

Tesis de Posgrado

Estudio acerca de la reacción entre el anión dicromato y el catión mercurioso

Maccario, Francisco Pedro

1949

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

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

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

Cita tipo APA:

Maccario, Francisco Pedro. (1949). Estudio acerca de la reacción entre el anión dicromato y el catión mercurioso. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0599_Maccario.pdf

Cita tipo Chicago:

Maccario, Francisco Pedro. "Estudio acerca de la reacción entre el anión dicromato y el catión mercurioso". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1949. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0599_Maccario.pdf

Universidad Nacional de Buenos Aires
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

"ESTUDIO ACERCA DE LA REACCIÓN ENTRE EL
ANIÓN DICROMATO Y EL CATION MERCURIOSO"

Tesis: 1949

Tesis presentada por
Francisco Pedro Maccario
para optar al título de Doctor en Química

-1949-

A los míos

Al Profesor Dr. Angel A. Bombelli quien me ha honrado al actuar como Padrino de Tesis: mi reconocimiento.

Deseo además, destacar la colaboración de la Cátedra toda de Química Analítica Cualitativa, en cuyos laboratorios fué realizado este trabajo.

I.- Introducción

II.- Parte teórica

- A) Estudio del equilibrio entre los aniones cromato y dicromato en solución acuosa.
- B) Estabilización de la valencia por formación de precipitado insoluble.

III.- Principales propiedades: de las diferentes sustancias empleadas y obtenida, con particular referencia a los aniones.

IV.- Parte experimental

- A) Preparación de sustancias y soluciones.
- B) Técnica empleada para la interacción química del catión Hg_2^{++} con el anión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ en diferentes medios.
- C) Estudio de los precipitados obtenidos.
- D) Tablas de resultados.

V.- Conclusiones

VI.- Bibliografía

VII.- Indice

I. INTRODUCCION

El estudio de la reacción entre el anión dicromato y el catión mercurioso que constituye el objeto principal de este trabajo, ha sido muy poco considerado en la bibliografía química. Solamente se consignan en ella, a principios de siglo, algunos estudios de compuestos obtenidos de los ácidos crómico y dicrómico con diversos metales pesados.

En 1904 Alvim Cox (1), publicó un trabajo sobre sales básicas de mercurio, en el que cita el cromato y establece las condiciones que las mismas requieren para su existencia, aplicando la regla de las fases. Relaciona, además, el grado de hidrólisis de las sales mercúricas y mercuriosas con su electroafinidad y concluye señalando que el equilibrio entre sales básicas puede ser empleado para reproducir concentraciones ácidas constantes dependientes únicamente de la temperatura; cita también una serie de sales básicas a las cuales considera únicas e indica que las restantes que se registran en la literatura no son otra cosa que mezclas de dos especies químicas en proporciones no definidas.

N. Parravano y A. Pasta (2) en 1907 señalaron que habían sido realizadas numerosas tentativas para obtener sales de metales pesados con el ácido dicrómico y en estudios realizados por Malaguti y Sarzeau, Freese, Schuterud y otros; llegaron a la conclusión que los dicromatos metálicos existen generalmente en solución, pero no se obtienen cristalizados. Estos autores prepararon complejos, con bases orgánicas, a fin de dar mayor estabilidad a la molécula. Estudiaron los productos formados con piririna, anilina y etilendiamina con sales de Cu, Ni, Co y Cd exponiendo sus características. En este mismo trabajo se menciona sin detalles, otro de C. Freese quien en 1870 se limitó a decir que por acción de una solución de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ sobre exceso de NO_3Hg obtuvo un precipitado de CrO_4Hg_2 .

También 1907 Alvim Cox (3), en base a la regla de las fases indicó las condiciones de formación de cromatos y dicromatos de Hg,

Pb y Bi. Obteniendo a 25°C $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Hg}$; CrO_4Hg ; $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Pb}$; CrO_4Pb ; $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CrO}_3$ y $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CrO}_3$; estas sales requieren, en todos los casos, para evitar su descomposición, una cierta cantidad de CrO_3 en exceso a saber: $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Hg}$: 10,46 moles/litro y CrO_4Hg : 0,46 moles/litro.

Casi al mismo tiempo J. Sand y K. Kaestle (4), indicaron que la cantidad de ácido requerido para favorecer tales combinaciones no existe en las soluciones diluidas de dicromato.

Después se abre un paréntesis en la bibliografía y recién en 1938 René Paris (5) estudió la acción del mercurio sobre soluciones de cromatos y dicromatos, las cuales ejercen sobre aquél una acción oxidante rápida y enérgica.

Lo expuesto constituyen los antecedentes bibliográficos relacionados con el tema que nos hemos propuesto considerar. En esencia; hemos querido estudiar la acción del anión dicromato sobre el catión mercurioso a distintos pH, obtenidos a su vez con diversos ácidos.

II.-PARTE TEORICA

A) Equilibrio entre el anión CrO_4^- y Cr_2O_7^- en solución acuosa.

Es conocida la importancia que adquiere la regulación de dicho equilibrio para la separación de Ba^{++} , de Sr^{++} y Ca^{++} .

Pues bien, dos autores japoneses, Hisaji Kato y Takeo Watase (6) ante la diversidad de valores que encontraron consignados para la constante K de equilibrio correspondiente a la reacción:



realizaron un detenido e interesante estudio del mismo a fin de determinar el valor de la constante indicada. Los valores existentes hasta entonces oscilaban entre 3×10^{-5} (E. Carriere y P. Castel) y $5,1 \times 10^{-12}$ (E. Spitalsky), H. Kato y T. Watase procedieron de la manera que, sintéticamente indicamos a continuación:

Manifestaron que las soluciones que contienen Cr_2O_7^- no son susceptibles de ser determinado su pH mediante el método eléctrico corriente, además por tratarse de líquidos coloreados el método colorimétrico es de dificultosa aplicación. Por eso determinaron el pH de las soluciones mediante un colorímetro Universal y azul de bromo timol como indicador.

Las concentraciones de los aniones Cr_2O_7^- y CrO_4^- las determinaron colorimétricamente, en base a las experiencias de Bhagwat y Dhar: soluciones de CrO_4K_2 de diferentes concentraciones colocadas en una cubeta de 1 cm. de espesor, absorbían completamente las respectivas radiaciones que se indican a continuación:

Concentraciones	Longitud de onda
5,5 N de CrO_4K_2	5.150 Å
2,0 " "	4.950 Å
1,0 " "	4.950 Å
0,1 " "	4.600 Å
0,01 " "	4.300 Å

	0,001 N de CrO_4K_2	4.000 Å
y análogamente para las soluciones de:	$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$	
	1,17 N de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$	5.600 Å
	0,1 " "	5.200 Å
	0,01 " "	4.600 Å
	0,001 " "	4.000 Å

Comprobaron así que cuanto mayor es la concentración de la solución se absorben radiaciones de mayor longitud de onda y que el $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ en relación al CrO_4K_2 absorbe también radiaciones de mayor longitud de onda. Por lo tanto debía existir un haz luminoso que sería absorbido solamente por la solución de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ pero no por la de CrO_4K_2 . Para ello emplearon un aparato provisto de filtros de diferente longitud de onda y el haz que atravesaba los mismos era absorbido por soluciones de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ y no por la de CrO_4K_2 . De esta manera, por comparación ulterior de los colores de los haces luminosos que salían de las soluciones, determinaron la proporción de anión Cr_2O_7^- en sus mezclas con CrO_4^- . Con radiaciones de 5.300 Å compararon soluciones de distintos pH y variables concentraciones de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ que oscilaban entre 0,1 y 0,05 molar. Consideraron como patrón a una solución 0,1 M de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ a pH 4,5 y asignaron un valor igual a 100 a su concentración en Cr_2O_7^- . Por comparación con dicha solución obtuvieron variando el pH los siguientes resultados

1) Con solución 0,1 molar de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$

pH	3,5	4,0	4,5	5,0	6,05	6,30	6,52	6,70
$ \text{Cr}_2\text{O}_7^- $	100	100	100	100	77	61	48	34

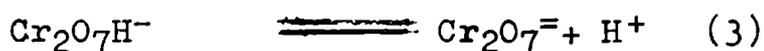
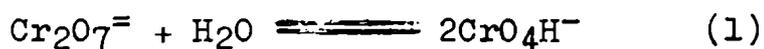
2) Con solución 0,05 molar de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$

pH	3,5	4,0	4,5	5,0	5,85	6,13	6,53	6,75
$ \text{Cr}_2\text{O}_7^- $	46	46	46	46	37	31	18	13

Se comprueba que para pH entre 3,5 y 5,0 la concentración de aniones Cr_2O_7^- no varía, en cambio para los valores de pH entre 6 y 7 disminuye gradualmente. De acuerdo con los resultados expresados;

los citados autores suponen que a partir de pH 6,05, en adelante, se produce aumento de la concentración del ión $\text{CrO}_4^=$ a expensa del anión $\text{Cr}_2\text{O}_7^=$ de la solución. Inversamente, a pH menor de 6,05, podría suponerse, atento al valor 100 obtenido en todos los casos que los iones existentes son solamente $\text{Cr}_2\text{O}_7^=$. Sin embargo no es así. En efecto si solo existiesen estos últimos iones indicados, diluyendo al doble la solución, debía en consecuencia disminuir a la mitad la concentración de iones $\text{Cr}_2\text{O}_7^=$. Pero la experiencia demostró que diluyendo una solución 0,1 M de concentración $|\text{Cr}_2\text{O}_7^|= 100$, hasta 0,05 M la concentración de estos iones es igual a 46 en vez de 50. De estos resultados experimentales deducen los autores 1) entre pH 3,5 y 5 la concentración de iones $\text{Cr}_2\text{O}_7^=$ es independiente de la concentración hidrogeniónica 2) no así, en cambio, entre pH 6 y 7.

En el primero de los casos admiten que los iones coexistentes son $\text{Cr}_2\text{O}_7^=$ y $\text{CrO}_4^=$ conjuntamente con los iones $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}^-$ y CrO_4H^- de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



Según Hantzsch los aniones CrO_4H^- y $\text{CrO}_4^=$ presentan análoga absorción por lo tanto los autores consideraron que no tienen acción alguna en la determinación de la concentración de iones $\text{Cr}_2\text{O}_7^=$.

De estas ecuaciones la (2) y (3) tienen relación con el pH en cambio la (1) sería independiente del mismo y el equilibrio por ella expresado representaría lo que ocurre entre pH 3,5 y 5; además la disminución de $\text{Cr}_2\text{O}_7^=$ observada por dilución obedecería a la transformación en CrO_4H^- . En cambio la ecuación (2) se cumple entre pH 6 y 7. De pH 3,5 a 5 la concentración de iones $\text{CrO}_4^=$ sería considerablemente reducida coexistiendo prácticamente solo los iones $\text{Cr}_2\text{O}_7^=$ y CrO_4H^- . En la práctica bajo esta hipótesis calcularon las constan

tes de equilibrio K_1 y K_2 correspondientes a las ecuaciones (1) y (2) respectivamente.

Para dicho cálculo establecen un sistema de cuatro ecuaciones, a saber: comparan las concentraciones aniónicas de dos líquidos, 1 y 2, que contienen ambos iones dicromato y cromato ácido llamando:

$$\text{solución 1 } \left| \text{Cr}_2\text{O}_7^- \right|_1 + \frac{1}{2} \left| \text{CrO}_4\text{H}^- \right|_1 = 2a \quad (\text{A})$$

$$\text{solución 2 } \left| \text{Cr}_2\text{O}_7^- \right|_2 + \frac{1}{2} \left| \text{CrO}_4\text{H}^- \right|_2 = a \quad (\text{B})$$

Estas ecuaciones las formalan teniendo en cuenta lo siguiente: El anión CrO_4H^- que existe en cada solución proviene de la hidrólisis del anión Cr_2O_7^- , de acuerdo a la ecuación (1). Luego la concentración del ión Cr_2O_7^- que inicialmente habrá en cada solución, antes de la hidrólisis precitada, está dada por la suma de la concentración del ión Cr_2O_7^- que existe después de la hidrólisis, más la parte que se hidrolizó y que es igual según (1) a la mitad de la concentración de los iones CrO_4H^- formados.

Por otra parte comparan el color de la solución 2 con el de la 1 que toman como tipo y hacen igual a 50. Teniendo en cuenta como quedó expresado que los aniones CrO_4^- y CrO_4H^- influyen por igual la coloración debida al Cr_2O_7^- y no molestan en la determinación directa escriben:

$$\frac{\left| \text{Cr}_2\text{O}_7^- \right|_1}{\left| \text{Cr}_2\text{O}_7^- \right|_2} = \frac{50}{R} = b \quad (\text{C})$$

llamando R al valor que mide la coloración correspondiente a la solución $\left| \text{Cr}_2\text{O}_7^- \right|_2$; además en ambas soluciones se cumple la relación

$$\frac{\left| \text{CrO}_4\text{H}^- \right|_1^2}{\left| \text{Cr}_2\text{O}_7^- \right|_1} = \frac{\left| \text{CrO}_4\text{H}^- \right|_2^2}{\left| \text{Cr}_2\text{O}_7^- \right|_2} = K_1' \quad (\text{D})$$

Resolviendo las ecuaciones (A), (B), (C) y (D) obtienen los valores $|\text{CrO}_4\text{H}^-|_1$; $|\text{Cr}_2\text{O}_7^-|_1$; $|\text{CrO}_4\text{H}^-|_2$ y $|\text{Cr}_2\text{O}_7^-|_2$ de los que se deduce K_1' para el cual obtienen el valor de 0,017, promedio de varias determinaciones.

Con respecto al equilibrio: $\text{CrO}_4\text{H}^- \rightleftharpoons \text{CrO}_4^- + \text{H}^+$ comenzaron por determinar la concentración del anión Cr_2O_7^- contenido en varias soluciones; pero previamente conocen la concentración $|\text{Cr}_2\text{O}_7^-|_t$ de la solución tipo de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ y que es también igual a 50. Toman como tal a la solución 1 y escriben para las soluciones x o soluciones no tipo:

$$|\text{Cr}_2\text{O}_7^-|_x + \frac{1}{2} |\text{CrO}_4\text{H}^-|_x = a$$

siendo a el número de moles de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ disueltos originariamente.

Además en todos los casos:

$$\frac{|\text{CrO}_4\text{H}^-|^2}{|\text{Cr}_2\text{O}_7^-|} = K_1' = 0,017 \quad (\text{E})$$

El valor de $|\text{Cr}_2\text{O}_7^-|_t$ en la solución tipo, se relaciona con los valores obtenidos colorimétricamente comparando con ella las diferentes soluciones no tipo (soluciones x) preparadas, mediante la ecuación:

$$\frac{|\text{Cr}_2\text{O}_7^-|_t}{|\text{Cr}_2\text{O}_7^-|_x} = \frac{50}{R}$$

De la que obtuvieron los valores $|\text{Cr}_2\text{O}_7^-|_x$ y con este reemplazando en (E) la concentración del anión $|\text{CrO}_4\text{H}^-|_x$ que coexiste en equilibrio

Por otra parte para la solución en examen escriben:

$$|\text{Cr}_2\text{O}_7^-|_x + \frac{1}{2} |\text{CrO}_4\text{H}^-|_x + \frac{1}{2} |\text{CrO}_4^-|_x = a$$

calculando la $|\text{CrO}_4^-|_x$ por un razonamiento análogo al empleado anteriormente para calcular la concentración $|\text{CrO}_2\text{H}^-|$ a partir del $|\text{Cr}_2\text{O}_7^-|$

De esta última ecuación una vez deducido el valor de $|\text{CrO}_4^{=}|$ calculan:

$$\frac{|\text{H}^+| |\text{CrO}_4^{=}|}{|\text{CrO}_4\text{H}^-|} = K'_2 \quad (\text{F})$$

obteniendo según los autores valores no concordantes.

Luégo calcularon K'_1 y K'_2 empleando, en lugar de las concentraciones de los iones, las actividades de los mismos.

Se sabe que $a = c \cdot \delta$ donde a es actividad de un ión que se halla en solución a concentración c y cuyo coeficiente de actividad es δ

$$K_1 = \frac{|\text{CrO}_4\text{H}^-|^2 \delta^2(\text{CrO}_4\text{H}^-)}{|\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}| \delta(\text{Cr}_2\text{O}_7^{=})} = K'_1 \frac{\delta^2(\text{CrO}_4\text{H}^-)}{\delta(\text{Cr}_2\text{O}_7^{=})} \quad (\text{G})$$

$$K_2 = \frac{|\text{CrO}_4^{=}| |\text{H}^+| \delta(\text{CrO}_4^{=})}{|\text{CrO}_4\text{H}^-| \delta(\text{CrO}_4\text{H}^-)} = K'_2 \frac{\delta(\text{CrO}_4^{=})}{\delta(\text{CrO}_4\text{H}^-)}$$

Para el cálculo de las δ aplican la ecuación de Debye-Huckel:

$$\log \delta = \frac{0,5 z^2 \sqrt{\mu}}{1 + c \sqrt{\mu}} \quad (\text{H})$$

donde Z es la valencia; c una constante y μ , fuerza iónica, conocida por la ecuación:

$$\mu = \frac{c z^2}{2}, \text{ donde } c \text{ es molaridad}$$

De esta manera, obtienen valores de K_1 y K_2 , partiendo de las fórmulas (G). Los valores así obtenidos para K_1 y K_2 los consideran verdaderos y desarrollando las ecuaciones (G) calculan, previa substitución de δ por su valor según (H), los valores de μ de la manera siguiente:

$$K_1 = K'_1 \frac{\delta^2(\text{CrO}_4\text{H}^-)}{\delta(\text{Cr}_2\text{O}_7^{=})}$$

$$\log K_1 = \log K'_1 + 2 \log \gamma (\text{CrO}_4\text{H}^-) - \log \gamma (\text{Cr}_2\text{O}_7^{=})$$

$$\log K_1 = \log K'_1 - 2 \frac{0,5 \cdot 1^2 \sqrt{\mu}}{1 + c \sqrt{\mu}} + \frac{0,5 \cdot 2^2 \sqrt{\mu}}{1 + c \sqrt{\mu}};$$

$$\log K_1 = \log K'_1 + \frac{\sqrt{\mu}}{1 + c \sqrt{\mu}};$$

$$-\log K_1 = -\log K'_1 - \frac{\sqrt{\mu}}{1 + c \sqrt{\mu}};$$

$$pK_1 = pK'_1 - \frac{\sqrt{\mu}}{1 + c \sqrt{\mu}}$$

y análogamente se llega a:

(I)

$$pK_2 = pK'_2 + \frac{1,5 \sqrt{\mu}}{1 + c \sqrt{\mu}}$$

En estas fórmulas conocen, según se expresó, K_1 y K_2 ; además determinaron K'_1 y K'_2 . Despejaron en ambas ecuaciones (I)

$$\sqrt{\mu} = \frac{pK'_1 - pK_1}{1 - c(pK'_1 - pK_1)} \quad y \quad \sqrt{\mu} = \frac{1,5(pK_2 - pK'_2)}{2,25 - 1,5c(pK_2 - pK'_2)}$$

obteniendo los valores siguientes:

1) a pH 4,5

<u>Concentración</u>	0,2	0,1	0,05	0,025
μ	0,653	0,321	0,158	0,077

2) a pH 5,0

<u>Concentración</u>	0,2	0,1	0,05	0,025
μ	0,713	0,352	0,171	0,083

Comparando estos valores de las fuerzas iónicas observaron que, así calculados no coinciden con los obtenidos anteriormente.

A fin de subsanar esta dificultad los autores agregan a las soluciones de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ cantidades de ClNa disuelto en proporción tal que la fuerza iónica fuese aproximadamente la misma en dichas soluciones así obtenidas. Los autores no acompañan al respecto otra in-

formación suplementaria o aclaratoria.

En estas nuevas condiciones obtienen los valores que consideran verdaderos para las concentraciones de los aniones Cr_2O_7^- y CrO_4^- y para las constantes μ y K_1' y a su vez de éstas pK_1' y $\sqrt{\mu}$ que en la relación

$$\text{pK}_1 = \text{pK}_1' - \frac{\sqrt{\mu}}{1 + c\sqrt{\mu}} \quad \text{obtienen}$$

$$\text{pK}_1 = 1,64 \pm 0,04 \quad \text{y de aquí } K_1 = 0,023 \pm 0,002.$$

En forma análoga calcularon $|\text{CrO}_4\text{H}^-|$; $|\text{CrO}_4^-|$; μ y K_2' ; de estas $\sqrt{\mu}$ y pK_2' que introducidas en:

$$\text{pK}_2 = \text{pK}_2' + \frac{1,5\sqrt{\mu}}{1+c\sqrt{\mu}} \quad \text{resulta}$$

$$\text{pK}_2 = 6,57 \pm 0,07 \quad \text{de donde } K_2 = 2,7 \times 10^{-7} \pm 0,5.$$

Es decir que los valores obtenidos H. Kato y T. Watase son para $K_1 = 0,023$ y $K_2 = 2,7 \times 10^{-7}$.

Ultimamente Neuss y Riemann (7), investigaron este equilibrio por métodos diferentes y hallaron: $K_1 = 0,023$ y $K_2 = 2,3 \times 10^{-7}$.

---oOo---

B) Estabilización de la valencia por formación de precipitado insoluble

Es conocido el hecho de que la formación de compuestos insolubles, generalmente estabiliza los iones en la valencia bajo la cual reaccionaron para formar el compuesto insoluble.

Tomemos el caso general de precipitación de algunos sulfuros corrientes: SHg , SFe y SMn cuyos productos de solubilidad son del siguiente orden: 10^{-50} ; 10^{-18} y 10^{-15} . (8)

La oxidación de los sulfuros está reglada por la ecuación general;

$$E = E_0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{|\text{Ox}|}{|\text{Red}|} \quad (1)$$

la forma oxidada está representada por el anión $\text{SO}_4^=$ y la reducida por el anión S^- . Como el sistema $\text{S}^- \longrightarrow \text{SO}_4^=$ marcha unicamente en el sentido de la flecha; o sea, es irreversible, la forma oxidada no interviene y la ecuación (1) se transforma:

$$E = E_0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{|\text{S}^-|} = E_0 - 0,03 \log |\text{S}^-|$$

Esta ecuación dice que cuanto menor sea la concentración de iones S^- en una solución saturada de un sulfuro determinado (SHg, SFe, SMn) o sea, cuanto menor sea el producto de solubilidad del sulfuro, resultará E más grande. Por lo tanto será más difícil de oxidar el sulfuro en cuestión. Así el SHg es muy difícil de oxidar y no se ataca ca lentándolo con NO_3H de densidad 1,20; en cambio los SFe y SMn ya se oxidan al aire húmedo. Los sulfuros solubles (alcalinos) se oxidan con gran facilidad cuando sus soluciones acuosas son expuestas a la acción del aire. En los ejemplos precitados se comprueba que cuanto más insoluble es el sulfuro es tanto más difícil la oxidación del S del mismo.

Es conocida la inestabilidad de las sales cuprosas que tienden a oxidarse a cúpricas. Sin embargo se conocen combinaciones del ión Cu^+ con determinados aniones con los cuales produce compuestos insolubles bastante estable. Estos son tanto más estables cuanto mayor es su insolubilidad.

Veamos las consideraciones siguientes: para el sistema $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^+$ se tiene:

$$E = 0,17 + 0,06 \log \frac{|\text{Cu}^{++}|}{|\text{Cu}^+|}$$

El ClCu se disuelve 10^{-3} gr/lt y el ICu; $10^{-5,7}$ gr/lt. Ambas sales, en solución se pueden considerar totalmente dissociadas:

$$\begin{aligned} |\text{Cu}^+| &, \text{ en caso del ClCu} = 10^{-3} \text{ gr/lt} \\ |\text{Cu}^+| &, \text{ en caso del ICu} = 10^{-5,7} \text{ gr/lt} \end{aligned}$$

Calculando la variación que en uno y otro caso experimentará el potencial de la solución se tiene:

1) ClCu

$$E = 0,17 + 0,06 \log \frac{|Cu^{++}|}{10^{-3}} ;$$

$$E = 0,17 + 0,06 \left| \log |Cu^{++}| - \log 10^{-3} \right| ;$$

$$E = 0,17 + 0,06 \log |Cu^{++}| - 0,06 \log 10^{-3} ;$$

$$E = 0,17 + 0,06 \log |Cu^{++}| + 0,18 ;$$

$$E = 0,25 + 0,06 \log |Cu^{++}|$$

2) ICu

$$E = 0,17 + 0,06 \log \frac{|Cu^{++}|}{10^{-5,7}} ;$$

$$E = 0,17 + 0,06 \left| \log |Cu^{++}| - \log 10^{-5,7} \right| ;$$

$$E = 0,17 + 0,06 \log |Cu^{++}| - 0,06 \log 10^{-5,7} ;$$

$$E = 0,17 + 0,06 \log |Cu^{++}| + 0,33 ;$$

$$E = 0,50 + 0,06 \log |Cu^{++}|$$

Estos cálculos indican que cuanto más insoluble es el compuesto mayor es el valor de E y por lo tanto aquél es más difícilmente oxidable.

El razonamiento anterior es aplicable al caso de las sales mercuriosas las cuales, como es sabido tienden a oxidarse a mercúricas. Análogamente cuanto mayor es la insolubilidad de la sal mercuriosa tanto más dificultosa resulta su oxidación por un determinado agente.

Para el sistema Hg^{++}/Hg_2^{++} se tiene:

$$E = 0,90 + 0,03 \log \frac{|Hg^{++}|^2}{|Hg_2^{++}|}$$

La solubilidad del Cl_2Hg_2 es del orden de 10^{-4} gr/lit y se puede considerar totalmente ionizado de modo que la concentración de iones

Hg_2^{++} por litro será también del orden de 10^{-4} gr.

El CrO_4Hg_2 es mucho más soluble que el Cl_2Hg_2 . Los respectivos productos de solubilidad y las correspondientes concentraciones de ión Hg_2^{++} calculados a partir de los mismos son:

	Ps		ión Hg_2^{++} gr/lt
CrO_4Hg_2	$2,0 \times 10^{-9}$	(9)	$4,0 \times 10^{-1}$
Cl_2Hg_2	$2,0 \times 10^{-18}$		$3,8 \times 10^{-4}$

No obstante la mayor solubilidad del CrO_4Hg_2 , con respecto al Cl_2Hg_2 , el primero de los compuestos citados contiene cationes Hg_2^{++} estabilizados.

--oOo--

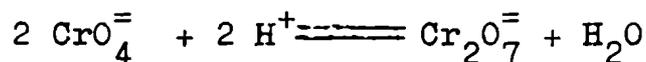
III.-PRINCIPALES PROPIEDADES DE LAS DIFERENTES SUBSTANCIAS
EMPLEADAS Y OBTENIDA; CON PARTICULAR REFERENCIA
A LOS ANIONES RESPECTIVOS

A) Acidos crómico y dicrómico; aniones CrO_4^- y Cr_2O_7^- .

El cromo trivalente forma combinaciones muy estables, pero en ciertas condiciones, es susceptible de reducirse al estado de catión Cr^{++} o producir, por oxidación a valencia seis, los aniones CrO_4^- y Cr_2O_7^- . El trióxido de cromo (CrO_3) es considerado como un anhídrido y da lugar a una serie de sales en las que el anión adquiere la formula general $\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}$. En los cromatos y dicromatos n resulta igual a 1 y 2 respectivamente. Los ácidos crómico (CrO_4H_2) y dicrómico ($\text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}_2$) no se han aislado todavía. (10).

La mayor parte de los cromatos son amarillos y amarillo rojizo y con excepción de los de Na; K; NH_4 ; Ca, Mg y Sr son ligeramente solubles o insolubles en agua, a la cuál le comunican la misma viscosidad que los sulfatos correspondientes, en condiciones similares, con los que son isomorfos.

Si a la solución acuosa de un cromato se la trata con un ácido, el color cambia del amarillo al anaranjado rojizo debido a la formación de dicromato. Inversamente si la solución de un dicromato se alcaliniza mediante la adición de una base, el color anaranjado rojizo se transforma en amarillo a consecuencia de la formación de cromato. Este equilibrio se representa así:



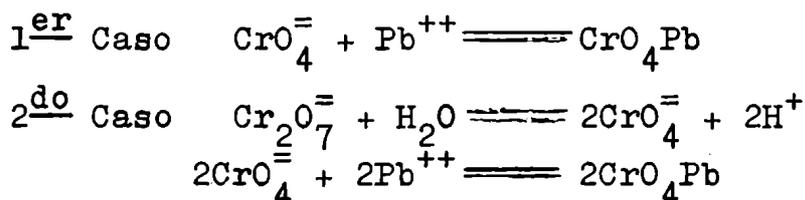
Como esta reacción es reversible, las soluciones de dicromato contienen siempre algo de cromato y recíprocamente las de cromato contienen dicromato.

Como ya queda dicho, Kato y Watase se ocuparon del estudio del equilibrio entre ambos iones. Este equilibrio se evidencia desde el punto de vista cualitativo, de una manera sencilla, añadiendo a can-

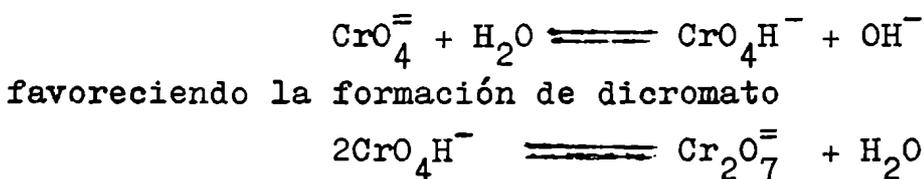
tidades iguales de una determinada solución de cromato alcalino, cantidades estequiométricas equivalentes de ácidos diferentemente ionizables. Se observa que cuando más ionizado es el ácido el color de la solución más se aproxima al anaranjado rojizo, apartándose del amarillo primitivo. Se puede practicar esta experiencia de la manera siguiente:

10ml. de solución CrO_4K_2 al 10% + 1ml. de CH_3COOH N/10 sol. de color
 10ml. " " " " 10% + 1ml. " SO_4H_2 N/10 " " "
 10ml. " " " " 10% + 1ml. " HCl N/10 " " "

Por otra parte la precipitación de CrO_4Pb por tratamiento de una sal de plomo ya sea a partir de un cromato o dicromato soluble; se explica, en el segundo caso por la transformación química del anión Cr_2O_7^- en CrO_4^- de acuerdo con las ecuaciones siguientes:



Estudios posteriores demostraron que en este equilibrio la hidrólisis del anión cromato desempeña una importante función (11).



Cromatos y dicromatos tienen propiedades oxidantes y son rápidamente atacados por HCl concentrado con desprendimiento de Cl_2 ; SO_2 , con formación de sulfato y ditionato; SH_2 , con separación de azufre, sales ferrosas, alcohol, ácido oxálico, etc.

En medio ácido son reducidos por los ioduros, dejando I_2 en libertad. Mediante la acción del ácido persulfúrico ($\text{S}_2\text{O}_8\text{H}_2$), en presencia de iones Ag^+ ; Yost demostró que es factible pasar del catión Cr^{3+} al anión Cr_2O_7^- .

Los potenciales normales de oxidación están representados por los valores E_0 que se indican a continuación

$$E_0 \text{ Cr}^{6+}/\text{Cr}^0 = 0,6 \text{ volt}$$

$$E_0 \text{ Cr}^{6+}/\text{Cr}^{2+} = 1,1 \text{ "}$$

$$E_0 \text{ Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+} = 1,5 \text{ "}$$

refiriéndose este último potencial normal al Cr hexavalente cuando se halla al estado de $\text{CrO}_4^{=}$. La reducción del anión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ a catión Cr^{3+} corresponde a un potencial menos elevado, es decir, que los dicromatos son agentes oxidantes más enérgicos que el CrO_3 y $\text{CrO}_4^{=}$.

Las soluciones de cromatos alcalinos producen diferentes precipitados con los cationes de metales pesados, a saber: con Ba^{++} precipitado amarillo de CrO_4Ba ; con Pb^{++} precipitado amarillo de CrO_4Pb y con Ag^+ precipitado rojo de CrO_4Ag_2 ; todos son insolubles en ácido acético diluído. Con difenilcarbazida, acidulada con SO_4H_2 , producen color violeta, siendo ésta una reacción extremadamente sensible (límite de sensibilidad 3×10^{-6} Cr^{6+} por litro), más aún que la de formación de ácidos percrómicos (CrO_7H_3 , CrO_8H_3 y $\text{CrO}_{10}\text{H}_7$) con agua oxigenada en medio ácido (12).

--oOo--

B) Acido nítrico y sus soluciones acuosas; anión NO_3^- .

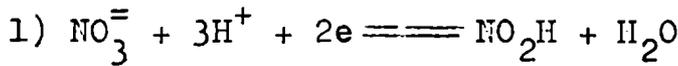
Las mezclas estudiadas a la temperatura ordinaria contienen agua y son más o menos coloreadas debido a la presencia de peróxido de nitrógeno, óxido nítrico y los productos de su descomposición. En las soluciones muy diluídas se forma ácido nitroso y bióxido de nitrógeno. La variación de las propiedades de estas mezclas no son continuas, pues los compuestos mencionados se hallan más o menos disociados e hidratados. En realidad el estudio de las propiedades del ácido se refiere generalmente a las mezclas binarias y ternarias $\text{NO}_3\text{H}-\text{N}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{O}$, supuestas en equilibrio.(10a)

Es un ácido fuerte y cuando se neutraliza en solución diluída, ce

de al medio 13.900 calorías, formando nitratos en solución de NO_3H .

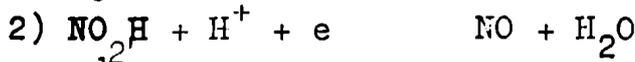
Schelle demostró en 1771 que las soluciones de NO_3H de densidad 1,40 contienen 65,3 por ciento y se descomponen a la luz. En cambio las soluciones con densidad inferior a 1,36 (solución al 60% de NO_3H) no se alteran. El calor también lo descompone rápidamente y ya a temperatura ordinaria lo hace fácilmente lo cual explica sus características de oxidante.

En sus sales, los nitratos, el fenómeno de oxi-reducción se interpreta de acuerdo con las siguientes ecuaciones: (8a)



variando el valor de E con la concentración de NO_2H y cuando $|\text{NO}_3\text{H}|=1$

$ \text{NO}_2\text{H} $	1 N	4 N	12 N
E_0	0,93	1,00	1,10



$$E = 0,98 + 0,06 \log \frac{|\text{NO}_2\text{H}| |\text{H}^+|}{p \text{NO}}$$

La reacción 1 es lenta en ambos sentidos, siendo los NO_3^- reducidos con velocidad notable solo en medio ácido fuerte, pero con enérgicos reductores la reducción se puede efectuar en medio alcalino. En cambio los nitritos se oxidan lentamente en medio ácido y rápidamente en medio alcalino.

La reacción 2 es rápida de izquierda a derecha solo en medio ácido. La reducción de NO_3^- a pH 0 es siempre seguida de la reducción de NO_2H a causa de los valores cercanos de los potenciales de ambos sistemas. También a esto obedece el fenómeno de dismutación:



Los nitratos son todos solubles en agua a excepción de algunas sales básicas. El anión NO_3^- es incoloro, pero modifica el color de ciertos cationes, con los cuales se une para dar sales, debido a la

influencia que ejerce en la hidrólisis de las mismas. Así el $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}$ cristalizado posee el tinte violeta pálido del alumbre de hierro y no la coloración roja del cloruro, la que aparece tan pronto como aquel se disuelve en agua.

Debido al contenido de oxígeno, así como a su inestabilidad a temperaturas elevadas los nitratos se emplean como oxidantes en reacciones por vía térmica. Calentados fuertemente se descomponen variando los productos resultantes con el catión a que se unen. Algunos nitratos son higroscópicos particularmente el de NH_4 y Na en oposición al de K. Los nitratos de metales poseen a temperatura ordinaria seis moléculas de agua y la deshidratación por el calor va acompañada de hidrólisis. Con SO_4H_2 concentrado los NO_3^- desprenden vapores marrones rojizos, no precipitan con NO_3Ag ni ClBa , con sales ferrósas en medio ácido, producen NO y con aleación de Devarda, en solución alcalina se reducen a amoníaco. Merece además señalarse la coloración anaranjada que producen en contacto con una solución sulfúrica de brucina, al 0,1 %, esta reacción es sumamente sensible: 2×10^{-5} de NO_3H por litro. (13)

---oOo---

C) Acido acético y sus soluciones acuosas; anión $\text{CH}_3\text{-COO}^-$.

El ácido acético puro, anhídrico, no presenta propiedades ácidas, en este estado no actúa sobre el CO_3Ca . Disuelto en alcohol anhídrico o en nitrobenzono no conduce la corriente eléctrica. En soluciones acuosas manifiesta propiedades de ácido débil: su constante disociación a 25°C es $K = 1,75 \times 10^{-5}$ valor que puede variar hasta $K = 1,85 \times 10^{-5}$ de acuerdo a la cantidad de CO_2 disuelto en la solución (14). La variación de esta constante ha sido estudiada por diversos autores y se indicó la existencia de una conductibilidad reducida entre 20 y 25°C . Modernamente Kolthoff y Bosch estudiaron la influencia que sobre la constante disociación ejercen las sales disueltas,

llegando a la conclusión que la teoría de Debye y Huckel es de aplicación. La mezcla de ácido acético y agua se realiza con contracción de volumen y aumento de densidad, la contracción máxima se produce a 0°C en la mezcla con agua que contiene 82%. Esta concentración es cercana a la correspondiente a hidrato hipotético.

Se lo considera entonces un ácido débil que en soluciones acuosas 0,1 N está ionizado solamente al 1,34%.

Los acetatos son electrolitos ^{de fuerza} variable y se conocen neutros, ácidos y básicos. La mayor parte son solubles en agua y alcohol, los acetatos de Ag y Hg₂⁺⁺ son poco solubles en agua, si bien se disuelven en ácidos minerales diluidos en caliente (14a). La mayoría son delicuescentes y calentados fuertemente se descomponen con desprendimiento de productos combustibles y formación de un residuo que depende de la base a la cual se encontraban combinados. Calentados en solución diluida a ebullición se hidrolizan en mayor o menor grado. Tratados con SO₄H₂ concentrado liberan ácido acético, con solución de NO₃Ag precipitan CH₃-COOAg, de color blanco, con nitrato de lantano en presencia de solución de iodo y amoníaco se produce un color azul atribuido a la adsorción del iodo sobre el acetato básico de lantano (12a).

--oOo--

D) Acido perclórico y sus soluciones acuosas; anión ClO₄⁻

El ácido perclórico es el más fuerte de los ácidos conocidos y el más estable de los formados por Cl y O, es monobásico y forma sales del tipo ClO₄Me denominadas percloratos, se conocen sus sales básicas de Pb y Bi, no forma sales ácidas (15).

Los percloratos son, en general, muy solubles en agua a excepción de los de K⁺, Rb⁺, Ce⁺ y NH₄⁺. Algunos son delicuescentes, además son isomorfos con los permanganatos, con cuyas estructuras guardan similitud. Se descomponen a temperatura elevada y ~~deñan~~ se oxidan fácilmente en presencia de reductores. Son más resistentes que los cloratos a la

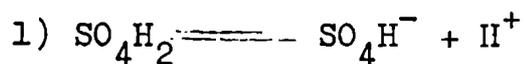
acción de los ácidos y debajo de 100°C no los descomponen el HCl o SO_4H_2 concentrado.

Las soluciones acuosas de percloratos son reducidas a cloruro cuando se las hierve en presencia de solución de sal ferrúsa o titanosa y mucho más lentamente con sal de Cr^{++} o V^{++} . Tratados con Cl_2Ba o NO_3Ag no precipitan (13a), tampoco decoloran la solución de índigo, a diferencia de los cloratos e hipocloritos (12b).

--oOo--

E) Acido sulfúrico y sus soluciones acuosas; anión SO_4^{--} .

En la molécula de SO_4H_2 existen dos hidrógenos que pueden reaccionar sucesivamente. Cornec estableció por mediciones crioscópicas, la basicidad del ácido. Durante largo tiempo fué discutida la existencia, de iones SO_4H^- , en solución; pero hoy se admite (10b).



Se han calculado las constantes K_1 y K_2 correspondientes a cada disociación. La medida de K_1 efectuada por Drucker dió 0,21 y debido a su alto valor, se considera irreal. Hoy se admite que la disociación es prácticamente completa y comparable a la del HCl y NO_3H .

Para K_2 se han dado los siguientes valores: 0,015 a 25°C por Schemill y Noyes; 0,017 por Drucker y Goebel y $3,1 \times 10^{-2}$ por Kolthoff. Es decir del orden de 10^{-2} . En la neutralización con una base fuerte desprende 16.950 calorías.

Las determinaciones de conductibilidad efectuadas a 25°C para obtener el valor de las movilidades iónicas dieron como resultado: 67 para el ión SO_4^{--} y 39 para el ión SO_4H^- . La actividad de las soluciones de SO_4H_2 en presencia de sales alcalinas demostró que se trata de un electrólito medianamente fuerte. En base a otras determinaciones, además de las indicadas puede afirmarse que la segunda disociación tiene

poca influencia. El ácido puro se disuelve en el agua con desprendimiento considerable de calor y contracción de volumen, dependiendo ésta de la composición de la mezcla.

--oOo--

F) NO_3Hg .

Numerosas son las técnicas indicadas para la obtención de NO_3Hg . En 1806, L. J. Thenard señala que el óxido de mercurio se combina con el NO_3H en tres proporciones diferentes. (15a) Más tarde G. Mitscherlich obtiene cristales prismáticos de NO_3Hg , en frío, por acción de soluciones diluídas de NO_3H sobre exceso de Hg. Estudios realizados por Reuss demuestran que en la acción de la solución diluída de NO_3H en frío sobre Hg se produce la sal normal solamente cuando el ácido o el metal está en exceso, influenciando la proporción de ambos en la cantidad de agua de cristalización de la sal resultante. La mayor proporción de agua se favorece por la baja temperatura y la dilución del ácido. Posteriores experiencias evidenciaron que la reacción a baño maría dá como resultado tan solo la formación de sal normal y comprobando si la proporción de NO_3H podía variar dentro de límites amplios se observó que la mayor o menor proporción de éste gravita en el producto resultante después de ciertos límites. Así entre 4-5% y 15-20% se forma sal normal, si es menor de estos límites se forma sal básica y en caso de ser mayor, se forma sal mercúrica.

J.A. Bucher encontró que los cristales de sal normal en contacto con la solución por largo tiempo pasan a sal básica.

P. C. Ray recomendó utilizar un ácido con una densidad entre 1,135 y 1,140. J. C. Marignac expresó que se debe efectuar una dilución de dos o tres veces con su volumen de agua.

Bucholz, en cambio disolvió Hg en NO_3H concentrado evaporando la solución a sequedad y trituro el residuo con Hg y agua en un mortero caliente hasta desaparición de la fluidez del metal, solubilizando

luego la masa en agua caliente, ligeramente acidulada con NO_3H , filtrando y enfriando hasta cristalización del NO_3Hg .

P. C. Ray obtuvo buenos cristales agitando violentamente por corto tiempo una solución de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ con mercurio en exceso.

El monohidrato fué hallado por primera vez por J.C. Marignac. La sal no es isomorfa con los otros nitratos de metales monovalentes.

Su densidad a 4°C es, según L. Playfair y J. P. Joule: 4,783.

Gherard afirmó que calentando funde rápidamente y Lefont dió como punto de fusión 70°C . Pierde el agua completamente al ser expuesto primeramente al aire y luego al vacío sobre SO_4H_2 .

En lo que respecta a soluciones acuosas del NO_3Hg , Kolthoff y Larson (16) demostraron que el contenido en NO_3H de una solución 0,1N de NO_3Hg eran 0,014N después de eliminar el NO_3Hg con exceso de ClK . Además dividieron una solución N/10 en dos partes: a una la colocaron en un principiante bien cerrado con gotas de Hg y la guardaron a la oscuridad; a la otra parte la conservaron de análoga manera, pero sin agregado de Hg.

Standardizadas ambas de tiempo en tiempo, comprobaron que en la que no contenía Hg, la concentración originaria 0,1000N al cabo de un mes se había reducido a 0,0988N y al cabo de dos a 0,0970N, comenzando a separar además depósitos blancos de sal básica. En cambio la solución embasada con Hg no había cambiado su título seis meses después de su preparación. Por consiguiente estos autores recomiendan, para preservar el NO_3Hg , la adición de varias gotas de Hg puro.

--oOo--

H) ClO_4Hg .

Se mencionan en la bibliografía solamente dos métodos de preparación, a saber: a) Sérullas y Roscoe disuelven OHg_2 en ácido perclórico cuidando de agitar continuamente, luego se evapora lentamente.

b) Chikashigé en cambio parte de $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}$ en solución que agitando con Hg y evaporando a baño maría conduce a la formación de ClO_4Hg .

Sérullas dice obtener un $\text{ClO}_4\text{Hg} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ delicuescente, que no pier de agua a 100°C y Chikashigé $\text{ClO}_4\text{Hg} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que cede rápidamente su agua. Carlson, en estudios posteriores, demostró que lo realmente obtenido en ambos casos es $\text{ClO}_4\text{Hg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Newbery (9a) estableció su solubilidad en agua que aumenta con la temperatura:

a 0°C 280gr de ClO_4Hg se disuelven en 100gr de agua
a 50°C 480gr " " " " " 100gr " "

---oOo---

H) $\text{CH}_3\text{-COOHg}$.

Este compuesto se halla muy poco descripto en la literatura química. Proust (17) indicó que se puede obtener mediante la dilución de OHg_2 , precipitado con OHK de una solución de NO_3Hg , en ácido acético caliente, o bien, por mezcla de soluciones de NO_3Hg y $\text{CH}_3\text{-COONa}$ o K en caliente.

Garot señaló la conveniencia de que haya un exceso de acetato al calino puesto que de lo contrario se colorea de amarillo el precipitado. Al lavar con agua fría, como el acetato contiene generalmente ClK se forma Cl_2Hg_2 que debe separarse de la mezcla en rápida ebullición, por filtración.

Es posible proceder también en frío agregando ambas soluciones hasta formación del precipitado que se recoge sobre filtro y disuelve luego en agua caliente, a riesgo de que en esta disolución se descomponga algo es muy poco soluble en agua, pues a 15°C , 100ml de agua solo disuelve 0,75gr de $\text{CH}_3\text{-COOHg}$.

---oOo---

I) CrO_4Hg_2 .

El cromato mercurioso resulta, como hemos comprobado, de la reacción, en frío, entre ciertas sales mercuriosas y los cromatos al calinos, en solución.

Se obtiene como un precipitado marrón amorfo, que abandonado a si mismo, a temperatura ambiente se transforma en un polvo rojo cristalino: la velocidad de cristalización de esta transformación aumenta con la agitación. Ambos precipitados, el cristalino y el amorfo, tienen la misma composición: CrO_4Hg_2 .

L. Schuterud afirmó que la concentración de NO_3Hg debe ser dos veces la cantidad equivalente, pues sino se forma dicromato, pero no indicó la formación de compuesto alguno.

S. Darby señaló que se forma una sal compleja cuando partes equimoleculares de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ y $(\text{CN})_2\text{Hg}$ se mezclan disueltas y se adiciona bastante NO_3H , a ebullición; esta sal compleja al enfriar la mezcla se transforma en un precipitado cristalino de CrO_4Hg_2 .

Ficher y Oesterheld lo obtuvieron disolviendo en caliente cromatos mercuriosos básicos en NO_3H 5N y dejando luego enfriar.

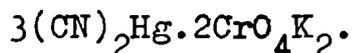
J.A. Atanasiu observó en la titulación electrométrica de una solución de NO_3Hg con otra de CrO_4K_2 , una variación en la curva, afirmando que ella corresponde a la formación de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Hg}_2$. (15b)

Dejando el CrO_4Hg_2 formado en presencia de un exceso de NO_3Hg en solución, al cabo de algunos días a la temperatura ordinaria o de horas a 100°C se forman finas agujas de $\text{CrO}_4\text{Hg}_2 \cdot 2\text{Hg}_2\text{O}$, de color rojo sombra. Esta sal básica es la que cristaliza en soluciones calientes de NO_3Hg tratadas con exceso de cromato alcalino. Otro cromato, menos básico que el anterior, $3\text{CrO}_4\text{Hg}_2 \cdot \text{Hg}_2\text{O}$ se puede obtener tratando el CrO_4Hg_2 con exceso de agua fría durante un tiempo prolongado el cual se hidroliza lentamente y queda como producto final:

$4\text{Hg}_2\text{O} \cdot 3\text{CrO}_3$, insoluble.

El CrO_4Hg_2 con pequeña cantidad de solución de CNK, forma un

precipitado negro verdoso de CNHg, muy estable, que con exceso de CNK forma $(CN)_2Hg$ y Hg^0 ; cristalizando además el complejo:



Según D. Sweet el NO_3H lo disuelve bien, mientras el HCl lo precipita cuantitativamente de la solución nítrica.

M. Richter sostiene que BrK, IK y CNK dan análogas reacciones. Por ejemplo con el IK da IHg verde el cual forma en exceso de IK, I_2Hg y Hg^0 para disolverse como HgI_3K .

En lo que concierne a la solubilidad del CrO_4Hg_2 fueron realizados distintos ensayos:

<u>Disolventes</u>	<u>en frío: 20°C</u>	<u>en caliente 70-90°C</u>
H ₂ O	insoluble	insoluble
CH ₃ -COOH d.	"	"
CH ₃ -COOH c.	"	"
NO ₃ H d.	"	poco soluble
NO ₃ H c.	poco soluble	soluble
SO ₄ H ₂ d.	insoluble	poco soluble
SO ₄ H ₂ c.	lo ataca	lo ataca
HCl d.	insoluble	" "
HCl c.	lo ataca	" "
OHNH ₄ c.	ppdo. negro	-
OHK c.	" "	-
Alcohol	insoluble	-
Acetona	"	-
Eter	"	-
Cl ₄ C	"	-

IV- PARTE EXPERIMENTAL

A) Preparación de sustancias y soluciones.

1) NO₃Hg: Se adoptó la técnica indicada por Calvet (18), que consiste en hacer actuar sobre mercurio la solución de ácido nítrico.

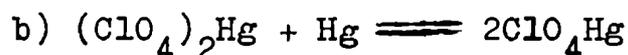
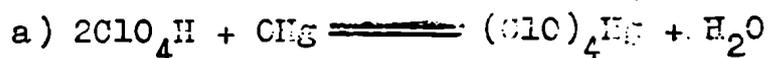
Tomando 100gr de Hg puro y 150gr de NO₃H d=1,26, se colocaron ambos en un erlenmeyer de 500ml de capacidad, donde fueron bien mezclados por fuerte agitación luego de lo cual se pasó la solución a una cápsula de porcelana dejando reposar durante tres días al abrigo de la luz. Durante este reposo la cápsula fué mantenida sobre agua a fin de evitar el calentamiento debido a la reacción.

Al cabo de ese tiempo se observaron los cristales de NO₃Hg que separados por decantación se lavaron con agua acidulada. Una vez secados con papel de filtro fueron observados cristales perfectamente blancos los que se guardaron en desecador, a oscuras, para evitar la formación de sales básicas.

Los cristales obtenidos eran prismas pertenecientes al sistema monoclinico, que eflorcían completamente al aire, al calentarlos se descomponían en óxido mercurioso y peróxido de nitrógeno. Descompuestos por la luz solar, a oscuras y en el aire se conservaban perfectamente.

En agua ~~era~~ muy solubles, aumentando la solubilidad al acidular con NO₃H.

2) ClO₄Hg: Fué empleado para su obtención el método indicado por Chikashigé, partiendo de solución de ClO₄H al 20% y OHg:



El OHg se obtuvo por vía húmeda (amarillo) agregando solución al 10% de OHNa a otra de (NO₃)₂Hg, se lavó varias veces por decanta-

ción, filtró y secó en un embudo Buchner por corriente de aire.

Se disolvieron 108gr, aproximadamente, de OHg en exceso de una solución de ClO_4H al 20%, agitando hasta total disolución; luego se evaporó a sequedad muy lentamente sobre baño maría obteniéndose $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}$.

A 100gr de $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}$ en solución acuosa se agregó Hg metálico en exceso, cuidando de agitar continuamente al principio y dejando reposar varios días para que la reacción fuera lo más completa posible, al cabo de este tiempo por concentración de la solución a baño maría se separaron los cristales de ClO_4Hg que fueron guardados en desecador al abrigo de la luz.

Los cristales en forma de agujas finas eran muy solubles en agua. Calentados lentamente perdían agua y en contacto con ella dieron lugar a la formación de sales básicas de color amarillo.

3) $\text{CH}_3\text{-COOHg}$: Siguiendo el procedimiento aconsejado por Proust fué obtenido por doble descomposición de soluciones aproximadamente N/10 de $\text{CH}_3\text{-COONa}$ y NO_3Hg , filtrando y separando luego con agua caliente de la cual precipitó por enfriamiento.

Los cristales en forma de láminas o agujas extremadamente pequeñas eran suaves al tacto y de color blanco perlado. Húmedos y a la luz ennegrecen debido a la formación de sales básicas. Calentados lentamente desprenden ácido acético y queda mercurio como residuo.

4) Solución N/10 de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$: El dicromato de potasio se obtiene puro por recristalización en agua y secado a 120-180°C (19), sus soluciones son muy estables durante largo tiempo, aún acidificadas. Para obtener la solución N/10 fueron exactamente pesados 4,903gr de la droga pura que luego de disolverlos en agua se llevó a un litro en un matraz aforado, en condiciones normales.

5) Soluciones de sales mercuriosas: A fin de establecer en forma rápida y precisa el título de las soluciones de sales mercuriosas, se citan en la bibliografía, diversos procedimientos volumétricos.

R. Burstein efectuó determinaciones de cloruros y bromuros con NO_3Hg utilizando como indicador de adsorción alizarín sulfonato de sodio. Estudios efectuados más tarde por L. D. Zombory (20), demostraron que las sales mercuriosas pueden dosarse mediante el empleo de los aniones Cl^- o Br^- utilizando como indicador de adsorción azul de bromo fenol que permite observar nítidamente el punto final de la reacción. Cuando en el medio hay exceso de iones Cl^- o Br^- la solución toma color amarillo, que vira a lila en cuanto aquellos precipitan y aparece un ligero exceso de iones Hg_2^{++} . El cambio de color es reversible de modo que también se puede valorar por retorno.

Esta es la técnica que hemos empleado para valorar las soluciones de nitrato y perclorato mercurioso. Utilizamos como reactivos:

- a) Solución N/10 de CLK preparada pesando exactamente 7,455gr de sal, recristalizada y secada a 150°C previamente; disuelta luego en agua y llevada a un litro en matraz aforado. El título se estableció con solución N/10 de NO_3Ag y CrO_4K_2 como indicador (Mohr). (19a)
- b) Solución acuosa al 0,1% de sal monosódica de azul de bromo fenol.

El punto final en la titulación de soluciones de Cl^- o Br^- con NO_3Hg , o viceversa, utilizando el citado indicador, se observa netamente agregando solo una gota en exceso y el método permite llegar a resultados exactos y precisos; pero no puede ser aplicado a titulaciones de soluciones muy diluídas, por ejemplo: soluciones de $\text{CH}_3\text{-COOHg}$ cuya solubilidad es de 0,75gr en 100ml de agua las que resultan 0,03N aproximadamente.

Soluciones N/10 fueron tituladas con una aproximación de 0,5%. Con solución 0,005N de sal mercuriosa ya no se observó bien el punto

final. Con soluciones N/10 el método es bueno en medio neutro, no interfiriendo los ácidos nítrico y sulfúrico mientras la concentración de los mismos no exceda de 0,2N y 0,1N respectivamente, tampoco interfieren NO_3K , SO_4K_2 , $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$ y $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$.

a) Solución de NO_3Hg : alrededor de 2 o 3gr de sal se trituraron en un mortero con aproximadamente 50ml de agua, la mezcla se filtró. Este tratamiento con agua, debió realizarse con rapidez, al abrigo de la luz y tantas veces como fué necesario hasta obtener disuelto el peso de sal que debía contener la solución. Se llevó a volumen y por titulación en la forma anteriormente indicada se preparó una solución N/10 de NO_3Hg .

Adicionando unas gotas de mercurio la solución se guardó en un recipiente oscuro. De esta forma se obtuvo una solución clara que no contenía NO_3H , cuyo agregado por otra parte se recomienda frecuentemente para facilitar la solubilidad del NO_3Hg y sus sales básicas.

Para 25ml de solución de CLK N/10 $f=1,010$; con dos gotas de azul de bromo fenol se gastó:

Ensayo en blanco	0,00 ml	
1 ^{er} ensayo	25,06 "	
2 ^{do} ensayo	25,04 "	promedio: 25,05ml

$$25,00 \cdot 0,1 (1,010) = 25,05 \cdot x \quad x = 0,1007$$

Título de la solución de NO_3Hg obtenida: 0,1007 N.

b) Solución de ClO_4Hg : como la sal es muy soluble en agua, se pesaron aproximadamente 30gr los que una vez disueltos fueron llevados a volumen. La titulación como en el caso anterior, realizada con 25ml de solución de CLK N/10 $f=1,010$ y con dos gotas de azul de bromo fenol; se gastó:

Ensayo en blanco	0,00 ml
1 ^{er} ensayo	24,98 "

2^{do} ensayo

24,99 ml promedio: 24,98 ml

$$25,00 \cdot 0,1 (1,010) = 24,98 \cdot x \quad x = 0,1010$$

Título de la solución de ClO_4Hg obtenida: 0,1010 N.

c) Solución de $\text{CH}_3\text{-COOHg}$: se añadieron a 1000ml de agua alrededor de 10gr de acetato mercurioso, agitando vigorosamente, luego se filtró guardando la solución, adicionada de unas gotas de mercurio, en frasco oscuro. La titulación de esta solución se podría hacer de igual manera que en los dos casos anteriormente mencionados, pero debido a la poca solubilidad de la sal no es aconsejable y se presentan los inconvenientes indicados. Por ello se prefirió valorar el Hg por el método de Volhard, que es el más importante de los métodos de determinación de dicho catión, por precipitación.(21)

El procedimiento es en un todo similar al proceso del mismo nombre empleado para la determinación de plata. En medio nítrico, en presencia de alumbre férrico, como indicador, se añade solución N/10 de SCNNH_4 hasta coloración rosada. En realidad, salvo en el mismo punto de equivalencia es difícil observar una precipitación típica como la correspondiente a la sal argéntica, pues el sulfocianato mercúrico formado es soluble tanto en exceso de mercurio como de SCNNH_4 .

Para que este método de buenos resultados es menester que se cumplan las dos condiciones siguientes, a) todo el mercurio debe estar al estado de catión mercurioso, lo cual se consigue agregando MO_4K ; b) además no deben existir en la solución iones Cl^- o Br^- .

La titulación con 25ml de la solución colocados en un erlenmeyer se efectúa previo agregado de 10ml de $\text{NO}_3\text{H}(1:1)$ y gotas de solución al 10% de MO_4K , cuyo exceso se destruye con gotas de H_2O_2 . Luego de agregar 2ml de alumbre férrico y a una temperatura inferior a 20°C se titula con solución N/10 de SCNNH_4 .

Ensayo en blanco	0,05 ml	
1 ^{er} ensayo	5,05 "	
2 ^{do} ensayo	5,05 "	promedio: 5,00 ml

$$5 \cdot 0,1 (0,998) = 25,00 \cdot x \quad x = 0,0199$$

Título de la solución de $\text{CH}_3\text{-COOHg}$ obtenida: 0,0199 N.

6) Solución N/10 de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$: Esta solución empleada para las determinaciones indirectas de cromo (Iodometría) se preparó (19b) pesando aproximadamente 25gr de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y disolviendo en un litro de agua previamente hervida, para evitar la alteración de la solución a causa del desarrollo de microorganismos (thiobactérias) y agregando, además, 0,1gr de CO_3Na_2 para evitar que la acción del Cu, disuelto en el agua por acción oligodinámica, al actuar como catalizador, favorezca la formación de tetrionato.

La solución así preparada fué dejada en reposo un día, al cabo de el cual se tituló con la de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ N/10, operación ésta que fué repetida periódicamente a fin de constatar su título que por las causas expuestas varía fácilmente.

7) Solución N/10 de SCNNH_4 : Debido a que los cristales de SCNNH_4 son muy higroscópicos, se pesó aproximadamente 9gr de los mismos y se los disolvió en 1.000ml de agua. Luego se procedió a su standardización con solución N/10 de NO_3Ag utilizando como indicador, solución saturada de alumbre férrico. (19c)

B) Técnica empleada para la interacción química del catión Hg_2^{++} con el anión $Cr_2O_7^{=}$ en diferentes medios.

Las sales mercuriosas empleadas fueron NO_3Hg en solución N/10, ClO_4Hg también en solución N/10 y $CH_3-COOHg$ en solución 0,0199 N.

Estas soluciones se trataron, en los medios que más adelante se indican con solución de $Cr_2O_7K_2$ N/10. Todas las reacciones se verificaron a temperatura ambiente y en los siguientes medios: NO_3H , SO_4H_2 y CH_3-COOH . Se ensayó también, el medio de KCl pero las sales mercuriosas al entrar en contacto con la solución clorhídrica precipitaron calomel (Cl_2Hg_2).

En lo posible se utilizaron soluciones ácidas tales que luego de la mezcla con la solución de $Cr_2O_7K_2$, la diferencia de pH fuera aproximadamente de una unidad, tratándose además que el mismo no resultara marcadamente afectado por agregado de la solución de $Cr_2O_7K_2$ lo cual fué dable observar después de cierto pH.

A las soluciones ácidas cuyo pH figura a continuación:

	17N	10N	1,7N	1N	N/10	N/100	N/1.000	N/10.000	N/100.000
NO_3H	-	-	-	0,2	1,1	2,1	3,0	4,1	5,4
SO_4H_2	-	-	-	0,4	1,4	2,3	3,1	4,1	5,4
CH_3COOH	0,1	1,1	2,0	2,2	2,6	3,2	3,8	4,5	5,6

se añadió la solución de $Cr_2O_7K_2$ posteriormente indicada, procediéndose de inmediato a determinar el pH después de dicho agregado.

Para las determinaciones de pH se utilizó un electrodo de vidrio cuya delgada lámina de composición especial, adquiere una diferencia de potencial entre ambas caras cuando estas se hallan en contacto con soluciones de diferente concentración hidrogeniónica, permitiendo así, mediante la F.E.M. que se origina, el conocimiento del pH de la solución, leído directamente en la escala del aparato empleado. El que era calibrado antes de efectuar las determinaciones con una solu

ción buffer.

De análoga manera se procedió luego de formado el precipitado por agregado de la cantidad establecida de sal mercuriosa. Conociéndose de esta forma la variación de pH originada por la formación del precipitado.

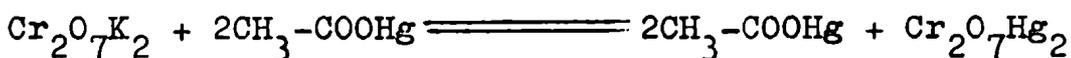
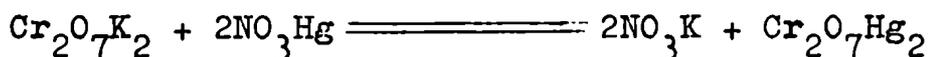
--oOo--

C) Estudio de los precipitados obtenidos.

Fueron realizadas nueve series de precipitaciones, cada una de las cuales comprende cinco operaciones con un mismo ácido, a diferentes concentraciones y por lo tanto a distintos pH. En todos los casos se utilizó una solución N/10 de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ y cada sal mercuriosa, (NO_3Hg N/10, ClO_4Hg N/10 y $\text{CH}_3\text{-COOHg}$ 0,0199 N) se ensayó en tres medios ácidos diferentes, a saber: NO_3H , SO_4H_2 y $\text{CH}_3\text{-COOHg}$.

Como quedó dicho el pH de cada medio ácido fué determinado antes y después del agregado de la solución de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$.

En cada ensayo se emplearon 50ml de solución ácida y 5ml de solución N/10 de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$. A esta mezcla fué agregado un volúmen tal de solución de sal mercuriosa que contuviera una cantidad de ésta equivalente al dicromato en solución, de acuerdo a las ecuaciones siguientes:



o sea que, a los 5ml de solución N/10 de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ le corresponden:

1,66 ml de solución N/10 de NO_3Hg

1,66 ml " " N/10 " ClO_4Hg

8,37 ml " " 0,0199 N de $\text{CH}_3\text{-COOHg}$

Estas soluciones se agregaron gota a gota y pudo observarse en la solución una opalescencia, al principio, que luego aumentaba dando un precipitado amorfo. En cambio dejando caer libremente la sal

mercuriosa de la pipeta, con velocidad constante, no se observó fenómeno alguno hasta aproximadamente dos horas después, en que comenzaron a formarse los cristales, especialmente entre pH 0 y 2. Debajo de pH 2 el precipitado obtenido era amorfo.

Los precipitados amorfos, obtenidos como queda dicho, dejados varios días en el seno del líquido madre, se transforman sin excepción en finas agujas correspondientes a la sal básica: $\text{CrO}_4\text{Hg}_2 \cdot 2\text{Hg}_2\text{O}$.

En todos los casos una vez producida la reacción se dejó en reposo de 12 a 14 horas, dentro del mismo vaso de precipitación cubierto con un vidrio de reloj, al abrigo de la luz. Al cabo de este tiempo los precipitados se filtraron y en las aguas madres de color amarillo oro se determinó el pH. La filtración se realizó a través de papel de filtro banda azul, pues los precipitados obtenidos a pH más elevado pasaron por el papel corrientemente empleado para filtración media o rápida. El precipitado retenido en el filtro se lavó una o dos veces con el líquido madre y luego con poca agua ligeramente acidulada con NO_3H ; tantas veces como fué necesario para eliminar el exceso de dicromato y sal mercuriosa que pudieran no haber reaccionado.

La eliminación de una y otra sal del precipitado se comprobó por medio de reacciones adecuadas y sensibles; el anión Cr_2O_7^- se investigó como CrO_4Pb de color amarillo, insoluble en acético y soluble en nítrico, agregando una sal de Pb soluble tal como $(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Pb}$; y el catión Hg_2^{++} con solución diluída de HCl que da un precipitado blanco de Cl_2Hg_2 , insoluble en agua pero soluble en agua regia.

Los precipitados una vez bien lavados se pasaron a un crisol de porcelana, de tara conocida, donde fueron secados en estufa a 80-100°C hasta peso constante. De esta manera se determinó el peso de cada precipitado y en cada uno de ellos se procedió a dosar Cr y Hg.

En un vaso de precipitación se trató cada uno de ellos con 50ml de solución al 10% de CO_3Na_2 , donde calentando ligeramente el precipitado se descompone quedando el cromo como cromato alcalino en solu

ción y el mercurio depositado al estado de óxido.

La separación de ambos se efectuó por filtración, pasando el cromato en el filtrado. Cada residuo se lavó varias veces, por decantación con solución de CO_3Na_2 y luego de pasado al filtro, con agua hasta total eliminación del anión cromato.

El papel de filtro con el precipitado se introdujo en un erlenmeyer donde fué tratado con 10ml de NO_3H concentrado a fin de solubilizar el óxido y dosar Hg. En el erlenmeyer se agregó agua en cantidad suficiente para que la concentración del ácido bajara aproximadamente hasta 1,5N, es decir unos 90ml. Adicionando luego gotas de solución de MO_4K al 10%, cuyo exceso fué destruido con H_2O_2 , se enfrió debajo de 15°C y se tituló con solución de SCNNH_4 empleando alumbre férrico como indicador. (22)

Los resultados que se adjuntan fueron obtenidos teniendo en cuenta que:

1 ml de solución N/10 de $\text{SCNNH}_4 = 0,01003$ gr de Hg.

En el filtrado se determinó el cromo, neutralizando primeramente con HCl y agregando luego 5% en exceso. Además 20ml de solución al 15% de IK y al cabo de tres minutos se tituló el I_2 liberado con solución N/10 de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$.

Cuando el color verde del cromato reducido comenzaba a predominar sobre el color del I_2 libre (rojo-marrón) se adicionó 2ml de solución de almidón soluble al 2%, originándose un color azul cuya desaparición indicó el punto final de la titulación. (22a)

Los resultados que figuran en las tablas siguientes se efectuaron de acuerdo a:

1 ml de solución N/10 de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 = 0,001734$ gr de Cr.

De la manera expuesta se efectuaron en todos los precipitados las determinaciones de Cr y Hg, cuyos resultados están consignados en las tablas.

En base a estos análisis fué posible tener una idea acerca de

la substancia que se forma a raíz de la reacción ya explicada en los distintos medios, pues en todos ellos el análisis de Cr y Hg indican estar en presencia de CrO_4Hg_2 .

En el caso del precipitado obtenido con NO_3Hg y $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ en medio $\text{NO}_3\text{H N}$, a fin de realizar una determinación más completa, se determinaron aisladamente en porciones diferentes de muestras los tenores de Cr, Hg y O_2 de acuerdo a los métodos indicados a continuación y cuyos resultados se consignan en las tablas 2, 3 y 4 respectivamente.

En el caso del cromo fué pesada cierta cantidad de substancia en un crisol de Pt y calcinada a mechero hasta constancia de peso. El cromo quedó transformado en Cr_2O_3 . Para asegurar esta determinación gravimétrica se efectuó sobre el Cr_2O_3 resultante de la calcinación una determinación volumétrica.

El Cr_2O_3 dentro del crisol de Pt se trató con mezcla fundente oxidante y fué calentado fuertemente durante media hora. Luego de enfriar, el crisol con su contenido, se introdujo en un erlenmeyer con 50ml de agua en la que se disolvió la mezcla. A esta solución luego de acidificar con HCl se la calentó ligeramente y al enfriar el cromo fué valorado volumétricamente siguiendo el método señalado anteriormente. (tabla 2).

La determinación de mercurio se realizó sobre nueva porción de precipitado en la forma ya indicada. (tabla 3).

El método empleado en la determinación de O_2 se basa en la combustión de la substancia en atmósfera de hidrógeno con lo cual el oxígeno se transforma en agua que se recoge sobre P_2O_5 . (22b)

El H_2 se produce por acción del HCl al medio sobre granallas de Zn y se purifica haciéndolo pasar sucesivamente a través de tres frascos lavadores que contienen respectivamente, soluciones de OHK concentrado MnO_4K al 10% en solución alcalina y SO_4H_2 concentrado.

El oxígeno residual que pueda hallarse en presencia del gas H_2 se elimina haciendo pasar la mezcla de ambos por un tubo que contiene anión

to platinado caliente. De esta manera el gas H_2 se activa y forma H_2O con el O_2 que lo impurifica, la cual queda retenida en un primer tubo en U que contiene P_2O_5 y lana de vidrio.

La corriente de gas H_2 puro y seco penetra en el tubo de combustión que contiene la substancia, colocada a su vez dentro de una navecilla de porcelana de peso conocido.

La velocidad del hidrógeno se regula contando el número de burbujas del mismo que pasan en un tiempo dado, 15-20 minutos, para purgar el aparato.

Se comienza luego a calentar lentamente hasta llegar a 500-600°C observándose que mucho antes de ser alcanzada esta temperatura se descompone la substancia. En la navecilla queda al enfriar un residuo verde oscuro, de Cr_2O_3 , y se desprenden vapores de mercurio que se amalgaman con virutas de cobre frías colocadas en el otro extremo del tubo de combustión. A continuación de éste se hallan anexos dos tubos en U con P_2O_5 y lana de vidrio, el primero de los cuales se encuentra a su vez tarado y es donde se fija el H_2O formada en la combustión del H_2 . El segundo es para cuidarse de las reabsorciones.

Una vez finalizada la operación, que dura alrededor de 30 minutos se pesa el primer tubo en U y calcula el H_2O formada. De ella se deduce el O_2 combinado.

El residuo de la navecilla es Cr_2O_3 el que una vez pesado permite calcular el O_2 que contiene. ($gr Cr_2O_3 \cdot 0,316 = gr O_2$) Esta cantidad sumada a la del O_2 combinada con el H_2 , nos da el O_2 total de la substancia. (tabla 4)

---oOo---

D) Tabla de resultados

Tabla 1) NO_3Hg y $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ en medio nítrico

	I	II	III	IV	V	
Medio inicial	$\text{NO}_3\text{H N}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 \text{ N}/10$	$\text{NO}_3\text{H N}/10$ $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K N}/10$	$\text{NO}_3\text{H N}/100$ $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 \text{ N}/10$	$\text{NO}_3\text{H N}/1000$ $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 \text{ N}/10$	$\text{NO}_3\text{H N}/10000$ $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 \text{ N}/10$	
pH final	0,1	1,1	2,1	3,1	4,1	
NO_3Hg ml sol. 0,1 N	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	
pH inicial	0,2	1,0	1,8	2,0	2,3	
mg de ppdo. tratados	20,0	20,3	21,1	9,5	5,5	
Valoración de Cr	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ ml gastados	1,20	1,19	1,30	0,53	0,30
	Cr mg hallado	2,11	2,07	2,29	0,93	0,52
	Cr gr % calculado	10,51	10,23	10,91	9,82	9,60
	Cr % en CrO_3	20,02	19,67	20,97	18,88	18,46
Valoración de Hg	SCNNH_4 ml gastados	1,55	1,55	1,60	0,75	0,43
	Hg mg hallado	15,59	15,54	16,09	7,54	4,32
	Hg gr % calculado	77,89	76,50	76,30	77,42	78,35
	Hg % en Hg_2O	80,92	79,48	79,24	80,43	81,40

Tabla 2) Determinación de Cr

	I	II	III	IV	V
mg de ppdo. tratados	91,0	235,5	187,0	185,6	233,2
mg de ppdo. calcinados	13,3	37,2	27,2	27,4	34,2
$S_2O_3Na_2$ gastados	5,35	14,78	10,98	10,80	13,60
Cr mg hallado	9,18	25,39	18,87	18,60	23,42
Cr gr % calculado	10,09	10,01	10,09	10,02	10,04
Cr en mg de Cr_2O_3	13,42	37,11	27,59	27,10	34,20
Cr % en CrO_3	19,40	19,24	19,40	19,26	19,30

Promedio de valores gr de Cr %: 10,05

Gr de Cr % contenidos teóricamente en CrO_4Hg_2 : 10,05

Tabla 3) Determinación de Hg

	I	II	III	IV	V
mg de ppdo. tratados	211,2	221,0	177,5	194,8	494,8
SCN ₄ ml gastados	16,52	17,28	13,73	15,28	38,15
Hg mg hallado	163,68	171,21	137,21	151,11	382,45
Hg gr % calculado	77,50	77,47	77,58	77,72	77,32
Hg % en Hg ₂ O	80,51	80,49	80,52	80,75	80,33

Promedio de valores gr de Hg %: 77,51

Gr de Hg % contenidos teóricamente en CrO₄Hg₂: 77,55

Tabla 4) Determinación de O₂

	I	II	III
mg de ppdo. tratados	143,0	154,0	100,4
mg de ppdo. calcinados	21,2	23,0	14,8
Cr mg hallado	14,5	15,7	10,1
O ₂ mg hallado	6,70	7,36	4,70
H ₂ O mg pesados	12,7	13,8	8,3
O ₂ mg total hallado	17,99	19,68	12,34
O ₂ gr % calculado	12,57	12,50	12,30

Promedio de valores gr de O₂ %: 12,45

Gr de O₂ % contenidos teóricamente en CrO₄Hg₂: 12,40

Tabla 5) NO_3Hg y $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ en medio sulfúrico.

	I	II	III	IV	V	
Medio inicial	SO_4H_2 N $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ N/10	SO_4H_2 N/10 $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ N/10	SO_4H_2 N/100 $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ N/10	SO_4H_2 N/1000 $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ N/10	SO_4H_2 N/10000 $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ N/10	
pH inicial	0,5	1,3	2,2	3,2	4,2	
NO_3Hg ml sol. 0,1 N	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	
pH final	0,6	1,4	1,9	2,0	2,4	
mg de ppdo. tratados	25,8	25,7	22,0	22,3	12,3	
Valoración de Cr	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ ml gastados	1,45	1,40	1,20	1,20	0,80
	Cr mg hallado	2,54	2,46	2,11	2,11	1,41
	Cr gr % calculado	9,87	9,59	9,60	9,47	11,44
	Cr % en CrO_3	18,97	18,44	18,45	18,20	21,99
Valoración de Hg	SCNNH_4 ml gastados	2,00	2,00	1,70	1,73	0,95
	Hg mg hallado	20,12	20,12	17,10	17,40	9,56
	Hg gr % calculado	77,98	77,98	77,28	78,04	79,67
	Hg % en Hg_2O	81,02	81,03	80,20	81,08	80,71

Tabla 6) NO_3Hg y $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ en medio acético

	I	II	III	IV	V	
Medio inicial	$\text{CH}_3\text{-COOH}$ 17/N $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ N/10	$\text{CH}_3\text{-COOH}$ 10N $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ N/10	$\text{CH}_3\text{-COOH}$ 1,7N $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ N/10	$\text{CH}_3\text{-COOH}$ N/100 $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ N/10	$\text{CH}_3\text{-COOH}$ $\frac{\text{N}}{10000}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ N/10	
pH inicial	0,1	1,1	2,0	3,3	4,3	
NO_3Hg ml sol. 0,1 N	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	
pH final	0,1	1,2	1,9	2	2,1	
mg de ppdo. tratados	No ppta	20,4	13,6	8,9	14,4	
Valoración de Cr	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ ml gastados	-	1,11	0,70	0,50	0,75
	Cr mg hallado	-	1,93	1,22	0,96	1,31
	Cr gr % calculado	-	9,50	8,99	10,79	9,10
	Cr % en CrO_3	-	18,26	17,28	20,75	17,50
Valoración de Hg	SCNNH_4 ml gastados	-	1,60	1,15	0,70	1,10
	Hg mg hallado	-	16,09	11,56	7,04	11,06
	Hg gr % calculado	-	78,90	79,64	20,73	17,50
	Hg % en Hg_2O	-	81,97	82,74	81,15	79,93

Tabla 7) ClO_4Hg y $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ en medio nítrico

	I	II	III	IV	V	
Medio inicial	$\text{NO}_3\text{H N}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 \text{ N/10}$	$\text{NO}_3\text{H N/10}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 \text{ N/10}$	$\text{NO}_3\text{H N/100}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 \text{ N/10}$	$\text{NO}_3\text{H N/1000}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 \text{ N/10}$	$\text{NO}_3\text{H N/10000}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 \text{ N/10}$	
pH inicial	0,1	1,1	2,1	3,1	4,1	
$\text{ClO}_4\text{H ml}$ sol. 0,1 N	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	
pH final	0,2	1,1	2,0	2,2	3,0	
mg de ppdo. tratados	13,11	17,93	17,70	9,85	6,90	
Valoración de Cr	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \text{ ml}$ gastados	0,80	1,05	1,05	0,55	0,40
	Cr mg hallado	1,40	1,84	1,81	0,96	0,76
	Cr gr % calculado	10,76	10,33	10,24	9,76	11,05
	Cr % en CrO_3	20,69	1,86	19,69	18,76	21,24
Valoración de Hg	$\text{SCNNH}_4 \text{ ml}$ gastados	1,00	1,38	1,36	0,76	0,53
	Hg mg hallado	10,66	13,88	13,68	7,64	5,33
	Hg gr % calculado	76,79	77,59	77,29	77,80	77,27
	Hg % en Hg_2O	79,78	80,61	80,30	80,83	80,28

Tabla 8) ClO_4Hg y $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ en medio sulfúrico.

	I	II	III	IV	V	
Medio inicial	SO_4H_2 N $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ N/10	SO_4H_2 N/10 $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ N/10	SO_4H_2 N/100 $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ N/10	SO_4H_2 N/1000 $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ N/10	SO_4H_2 N/10000 $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ N/10	
pH inicial	0,5	1,3	2,2	3,2	4,2	
ClO_4Hg ml sol. 0,1 N	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	
pH final	0,7	1,4	2,2	2,8	3,2	
mg de ppdo. tratados	13,5	9,9	18,5	4,7	9,0	
Valoración de Cr	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ ml gastados	0,90	0,57	1,05	0,30	0,50
	Cr mg hallado	1,58	1,00	1,84	0,52	0,88
	Cr gr % calculado	11,00	10,33	9,99	11,23	9,78
	Cr % en CrO_3	21,15	19,47	19,76	21,59	18,90
Valoración de Hg	SCNNH_4 ml gastados	1,14	0,75	1,43	0,36	0,70
	Hg mg hallado	11,46	7,25	14,38	3,62	7,04
	Hg gr % calculado	77,54	76,01	77,76	77,05	78,24
	Hg % en Hg_2O	80,55	78,97	80,79	80,05	81,29

Tabla 9) ClO_4Hg y $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ en medio acético.

	I	II	III	IV	V	
Medio inicial	$\text{CH}_3\text{-COOH}$ 17/N $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ N/10	$\text{CH}_3\text{-COOH}$ 10N $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ N/10	$\text{CH}_3\text{-COOH}$ 1,7N $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ N/10	$\text{CH}_3\text{-COOH}$ N/100 $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ N/10	$\text{CH}_3\text{-COOH}$ $\frac{\text{N}}{10000}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ N/10	
pH inicial	0,1	1,1	2,0	3,3	4,3	
ClO_4Hg ml sol. 0,1 N	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	
pH final	0,1	1,0	1,9	2,0	2,2	
mg de ppdo. tratados	No ppta.	29,5	21,9	10,5	9,4	
Valoración de Cr	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ ml gastados	-	1,80	1,30	0,60	0,55
	Cr mg hallado	-	3,00	2,27	1,04	0,97
	Cr gr % calculado	-	10,18	10,37	9,98	10,32
	Cr % en CrO_3	-	19,57	19,90	19,08	19,84
Valoración de Hg	SCNNH_4 ml gastados	-	2,30	1,70	0,81	0,72
	Hg mg hallado	-	23,3	17,10	8,14	7,24
	Hg gr % calculado	-	78,36	78,09	77,60	78,11
	Hg % en Hg_2O	-	81,41	81,33	80,62	81,15

Tabla 10) CH_3COOHg y $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ en medio nítrico

	I	II	III	IV	V	
Medio inicial	$\text{NO}_3\text{H N}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 \text{ N/10}$	$\text{NO}_3\text{H N/10}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 \text{ N/10}$	$\text{NO}_3\text{H N/100}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 \text{ N/10}$	$\text{NO}_3\text{H N/1000}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 \text{ N/10}$	$\text{NO}_3\text{H N/10000}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 \text{ N/10}$	
pH inicial	0,1	1,1	2,1	3,1	4,1	
CH_3COOHg ml sol. 0,0199N	8,37	8,37	8,37	8,37	8,37	
pH final	0,3	1,3	2,2	3,2	3,0	
mg de ppdo. tratados	14,3	15,0	13,0	17,2	8,2	
Valoración de Cr	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ ml gastados	0,80	1,01	0,75	1,00	0,50
	Cr mg hallado	1,40	1,76	1,32	1,76	0,88
	Cr gr % calculado	9,84	11,74	10,16	10,22	10,75
	Cr % en CrO_3	18,93	22,57	19,53	19,66	20,67
Valoración de Hg	SCNNH_4 ml gastados	1,10	1,15	1,00	1,33	0,63
	Hg mg hallado	11,06	11,56	10,06	13,37	6,33
	Hg gr % calculado	77,34	77,06	77,38	77,73	77,17
	Hg % en Hg_2O	80,35	80,06	80,39	80,76	80,17

Tabla 11) CH_3COOHg y $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ en medio sulfúrico

	I	II	III	IV	V	
Medio inicial	SO_4H_2 N $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ N/10	SO_4H_2 N/10 $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ N/10	SO_4H_2 N/100 $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ N/10	SO_4H_2 N/1000 $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ N/10	SO_4H_2 N/10000 $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ N/10	
pH inicial	0,5	1,3	2,2	3,2	4,2	
CH_3COOHg ml sol. 0,0199N	8,37	8,37	8,37	8,37	8,37	
pH final	0,7	1,5	2,2	3,1	3,3	
mg de ppdo. tratados	16,0	8,40	7,10	7,70	10,41	
Valoración de Cr	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ ml gastados	0,90	0,50	0,40	0,45	0,60
	Cr mg hallado	1,58	0,88	0,70	0,79	1,05
	Cr gr % calculado	9,90	10,48	9,91	10,27	10,16
	Cr % en CrO_3	19,03	20,15	19,05	19,70	19,53
Valoración de Hg	SCNNH_4 ml gastados	1,20	0,65	0,55	0,60	0,80
	Hg mg hallado	12,07	6,53	5,53	0,03	8,04
	Hg gr % calculado	75,45	77,86	77,92	78,51	80,39
	Hg % en Hg_2O	78,39	80,89	80,95	81,57	80,38

Tabla 12) CH_3COOHg y $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ en medio acético.

	I	II	III	IV	V	
Medio inicial	CH_3COOH 17/N $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ N/10	CH_3COOH 10N $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ N/10	CH_3COOH 1,7N $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ N/10	CH_3COOH N/100 $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ N/10	CH_3COOH $\frac{\text{N}}{10000}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ N/10	
pH inicial	0,1	1,1	2,0	3,3	4,3	
CH_3COOHg ml sol. 0,0199N	8,37	8,37	8,37	8,37	8,37	
pH final	0,1	1,0	1,8	1,9	2,0	
mg de ppdo. tratados	No ppta.	16,1	16,6	7,1	10,0	
Valoración de Cr	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ ml gastados	-	1,00	1,10	0,45	0,60
	Cr mg hallado	-	1,74	1,92	0,78	1,04
	Cr gr % calculado	-	10,85	11,34	11,07	10,48
	Cr % en CrO_3	-	20,87	21,80	21,28	20,15
Valoración de Hg	SCNNH_4 ml gastados	-	1,23	1,30	0,55	0,77
	Hg mg hallado	-	12,40	13,03	5,55	7,74
	Hg gr % calculado	-	77,03	78,53	77,88	77,46
	Hg % en Hg_2O	-	80,03	81,59	80,91	80,41

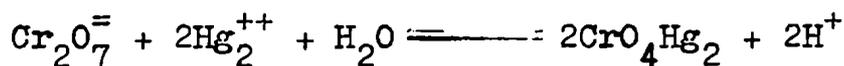
V.-CONCLUSIONES

Se ha comprobado que en medio de:

- a) ácido nítrico de concentraciones comprendidas entre 1 N y N/10.000;
- b) ácido sulfúrico de concentraciones comprendidas también entre 1 N y N/10.000; y
- c) ácido acético de concentraciones comprendidas entre 17 N y N/10.000 el anión dicromato reacciona con el catión mercurioso produciendo precipitado de cromato mercurioso neutro: CrO_4Hg_2 .

A diluciones de los ácidos mencionados N/100 se observan en todos los casos, después de la precipitación del cromato mercurioso, una disminución del pH de la solución.

La reacción entre ambos iones, dicromato y mercurioso debe interpretarse:



La precipitación antedicha requiere un exceso de iones dicromato.

--oOo--

Luigi G. Banchi
4/11/1930

VI.-BIBLIOGRAFIA

- (1) Alvim Cox: Z. Anorg. Chem. 40; 147- (1904)
- (2) N.Parravano y A. Pasta: Gazz. Chim. Ital 37; 252- (1907)
- (3) Alvim Cox: J. Am. Chem. Soc. 28; 1694-1710
C.A. (1907)- 528
- (4) J.Sand y K.Kaestle: Z. Anorg. Chem. 52; 101-23- (1907)
C.A. (1907)- 700
- (5) René Paris: Bull. Soc. Chim. 5-4; 1083-11 (1937)
C.A. (1938)- 1167
- (6) Hisaji Kato y Takeo Watase: J. Chem. Soc. Japan. 58; 354-61
(1937)
- (7) Neuss y Riemann: J. Am. Chem. Soc. 56; (1934)
- (8) Charlot G.: Théorie et méthode nouvelle d'Analyse Cualitative
(1946) pag. 96
- (8a) id id id pag. 269
- (9) Seidell A.: Solubilities of inorganic and metal organic com-
pounds (1940)
Vol. I pag. 640
- (9a) id id id Vol. I pag. 639
- (10) Pascal y Baud: Traité de chimie minérale (1933)
Tomo X pag. 455
- (10a)id id id Tomo III pag. 207
- (10b)id id id Tomo II pag. 233
- (11) J. Newton Friend: A textbook of Inorganic Chemistry (1921)
Vol. VII part. III pag. 44
- (11a)id id id Vol. III part. II pag. 262
- (12) Vogel A. I.: Qualitative Chemical Analysis (1947)
pag. 300
- (12a)id id id pag. 307
- (12b)id id id pag. 283
- (13) Treadwell Hall: Analytical Chemistry (1947)
Vol. I pag. 427
- (13a) Vol. I pag. 512

- (14) Grignard V.: *Traité de Chimie Organique* (1939)
Tomo IX pag. 192
- (14a) id id id Tomo IX pag. 198
- (15) Mellor J. W.: *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry* (1940)
Vol. II pag. 370
- (15a) id id id Vol. IV pag. 984
- (15b) id id id Vol. XI pag. 281
- (16) Kolthoff y Larson: *J. Am. Chem. Soc.* 56; 1881- (1934)
- (17) Gmelin-Kraut: *Handbuch der organischen chemie* (1848)
Tomo I pag. 606
- (18) Calvet E.: *Química General* (1940)
Tomo I pag. 720
- (19) Kolthoff y Sandell: *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*
(1947) pag. 584
- (19a) id id id pag. 569
- (19b) id id id pag. 621
- (19c) id id id pag. 475
- (20) Zombory L. V.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 215-55- (1933)
- (21) Kolthoff y Stenger: *Volumetric Analysis*
Vol. II pag. 336
- (22) Scott W.: *Standard Methods of Chemical Analysis*
Vol. I pag. 580
- (22a) id id id Vol. I pag. 288
- (22b) id id id Vol. I pag. 684

VII.-INDICE

	Página
I.- Introducción	1
II.- Parte Teórica	
A) Equilibrio entre el anión cromato y dicromato en soluciones acuosas. Cálculo de las constantes de equilibrio.	3
B) Estabilización de la valencia por formación de precipitado insoluble. Ejemplos.	10
III.- Principales propiedades de las sustancias empleadas y obtenida, con particular referencia a los aniones respectivos.	
A) Acidos crómicos y dicrómico. Aniones cromato y dicromato ($\text{CrO}_4^{=}$ y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$).	14
B) Acido nítrico y sus soluciones acuosas. Anión nitrato (NO_3^-).	16
C) Acido acético y sus soluciones acuosas. Anión acetato ($\text{CH}_3\text{-COO}^-$).	18
D) Acido perclórico y sus soluciones acuosas. Anión perclorato (ClO_4^-).	19
E) Acido sulfúrico y sus soluciones acuosas. Anión sulfato (SO_4^-).	20
F) Nitrato mercurioso, reseña de métodos de obtención y características de sus soluciones.	21
G) Perclorato mercurioso.	22
H) Acetato mercurioso	23
I) Cromato mercurioso, propiedades observadas y ensayos de solubilidad.	24
IV.- Parte Experimental	
A) Preparación de sustancias y soluciones	
1) Nitrato mercurioso.	26
2) Perclorato mercurioso.	26
3) Acetato mercurioso.	27
4) Solución N/10 de dicromato de potasio.	27
5) Soluciones de sales mercuriosas.	28
a) Solución N/10 de nitrato mercurioso	29
b) " N/10 " perclorato "	29
c) " 0,0199N de acetato "	30
6) Solución N/10 de tiosulfato de sodio	31
7) " N/10 " sulfocianuro de amonio	31

	Página
B) Técnica empleada para la interacción química del catión mercurioso en diferentes medios. Determinación de pHi	32
C) Estudio de los precipitados obtenidos	33
D) Tabla de resultados	38
V.- Conclusiones	50
VI.- Bibliografía	51