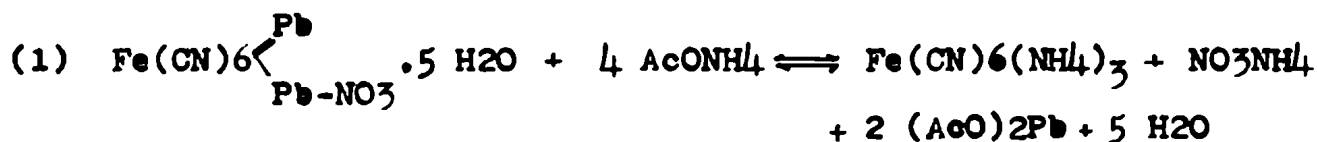
En lo que atañe a este último punto, en los casos en que la consti-

tución de la sal lo permite, se puso en práctica una técnica que consiste en sintetizar el compuesto siguiendo un camino inverso al de su formación.- Así por ejemplo sea una sal del tipo X_mC_n (en donde X representa el anión y C el catión), de cuya solubilidad en $AcONH_4$ se aisló una sustancia de fórmula probable :

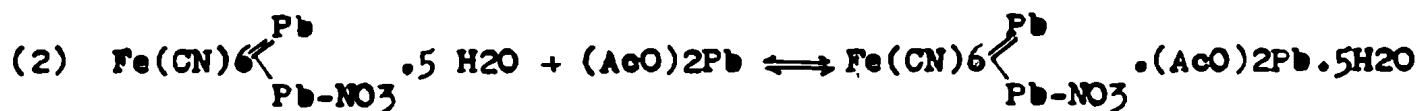


siendo a, b, m y n números enteros que dependen de las valencias del anión y del catión.- La técnica citada consiste en mezclar soluciones de las sales $X (NH_4)_a$ y $(AcO)_b C$, con el objeto de comprobar si se reproduce aquella formación cristalina.- En caso afirmativo tal resultado tiene el significado de una comprobación de la fórmula del compuesto.-

Compuesto I: agujas : Para explicar la disolución del ferricianuro-nitrato en acetato de amonio y la formación de la sal doble, se puede admitir que la reacción primaria consiste en una doble descomposición:



El $(AcO)_2Pb$ formado se combinaría con otra molécula de la sal de plomo dando lugar a la precipitación de las agujas:



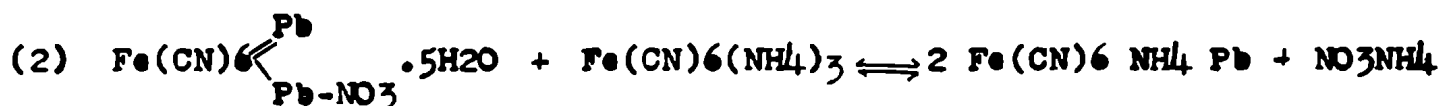
Se ha confirmado la formación de este compuesto, mezclando dos soluciones saturadas de $(AcO)_2Pb$ y de ferricianuro-nitrato de plomo, con el resultado que al cabo de un tiempo variable (3 días aproximadamente) comienzan a precipitar agujas rojizas, agrupadas en haces plumiformes,

idénticas a las obtenidas con AcONH_4 ; esto apoyaría la exactitud de las reacciones (1) y (2) y es en particular, una comprobación directa de esta última.-

Compuesto II; placas hexagonales: Admitimos como en el caso anterior que la disolución ocurre mediante doble descomposición:



el ferricianuro de amonio formado reaccionaría con un exceso de la sal de plomo para dar $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{NH}_4 \text{Pb}$:

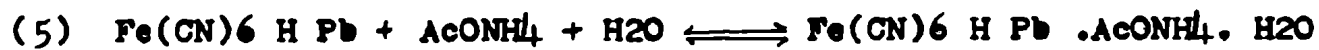
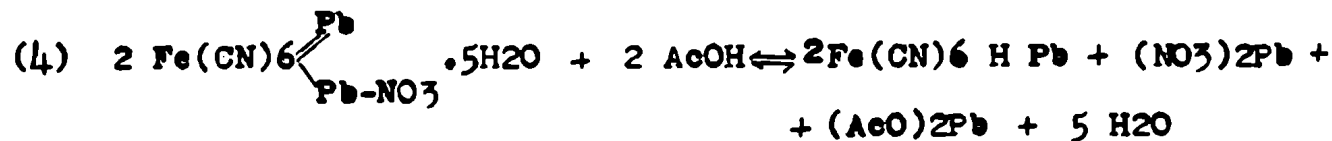


el cual se combina con el AcOH existente en la solución dando la sal doble:

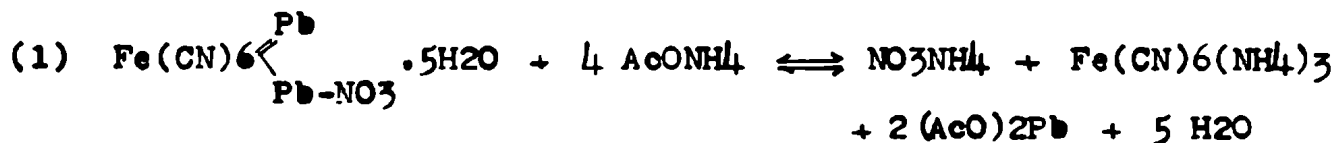


esta interpretación está apoyada por el hecho que las placas no se forman sin AcOH en la solución.-

Puede también admitirse lo siguiente:



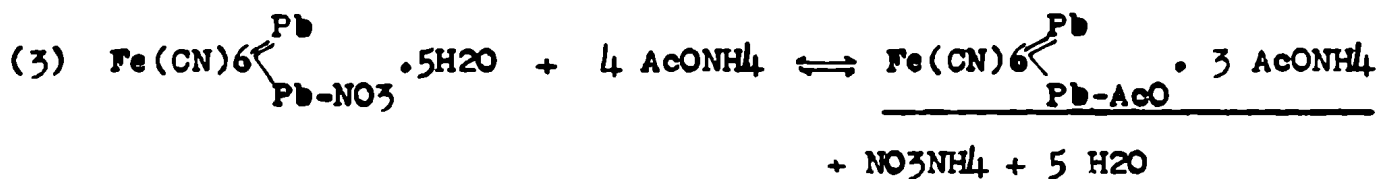
Compuesto III; barras rectangulares: De acuerdo a lo que hasta ahora hemos argumentado, la disolución del ferricianuro-nitrato de plomo en AcONH_4 se debe a una reacción de doble descomposición:



la formación de las barras se explica admitiendo simplemente que es un producto de la combinación del ferricianuro de amonio y del acetato de plomo, originados en la reacción primaria:



Cabe también la posibilidad, sobre todo debido a la circunstancia que el compuesto se forma con un gran exceso de AcONH_4 respecto de la concentración utilizada para los anteriores, que la sal doble se origine por reacción directa entre el ferricianuro-nitrato y el AcONH_4 :



reacción que, desde otro punto de vista, puede considerarse como la suma algebraica de las dos anteriores.-

Los resultados de todas las experiencias realizadas sobre combinaciones del plomo y del ferricianuro, pueden resumirse en el siguiente cuadro:

Fórmula mínima	Probable estructura	Peso Mol.	Fórmula hallada por otros autores.
$\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Pb}_2\text{NO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1)	$\text{Fe}(\text{CN})_6 \begin{matrix} \text{Pb} \\ \text{Pb-NO}_3 \end{matrix} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	778,2	$\text{Fe}(\text{CN})_6 \begin{matrix} \text{Pb} \\ \text{Pb-NO}_3 \end{matrix} \cdot 5, 5\frac{1}{2} \text{ } 6 \text{ } 6 \text{ H}_2\text{O}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Pb}_2\text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2)	$\text{Fe}(\text{CN})_6 \begin{matrix} \text{Pb} \\ \text{Pb-NO}_3 \end{matrix} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	796,2	$\text{Fe}(\text{CN})_6 \begin{matrix} \text{Pb} \\ \text{Pb-NO}_3 \end{matrix} \cdot 5, 5\frac{1}{2} \text{ } 6 \text{ } 6 \text{ H}_2\text{O}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Pb}_3\text{NO}_3 \cdot (\text{AcO})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (3)	$\text{Fe}(\text{CN})_6 \begin{matrix} \text{Pb} \\ \text{Pb-NO}_3 \end{matrix} \cdot (\text{AcO})_2\text{Pb} \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$	1,0134
$\text{Fe}(\text{CN})_6\text{PbH}(\text{AcO}) \cdot (\text{NH}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4)	$\text{Fe}(\text{CN})_6\text{PbNH}_4 \cdot \text{AcOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{PbH} \cdot \text{AcONH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	515,0
$\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Pb}_2(\text{NH}_4)_3 \cdot (\text{AcO})_4$ (5)	$\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{NH}_4)_3 \cdot 2(\text{AcO})_2\text{Pb}$ $\text{Fe}(\text{CN})_6 \begin{matrix} \text{Pb} \\ \text{Pb-AcO} \end{matrix} \cdot 3\text{AcONH}_4$	816,3

Con respecto a las sustancias (1) y (2), es de hacer notar que Muller obtuvo un pentahidrato; Schuler repitió sus experiencias y lo consideró un hexahidrato.- Finalmente Reihlen halló 5½ moléculas de agua y supu-

so "que las discrepancias observadas no se debían a errores analíticos sino a la posible existencia de dos compuestos diversamente hidratados y estables a temperatura ambiente", como se ha confirmado por nuestras experiencias.- Ninguno de estos autores describe los métodos de preparación ni la forma cristalina de los compuestos.-

El elevado peso molecular de algunas de estas sustancias, entre los más altos de la química inorgánica, ha sugerido su aplicación como reactivo de reconocimiento de alcaloides y barbitúricos.- (30)

Sería también de interés, completar el estudio de los mismos desde el punto de vista de la estructura cristalina, análisis roengenográfico y electroquímico.-

CLOROFLUORURO DE PLOMO

Preparación: (25,b)



Reactivos:

$(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ 1% ; FNa 1%

La precipitación se efectúa vertiendo lentamente y con agitación una solución al 1% de $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ sobre una solución diluida de FNa acidificada con HCl; el precipitado se lava por decantación y luego sobre el filtro hasta muy débil reacción de Cl^- ; se seca en estufa a 110°C hasta constancia de peso.-

Análisis del precipitado: Antes de realizar los ensayos de solubilidad,

se procedió a constatar la pureza del preparado, que puede contener cantidades variables de Cl_2Pb .- Para ello, se hicieron determinaciones cuantitativas de Cl^- y de Pb .- El Cl^- se determinó por gravimetría como ClAg (27,c) y el plomo como SO_4Pb .- Los resultados fueron:

	$\text{Cl}\%$	$\text{Pb}\%$
1	<u>13.53</u>	<u>79.42</u>
2	<u>13.20</u>	<u>79.19</u>
3	<u>13.36</u>	<u>79.48</u>
% Teórico:	13.57	79.5

Se comprobó así que el compuesto obtenido es prácticamente puro.- El ClFPb preparado en la forma antedicha no presenta forma cristalina evidente; con el objeto de poder individualizar los cristales en los ensayos posteriores, se procedió a recrystalizarlo saturando en caliente una solución acuosa de ClFPb , filtrando y dejando enfriar lentamente; aparecen así unos cristales pequesísimos agrupados en racimos.-

Esta sal de plomo es poco soluble en agua y en soluciones de ácidos diluidos, como se observa por las siguientes tablas : (31)

Tabla III

Solubilidad en agua

$t^\circ\text{C}$	ClFPb (gs%)
0	0.021
18	0.032
25	0.037
100	0.108

Tabla IV

Solubilidad en ácidos

25°C ;	AcOH	ClFPb (gs%)
	0.051 N	0.051
	0.010 N	0.056
	ClH	
	0.053 N	0.075
	0.106 N	0.100

Ensayos de solubilidad en AcONH_4 : Los ensayos realizados muestran que la solubilidad del ClFPb se modifica sensiblemente por el agregado de AcONH_4 ; ésto queda demostrada por el hecho que se obtiene un filtrado en el cual la reacción de Cl^- es mucho más intensa que la dada por el filtrado proveniente de un ensayo en blanco paralelo (sin acetato), siendo tanto más intensa cuanto mayor es la concentración del AcONH_4 .-

Se prepararon soluciones conteniendo : 0.5, 1, 3 y 5 gs de AcONH_4 en 50 ml de agua acidificados con 0.5 ml de acético glacial; a cada una de ellas se agregó la sal de plomo en pequeñas porciones hasta saturación, en frío y en caliente ($60-70^\circ\text{C}$).-

En todos los casos, el líquido filtrado permanece inalterado durante un cierto período de tiempo (2-3 días), hasta que aparece en la superficie del mismo un fino polvillo que observado al microscopio se identifica con los cristales de ClFPb .-

Los acetatos de sodio y potasio se comportan de manera análoga , dentro de los límites de temperatura y concentración mencionados, pero en ningún caso se formaron sales dobles o complejas.- Posiblemente, el aumento de solubilidad se deba a la formación de un complejo muy soluble y, en consecuencia, muy difícil de aislar.-

Desde el punto de vista analítico, la solubilidad del ClFPb en acetato de sodio puede ser causa de error en la determinación de fluor en minerales por el método del ClFPb ; en efecto, dicho método consiste en precipitar el fluor al estado de ClFPb de una solución buffereada con ClH y AcONa .- Dada la solubilidad del ClFPb en acetatos, no sería de extrañar que la presencia de AcONa origine error por defecto en las condiciones del método.- (27,c)

FERROCIANURO DE PLOMO

Preparación: (32)



Reactivos: $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ 10% ; $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 10%

La precipitación se efectúa en medio neutro vertiendo la solución diluída de $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ sobre otra en las mismas condiciones de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$, sin calentar; el precipitado cristalino, blanco-amarillento se lava con agua hasta reacción negativa de Pb y seca a 100°C hasta constancia de peso.-

Los ensayos realizados muestran que la solubilidad de esta sal no se modifica sensiblemente por el agregado de AcONH_4 ; ésto queda demostrado por el hecho que soluciones acéticas de AcONH_4 , cuya concentración varía desde 1 á 20%, se enturbian por el agregado de una cantidad de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Pb}_2$ del orden de 10 mg ; la turbidez persiste después de prolongada agitación evidenciando la poca solubilidad de esta sal.-

No obstante, la reacción de reconocimiento del anión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{--}$ en el filtrado (formación de azul de Prusia) fué positiva en todos los casos lo que señala que algo del precipitado se disuelve.-

No se forman sales dobles o complejas.-

TIOSULFATO DE PLOMO

La obtención de esta sustancia a partir de soluciones conteniendo

los iones Pb^{+2} y $S_2O_3^{2-}$, ofrece caracteres particulares de interés.-

W. Perkin y A. King hallaron que el producto que se obtiene depende, en primer lugar, de la naturaleza de la sal de plomo utilizada en la precipitación.- Cuando se emplean soluciones de $(NO_3)_2Pb$ y $S_2O_3Na_2$ el compuesto tiene invariablemente la constitución del S_2O_3Pb puro.- (33)

En cambio, el empleo de $(CH_3COO)_2Pb$ conduce a la formación de una sustancia cuya composición varía con la concentración de las soluciones; así por ejemplo, con soluciones diluídas de $S_2O_3Na_2$ y $(AcO)_2Pb$ se obtiene un precipitado constituido casi exclusivamente por S_2O_3Pb .- Pero de soluciones concentradas, especialmente con exceso de $(AcO)_2Pb$, la composición del producto resultante corresponde a una sal doble: tiosulfato-acetato de plomo.- Y para concentraciones intermedias precipita una mezcla de las dos sales.- (34)

Preparación:



Reactivos: $(NO_3)_2Pb$ N/2 ; $S_2O_3Na_2 \cdot 5H_2O$ N/2

Previa filtración de ambas soluciones, se agregó la sal de Pb sobre el tiosulfato alcalino hasta no más precipitación; el precipitado cristalino blanco se filtró por crisol de placa y lavó con varias porciones de 10 ml de agua hasta reacción débilmente positiva de Pb con CrO_4K_2 al 5%.- Luego se lavó con alcohol y secó en desecador de SO_4H_2 hasta peso constante; se puede secar también a estufa a 60-70°C; a mayor temperatura se descompone lo que se manifiesta por un ennegrecimiento muy visible.-

Análisis del precipitado: La técnica utilizada en la preparación es la indicada por Perkin y King; para verificar la pureza del precipitado

se recurrió a las determinaciones cuantitativas de Pb^{++} y $S2O3^{2-}$.- El Pb^{++} se dosó por gravimetría como SO_4Pb y el $S2O3^{2-}$ por volumetría titulando con solución de I_2 0.1N.-

En la valoración del $S2O3^{2-}$ se presenta el problema de la disolución de la sal, puesto que es insoluble en agua, y al mismo tiempo que el pH resultante sea adecuado para la titulación iodométrica.- El empleo de ácidos para la disolución conduce a resultados erróneos por descomposición del $S2O3^{2-}$; ciertos autores (34) sugieren disolver en OHK neutralizando luego con ClH y fenolftaleína, pero el método resulta engorroso; se intentó también la titulación en fase sólida, suspendiendo simplemente el $S2O3Pb$ en agua y valorando con I_2 , pero no se obtienen resultados reproducibles.-

Finalmente, se resolvió el problema disolviendo la sal de Pb en $AcONH_4$ y efectuando directamente la titulación en la solución resultante; siendo el $AcONH_4$ una sal de ácido y base débil, el pH es adecuado para la iodometría.-

Los resultados se exponen a continuación:

	% $S2O_3$	% Pb
1	<u>35.03</u>	<u>65.05</u>
2	<u>35.21</u>	<u>65.09</u>
3	<u>34.79</u>	<u>65.33</u>
4	<u>35.13</u>	<u>64.91</u>
% Teórico:	35.11	64.89

Datos que demuestran que el $S2O3Pb$ obtenido en las condiciones predichas, es un compuesto puro.-

El precipitado obtenido se recristalizó de agua caliente, obteniendo en esas condiciones unos cristales pequeños, incoloros y alargados en forma de bastón.- Estable a temperatura ambiente, se descompone por encima de 100°C ennegreciéndose (formación de SPb).- Análogamente, por exposición prolongada a la luz se cubre de una capa de SPb ; es muy poco soluble en agua fría, aumentando su solubilidad por agregado de AcHO .- Entre otras propiedades, presenta la de disolverse en soluciones de tiosulfatos alcalinos, lo que se atribuye a la formación de sales dobles.-
(35)

Influencia del AcONH_4 en la solubilidad del $\text{S}_2\text{O}_3\text{Pb}$

Esta sal de plomo se disuelve rápidamente en soluciones acéticas de acetato de amonio; sin el agregado de AcOH el incremento de solubilidad es menor, lo que queda demostrado en el hecho que si a una solución acuosa de AcONH_4 se agrega de a poco el $\text{S}_2\text{O}_3\text{Pb}$ llega un momento en que la solución se enturbia, turbidez que desaparece con unas gotas de AcOH concentrado.-

Formación de sales dobles:

Se disuelven 0.5 gs de AcONH_4 en una solución conteniendo 0.2 ml de AcOH glacial y 50 ml de agua; se añade el $\text{S}_2\text{O}_3\text{Pb}$ con agitación constante hasta no más disolución y filtra.- De esa solución saturada a temperatura ambiente se separa, al cabo de un tiempo variable que depende de la concentración del acetato y del $\text{S}_2\text{O}_3\text{Pb}$ disuelto, un sólido cristalino blanco.- La observación microscópica del precipitado pone en evidencia la presencia de cristales aciculares agrupados en haces plumiformes.- Si la concentración de AcONH_4 es mayor, se disuelve más $\text{S}_2\text{O}_3\text{Pb}$, llegando un momento en que la solución se enturbia por precipitación de los

cristales en el mismo seno de la solución.-

Para la obtención y aislamiento del compuesto, se prepararon tres series de soluciones conteniendo respectivamente: 1 , 5 y 10 gs de AcONH_4 en 50 ml de agua y 0.2 ml de AcOH .- Se constata que la naturaleza del sólido cristalino separado no depende de las concentraciones de AcONH_4 ni de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Pb}$ disuelto, pero a medida que aumenta dicha concentración, la formación del mismo es más rápida y abundante, cubriéndose el fondo del cristizador de una masa cristalina blanca que sigue revelando al microscopio estar constituida por individuos cristalinos de forma acicular.-

Otra manera de preparar esta sustancia, es mezclar los reactivos y calentar a $60-70^\circ\text{C}$ (a mayor temperatura hay peligro de descomposición del $\text{S}_2\text{O}_3\text{Pb}$), luego se filtra.- En el filtrado comienzan a aparecer los cristales descriptos dependiendo la velocidad de precipitación de las concentraciones utilizadas.- Análogamente, si el sistema constituido por la solución y la fase sólida en equilibrio con ella se calienta, el precipitado se redisuelve mostrando ser más soluble a mayor temperatura.- También se constató que los cristales obtenidos en caliente, son exactamente idénticos a los que precipitan a temperatura ambiente, lo que fué confirmado por el análisis cuali y cuantitativo.-

Relación molar $\text{S}_2\text{O}_3\text{Pb}/\text{AcONH}_4$ para la formación del compuesto

Como el sólido cristalino precipita instantáneamente, es posible determinar el punto crítico, correspondiente a una dada concentración de ambos reactivos, para el cual comienza a notarse la formación de los cristales.- La técnica utilizada consistió en preparar soluciones de

distinta concentración de AcONH_4 agregando la sal de plomo en cantidades crecientes, con agitación constante, hasta producir una ligera turbidez.- En ese punto se toma una gota de la solución y la observación microscópica revela la aparición de las agujas en formación incipiente.-

Los datos obtenidos se resumen en la siguiente tabla :

Tabla V

AcONH_4		$\text{S}_2\text{O}_3\text{Pb}$	
gs	m/l	gs	m/l
0.53	0.137	0.108	0.006
1.15	0.298	0.223	0.014
1.54	0.40	0.287	0.018
2.21	0.571	0.51	0.032
2.66	0.699	0.68	0.043

Temperatura : 20 °C ; Concentración de AcOH : 4 N

Representando esos valores, se obtiene el gráfico I.-

La curva que así resulta, representa el lugar de los puntos cuyas coordenadas nos dan, a una dada temperatura, las relaciones molares de acetato de amonio y de tiosulfato de plomo, para las cuales comienzan a precipitar los cristales del compuesto.-

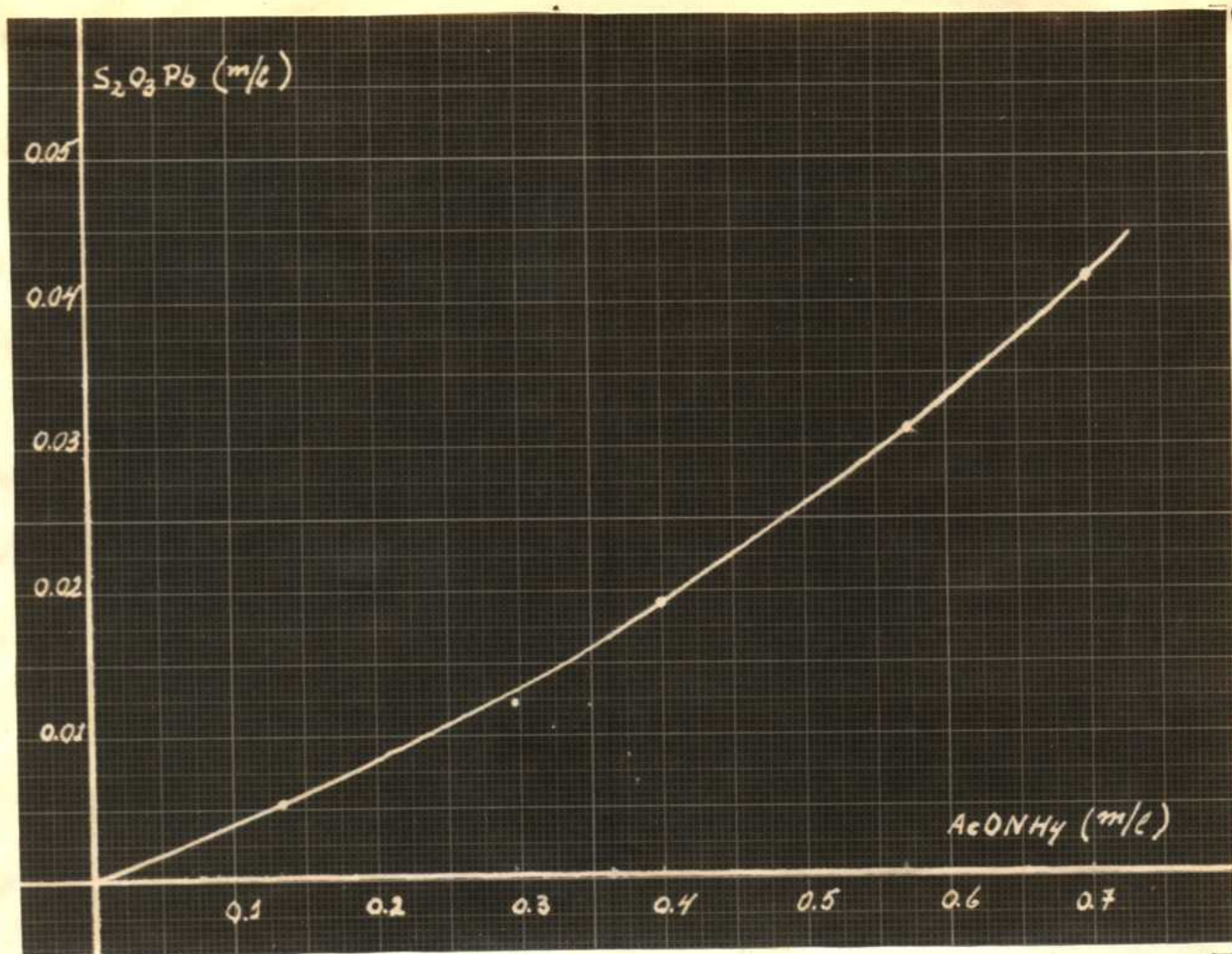


Gráfico I

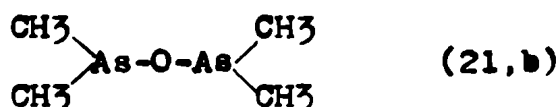
El precipitado cristalino se separó filtrando por crisol de placa, por succión; se lavó con agua hasta reacción negativa de plomo y luego con alcohol, secando en desecador de SO_4H_2 hasta peso constante.-

La cantidad de precipitado que se obtiene, para las concentraciones indicadas, oscila entre 0.5 y 3 gs, dependiendo naturalmente del intervalo de tiempo que se deja precipitar.-

Propiedades: Insoluble en agua fría y caliente; tampoco se altera por el agregado de AcOH o alcohol; el ClH lo disuelve con descomposición notándose un enturbiamiento (Cl_2Pb).- El NO_3H diluido lo disuelve también lentamente, más rápidamente a medida que aumenta la concentración,

provocando descomposición con desprendimiento de gases; el SO_4H_2 origina un precipitado de SO_4Pb .

Análisis cualitativo: Son positivas las reacciones de reconocimiento de Pb^{++} , $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$, AcO^- y negativa la de NH_4^+ .- El Pb^{++} y el $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ se pueden reconocer conjuntamente así: se agrega a una solución de I_2 , 0.1-0.2 gs del compuesto ; la solución se decolora (formación de $\text{S}_4\text{O}_6^{--}$) depositando un precipitado amarillo (I_2Pb).- La presencia de acetato, además del ataque en medio ácido, se confirmó por la reacción del cacodilo: 0.2 gs de muestra se tratan con 0.5 gs de As_2O_3 y 3 ml de OHNa al 30%; se calienta intensamente percibiéndose al final el desagradable olor del cacodilo:



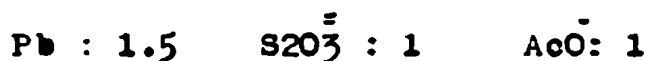
Análisis Cuantitativo : El Pb se dosó como SO_4Pb ; para la valoración de $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$, como el compuesto es insoluble en agua y se descompone por los ácidos, se utilizó la misma técnica que en el caso del $\text{S}_2\text{O}_3\text{Pb}$, consistente en disolver en AcONH_4 y titular con I_2 la solución resultante.- Este "modus operandi" se consideró satisfactorio pues aplicado en análogas condiciones al $\text{S}_2\text{O}_3\text{Pb}$ puro, se obtuvieron resultados muy concordantes con el teórico.-

El AcO^- se valoró separándolo por destilación en medio ácido con arrastre de vapor.- Pero debe tenerse en cuenta que también pueden desprenderse otros ácidos volátiles originados por descomposición del $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$.- Para evitar este inconveniente, se disuelve la muestra en OHK diluido; se precipita el $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ con SO_4Ag_2 y sobre el filtrado se realiza la determinación.- (ver apéndice)

Los resultados se consignan en el siguiente cuadro:

	Pb %	AcO %	S2O3 %
1	<u>64.60</u>	<u>12.48</u>	<u>23.03</u>
2	<u>64.81</u>	<u>11.76</u>	<u>23.11</u>
3	<u>65.04</u>	<u>11.88</u>	<u>23.06</u>
4	<u>64.42</u>	<u>12.21</u>	<u>23.22</u>
5	<u>64.62</u>	<u>11.57</u>	<u>23.28</u>
Prom.	64.69%	11.98%	23.14%

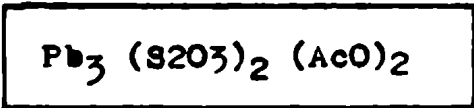
Esos valores promedios conducen a las siguientes relaciones:



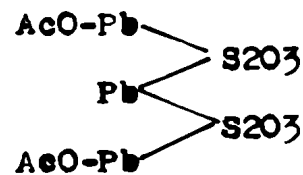
o sea :



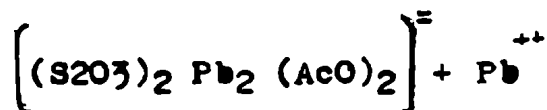
de lo que se deduce la fórmula mínima:



Puede atribuirse a este compuesto la estructura de una sal doble:



Desde el punto de vista de la teoría de los complejos (36), entre las diversas estructuras posibles, citamos la siguiente:

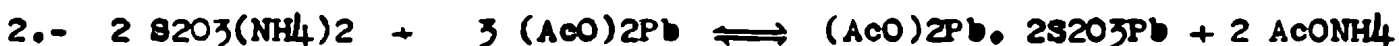


Interpretación teórica de la formación del compuesto

Para explicar la disolución del $S2O3Pb$ en $AcONH_4$ se puede admitir que la reacción primaria ocurre mediante una doble descomposición:



tal reacción provocaría la disolución de la sal de Pb por formación de dos productos solubles en soluciones acuoso-acéticas.- A medida que se agrega más $S2O3Pb$ aumenta la concentración de $(AcO)_2Pb$ y de $S2O3^{2-}$ en la solución hasta que se alcanza la relación molecular para la formación de la sal doble, y ésta precipita instantáneamente:



Tal interpretación está apoyada en los siguientes hechos experimentales:

a) La sal doble es soluble en exceso de $AcONH_4$, lo que podría explicarse diciendo que por acción de masa se invierte el sentido de la reacción (2).-

b) Si a una solución de $S2O3Pb$ en $AcONH_4$ se agrega un exceso de $(AcO)_2Pb$, se nota de inmediato la formación de un precipitado que está constituido por finísimas agujas.-

c) El mismo compuesto puede ser obtenido mezclando soluciones de $S2O3Na_2$ y de $(AcO)_2Pb$, especialmente si éste se encuentra en exceso.-

Acción del calor sobre la sal doble: $(AcO)_2Pb \cdot 2S2O3Pb$

a) Calor seco: Sometiendo una pequeña cantidad del compuesto a la llama, en un tubo de ensayos, se produce descomposición con formación de SPb ,

S y SO₂.- El fenómeno es bien visible; de inmediato se nota un ennegrecimiento en la masa cristalina (SPb) ; al mismo tiempo se desprende azufre en forma de una aureola amarilla que se deposita en la parte media del tubo y se observa desprendimiento gaseoso reconociéndose por el olor la presencia de SO₂.- No se forma SH₂ lo que se comprueba colocando en el camino de los vapores, un papel embebido en (AcO)₂Pb : no hay ennegrecimiento.-

Esta descomposición térmica puede formularse así :



En cuanto a la temperatura de descomposición, tomando una pequeña cantidad de la sal doble y llevándola a la estufa, se observa lo siguiente: Hasta 110°C no hay ennegrecimiento; de 110 á 120°C comienza a notarse un ligero color grisáceo que se acentúa a los 130°C ; en los 145° el ennegrecimiento es ya muy pronunciado y finalmente se tiene descomposición total alrededor de los 155°C aproximadamente.-

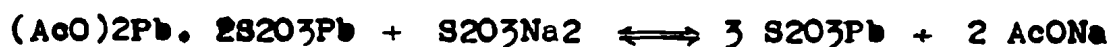
b) Acción del agua a ebullición : Perkin y King que estudiaron la descomposición del S₂O₃Pb por acción del calor húmedo, manifiestan que el cambio que se produce es más bien lento, pero que se acelera notablemente por el agregado de S₂O₃Na₂, según la ecuación:



Hemos comprobado que el comportamiento de la sal doble es muy similar, por lo menos en lo que se refiere a la acción del S₂O₃Na₂.- En efecto, suspendiendo unos 3 gs de la sal doble en agua y calentando a ebullición, no se percibe ningún cambio apreciable después de un calentamiento prolongado.- Por el contrario, si a la suspensión anterior se añade 1 ml de S₂O₃Na₂ 0.1N y se lleva a ebullición, a los pocos instan-

tes la solución adquiere un color grisáceo y posteriormente toda la masa en el fondo del tubo se oscurece, evidencia de la formación de SPb.-

Por lo tanto, se puede sugerir que la acción del $S_2O_3Na_2$ produce la descomposición de la sal doble originando S_2O_3Pb y $AcONa$:



y la reacción continúa, sufriendo luego el tiosulfato de plomo formado la descomposición indicada por King (1).-

Descomposición fotoquímica: Como es bien sabido, las sales de Ag se alteran por acción de la luz, lo que se manifiesta por un ennegrecimiento; algo semejante ocurre, aunque en menor extensión, con algunos compuestos de plomo.-

En el caso del compuesto $(AcO)_2Pb \cdot 2S_2O_3Pb$, la acción fotoquímica es apreciable.- Un preparado de la sal doble, recién obtenido, es blanco y muy estable si se lo separa inmediatamente y se lo protege de la luz solar ; en cambio si se lo deja expuesto a ella y en contacto con la solución, se va cubriendo de una capa grisácea cada vez más persistente, que puede atribuirse a la formación de SPb.- El tiempo de ennegrecimiento es variable ; dejando el precipitado en contacto con la solución 1 ó 2 horas, sólo la superficie se altera; pero en un tiempo suficientemente largo (4-5 días), la totalidad del mismo se descompone tornándose gris oscuro.- Al microscopio el aspecto que presentan los cristales alterados es el de agujas más gruesas y deformes mientras que los recién obtenidos son agujas finísimas.-

El análisis de los cristales "envejecidos" arroja valores anormalmente altos de Pb; en consecuencia, se puede poner de manifiesto y seguir el proceso de la descomposición fotoquímica, por medio de la deter-

minación de plomo.- Para comprobarlo se efectuaron las siguientes experiencias: 4 preparados se obtuvieron y dejaron en contacto con la solución madre durante 1, 2, 3 y 4 días respectivamente, expuestos a la acción de la luz; en cada uno de ellos se realizó el análisis cuantitativo; los resultados fueron:

Preparado N° 1	(tiempo de envejecimiento: 1 día)	Pb% 66.0
Preparado N° 2	(" " " " 2 ")	Pb% 67.9
Preparado N° 3	(" " " " 3 ")	Pb% 68.44
Preparado N° 4	(" " " " 4 ")	Pb% 71.59

Sin embargo, es notable el hecho que el compuesto una vez aislado y seco es muy estable frente a la acción de la luz, lo que sugiere que la descomposición fotoquímica esté catalizada por la presencia de alguna sustancia existente en la solución madre.-

Para explicar este fenómeno, se puede relacionarlo con la descomposición térmica atribuyéndolo a la acción catalítica de iones $S2O3^{2-}$ formados en la solución por reacción entre el $S2O3Pb$ y el $AcONH_4$:



La ulterior descomposición de la sal doble por acción de los iones $S2O3$ en presencia de la luz, se podría interpretar por un mecanismo análogo al sugerido en el caso de la descomposición térmica.-

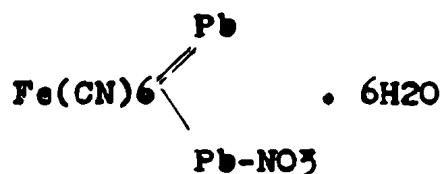
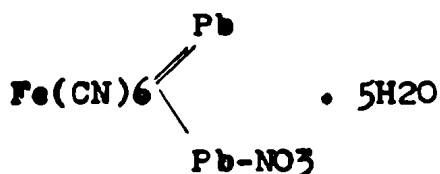
Esta propiedad de la sal doble podría encontrar aplicación en la preparación de placas para fotometría de grandes intensidades de luz.-

IV

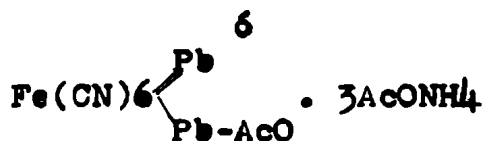
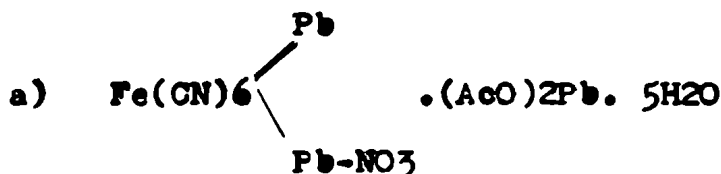
CONCLUSIONES

1.- El plomo, como caso excepcional entre los cationes pesados divalentes, no da precipitado por el agregado de ión ferricianuro, en soluciones diluídas o moderadamente concentradas.-

2.- Por mezcla de dos soluciones saturadas de nitrato de plomo y ferricianuro de potasio, se aísla un compuesto nitrato cuya cristalización a distintas temperaturas permite obtener dos variedades cristalinas diversamente hidratadas, a saber:



3.- De las soluciones de ferricianuro-nitrato de plomo en acetato de amonio, se separan los siguientes compuestos de acuerdo a la concentración de acetato :



4.- De la solución acética de tiosulfato de plomo en acetato de amonio, precipita la sal doble :



5.- Se estudió la descomposición de este último compuesto en diferentes condiciones.-

Emmanuel

Carlos Sambucetti

APENDICE

Determinación cuantitativa de Fe(CN)₆^{'''}

Se aplicó la técnica indicada en (26) y (27,a), consistente en disolver la muestra (0.3 gs aproximadamente) en 40 ml de agua en un frasco de boca esmerilada; se agregan 2 gs de IK y 2 ml de HCl 4N.- Se tapa el frasco y espera 1-2 minutos para que todo el ioduro se disuelva y se complete la reacción.- Entonces se añaden 10 ml de una solución de SO₄ en al 30%, que tiene por objeto precipitar el ferrocianuro producido para que no actúe por reversibilidad.- Inmediatamente se procede a la valoración del I₂ formado con S₂O₃Na₂ 0.1 N y cuando el color de la solución ha virado al amarillo pálido, se agregan 5 ml de solución de almidón 1%, recientemente preparada, continuando la titulación hasta que una gota más produzca el intenso color amarillo del I₂Pb.-

El porcentaje de Fe(CN)₆^{'''} se calculó con la expresión :

$$\% \text{ Fe(CN)}_6^{\text{'''}} = \frac{(\text{ml S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \text{ 0.1N}) \cdot f \cdot 2,1185}{\text{Peso Sustancia}}$$

Peso Sustancia

en donde f es el factor de normalidad del tiosulfato y 0.02185 representa el factor iodométrico del ión ferricianuro.-

Determinación cuantitativa de Pb (25,a)

Se prepara una solución de la muestra que contenga como máximo 0.5 gs de plomo y se agrega la cantidad de SO₄H₂ necesaria para que al finalizar las evaporaciones y llevar a volumen antes de filtrar, quede una solución aproximadamente N en SO₄H₂.- Para ello es necesario previamente efectuar un análisis de orientación para conocer groseramente

el porcentaje de plomo que contiene la sustancia.- En la generalidad de los casos se procedió así : 0.2 gs de muestra disueltos en 20 ml de agua, se agrega 1 ml de HNO₃ y 3 ml de SO₄H₂ concentrado y se evapora en baño de arena hasta humos sulfúricos; se agrega agua para restablecer el volumen inicial y se repite la evaporación; se deja enfriar y diluye hasta 20 ml, calentando a 60-70 °C.- Si en este momento la operación se considera satisfactoria, se diluye al volumen final (100 ml).- El precipitado se deja reposar 2 horas aproximadamente y filtra por crisol de porcelana filtrante, lava con SO₄H₂ diluído (1:20); se lleva a estufa (100 °C) durante 20 minutos y luego se mantiene en radiador (500-600 °C) hasta constancia de peso.-

El porcentaje de plomo se calculó con la fórmula :

$$\% \text{ Pb } = \frac{\text{Peso SO}_4\text{Pb} \cdot 68,33}{\text{Peso Sustancia}}$$

0.6833 es el factor gravimétrico Pb/SO₄Pb.

b) Gravimetría como CrO₄Pb (12,c)

Se disuelven 0.15-0.2 gs de muestra en 50 ml de agua acidificados con 0.2 ml de acético glacial; se añade un exceso de solución de bicromato de potasio (10 ml de Cr₂O₇K₂ al 5% son suficientes) y se lleva a ebullición manteniendo el calentamiento hasta que el precipitado amarillo tome un color anaranjado; ésto significa un cambio del estado de agregación del precipitado lo que facilita su lavado posterior.- Se deja reposar media hora hasta que la solución esté bien clara y filtra por crisol de placa, lavando con 3 porciones de 10 ml de agua caliente secando finalmente a estufa a 115-120 °C hasta peso constante.-

$$\% \text{ Pb} = \frac{\text{Peso CrO}_4\text{Pb} \cdot 64,11}{\text{Peso Sustancia}}$$

0.6411 es el factor gravimétrico Pb/CrO₄Pb.

Determinación cuantitativa de NH₄⁺ (27,b)

Se efectuó por destilación en medio alcalino (40 ml de OHNa al 30%) El aparato de destilación consiste en un balón de Kjeldahl provisto de una trampa en la parte superior para evitar el arrastre de gotas de líquido; ésta va conectada a un refrigerante en cuyo extremo inferior se adapta una alargadera que apenas toca en el líquido (10 ml de SO₄H₂ 0.1N en 20 ml de agua).- Se destila hasta recoger aproximadamente 100 ml y que el volumen inicial (150 ml) quede reducido a una tercera parte, valorando el exceso de ácido en el erlenmeyer con OHNa 0.1 N y heliantina como indicador.-

El porcentaje de NH₄⁺ se calculó con la expresión :

$$\% \text{ NH}_4^+ = \frac{(A \cdot f - B \cdot f') \cdot 0,18}{\text{Peso Sustancia}}$$

Donde A ml de SO₄H₂ 0.1 N ; B ml de OHNa 0.1 N ; f y f' son los respectivos factores de ambas soluciones y 0.018 es el miliequivalente del NH₄⁺.-

Determinación cuantitativa de NO₃⁻ (27,b) , (12,b)

El procedimiento utilizado consistió en la reducción del NO₃ a NH₃ con aleación Devarda, destilando posteriormente el NH₃ formado.- El dispositivo empleado es similar al del caso anterior.- En el balón de Kjeldahl se coloca la sustancia pesada (0.5 gs aproximadamente) agregando 100 ml de agua destilada, 0.5 gs de aleación Devarda y 40 ml de OHNa al 30%; se agita bien para homogeneizar y se calienta, efectuando

la destilación y valoración como en el caso del NH_4^+ .-

El porcentaje de NO_3^- se calculó con la expresión :

$$\% \text{NO}_3^- = \frac{(A.f - B.f') \cdot 0,62}{\text{Peso Sustancia}}$$

donde 0.062 representa el miliequivalente del NO_3^- .-

Determinación cuantitativa de AcO^-

La técnica utilizada es la indicada en (28), con ligeras modificaciones.- El aparato consiste en un dispositivo proveedor de vapor y el aparato de destilación propiamente dicho; este último se compone de un vaso erlenmeyer de 500 ml de capacidad (recipiente exterior) cerrado por un tapón de goma con dos orificios : uno para el tubo de entrada de vapor, que se hace llegar hasta el tubito de admisión del recipiente interior, el cual consiste en un tubo de paredes gruesas ensanchado en su parte inferior, en donde se coloca la sustancia ; en la parte media presenta el orificio de admisión provisto de un tubito acodado por donde penetra el vapor, y en la superior se conecta a una trampa para evitar el arrastre de gotas del líquido, y ésta a un refrigerante que se prolonga a su vez en una alargadera.- Se colocan 150 ml de agua destilada previamente hervida en el frasco exterior; la sustancia pesada se introduce en el tubo interno, agregando 10 ml de agua y 3 ml de SO_4H_2 50%.- Se hace pasar vapor y se destilan 80 ml que se valoran con solución 0.1 N de OHNa y fenolftaleína.- Si el pasaje de vapor ha sido intenso e ininterrumpido, este destilado contiene todo el acético de la muestra ; de cualquier modo, se continúa la destilación recogiendo y valorando fracciones de 10 ml de destilado hasta que el

mismo no requiera más de 0.1 ml de álcali.-

b) Para la determinación de acetato en el caso de la sal doble $(\text{AcO})_2\text{Pb} \cdot 2\text{S}_2\text{O}_3\text{Pb}$, por las razones apuntadas en la pag. 49, se disuelve la muestra (0.2 gs) en 20 ml de OHK al 10%; se añaden 10 ml de solución de SO_4Ag_2 al 5% y el filtrado se lleva a 100 ml, después de neutralizarlo con SO_4H_2 al 50% y fenolftaleína.- Sobre 20 ml del filtrado se efectúa la valoración como en el caso anterior.-

El porcentaje de AcO^- , se calculó con la fórmula :

$$\% \text{AcO}^- = \frac{(\text{ml OHNa } 0.1\text{N}) \cdot f. 0,59}{\text{Peso Sustancia}}$$

0.059 es el miliequivalente del ión AcO^-

Determinación cuantitativa de Cl^-

Se disuelve la muestra conteniendo aproximadamente 0.1 g de Cl^- , acidificando con HNO_3 diluido (1:1), se diluye a 200 ml y precipita por agregado de 35 ml de NO_3Ag 0.1 N, agitando continuamente.- Se calienta casi a ebullición unos minutos para facilitar la coagulación del precipitado.- Este se deja en reposos una ó dos horas y luego se filtra por crisol de placa (previamente secado a 130 °C).- Se lava con NO_3H diluido (0.01 N) primero dos veces por decantación y luego sobre el filtro hasta reacción negativa de Ag.- Finalmente se lava con agua para eliminar el NO_3H y seca a estufa a 130 °C hasta constancia de peso.-

El porcentaje de Cl^- se calculó así :

$$\% \text{Cl}^- = \frac{\text{Peso ClAg. } 24,737}{\text{Peso Sustancia}}$$

Determinación cuantitativa de $S2O3^{2-}$

La técnica utilizada consiste simplemente en suspender la muestra pesada (0.2-0.3 gs) de $S2O3Pb$ ó de la sal doble $(AcO)2Pb \cdot 2S2O3Pb$ en 100 ml de agua en un vaso erlenmeyer, y agregar poco a poco el $AcONH_4$ sólido hasta que se nota disolución total y la solución queda límpida.- Se añade entonces 5 ml de solución de almidón al 1% y se titula con solución 0.1 N de I_2 hasta desaparición del color azul.-

$$\% S2O3^{2-} = \frac{(\text{ml } I_2 \text{ 0.1N}) \cdot f \cdot k}{\text{Peso Sustancia}}$$

siendo f el factor de normalidad del I_2 y k el factor de equivalencia de la solución de I_2 a $S2O3^{2-}$ (k : 0.0112).-

BIBLIOGRAFIA

- (1) F.Calarco. Tesis Doctoral. (1950)
- (2) J.W.Warden. Journ.Am.Soc. 38, 310, (1916)
- (3) J.J.Fox. Journ.Chem.Soc. 95, 878, (1909)
- (4) A.A.Noyes-W.A.Whitcomb. Journ.Am.Chem.Soc. 27, 747, (1905)
- (5) K.Sandved. Journ.Chem.Soc. 2, 2967, (1927)
- (6) C.Blomberg. Chem.Weekblad. 11, 1030, (1914)
- (7) T.B.Smith. "Analytical Process. A Physico-Chemical Interpretation"
- (8) D.Tommasi. Bull.Soc.Chim. 34, 337, (1872)
- (9) J.White. Bull.Soc.Chim. 34, 53, (1904)
- (10) S.M.Edmonds-N.Birnbaum. Journ.Am.Chem.Soc. 62, 2367, (1940)
- (11) A.A.Noyes-E.H.Swift. "Quantitative Chemical Analysis of Inorganic Substances" (1947) Pag. 167
- (12) W.Scott. "Standards Methods of Chemical Analysis" 5a.Ed. (1944)
a) Pag. 150 ,Tomo II ; b) Pags. 641-646, Tomo I
c) Pag. 507, Tomo I
- (13) W.Scott-S.Aldredge. Ind.Eng.Chem. (An.Ed.) 3, 32, (1931)
- (14) J.Majdell. Ann.Chimi.An. Chimi.Appli. 37, 38, (1932)
- (15) A.H.Guerrero-E.Ruth. An.Asoc.Quim.Arg. 36, 68, (n 181)
- (16) E. Castells. Tesis en Progreso.
- (17) S.S.Leikind-R.Maurmager-M.Cutler. Ind.Eng.Chem. (An.Ed.)
14, 871, (1942)
- (18) M.Urrea. Tesis en Progreso.
- (19) Ch.Hodgman. "Handbook of Physics and Chemistry" 26a. Ed.
Pag. 396
- (20) J.Curtman. "Análisis Químico Cualitativo" (1935), Pag. 561

- (21) A.B.Prescott-O.C.Johnson. "Qualitative Chemical Analysis" 11a.Ed.
a) Pag. 463 ; b) Pag. 451
- (22) J.W.Mellor. "A Comprehensive Treatise of Inorganic and Theoretical Chemistry" (1930); Tomo VII, Pag. 588
- (23) E.Muller-O.Diefenthaler. Ber. 2321, (1910)
- (24) V.Reihlen-U.Kummer. Ann. 469, 30. (1929)
- (25) W.F.Hillebrandt-G.E.F.Lundell. "Applied Inorganic Analysis" (1942) a) Pag.182
b) Pag. 603
- (26) F.P.Treadwell. "Tratado de Química Analítica" 5a.Ed.Esp.
Pag. 620
- (27) I.M.Kolthoff-E.B.Sandell. "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis" (1938) a) Pag. 595
b) Pags. 534-536 c) Pag. 291
- (28) A.O.A.C. "Methods of Analysis" 5a.Ed. (1945) Pag.185
- (29) F.Treadwell-W.T.Hall. "Analytical Chemistry" 9a. Ed. Tomo I
Pag. 336
- (30) S.Castelo-H.Novolisis. Tesis en progreso.
- (31) A.Seidell. "Solubilities of Organic and Inorganic Compounds"
Tomo I ; Pag. 356.
- (32) H.Williams. Chem.World. 1, 434, (1912)
- (33) W.A.Perkin-A.T.King. Journ.Chem.Soc. 103, 300. (1915)
- (34) G.Lemoult. Camp.Rend. 139, 422, (1904)
- (35) J.Pascal. "Traité de Chimie Minérale" (1933).TomoIX, Pag,248
- (36) H.J.Emeleus-J.S.Anderson. "Modern Aspects of Inorganic Chemistry" (1948) Pag, 130