

## Tesis de Posgrado

# Solubilidad de algunas sales de plomo en soluciones de acetatos alcalinos : Tiocianato y ferricianuro, obtención de ferricianuros de plomo

Blanco, Oscar Pedro

1956

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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

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

#### Cita tipo APA:

Blanco, Oscar Pedro. (1956). Solubilidad de algunas sales de plomo en soluciones de acetatos alcalinos : Tiocianato y ferricianuro, obtención de ferricianuros de plomo. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0899\\_Blanco.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0899_Blanco.pdf)

#### Cita tipo Chicago:

Blanco, Oscar Pedro. "Solubilidad de algunas sales de plomo en soluciones de acetatos alcalinos : Tiocianato y ferricianuro, obtención de ferricianuros de plomo". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1956.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0899\\_Blanco.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0899_Blanco.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

# I

## RESUMEN

### INTRODUCCION

Es conocida desde hace tiempo la propiedad de algunas sales de plomo de ser más solubles en soluciones de acetatos alcalinos que en agua. El propósito del presente trabajo consiste en estudiar bajo ese punto de vista el comportamiento del tiocianato y del ferricianuro de plomo, encaminando las experiencias hacia el aislamiento de sales dobles ó complejas cuya composición química permita formular un mecanismo explicativo del aumento de solubilidad.-

### ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

a) La sal más estudiada ha sido el sulfato de plomo. De sus soluciones en acetatos alcalinos se han obtenido los siguientes compuestos:  $\text{SO}_4\text{Pb} \cdot \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  y  $\text{SO}_4\text{Pb} \cdot \text{SO}_4\text{K}_2$ . Más tarde la investigación se extendió a otras sales, especialmente a los halogenuros. Y recientemente al ferricianuro-nitrato de plomo y tiosulfato de plomo.-

b) Los datos acerca del ferricianuro de plomo son contradictorios y no se encuentran en bibliografía métodos para su preparación. Por tal causa los trabajos fueron conducidos hasta ese objetivo.-

### PARTE EXPERIMENTAL

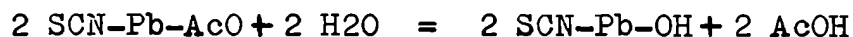
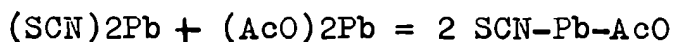
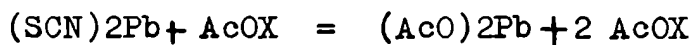
Estudio de la solubilidad del tiocianato de plomo en soluciones de acetatos alcalinos: La solubilidad de esta sal es notablemente incrementada por los acetatos de amonio, potasio y sodio.- Para la obtención de las sales dobles ó complejas se empleó en general la siguiente técnica: Se procedió a saturar con tiocia-

## II

nato de plomo en frío y en caliente, la solución acética del acetato. Se filtró y el filtrado se dejó concentrar por evaporación a la temperatura ambiente. Al cabo de un tiempo variable (dependiente de la concentración del acetato) se separan los compuestos cristalinos. De todas las experiencias realizadas con distintas concentraciones de acetatos, sólo se aislaron dos compuestos: (SCN)2Pb y SCN-Pb-OH

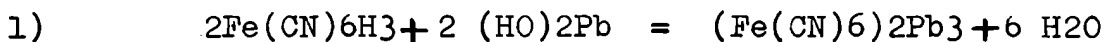
La aparición de uno u otro depende de la acidez y de la concentración del acetato, siendo independiente del catión de éste.-

El tiocianato de plomo precipita por simple concentración de las soluciones. Para el compuesto básico se sugiere el siguiente mecanismo:



Cuando se emplea alta concentración de acético, es posible la obtención del siguiente compuesto: (SCN)2Pb.(AcO)2Pb

Ferricianuro de plomo: No habiendo encontrado en la bibliografía a nuestro alcance método alguno que describa la preparación del ferricianuro de plomo, hemos considerado la posibilidad de obtenerlo por alguno de los siguientes procedimientos:



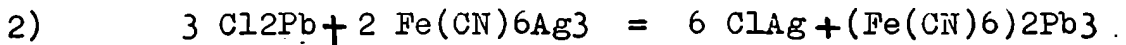
Sobre una solución de ácido ferricianhídrico (preparado con ferricianuro de plata y ácido clorhídrico) se agrega una suspensión acuosa de hidróxido de plomo. Esta se disuelve perfectamente con producción de una solución límpida de color amarillo-verdoso.

Cuando se sobrepasa la cantidad de hidróxido de plomo correspondiente a la ecuación anterior, precipita instantáneamente un

compuesto rojo de fórmula probable:

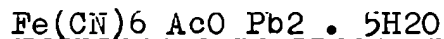


Si la solución se deja concentrar a temperatura ambiente, se separan cristales rojos de  $\underline{(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2\text{Pb}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}$ . El mismo compuesto se obtiene por agregado de alcohol ó acetona.-

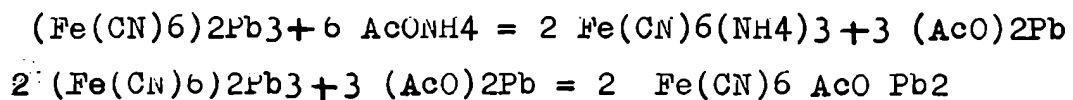


Se agregó la suspensión acuosa de ferricianuro de plata sobre una solución caliente de cloruro de plomo. Se forma cloruro de plata que se separa por filtración, y de la solución amarillo-verdosa remanente se separa el ferricianuro de plomo, heptahidrato, por agregado de alcohol ó acetona, ó simple concentración.-

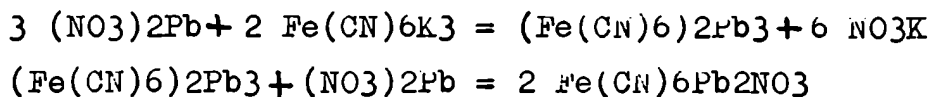
Estudio de la solubilidad del ferricianuro de plomo en acetato de amonio: Saturando la solución de acetato de amonio con la sal de plomo, se separa de ella la siguiente sal doble:



Como de la mezcla de soluciones de ferricianuro de plomo y acetato de plomo se obtiene el mismo compuesto, puede formularse la siguiente interpretación:



Obtención del ferricianuro-nitrato de plomo: Agregando alcohol a la mezcla de soluciones de ferricianuro de plomo y nitrato de plomo, precipita ferricianuro-nitrato de plomo. Este hecho sirve para poder formular una interpretación de la formación de este compuesto a partir de ferricianuro de potasio y nitrato de plomo:



=====

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

RESOLUBILIDAD DE ALGUNAS SALES DE PLOMO EN SOLUCIONES DE  
ACETATOS ALCALINOS: TIOCIANATO Y FERRICIANURO"  
"OBTENCION DE FERRICIANUROS DE PLOMO"

por

OSCAR PEDRO BLANCO

*TESIS* 899

Tesis presentada para optar al Título de Doctor en Química

-1956-

Agradezco al Dr.A.Ruspini la gentileza de haber respaldado esta Tesis, así como al Dr.A.H.Guerrero, quien propuso el tema y dirigió su realización.

También deseo expresar mi reconocimiento al Dr.C.J.Sambucetti, por su desinteresada y valiosa colaboración, y a los directores del Estudio Químico "APA", donde se efectuó parte de la labor experimental.-

## SUMARIO

- I.- INTRODUCCION
- II.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS
  - a) Sobre la solubilidad de algunas sales de plomo en acetatos alcalinos.
  - b) Sobre la obtención del ferricianuro de plomo.
- III.- PARTE EXPERIMENTAL
  - 1) a) Tiocianato de plomo; síntesis y análisis.
    - b) Estudio de su solubilidad en acetato de amonio, potasio y sodio.
    - c) Aislamiento y análisis de los productos obtenidos
    - d) Interpretación teórica de los resultados.
  - 2) a) Ferricianuro de plomo. Métodos para su obtención.
    - b) Aislamiento y análisis de los productos obtenidos
    - c) Estudio de su solubilidad en acetato de amonio.
    - d) Aislamiento y análisis de los productos obtenidos
    - e) Interpretación teórica de los resultados.
- IV.- RESUMEN Y CONCLUSIONES

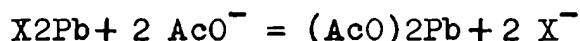
I

INTRODUCCION

El propósito inicial del presente trabajo ha sido el estudio del comportamiento del tiocianato y del ferricianuro de plomo en soluciones de acetatos alcalinos. Es conocida la particularidad que presentan algunas sales de plomo de ser más solubles en dichas soluciones que en agua. Ese fenómeno depende fundamentalmente de la sal de plomo en cuestión, y para una misma sal, su solubilidad es función de la concentración del acetato, de la temperatura y del pH.-

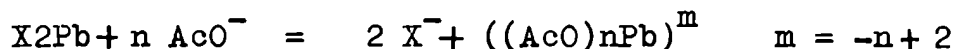
Para explicar tal aumento de solubilidad se han propuesto varios mecanismos (1 y 2):

1) Admitiendo una reacción de doble descomposición:

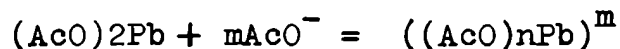


Siendo el acetato de plomo una sal poco disociada en soluciones acuosas, la reacción tenderá a la derecha, provocando así la solubilización de la sal de plomo.

2) Por formación de un ion complejo:



3) Por la coexistencia de las dos primeras reacciones en equilibrio dependiente de las condiciones experimentales.



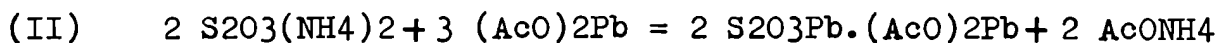
En base a los trabajos de F.Calarco(1) y G.J.Sambucetti (2), creemos probado que, en efecto, la formación del acetato de plomo constituye la etapa inicial del proceso. La segunda etapa es un estado de equilibrio, que de acuerdo a la ley de acción de las masas, depende de la concentración de acetato. Los casos de las



soluciones del tiosulfato de plomo y del ferricianuro-nitrato de plomo en acetato de amonio confirman estas aseveraciones (2): La solución de  $S_2O_3Pb$  en  $AcONH_4$  se produce por formación de acetato de plomo:



A medida que se agrega más  $S_2O_3Pb$  aumenta la concentración de  $(AcO)_2Pb$  y de  $S_2O_3^{=}$  en solución, hasta que alcanza la relación para la formación de la sal doble, que precipita:



Esta interpretación se apoya en los siguientes hechos:

- 1) La sal doble se disuelve en exceso de  $AcONH_4$  (por acción de masa se invierte el sentido de (II)).-
- 2) Si a la solución de  $S_2O_3Pb$  en  $AcONH_4$  se agrega  $(AcO)_2Pb$ , se precipita la sal doble.-
- 3) La sal doble también se obtiene mezclando soluciones de tiosulfato de sodio y acetato de plomo.-

Esto también se produce en el caso del ferricianuro-nitrato de plomo: el compuesto de fórmula  $Fe(CN)_6NO_3Pb_2(AcO)_2Pb \cdot 5H_2O$ , se obtiene a partir de ferricianuro-nitrato de plomo y acetato de plomo, así como de soluciones de ferricianuro-nitrato de plomo en acetato de amonio.-

Como hemos dicho, inicialmente nuestro propósito fué es estudio del comportamiento del tiocianato y del ferricianuro de plomo frente a soluciones de acetatos alcalinos, tratando de obtener sales dobles ó complejas cuya composición química permita formular un mecanismo explicativo del aumento de solubilidad.

En el caso del tiocianato, las experiencias fueron llevadas dentro del orden que nos habíamos propuesto. En el del ferricianuro de plomo, en cambio, nos encontramos frente al problema de la imposibilidad de la preparación de esta sal; ya que no hallamos

en la bibliografía a nuestro alcance método alguno que describa su obtención. Además trabajos recientes han demostrado que no precipita de soluciones conteniendo iones plomo y ferricianuro (2: Obtención de un ferricianuro-nitrato de plomo). Ante tal situación, tratamos de idear un procedimiento que permita su separación, por lo que las experiencias fueron encaminadas hacia ese fin.-

## II

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOSa) Sobre la solubilidad de algunas sales de plomo en soluciones de acetatos alcalinos

La sustancia más estudiada bajo este punto de vista es el sulfato de plomo. La solubilidad de esta sal es incrementada notablemente por el agregado de acetato de amonio, potasio y sodio. Es tanto más soluble cuanto mayor es la concentración de acetato, como puede apreciarse en la siguiente tabla:

TABLA I (3)

AcONH <sub>4</sub>	S <sub>0</sub> 4Pb	Relación
g/l	g/l	
.....	0,041	1
7,96	0,636	15,5
15,91	1,37	33,4
31,70	3,04	74,1
53,40	5,60	136,6
106,8	16,8	409,8

De soluciones de S<sub>0</sub>4Pb en AcONH<sub>4</sub> y AcOK se han separado los siguientes compuestos:



En cambio, de AcONa no se obtuvo precipitado alguno.

En la solución en equilibrio con la fase sólida (en el caso de los acetatos de amonio y potasio) sólo se encontró AcOK y (AcO)<sub>2</sub>Pb.

En la solución de S<sub>0</sub>4Pb en AcONa se encontró la cantidad de SO<sup>-</sup> correspondiente a la del S<sub>0</sub>4Pb disuelto (4).-

Tales diferencias se atribuyen a las diferencias de solubilidad del S<sub>0</sub>4Na<sub>2</sub> y del S<sub>0</sub>4K<sub>2</sub> en soluciones de los acetatos de sus

respectivos cationes , como se observa en la siguiente tabla:

TABLA II

Solubilidad del  $\text{SO}_4\text{K}_2$  y del  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  en los acetatos de sus cationes (En mol. de sal por 1000 mol. de agua):

Solución $\text{SO}_4\text{K}_2\text{-AcOK}$		Solución $\text{SO}_4\text{Na}_2\text{-AcONa}$	
AcOK	$\text{SO}_4\text{K}_2$	AcONa	$\text{SO}_4\text{Na}_2$
.....	12,47	.....	35,5
12,85	7,87	11,85	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

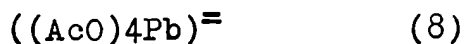
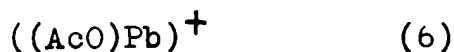
Siendo la solubilidad del  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  mayor que la del  $\text{SO}_4\text{K}_2$  en esas condiciones, las soluciones de  $\text{SO}_4\text{Pb}$  en acetato de sodio no están saturadas respecto del  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ , a lo que se debe que no precipite la sal doble. En la misma forma se explica la ausencia de  $\text{SO}_4^-$  en la solución en el caso del AcOK, diciendo que se debe a la disminución de la solubilidad del  $\text{SO}_4\text{K}_2$  en presencia de AcOK.-

Estos hechos experimentales fundamentan las distintas interpretaciones del aumento de solubilidad y de la formación de las sales dobles. Noyes (5) basándose en que en una solución de sulfato de plomo en acetato de amonio, el pb no se encuentra al estado de ion formula la siguiente interpretación:



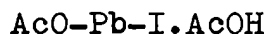
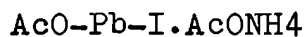
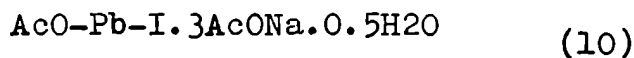
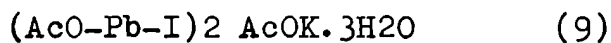
El  $\text{SO}_4\text{Pb}$  aumenta su solubilidad cuando se incrementa la concentración de acetato, hecho experimental que concuerda con la teoría, ya que si el acetato de plomo diera iones acetato, se observaría una disminución y no un aumento de solubilidad.-

Otra interpretación aceptada, además de la poca disociación del acetato de plomo, la formación de iones complejos, tales como:

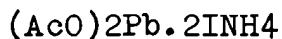
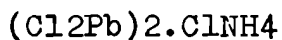


Otro grupo de sustancias que ha sido estudiada del punto de vista de su comportamiento en soluciones de acetatos alcalinos, es el de los halogenuros de plomo:

De las soluciones de  $\text{I}_2\text{Pb}$  en acetatos, se han separado varias sales dobles, entre las que pueden citarse:

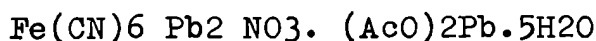


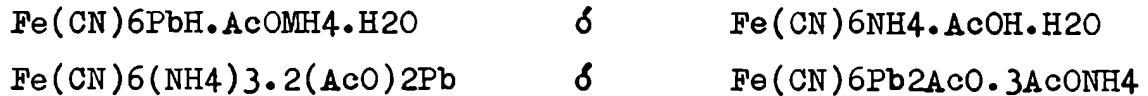
De  $\text{Cl}_2\text{Pb}$ ,  $\text{Br}_2\text{Pb}$ ,  $\text{I}_2\text{Pb}$  en soluciones de acetato de amonio:



Las consideraciones sobre el comportamiento de los halogenuros de plomo son análogas a las que se hicieron sobre el  $\text{SO}_4\text{Pb}$ .—

Recientemente, de las soluciones de ferricianuro-nitrato de plomo en acetato de amonio, se lograron separar las siguientes sales(2)





De soluciones de tiosulfato de plomo en acetato de amonio, se separa la siguiente sal doble:  $2 \text{S}_2\text{O}_3\text{Pb} \cdot (\text{AcO})_2\text{Pb}$

Consideraremos ahora las aplicaciones analíticas:

La mencionada propiedad de algunas sales de plomo de disolverse en acetatos, tiene gran importancia en el análisis cuali - cuantitativo, ya que permite: 1) Separar el plomo de otros cationes y 2) Separar e identificar aniones cuyas sales de plomo son solubles, de otras que no lo son.-

a) Cuando se precipita al estado de sulfuros la segunda división de cationes, se trata el insoluble con  $\text{NO}_3\text{H}$  3N. La parte soluble se lleva a humos sulfúricos y el  $\text{SO}_4\text{Pb}$  se separa disolviendo en  $\text{AcONH}_4$  3 N acidificando con  $\text{AcOH}$ , y se reconoce Pb con  $\text{CrO}_4\text{K}_2$ .- También puede precipitar  $\text{SO}_4(\text{BiO})_2$  junto al  $\text{SO}_4\text{Pb}$ ; ambos se disuelven en  $\text{AcONH}_4$ , pero el primero no precipita con cromato en medio acético (11).-

b) Del punto de vista cuantitativo, el  $\text{SO}_4\text{Pb}$  puede separarse de otros insolubles disolviendolo en caliente con  $\text{AcONH}_4$  y 1 % de  $\text{AcOH}$ . En el filtrado se determina Pb por el método del cromato aplicando un factor gravimétrico empírico (12).-

c) Separación de Pb y Ba, llevándolos al estado de sulfatos y disolviéndolos con acetato de amonio (13).-

d) También puede separarse el  $\text{SO}_4\text{Pb}$  del ácido silícico y del  $\text{SO}_4\text{Ca}$  siempre que la relación Pb:Ca sea menor que 0,5 (14).-

e) Separación de Pb y Tl (15), basada en que el  $\text{I}_2\text{Pb}$  se disuelve en  $\text{AcONH}_4$ , y el  $\text{ITl}$  no .-

f) El Pb, cuando es precipitado como  $\text{Cl}_2\text{Pb}$  en la primera división de cationes ( marcha clásica ), se separa por disolución en

caliente. Aprovechando que es soluble en  $\text{AcONH}_4\text{-AcOH}$ , se ha propuesto extraerlo del precipitado de los cloruros de los elementos de esa división con  $\text{AcONH}_4$  en medio acético en frío, y reconocer Pb en el filtrado con cromato (16).-

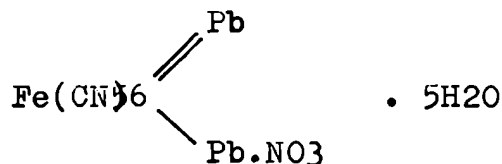
Se está estudiando la posibilidad de separar  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{\equiv}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{\equiv}$  y  $\text{SCN}^-$ . Tratando con Pb una solución que contenga esos tres aniones, precipita ferrocianuro y tiocianato. El filtrado contiene todo el ferricianuro y poco tiocianato. Del precipitado, tratado con  $\text{AcONH}_4$  se disuelve el  $(\text{SCN})_2\text{Pb}$  y queda insoluble el ferrocianuro (17).-

La valoración de  $\text{S}_2\text{O}_3^{\equiv}$  en el  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Pb}$  presenta el problema de que este compuesto es insoluble en agua y se descompone por los ácidos. C.J.Sambucetti lo disuelve en acetato de amonio y valora directamente por iodometría (2).-

b) Sobre la obtención del ferricianuro de plomo:

Bajo este nombre, y con fórmula  $(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2\text{Pb}_3$ , penta ó hexahidrato, aparece en Hogdman (18) como un compuesto algo soluble en agua de color pardo oscuro ó rojo. J.Curtman (19) lo cita como un precipitado rojo insoluble en agua. Otros autores (20 y 21) afirman que el ferricianuro de plomo no se obtiene a partir de soluciones conteniendo iones plomo y ferricianuro.-

E.Muller y O.Diefenthaler (22) concluyen que "el supuesto ferricianuro de plomo es en realidad un compuesto nitrado, cristalino, rojo oscuro, de fórmula:



El mismo compuesto cristalino, pero con 6 moléculas de agua de cristalización, fué obtenido por Schuler y Reihlen(23).-

C.J.Sambucetti(2) confirma estos resultados trabajando con soluciones de ferricianuro de potasio y nitrato de plomo. Los resultados a que llega pueden resumirse en la siguiente forma:  
1) Si la mezcla de ambas soluciones diluídas se deja evaporar lentamente durante varios días, aparecen cristales color pardo-rojizo, aciculares, que se presentan mezclados con otros de ferricianuro de potasio.-

2) De soluciones moderadamente concentradas de ambos reactivos y mediante el agregado de alcohol, se nota la inmediata formación de un precipitado rojo oscuro sobre el que se deposita ferricianuro de potasio.-

3) De soluciones saturadas de los reactivos en agua-acetona(1:1) la precipitación es óptima lográndose un rendimiento del 60%. -

El compuesto se presenta distinto según las condiciones de precipitación. Así, aparece como un polvo rojo si es obtenido rápidamente a partir de soluciones saturadas. Si la precipitación es lenta, adopta la forma de bastones de mayor tamaño, de color negro-rojizo.-

Recristalizando el producto en agua se obtienen cristales alargados que el microscopio revela como prismas. Si la recristalización se efectúa de una solución acuoso-acética con un poco de acetato de amonio, los cristales se presentan como prismas hexagonales, rojizos.-

El análisis demuestra que en todos los casos se trata del ferricianuro-nitrato de plomo, pentahidrato.-

Manteniendo la solución saturada del pentahidrato durante 48 hs. en estufa a 25°C, y dejando cristalizar lentamente, se observa



la formación de cristales cuadrados, de ferricianuro-nitrato de plomo, hexahidrato.-

Al intentarse la preparación del ferricianuro de plomo a partir de ferricianuro de potasio y acetato de plomo, los resultados fueron negativos en un gran número de experiencias.-

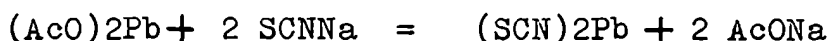
De aquí nuestro interés en obtener el verdadero ferricianuro de plomo, sin nitrato, lo que hemos logrado por el método ácido-base y por el de doble descomposición. Luego obtuvimos el derivado con acetato de amonio.-

## III

PARTE EXPERIMENTALTIOCIANATO DE PLOMO; SINTESIS Y ANALISIS

El tiocianato de plomo no se obtiene indiferentemente por agregado de una solución de una sal de plomo a otra conteniendo iones tiocianato, sino que según sea la sal de plomo y las condiciones del medio, los productos de la precipitación son bien distintos.

Según T. Robins(24), en la reacción:

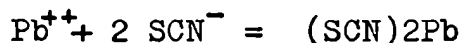


hay oclusión en el precipitado denso de  $(\text{SCN})_2\text{Pb}$  de otras sales presentes no volátiles dando un producto impuro. Si se usa tiocianato de amonio, el  $(\text{SCN})_2\text{Pb}$  es soluble en él. El proceso fué mejorado usando  $\text{SCNH}$ (13-17%) y  $(\text{AcO})_2\text{Pb}$  (20-25%) a 5°C, obteniéndose un rendimiento del 99,5% de  $(\text{SCN})_2\text{Pb}$ .-

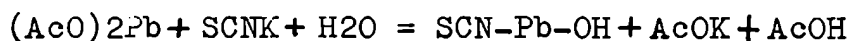
J. Liebig(25), lo prepara "agitando la mezcla de soluciones de  $(\text{AcO})_2\text{Pb}$  y  $\text{SCNK}$ . Se forman lentamente los cristales opacos". Empleando acetato básico se obtendría  $(\text{SCN})_2\text{Pb} \cdot \text{OPb} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , cristales prismáticos(26).-

Z. Karaoglanov y B. Sagortschev (27), que estudiaron la precipitación del tiocianato de plomo con acetato de plomo, lograron los siguientes resultados:

La reacción entre el tiocianato de potasio y el acetato de plomo ocurre según la ecuación:



si la relación  $(\text{AcO})_2\text{Pb}:\text{SCN}$  es menor que 2, ó si la concentración hidrogeniónica es alta. Si la relación es menor que 1 ó la concentración hidrogeniónica es baja, la reacción es la siguiente



Según estos autores, lo mismo sucede al precipitar la sal de plomo con nitrato de plomo en presencia de acetato de amonio.-

Método empleado: Teniendo presentes las anteriores circunstancias hemos recurrido a la técnica indicada por A.O.A.C. (28).-

Se prepara una solución de 331 g. de nitrato de plomo en 700 ml. de agua y se filtra. Por otra parte se disuelven 194 g. de tiocianato de potasio en 500 ml. de agua. Se agrega poco a poco y agitando la solución de nitrato sobre la de tiocianato. Se continúa la agitación durante unos 30 minutos. Se decanta el líquido sobrenadante sobre un Büchner, usando suave succión y se lava el precipitado varias veces con agua por decantación. Se pasa el precipitado al Büchner con espátula de cuerno y agua y se lava hasta reacción negativa de nitrato. Se seca en vidrio de reloj hasta peso constante en desecador de vacío sobre  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . Rend.: 250 g.

Análisis: Con el objeto de verificar la pureza del producto hemos procedido a la determinación de plomo y de tiocianato. Este se dosó con el método de Volhard, disolviendo en  $\text{NO}_3\text{H}$  al 2% (29).-

El plomo se determinó por el método gravimétrico del sulfato (30).

#### DETERMINACION DE TIOCIANATO

S	V	V'	% SCN	Prom.
0,2431	17,0	2,25	35,79	
0,1987	14,48	2,5	35,72	
0,1863	13,9	2,7	35,70	35,75 %
0,2444	17,35	2,55	35,80	
0,2356	16,01	1,8	35,64	

### DETERMINACION DE PLOMO

S	SO <sub>4</sub> Pb	% Pb	Prom.
0,2098	0,1981	64,52	
0,1321	0,1244	64,27	64,39 %

CALCULADO PARA (SCN)<sub>2</sub>Pb:

% SCN : 35,88

% Pb : 64,10

### ESTUDIO DE LA SOLUBILIDAD DEL TIOCIANATO DE PLOMO EN ACETATOS ALCALINOS

ACETATO DE AMONIO: El acetato de amonio incrementa notablemente la solubilidad del tiocianato de plomo en agua. Ello puede comprobarse experimentalmente agregando a una solución saturada de la sal de plomo una pequeña cantidad de acetato de amonio; el tiocianato de plomo depositado en el fondo del vaso se disuelve rápidamente y es necesario añadir nuevas cantidades para volver a saturar la solución.-

El objeto de las experiencias que se detallan a continuación consiste en aislar los compuestos (sales dobles ó complejas) cuya composición permita discutir el mecanismo por el que se produce el aumento de solubilidad observado.-

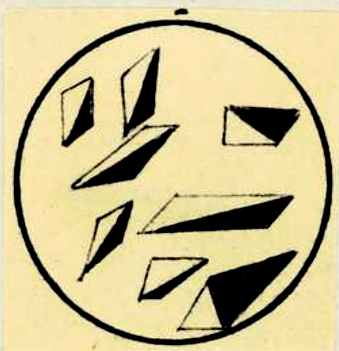
#### Aislamiento de las sales dobles ó complejas:

Se prepararon dos series de soluciones de acetato de amonio, conteniendo respectivamente 1, 5 y 10 g. de acetato, 50 ml. de agua y 0,2 ml. de AcOH. Las tres soluciones de la primera serie se saturaron en frío con (SCN)<sub>2</sub>Pb, y las tres de la segunda en caliente. Filtrando y dejando reposar el filtrado, se obtuvieron

trando y dejando reposar el filtrado, se obtuvieron los siguientes resultados:

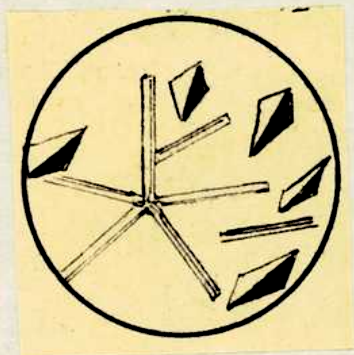
EN FRIO:

- a) Con 1 g. de  $\text{AcONH}_4$ . Cristales en forma de paralelogramo.



Preparado Nº 1

- b) Con 5g. de  $\text{AcONH}_4$ . Mezcla de cristales en forma de paralelogramo con otros en forma de barra

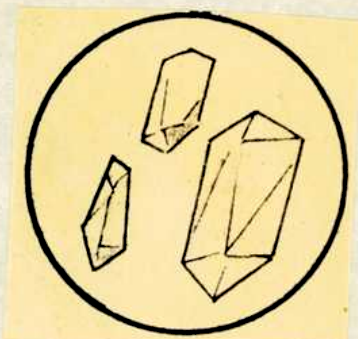


Preparado Nº 2

- c) Con 10 g. de  $\text{AcONH}_4$ . Igual que en el caso anterior.-

EN CALIENTE:

En todos los casos se obtuvo un mismo tipo de cristales, que son prismas de gran tamaño



Preparado Nº 3

PREPARADO Nº 1

Propiedades: Cristales ligeramente solubles en agua fría y totalmente solubles en caliente. Solubles en ácidos diluidos. El  $\text{NO}_3\text{H}$  concentrado los descompone, así como el  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . Solubles en solución de acetato de amonio. Insolubles en alcohol 50%. -

Análisis cualitativo: Iones presentes plomo y tiocianato. -

Pb<sup>++</sup>: A 0,3 g. de cristales en 10ml. de  $\text{NO}_3\text{H}$  al 2% se agregan unas gotas de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . Precipita  $\text{SO}_4\text{Pb}$  blanco. También es positiva la reacción del  $\text{CrO}_4\text{K}_2$ . -

SCN<sup>-</sup>: La solución de 0,3 g. de preparado Nº 1 en  $\text{NO}_3\text{H}$  diluido (2%) precipita  $\text{SCNAg}$  al agregar 5 ml. de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  0,1 N. -

Con  $\text{Cl}_3\text{Fe}$  se produce la coloración roja característica del  $(\text{SCN})_6\text{Fe}^{\equiv}$ . -

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 0,2 g. de cristales intensamente lavados para eliminar los vestigios de acetato de amonio, no desprenden  $\text{NH}_3$  al agregar 5ml de  $\text{HONa}$  al 30%. -

AcO<sup>-</sup>: 0,5 g. de cristales se calientan con SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> diluido sin que se note olor a acético. La misma cantidad de preparado con 1 ml de agua, 5 ml. de alcohol amílico y unas gotas de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> no dejan percibir olor a acetato de amilo. Para eliminar toda duda respecto a la presencia de acetato, se practico una determinación cuantitativa por destilación en SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> al 5%. Valorando el destilado con solución de HONa 0,1 N, se obtuvo un valor menor de 0,1 %, lo que confirma la ausencia de acetato (18).-

Análisis cuantitativo: Los cristales lavados abundantemente se secaron en desecador de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> hasta constancia de peso. El plom se determinó gravimètricamente como SO<sub>4</sub>Pb, y el SCN por el mètode de Volhard.-

DETERMINACION DE PLOMO

S	SO <sub>4</sub> Pb	% Pb	Prom.
0,1723	0,1615	64,04	
0,1941	0,1819	64,03	64,11
0,2347	0,2205	64,27	
0,2331	0,2093	64,10	

DETERMINACION DE TIOCIANATO

S	V	V'	%SCN	Prom.
0,2513	17,7	2,2	35,77	
0,1832	13,2	2,8	35,46	35,62
0,2154	15,43	2,25	35,48	
0,2083	17,66	1,80	35,80	

Estos valores coinciden con los correspondientes al (SCN)<sub>2</sub>Pb.-

EL PREPARADO N°1 ES (SCN)<sub>2</sub>Pb

## PREPARADO Nº 2

Propiedades: Iguales a las del preparado Nº 1.-

Análisis cualitativo: Empleando las mismas técnicas que para el preparado anterior, solo son evidenciables los iones plomo y tiocianato.-

Análisis cuantitativo: Se determinó plomo y tiocianato en la forma ya indicada; los resultados se resumen a continuación:

Prom.	% Pb	% SCN	Prom.
	64,32	35,33	
64,25	64,27	35,22	35,40
	64,25	35,43	
	64,19	35,59	

En consecuencia, EL PREPARADO Nº 2 TAMBIEN ES (SCN)2Pb

## PREPARADO Nº 3

Propiedades: Estos cristales presentan gran diferencia con los anteriores en su forma cristalina, ya que aparecen como prismas de gran tamaño además son insolubles en agua fría y muy poco soluble en caliente. Insolubles en alcohol y acetona. Insolubles en ácido acético frío, solubles en caliente. Solubles en acetato de amonio Solubles en  $\text{NO}_3\text{H}$  al 2%; el mismo ácido concentrado los descompone El  $\text{SO}_4\text{H}_2$  también con formación de sulfato de plomo.-

Son estables hasta los  $70^\circ\text{C}$ . A una temperatura superior se descomponen con desprendimiento de gases y formación de un residuo negro de  $\text{SPb}$ . La luz solar los ennegrece lentamente. En las mismas condiciones, los preparados 1 y 2 no experimentan transformación.-



Análisis cualitativo: Iones presentes: plomo y tiocianato

El preparado se lavó con agua hasta reacción negativa de Pb ó debilmente positiva de SCN; luego con alcohol. Se secaron los cristales en desecador de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>.

Pb<sup>++</sup>: a) A la solución debilmente nítrica de los cristales se agregaron unas gotas de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> precipitando SO<sub>4</sub>Pb blanco.

b) De la misma solución anterior se precipita CrO<sub>4</sub>Pb, al ser adicionada de CrO<sub>4</sub>K<sub>2</sub> 10%.

SCN<sup>-</sup>: a) A la solución de 0,2 g. de cristales en 10 ml. de NO<sub>3</sub>H al 2 %, se agregan 5 ml. de NO<sub>3</sub>Ag 0,1 N: precipita SCNAg.-

b) Es positiva la reacción del Cl<sub>3</sub>Fe.-

AcO<sup>-</sup>: Fueron negativas todas las reacciones. La determinación cuantitativa arroja un resultado menor del 1 %.-

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: Negativo.-

Análisis cuantitativo: Sobre una solución en agua acidulada con NO<sub>3</sub>H, se determinó plomo gravimétricamente y SCN volumétricamente con NO<sub>3</sub>Ag 0,1 N. Se obtuvieron los siguientes resultados:

DETERMINACION DE PLOMO

S	SO <sub>4</sub> Pb	%Pb	Prom.
0,1533	0,1649	73,50	
0,1628	0,1746	73,28	73,35 %
0,1743	0,1875	73,37	

DETERMINACION DE TIOCIANATO

S	V	V'	%SCN	Prom.
0,1825	7,82	1,3	21,03	
0,2344	11,14	2,7	20,88	
0,2111	8,52	0,82	21,15	20,92 %
0,1123	4,6	0,6	20,65	

## PORCENTAJES HALLADOS:

% Pb : 73,35

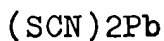
% SCN : 20,92

## PORCENTAJES CALCULADOS PARA SCN-Pb-OH:

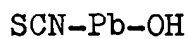
% Pb : 73,42

% SCN : 20,55

En resumen, los preparados obtenidos en frío ( N° 1 y N° 2 ) aunque presentan distinta forma cristalina, tienen la misma fórmula:



El preparado N° 3 obtenido en caliente responde a la fórmula:



ACETATO DE POTASIO: El tiocianato de plomo se disuelve aprecia-  
blemente en soluciones de distinta concentración de acetato de  
potasio. Su solubilidad es incrementada por el agregado de AcOH.  
Si a una solución acetato-acética se va agregando la sal de plomo  
por pequeñas porciones, ésta se disuelve obteniéndose primero  
una solución límpida. Llega un momento en que por un posterior  
agregado se produce enturbiamiento. Tomando con una varilla una  
gota de la solución y observando al microscopio, puede apreciar-  
se un conjunto de pequeñas agujas en formación incipiente. Si en  
ese momento se filtra y el filtrado se deja concentrar, al cabo  
de un tiempo variable, dependiente del instante en que se proce-  
dió a filtrar ( pues puede suceder que la formación de las agu-  
jas haya entrado en un proceso avanzado quedando retenidas en su  
mayoría por el filtro ), se nota en el fondo del cristalizador  
una abundante formación cristalina cuyo aspecto depende fundamen-  
talmente de la técnica utilizada en la operación.

A continuación detallamos los resultados de las experiencias  
realizadas, tendientes a la obtención de sales dobles ó complejas

cuya composición permita determinar un mecanismo que explique el aumento de solubilidad mencionado.

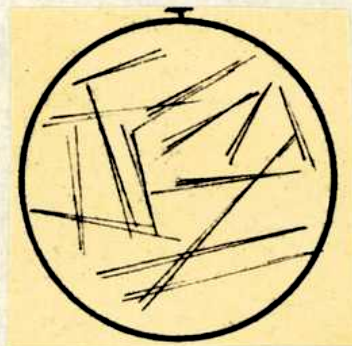
Aislamiento de las sales dobles ó complejas

Hemos preparado soluciones de distinta concentración de acetato de potasio y procedido a su saturación empleando dos técnicas diferentes: en frío y en caliente.-

EN FRIO:

Se hicieron soluciones de 1,2,5 y 10 g. de acetato de potasio, 50 ml. de agua y 0,2-0,3 ml. de ácido acético. Se agregó luego cuidadosa y gradualmente la sal de plomo hasta que la observación microscópica revela la formación incipiente de agujas. Se filtró en ese momento, y el filtrado se dejó concentrar por evaporación a la temperatura ambiente. Al cabo de un día y medio a dos días, se procedió a la separación y análisis de los productos formados.

Se comprobó que con distintas concentraciones de acetato, se separa siempre un mismo tipo de cristales: agujas pequeñas, incoloras, transparentes y agrupadas sin orden.



Preparado Nº 4

EN CALIENTE:

La técnica consistió en agregar la sal de plomo hasta saturación en frío, y luego un pequeño exceso (0,2 g. aproximadamente); dicho exceso se disuelve calentando a una temperatura de 60-70 °C. La solución clara se filtra y el filtrado se deja reposar durante una noche. Al día siguiente se observa la formación de unas agujas brillantes, de 2 a 3 cm. de longitud, que se presentan como hilos ó hebras cubriendo virtualmente el cristizador.-



Preparado Nº 5

PREPARADO Nº 4

Propiedades: Muy poco soluble en agua fría y caliente y en ácido acético frío. Soluble en acético caliente y en solución de  $\text{AcONH}_4$ . Soluble en  $\text{NO}_3\text{H}$  diluido. El  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentrado lo descompone con formación de  $\text{SO}_4\text{Pb}$ . El producto es muy estable al aire, pero la acción del calor lo ennegrece y se desprenden gases.

Análisis cualitativo: Iones presentes: plomo y tiocianato

Pb<sup>++</sup>:

a) 0,2 g. de agujas se disuelven en acético concentrado y caliente. Se agregan 2 ml. de  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  al 10 %: precipita abundante el  $\text{CrO}_4\text{Pb}$ .-

b) A 0,2 g. de sustancia en 10 ml. de  $\text{NO}_3\text{H}$  2%, se añade una gota de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ; precipita  $\text{SO}_4\text{Pb}$ .-

SCN<sup>-</sup>

a) 0,2 g. en NO<sub>3</sub>H 2 %, se tratan con 5 ml. de NO<sub>3</sub>Ag 0,1 N: precipita SCNAg blanco.-

b) Si a la solución anterior se agrega una gota de Cl<sub>3</sub>Fe, se produce la coloración roja característica del complejo (SCN)<sub>6</sub>Fe<sup>III</sup>.-

AcO<sup>-</sup>: Fueron negativas las reacciones del alcohol amílico y SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> y la determinación cuantitativa.-

K<sup>+</sup>: Se disuelven 0,2 g. de agujas en ácido acético caliente. Se enfría y 5 ml. de la solución se tratan con 1 ml. de solución de Na<sub>3</sub>Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub> al 5 %. Se calienta y deja enfriar: no se obtiene precipitado alguno.-

Análisis cuantitativo: Para el lavado de los cristales se aprovechó la circunstancia de que son insolubles en alcohol 50 %. Se secaron en desecador de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> hasta constancia de peso. El plomo se determinó gravimétricamente como SO<sub>4</sub>Pb y el SCN por el método volumétrico de Volhard. Los resultados se detallan a continuación

DETERMINACION DE PLOMO

S	SO <sub>4</sub> Pb	%Pb	Prom.
0,1418	0,1515	73,01	
0,1871	0,2005	73,22	73,14 %
0,2143	0,2294	73,14	
0,2512	0,2691	73,19	

DETERMINACION DE TIOCIANATO

S	V	V'	% SCN	Prom.
0,2980	13,05	2,7	20,86	
0,1715	8,15	2,25	20,59	
0,1763	9,2	3,19	20,62	20,57 %
0,1408	6,41	1,6	20,43	
0,1866	8,95	2,55	20,57	

## PORCENTAJES HALLADOS:

% Pb : 73,14

% SCN : 20,57

## PORCENTAJES CALCULADOS PARA SCN-Pb-OH:

% Pb : 73,42

% SCN : 20,55

EL PREPARADO N° 4 ES SCN-Pb-OHPREPARADO N° 5Propiedades: Son las mismas que las del obtenido en frío.-Análisis cualitativo: Se utilizaron las mismas reacciones que para el preparado N° 4. Sólo se encontró plomo y tiocianato.⊙Análisis cuantitativo: Empleando las mismas técnicas que para el compuesto anterior, se hallaron los siguientes resultados:DETERMINACION DE PLOMO

S	SO4Pb	%Pb	Prom.
0,2039	0,2188	73,32	
0,2106	0,2262	73,39	73,44 %
0,1885	0,2025	73,40	
0,1781	0,1920	73,66	

DETERMINACION DE TIOCIANATO

S	V	V'	%SCN	Prom.
0,1426	7,15	2,35	20,34	
0,2353	9,55	1,40	20,45	
0,2267	10,10	2,2	20,74	20,42 %
0,1904	8,85	2,15	20,57	
0,1156	6,9	3,1	20,21	

PORCENTAJES HALLADOS:

% Pb : 73,44

% SCN : 20,42

EL PREPARADO Nº 5 TAMBIEN ES SCN-Pb-OH

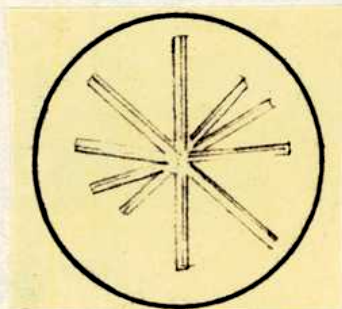
ACETATO DE SODIO: El tiocianato de plomo es menos soluble en acetato de sodio que en los acetatos de amonio y potasio. El agregado de ácido acético, como en los casos anteriores, incrementa notablemente su solubilidad. Cuando a una solución acuosa de acetato de sodio se añade una pequeña cantidad de la sal de plomo, ésta se disuelve pero la solución se torna de inmediato opalescente, como en el caso del acetato de potasio. La opalescencia desaparece al añadir unas gotas de ácido acético, resultando una solución por completo límpida.

Aislamiento de las sales dobles ó complejas: La técnica seguida es la misma, operando siempre en frío y en caliente.-

EN FRIO:

Se prepararon soluciones de 2, 5 y 10 g. de acetato de sodio en 50 ml. de agua, agregando en cada caso 0,2 ml. de AcOH. El tiocianato se agregó gradualmente hasta no más disolución; como en el caso del acetato de potasio se procedió a filtrar cuando en el seno de la solución se nota la presencia de pequeñas agujas. Del filtrado recogido en un cristizador, se separan al cabo de un día formas cristalinas cuyo aspecto y tamaño varían con la concentración del acetato.-

Fundamentalmente, pueden distinguirse, operando en frío, tres tipos de cristales distintos, que designaremos en adelante como Preparados Nº 6, Nº 7 y Nº 8. Los dos primeros se diferencian notablemente del último, pues éste se presenta integrado por paralelogramos alargados, en tanto que los otros adoptan forma de cilindros el primero, y acicular el segundo:



Preparado Nº 6



Preparado Nº 7



Preparado Nº 8



La formación de estos tres tipos de cristales depende de la concentración del acetato y de las condiciones de obtención.

El preparado N<sup>o</sup> 6 se obtiene con soluciones diluídas de acetato de sodio, filtrando la solución antes del punto de saturación, y dejando evaporar lentamente. La aparición de los cristales es lenta y varía de 8-10 horas a un día.-

El preparado N<sup>o</sup> 7 se origina de soluciones también diluídas, saturando bien la solución. Los cristales aparecen netamente en el curso de 1 ó 2 horas.-

En cuanto al compuesto designado con el N<sup>o</sup> 8, se forma en las soluciones concentradas de acetato de sodio (15 y 20 g. en 50 ml. de agua). Su aparición es lenta; al cabo de algunas horas comienza a notarse la presencia de algunos gérmenes cristalinos brillantes como puntos luminosos en el seno de la solución. En el transcurso de 2 a 3 días estos pequeñísimos cristales crecen y cubren el fondo del cristalizador. También se ha dado el caso de obtener mezclas de las tres variedades, especialmente de los Preparados N<sup>o</sup> 7 y N<sup>o</sup> 8.-

#### PREPARADO N<sup>o</sup> 6

Propiedades: Los cristales obtenidos se filtraron por crisol de placa comprobándose las siguientes propiedades:

Son insolubles en agua fría, y muy poco solubles en caliente.

Insolubles en alcohol puro y acetona. Solubles en ácido acético caliente y en solución de acetato de amonio.

El  $\text{NO}_3\text{H}$  diluído los disuelve con facilidad. El mismo ácido concentrado los descompone. El  $\text{SO}_4\text{H}_2$  ejerce el mismo efecto con formación de  $\text{SO}_4\text{Pb}$ . Un calentamiento intenso provoca su descomposición; se produce un ennegrecimiento debido a la formación de sulfuro de plomo.-

Análisis cualitativo: Los cristales se lavan con agua hasta reacción negativa de plomo ó débilmente positiva de SCN. Luego con alcohol de 50 % y finalmente con alcohol puro. Se dejaron secar en desecador de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>.-

Pb<sup>+</sup>: Fueron positivas las reacciones del CrO<sub>4</sub>K<sub>2</sub> y del SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> efectuadas sobre la solución débilmente nítrica del preparado.-

SCN<sup>-</sup>: Fueron positivas las reacciones del NO<sub>3</sub>Ag y del Cl<sub>3</sub>Fe.-

AcO<sup>-</sup>: Fueron negativas la reacción del alcohol amílico y SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> y la determinación cuantitativa.-

Na<sup>+</sup>: El preparado lavado con agua y alcohol, y llevado a la llama no da la coloración amarilla característica del sodio.-

Análisis cuantitativo: Igualmente que en los casos anteriores, el plomo fué determinado gravimétricamente como SO<sub>4</sub>Pb y el SCN por el método volumétrico de Volhard.-

#### DETERMINACION DE PLOMO

S	SO <sub>4</sub> Pb	% Pb	Prom.
0,3014	0,3237	73,37	
0,2802	0,3009	73,14	
0,1733	0,1855	73,3	73,3 %
0,1521	0,1638	73,58	
0,2511	0,2696	73,36	

#### DETERMINACION DE TIOCIANATO

S	V	V'	% SCN	Prom.
0,1351	6,78	2,05	21,02	
0,2074	8,8	1,6	20,61	
0,2231	10,10	2,33	20,77	20,7 %
0,1177	5,75	1,95	20,56	
0,1803	8,9	2,7	20,55	

## PORCENTAJES HALLADOS:

% Pb : 73,3

% SCN : 20,7

## PORCENTAJES CALCULADOS PARA SCN-Pb-OH:

% Pb : 73,42

% SCN : 20,55

EL PREPARADO Nº 6 ES SCN-Pb-OHPREPARADO Nº 7

Propiedades: Poco soluble en agua fría y caliente. Insoluble en alcohol, acetona y ácido acético frío.

Soluble en acético caliente y en solución de acetato de amonio.

Soluble en  $\text{NO}_3\text{H}$  diluido. Se descompone por la acción del calor, con ennegrecimiento debido a la formación de  $\text{SPb}$ .-

Análisis cualitativo:

Iones presentes: plomo y tiocianato

Las agujas se lavaron con agua hasta reacción negativa de plomo. Luego con alcohol y se secaron en desecador de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  hasta constancia de peso. El análisis cualitativo practicado sobre la solución debilmente nítrica, revela la existencia de sólo dos elementos: plomo y tiocianato. Resultando negativas todas las reacciones para acetato y sodio.-

Análisis cuantitativo:DETERMINACION DE PLOMO

S	$\text{SO}_4\text{Pb}$	% Pb	Prom.
0,1023	0,1094	73,07	
0,1501	0,1600	72,83	
0,1737	0,1862	73,24	
0,2052	0,2195	73,10	
			73,06 %

## DETERMINACION DE TIOCIANATO

S	V	V'	% SCN	Prom.
0,2119	9,2	1,8	20,67	
0,2320	10,4	2,38	20,70	
0,1907	8,65	2,1	20,46	20,5 %
0,1456	7,75	2,9	20,19	
0,1048	4,7	1,08	20,57	

De acuerdo a estos resultados, TAMBIEN ESTE PREPARADO ES

### SCN-Pb-OH

#### PREPARADO Nº 8

Propiedades: Estos cristales se diferencian de los dos preparados anteriores por su forma cristalina, pues se presentan como paralelogramos, con facetas claras y oscuras; además son ligeramente solubles en agua fría, y totalmente en agua caliente. Solubles en ácidos diluidos. El  $\text{NO}_3\text{H}$  concentrado los descompone, con desprendimiento de gases; el  $\text{SO}_4\text{H}_2$  los ataca con formación de sulfato de plomo. Son insolubles en alcohol 50 % y esta propiedad se aprovecha para el lavado. Se disuelven fácilmente en soluciones acéticas de acetato de amonio.-

#### Análisis cualitativo:

Pb<sup>++</sup>: Reacción positiva con  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  10 % en la solución acética, y con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  diluido.-

SCN<sup>-</sup>: Se puso de manifiesto su presencia por la precipitación del  $\text{SCNAg}$  blanco en medio nítrico, y por la coloración roja del  $\text{Cl}_3\text{Fe}$

AcO<sup>-</sup>: Reacción negativa con alcohol amílico y  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . La determinación cuantitativa arroja un resultado menor del 0,1 %.-

Na<sup>+</sup>: El preparado lavado especialmente para eliminar todos los res-

tos de Na que pudieran provenir del acetato de sodio, mediante agua y alcohol, y llevado a la llama en el alambre de platino, no da la coloración amarilla característica del sodio.

Análisis cuantitativo:

DETERMINACION DE PLOMO

S	SO <sub>4</sub> Pb	% Pb	Prom.
0,3006	0,2858	64,91	
0,2261	0,2140	64,66	
0,1478	0,1395	64,4	64,47 %
0,1144	0,1070	63,91	

DETERMINACION DE TIOCIANATO

S	V	V'	% Pb	Prom.
0,1763	12,35	1,65	35,76	
0,1145	9,4	2,55	35,68	
0,2336	16,00	1,83	35,74	35,72 %
0,2428	15,91	1,1	35,8	

PORCENTAJES HALLADOS:

% Pb : 64,47

% SCN : 35,72

PORCENTAJES CALCULADOS PARA (SCN)<sub>2</sub>Pb:

% Pb : 64,10

% SCN : 35,88

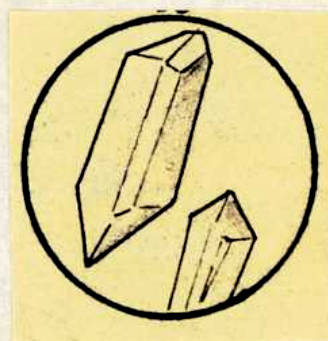
EN CONSECUENCIA, EL PREPARADO Nº 8 ES (SCN)<sub>2</sub>Pb.--

### EN CALIENTE:

Se prepararon tres soluciones de 1,5 y 10 g. de acetato de sodio en 30 ml. de agua y 0,2 ml. de ácido acético. Se añadió el tiocianato de plomo hasta no más disolución y luego 0,5 g. en exceso. Se llevó a 60-70 °C para disolver el exceso y se filtró. Operando en caliente, hemos podido obtener dos tipos de formas cristalinas, que designaremos como Preparados N° 9 y N° 10. El primero se presenta como hilos de 4-5 cm. de longitud y de un brillo llamativo. El N° 10, en cambio, está constituido por prismas.



Preparado N° 9



Preparado N° 10

El primero se obtiene con bajas concentraciones de acetato (1 y 3 g. en 30 ml. de agua). Inmediatamente después de filtrar se comienza a notar la formación de las agujas ó hebras, pero hay que esperar unas 10 hs. para que su formación sea bien perceptible. Los prismas que constituyen el otro preparado, se forman cuando la concentración es mayor. La aparición de los cristales se produce recién al tercer día de la preparación de la solución.-

### PREPARADO N° 9

Propiedades: Son iguales a las del Preparado N° 7 obtenido en

frío.-

Análisis cualitativo: Sólo fueron positivas las reacciones para plomo y tiocianato.-

Análisis cuantitativo:

DETERMINACION DE PLOMO

S	SO <sub>4</sub> Pb	% Pb	Prom.
0,1703	0,1820	73,03	
0,0750	0,0805	73,34	73,16 %
0,2515	0,2691	73,11	

DETERMINACION DE TIOCIANATO

S	V	V'	% SCN	Prom.
0,2306	10,4	2,4	20,67	
0,1079	4,32	0,61	20,37	
0,1437	6,1	1,09	20,66	20,6 %
0,1005	4,55	1,05	20,71	

Surge del análisis que el PREPARADO Nº 9 ES TAMBIEN SCN-Pb-OH, aunque presenta una forma cristalina diferente debido a las condiciones de cristalización distintas en que fué obtenido.-

PREPARADO Nº 10:

Propiedades: Los prismas grandes que constituyen este preparado son aparentemente insolubles en agua; pero en realidad ello se debe al estado de agregación en que se encuentran, pues reduciéndolos a fino polvo se disuelven ligeramente en agua fría y son totalmente solubles en caliente. Se disuelven también en NO<sub>3</sub>H diluído; el ácido concentrado los descompone. Solubles en solu-

ción de acetato de amonio. Insolubles en alcohol.-

Análisis cualitativo: Los únicos iones presentes son plomo y tiocianato, cuya presencia fué evidenciada por las reacciones descriptas para otros preparados.-

Análisis cuantitativo:

DETERMINACION DE PLOMO

S	SO <sub>4</sub> Pb	% Pb	Prom.
0,1325	0,1258	64,87	
0,1812	0,1713	64,59	64,55 %
0,097	0,0912	64,20	

DETERMINACION DE TIOCIANATO

S	V	V'	% SCN	Prom.
0,1064	8,3	1,9	35,81	
0,1383	9,81	1,45	35,02	35,56 %
0,2018	12,9	0,6	35,75	
0,1805	12,4	1,48	35,66	

Estos resultados demuestran que EL PREPARADO Nº 10 ES (SCN)<sub>2</sub>Pb.-

OBTENCION DE LAS SALES DOBLES O COMPLEJAS EN MEDIO

ACETICO FUERTE

De las soluciones de tiocianato de plomo en acetatos alcalinos, trabajando con moderada concentración de acético, se separa sólo (SCN)<sub>2</sub>Pb y SCN-Pb-OH. Si la concentración de acético es alta, es posible la obtención de otro compuesto, según se describe a continuación: Una solución conteniendo 30 g. de acetato de amonio y 30 ml. de AcOH se saturó en frío con (SCN)<sub>2</sub>Pb. La solu-



ción se calentó a 80 ° C con un pequeño exceso de  $(\text{SCN})_2\text{Pb}$  y se filtró. El filtrado se dejó concentrar por evaporación a temperatura ambiente, y al cabo de una noche se observó la formación de pequeños cristales en forma de agujas triangulares:



Preparado N° 11

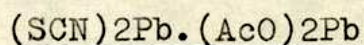
Los cristales revelan poseer en su molécula  $\text{SCN}$ ,  $\text{Pb}$  y  $\text{AcO}$ .-  
Análisis cuantitativo: Las determinaciones se efectuaron de acuerdo a los métodos ya descriptos.

	% SCN	% Pb	% AcO
	17,11	64,5	18,1
	17,23	64,8	18,19
	17,21	64,7	18,13
Prom. :	17,18	64,66	18,10

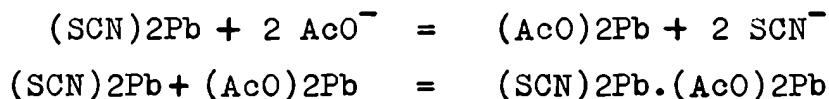
Estos resultados promedios concuerdan con los porcentajes calculados para  $(\text{SCN})_2\text{Pb} \cdot (\text{AcO})_2\text{Pb}$ :

% SCN	:	17,3
% Pb	:	64,3
% AcO	:	18,3

Es decir que la sal doble responde a la fórmula:



El hecho de que de una solución acética de  $(\text{SCN})_2\text{Pb}$  adicionada de  $(\text{AcO})_2\text{Pb}$  se separa el mismo compuesto, permite sugerir el siguiente mecanismo para explicar su obtención de la solución acetato-acética:



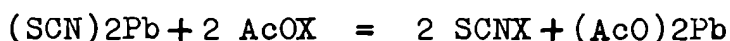
### INTERPRETACION TEORICA DE LOS RESULTADOS

De las experiencias precedentemente descriptas, concluimos que de soluciones de tiocianato de plomo en acetatos de amonio, potasio y sodio, se separan solamente  $(\text{SCN})_2\text{Pb}$  y  $\text{SCN-Pb-OH}$ , independientemente del catión del acetato. En solución fuertemente acética se obtiene también  $(\text{SCN})_2\text{Pb} \cdot (\text{AcO})_2\text{Pb}$ .

Trataremos de formular un mecanismo que permita explicar:

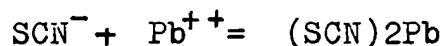
- 1) La solubilidad del  $(\text{SCN})_2\text{Pb}$  en las soluciones de acetatos,
- 2) La formación de los compuestos cristalinos y confirmación de su estructura.-

1) Como primera fase del proceso, se puede admitir una reacción de doble descomposición:

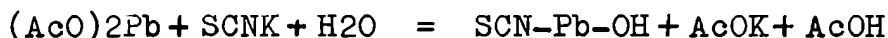


La formación del acetato de plomo exige la eliminación de iones acetato del sistema, porque es una sal poco disociada en soluciones acuosas. En consecuencia, de acuerdo a la Ley de Acción de las Masas, se provocaría el pasaje de iones tiocianato y plomo a solución, es decir, la solubilización del tiocianato de plomo. Y cuanto mayor sea la concentración del acetato, mayor será la cantidad de sal de plomo disuelta, lo que se comprueba experimentalmente.

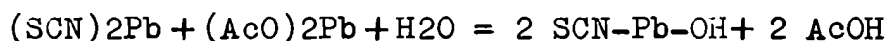
2) La reaparición del  $(\text{SCN})_2\text{Pb}$  se explica simplemente por disminución de su solubilidad al concentrarse la solución por evaporación. En cuanto al  $\text{SCN-Pb-OH}$ , está en íntima relación con los hechos observados, el que también se forma junto al  $(\text{SCN})_2\text{Pb}$  a partir de  $\text{SCNK}$  y  $(\text{AcO})_2\text{Pb}$ . Esta reacción ha sido estudiada a fondo por Z. Karaoglanov y B. Sagortschev (27), quienes llegaron a la conclusión que la formación de uno u otro compuesto depende del valor de la relación  $(\text{AcO})_2\text{Pb}:\text{SCN}$  y del pH. En un caso la reacción ocurriría de la siguiente forma:



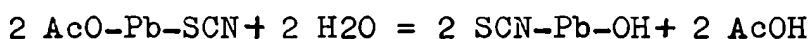
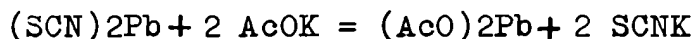
y en el otro:



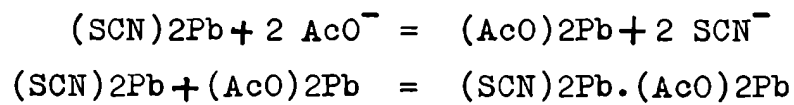
Se ha comprobado experimentalmente que el  $(\text{SCN})_2\text{Pb}$  no sufre hidrólisis apreciable cuando es hervido con agua durante algún tiempo. Por otra parte la misma sal se disuelve en soluciones de  $(\text{AcO})_2\text{Pb}$  con  $\text{AcONH}_4$  ó  $\text{AcONa}$ , separándose únicamente  $\text{SCN-Pb-OH}$ . De donde se deduce que en la reacción entre el  $\text{SCNK}$  y el  $(\text{AcO})_2\text{Pb}$  se produce primero  $(\text{SCN})_2\text{Pb}$ , y cuando las condiciones son favorables, esta sal se transforma en  $\text{SCN-Pb-OH}$ :



Tomando en consideración todos estos hechos, formulamos la siguiente interpretación:



En medio fuertemente acético, hemos obtenido una sal doble de fórmula probable:  $(\text{SCN})_2\text{Pb} \cdot (\text{AcO})_2\text{Pb}$ . El hecho de que de una solución acética de  $(\text{SCN})_2\text{Pb}$ , adicionada de  $(\text{AcO})_2\text{Pb}$ , se separa el mismo compuesto, nos permite formular lo siguiente:



.....

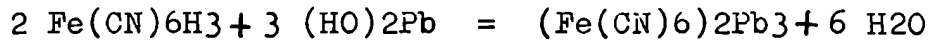
FERRICIANURO DE PLOMO

Métodos para su obtención: Como hemos adelantado, no encontramos en la literatura a nuestro alcance un método que describa la obtención del ferricianuro de plomo. Y habiendo comprobado que no es posible su aislamiento a partir de soluciones de nitrato de plomo y ferricianuro de potasio (2), hemos considerado la posibilidad de obtenerlo por alguno de los siguientes procedimientos:

- 1) Neutralización del  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_3$  con el  $(\text{HO})_2\text{Pb}$ .-
- 2) Reacción entre el  $\text{Cl}_2\text{Pb}$  y el  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Ag}_3$ ,-

Primer método: Se operó con reactivos químicamente puros, preparados según se describe en el Apéndice (págs. 55 y 57).-

La reacción que se supone tendría lugar, queda expresada por la siguiente ecuación:



Se empleó la siguiente técnica:

Sobre 1 litro de solución conteniendo 54,9 g. de ácido ferricianhídrico, se agregó muy lentamente y agitando, la cantidad correspondiente de  $(\text{HO})_2\text{Pb}$  en suspensión acuosa, de acuerdo a la ecuación anterior(92,4 g.). A medida que se agrega el  $(\text{HO})_2\text{Pb}$  se observa que las primeras porciones son disueltas rápidamente por el ácido ferricianhídrico, y correspondientemente la coloración de la solución va pasando del rojizo original, al amarillo verdoso, color que se va intensificando paulatinamente con el agregado del  $(\text{HO})_2\text{Pb}$ .-

Se comprobó la necesidad de que el  $(HO)_2Pb$  se encontrara finamente dividido, ya que en caso de haber gránulos, éstos atraviesan la solución de ferricianhídrico y se depositan en el fondo del vaso coloreados intensamente en rojo. Luego se redisuelven por agitación, si hay suficiente ácido. La cantidad teórica de hidróxido de plomo se disuelve perfectamente, dando por resultado una solución absolutamente límpida, de color amarillo-verdoso. Si se continúa agregando hidróxido se observa primero la formación de un precipitado rojo intenso, amorfo, que ya no se redissuelve por agitación, pero sí por agregado de ácido ferricianhídrico. Al mismo tiempo que la solución va disminuyendo la intensidad de su coloración; hasta que llega un momento en que queda completamente incolora, y el análisis denota sólo la presencia de plomo (reacción del  $SO_4^{=}$  y del  $CrO_4^{=}$ ), sin trazas de ferricianuro.

A continuación se detallan los ensayos efectuados sobre la solución y el precipitado rojo.-

#### SOLUCION AMARILLO-VERDOSA

##### Análisis cualitativo:

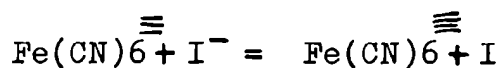
Pb<sup>++</sup>

a) A 10 ml. de solución se agrega  $SO_4H_2$  diluido y precipita  $SO_4Pb$ .-

b) El  $CrO_4^{=}$  precipita  $CrO_4Pb$  amarillo.-

Fe(CN)<sub>6</sub><sup>=</sup>: Agregando a 5 ml. de solución 2 ml. de  $SO_4Fe \cdot 7H_2O$  se produce un precipitado azul de ferricianuro ferroso.-

Análisis cuantitativo: El plomo se determinó gravimétricamente por el método del  $SO_4Pb$ . El ferricianuro se dosó por un método volumétrico consistente en liberar iodo del IK mediante el  $Fe(CN)_6^{=}$  en medio ácido y valoración del  $I_2$  formado con  $S_2O_3^{=}$ , usando almidón como indicador. Se agrega  $SO_4Zn$  para evitar que el ferrocianuro producido en la reacción:



pueda actuar por reversibilidad (29 y 30).-

En el método original, se precipita primero el plomo al estado de sulfato, se filtra, y en el filtrado se valora ferricianuro. Esta operación previa no es necesaria porque el plomo queda eliminado del sistema como  $\text{I}_2\text{Pb}$ . Siendo por otra parte muy nítido el punto final de la valoración dado por el viraje del azul oscuro del almidón al amarillo intenso del  $\text{I}_2\text{Pb}$ . Esta técnica ya fué utilizada en el análisis del ferricianuro-nitrato de plomo ( C.J. Sambucetti ) con muy buen éxito.

Las determinaciones se hicieron sobre 50 ml. de solución cada vez.

<u>PLOMO</u>		<u>FERRICIANURO</u>	
Pb	Prom.	Fe(CN)6	Prom.
3,968		2,712	
3,969	3,968 g.	2,708	2,710 g.
3,969		2,710	

Estas cantidades de plomo y ferricianuro corresponden, como es lógico que sucediera a las de ácido ferricianhídrico é hidróxido de plomo empleadas en la reacción y por lo tanto están en la relación correspondiente al ferricianuro de plomo. Será necesario demostrar que se encuentran en la solución combinados en esa forma.-

#### PRECIPITADO ROJO:

Propiedades: Se presenta como un polvo amorfo, de color rojo ladrillo, poco soluble en agua. Se saturaron 100 ml. de agua a  $18^\circ\text{C}$  se filtró y en el filtrado se determinó ferricianuro: 0,00635 g.

de ion ferricianuro. Este valor se ve incrementado por el agregado de acetatos a la suspensión acuosa del producto. Así, a 100 ml. de agua saturados con el compuesto rojo, se agregaron 9 g. de acetato de amonio sólido. La determinación de ferricianuro en el filtrado arrojó esta vez el siguiente resultado: 0,0571 g. de ion ferricianuro.

El compuesto es soluble en ácido acético frío y caliente, diluído y concentrado. Insoluble en alcohol, éter, etc. Es atacado por el  $\text{SO}_4\text{H}_2$  con formación de  $\text{SO}_4\text{Pb}$ . El  $\text{NO}_3\text{H}$  diluído lo disuelve. El concentrado lo descompone.

Análisis cualitativo: Los ensayos se efectuaron sobre la solución acética. 0,3 g. del producto se disuelven perfectamente por el agregado de 5 gotas de acético concentrado. La solución así obtenida se divide en varias porciones para su investigación. La presencia de plomo fué puesta de manifiesto por las reacciones del  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y del  $\text{CrO}_4\text{K}_2$ . La del ferricianuro por las del  $\text{SO}_4\text{Fe}$  y  $\text{Cl}_3\text{Fe}$ .

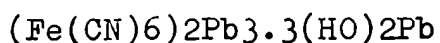
Análisis cuantitativo: El plomo se determinó gravimétricamente por el método del  $\text{SO}_4\text{Pb}$ , y el ferricianuro por el volumétrico ya descrito. Se trabajó en los dos casos disolviendo 0,2 g. de muestra aproximadamente en agua acidulada con acético.-

% Pb	Prom.	% $\text{Fe}(\text{CN})_6$	Prom.
69,53		24,13	
69,87		24,08	
70,36	69,93	24,21	24,14
70,15		24,32	
70,10		23,96	

Estos resultados coinciden con los porcentajes calculados para un compuesto de fórmula mínima:  $(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2\text{Pb}_6(\text{HO})_6$

	CALCULADO	HALLADO
% Pb	70,2	69,93
% $\text{Fe}(\text{CN})_6$	24,14	23,9

Sugerimos como fórmula probable del compuesto rojo, la del siguiente ferricianuro básico de plomo:



#### Obtención del ferricianuro de plomo

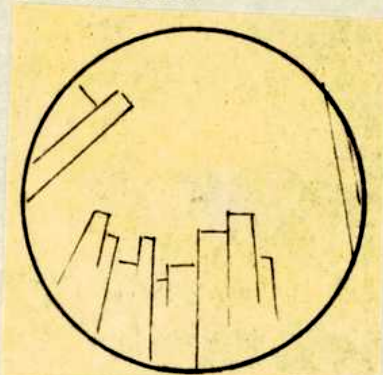
a) Si a la solución amarillo-verdosa obtenida por disolución de hidróxido de plomo en ácido ferricianhídrico, se agrega de 4 a 5 veces su volumen de alcohol, se observa primero un enturbiamiento y luego la aparición de un precipitado color rojizo. Este precipitado, separado por filtración a la trompa, y lavado con alcohol, fué luego secado en estufa a 60-70 °C y después en desecador de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  hasta constancia de peso. Es interesante observar que el producto tiene color rojizo cuando está en contacto con la solución de la que se obtiene; pero una vez seco, y aún antes, cuando se encuentra sobre el filtro, cambia al amarillo parduzco y aparece como un conjunto de muy pequeños cristales brillantes a la luz.-

#### Recristalización:

En frío: Se saturaron 10 ml. de agua con 10 g. del compuesto obtenido anteriormente; se filtró y el filtrado se dejó concentrar a la temperatura ambiente (20-25 °C) al abrigo de la luz. Al cabo de unas 48 horas aparece en el centro del recipiente, una gran mancha sin forma definida en la parte central, y serra-

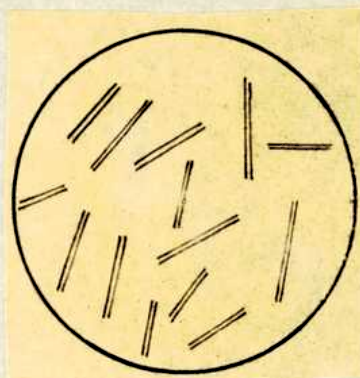


da en la periférica, donde el microscopio revela grandes cristales rojos en forma de bastón:



Preparado Nº 12

En caliente: Se preparó una solución saturada en la misma forma que la anterior, pero operando a una temperatura de 70-80 °C. Del filtrado se separan, después de un día, pequeñas agujas de un intenso color rojo que cubren el fondo del cristizador.



Preparado Nº 13

b) Dejando evaporar a la temperatura ambiente la solución amarillo-verdosa, en delgada capa en un cristizador, y al abrigo de la luz, se nota después de 3 a 4 días la aparición de una forma cristalina por completo análoga a la obtenida por recristalización en frío. El análisis de estos preparados cristalinos revela que se trata siempre de un mismo compuesto: ferricianuro de plomo, heptahidrato.-

Propiedades: Soluble en agua, dando una solución de color amarillo-verdoso, cuya intensidad aumenta con la concentración del compuesto. Insoluble en alcohol, acetona, etc. Si a una solución saturada con fase sólida en presencia, se agrega una pequeña cantidad de acetato de amonio sólido, el insoluble desaparece dando un líquido límpido.-

El  $\text{NO}_3\text{H}$  diluido provoca su disolución; el concentrado lo descompone.-

Análisis cualitativo: La solución acuosa contiene sólo plomo y ferricianuro, investigados por los métodos ya descriptos.-

Análisis cuantitativo: Se determinó plomo y ferricianuro sobre la solución acuosa, por las técnicas ya mencionadas.-

DETERMINACION DE PLOMO

% Pb	Prom.
53,00	
52,89	
53,17	52,96
52,83	
52,91	

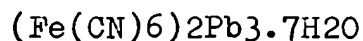
DETERMINACION DE FERRICIANURO

% $\text{Fe}(\text{CN})_6$	Prom.
36,22	
36,20	36,21
36,21	
36,25	
36,19	

La diferencia a 100 la atribuimos a agua de cristalización, por no haber otros constituyentes.

% H<sub>2</sub>O : 10,83

Estos resultados promedios concuerdan con los de un ferricianuro de plomo de la siguiente fórmula:



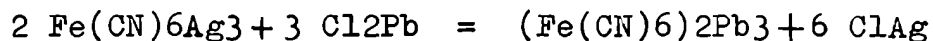
cuyos porcentajes teóricos son los siguientes:

% Pb : 53,0

% Fe(CN)<sub>6</sub>: 36,1

% H<sub>2</sub>O : 10,9

Segundo método: Por reacción entre el cloruro de plomo y el ferricianuro de plata. Estos reactivos fueron preparados de acuerdo a las técnicas descriptas en el Apéndice ( págs. 55 y 56 ).- El procedimiento se fundamenta en la siguiente reacción:



Se empleó la siguiente técnica:

Sobre una solución de Cl<sub>2</sub>Pb (8,34 g. en 259 ml. de agua) mantenida a 80°C, se vertió muy lentamente y con agitación continua, una suspensión de 15 g. de ferricianuro de plata en 100 ml. de agua ( se usó exceso de ferricianuro para evitar el ulterior pasaje de cloruro en el filtrado ).-

Las primeras porciones de ferricianuro agregadas comunicaron un leve color rojizo a la solución límpida de cloruro de plomo; e inmediatamente un enturbiamiento. A medida que se continúa el agregado de ferricianuro el enturbiamiento se intensifica y se traduce luego en un precipitado blanco, abundante y muy denso, de cloruro de plata. El líquido sobrenadante adquiere entonces una coloración amarillo-verdosa. Una vez agregado todo el ferri-

cianuro de plata, se mantuvo la agitación durante no menos de 30 minutos; siempre manteniendo la temperatura inicial.-  
Se enfrió luego con hielo (para separar el cloruro de plomo que no hubiere reaccionado) y se filtró a la trompa. El filtrado, del mismo color que la solución obtenida por el método anterior sólo contiene iones plomo y ferricianuro; lo que demuestra que todo el cloruro ha sido transformado.-

La solución, evaporada a la temperatura ambiente produce cristales rojos al cabo de 4 a 5 días.-

Propiedades: Estos cristales son también fácilmente solubles en agua fría y caliente, e insolubles en alcohol y acetona. Se disuelven en solución de acetato de amonio. Solubles en nítrico diluido; el ácido concentrado los descompone.-

Análisis cualitativo: Los ensayos practicados sobre la solución acuosa de los cristales sólo demuestran la presencia de plomo y ferricianuro.-

Análisis cuantitativo:

% Pb	% Fe(CN)6
52,87	36,31
52,93	36,33
52,93	36,20
52,95	36,20
52,95	36,21

Resultados promedios:

% Pb	:	52,92
% Fe(CN)6:		36,25

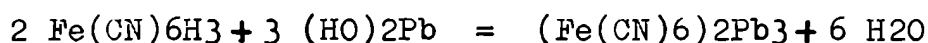
En consecuencia, este compuesto también es FERRICIANURO DE PLOMO HEPTAHIDRATO.

El producto se recristalizó en frío y en caliente, en la misma forma que en el método ácido-base; se obtuvieron formas cristalinas iguales a los preparados N° 12 y N° 13, tanto en su aspecto y propiedades como en su composición química.-

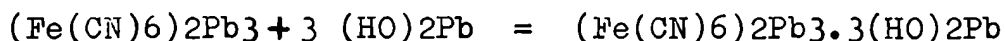
### INTERPRETACION TEORICA DE LOS RESULTADOS

#### Primer método:

a) Cuando el hidróxido de plomo se agrega a la solución de ácido ferricianhídrico, se disuelve completamente en ella por formación de ferricianuro de plomo soluble, de acuerdo a la siguiente reacción:



b) Cuando se sobrepasa la cantidad de hidróxido de plomo necesaria para la formación del ferricianuro de plomo, reacciona con éste dando por resultado la sal básica, insoluble en agua:



En esta forma, todo el ferricianuro de plomo existente en la solución es precipitado como compuesto básico por el hidróxido de plomo, hasta eliminar totalmente el ferricianuro.

#### Segundo método:

La reacción es análoga a la que conduce a la obtención del ácido ferricianhídrico partiendo de ferricianuro de plata y ácido clorhídrico (Apéndice, pág. 55). En nuestro caso el cloruro de plomo se mantiene en solución trabajando en caliente, y también se produce un producto insoluble, el cloruro de plata, y uno soluble, el ferricianuro de plomo.-

ESTUDIO DE LA SOLUBILIDAD DEL FERRICIANURO  
DE PLOMO EN ACETATO DE AMONIO

Agregando  $\text{AcONH}_4$  por pequeñas porciones a una solución de ferricianuro de plomo saturada, con fase sólida en presencia, se observa que ésta pasa a solución. Para saturar otra vez, es necesario agregar nuevas cantidades de la sal de plomo. Se prepararon soluciones conteniendo 5, 10, y 20 g. de acetato y 0,2 ml. de  $\text{AcOH}$  en 30 ml. de agua. A cada una de ellas se añadió ferricianuro en exceso y agitó durante varios minutos para asegurar la saturación. Se filtró, y el filtrado recogido en un cristalizador, se dejó concentrar a la temperatura ambiente y al abrigo de la luz. Transcurrido un tiempo variable, que está en relación con la concentración del acetato ( 2 a 4 días ), se separa en todos los casos un mismo tipo de cristales. Se trata de agujas rojas de un centímetro de largo aproximadamente, agrupadas en didtinta forma.-



Preparado Nº 14

Propiedades: Los cristales son solubles en agua a la que confieren la coloración amarillo-verdosa característica de los ferricianuros. Se disuelven fácilmente en los ácidos acético y nítrico diluïdos. Son insolubles en alcohol y acetona. Son estables al calor hasta una temperatura de  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por sobre la cual sufren descomposición.

Análisis cualitativo: Los cristales, lavados con alcohol, se secaron en estufa a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y luego en desecador de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  hasta constancia de peso. La solución de 1 g. en 40 ml. de agua se dividió

en varias porciones para su análisis. Para plomo y ferricianuro se realizaron las reacciones corrientes.

AcO<sup>-</sup>: Se agregó a 10 ml. de la solución preparada, 1 ml. de alcohol amílico y 3 ml. de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> diluido. Al calentar se percibe netamente el olor del acetato de amilo.

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: Se calentó con 5 ml. de HONa 50 %. Los vapores no tienen olor amoniacal.-

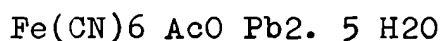
Análisis cuantitativo: El AcO<sup>-</sup> fué valorado por destilación en medio sulfúrico (28,b), titulando con HONa y fenolftaleína.-

	% Pb	% Fe(CN) <sub>6</sub>	% AcO
	53,42	27,80	7,9
	53,61	27,66	7,6
	53,56	27,53	7,6
Prom. :	53,53	27,66	7,7

La suma de estos porcentajes es 88,89. Consideraremos que el resto es agua de cristalización, ya que no se ha comprobado la presencia de otros elementos constitutivos.-

% H<sub>2</sub>O : 11,11

Estos valores concuerdan con los del siguiente compuesto:

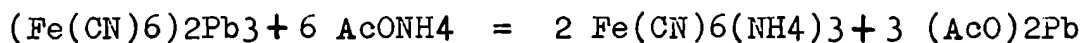


según se deduce de la siguiente tabla comparativa:

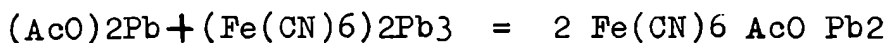
	HALLADO	CALCULADO
% Pb	53,53	53,4
% Fe(CN) <sub>6</sub>	27,66	27,3
% AcO	7,7	7,6
% H <sub>2</sub> O	11,11	11,6

## INTERPRETACION TEORICA DE LOS RESULTADOS

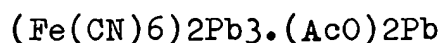
El aumento de solubilidad del ferricianuro de plomo se explica por una reacción de doble descomposición:



El acetato de plomo formado se uniría al ferricianuro de plomo para dar la sal doble:



δ



que luego cristaliza como hidrato.-

Se confirma la formación de este compuesto, mezclando soluciones saturadas de acetato de plomo y ferricianuro de plomo. Al cabo de unos tres días comienza la precipitación de las agujas rojas, idénticas a las obtenidas con acetato de amonio.-

### OBTENCION DEL FERRICIANURO NITRATO DE PLOMO

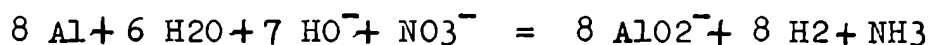
#### A PARTIR DE FERRICIANURO Y NITRATO DE PLOMO

Se preparó una solución de 40 g. de nitrato de plomo en 200 ml. de agua, que se mezcló con otra de 60 g. de ferricianuro de plomo en 200 ml. de agua. No se obtiene precipitado alguno sino por agregado de alcohol. Entonces se observa la inmediata formación de una masa de cristales de color rojo oscuro. Estos cristales se separaron por filtración a la trompa y se lavaron con alcohol. Luego se secaron en desecador de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  hasta constancia de peso.-  
Propiedades: Muy solubles en agua. Insolubles en alcohol y acetona. Solubles en  $\text{AcOH}$  y  $\text{NO}_3\text{H}$  diluidos. Solubles en solución de acetato de amonio.-

Análisis cualitativo: El plomo y el ferricianuro se investigaron por los métodos corrientes. La presencia de  $\text{NO}_3^-$  se evidenció en la siguiente forma: se disolvieron 0,2-0,3 g. de sustancia en 10ml



de agua. Se añade un poco de polvo de aluminio y 5 ml. de HONa al 30 %. Al calentar se percibe olor amoniacal y los vapores tienen reacción alcalina.-



Análisis cuantitativo: El plomo y el ferricianuro se dosaron por los métodos ya descriptos. El  $\text{NO}_3^-$  se determinó por reducción con aleación Devarda y destilación del amoníaco formado. El destilado se recogió en  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0,1 N valorando el exceso de ácido con HONa 0,1 N y heliantina ( 31 y 12 ).-

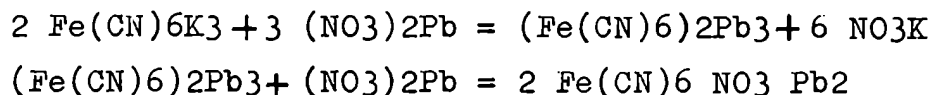
	% Pb	% $\text{Fe}(\text{CN})_6$	% $\text{NO}_3^-$
	53,08	27,42	7,39
	53,12	27,63	7,66
	52,96	27,38	7,31
Prom.:	53,02	27,47	7,45

Atribuimos la diferencia a 100 a agua de cristalización, por no haber otros constituyentes: %  $\text{H}_2\text{O}$ : 12,06

CALCULADO PARA  $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{ NO}_3 \text{ Pb}_2 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$  :

% Pb	: 53,2	% $\text{NO}_3$	: 7,8
% $\text{Fe}(\text{CN})_6$ :	27,2	% $\text{H}_2\text{O}$	: 11,5

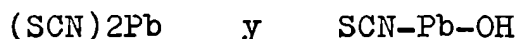
De acuerdo con estos hechos, podemos formular un mecanismo para explicar la obtención del ferricianuro-nitrato de plomo a partir de ferricianuro de potasio y nitrato de plomo (C.J.Sambucetti, 2). El primer paso consistiría en la formación del  $(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2\text{Pb}_3$ , que luego se uniría a más  $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ :



## IV

CONCLUSIONES

1.- De soluciones moderadamente acéticas de  $(\text{SCN})_2\text{Pb}$  en acetato de amonio, potasio y sodio, precipitan sólo dos compuestos:

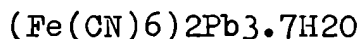
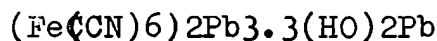


independientemente del catión del acetato.-

Trabajando en medio fuertemente acético se obtiene la sal doble:  $(\text{SCN})_2\text{Pb} \cdot (\text{AcO})_2\text{Pb}$

2.- Se hallaron dos métodos para la obtención del ferricianuro de plomo, a saber:

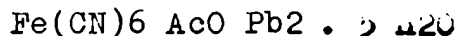
a) Neutralización del ácido ferricianhídrico con hidróxido de plomo. Se obtienen los siguientes compuestos:



La formación de uno u otro depende de la cantidad de  $(\text{HO})_2\text{Pb}$  empleado.-

b) Reacción entre el  $\text{Cl}_2\text{Pb}$  y el  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Ag}_3$  en caliente. Se obtiene ferricianuro de plomo, heptahidrato.-

3.- De la solución de ferricianuro de plomo en acetato de amonio se separa el siguiente compuesto:



4.- De la mezcla de soluciones de ferricianuro de plomo y nitrato de plomo se separa por agregado de alcohol, el ferricianuro nitrato de plomo, pentahidrato.-

APENDICEDeterminación cuantitativa de Fe(CN)6 (29 y 31):

Se disuelven 0,3g. aproximadamente de muestra en 40 ml. de agua en un frasco con tapón esmerilado. Se agregan 2g. de IK y 2 ml. de ClH 4N. Se tapa el frasco y se espera 1-2 minutos hasta que todo el IK se disuelva y libere el I2 correspondiente. Entonces se añaden 10 ml. de una solución de SO4Zn al 30 %, lo que tiene por objeto precipitar el ferrocianuro producido para que no actúe por reversibilidad. Luego se procede a valorar el 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 al 1%, recientemente preparada, continuando la titulación hasta que una gota más produzca el amarillo intenso del I2Pb.- El porcentaje de ferricianuro se calcula de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\% \text{Fe(CN)}_6 = \frac{(\text{ml. S2O}_3^= 0,1 \text{ N}) \cdot f \cdot 2,1185}{\text{Peso sustancia}}$$

en donde f es el factor de normalidad del tiosulfato, y 0,021185 es el factor áedométrico del ferricianuro.-

Determinación cuantitativa del plomo (30):

Se prepara una solución de la muestra que contenga como máximo 0,5 g. de Pb y se agrega la cantidad necesaria de SO4H2 para que al finalizar las evaporaciones y llevar a volumen antes de filtrar, quede una solución aproximadamente N en SO4H2. Para ello es necesario efectuar un análisis previo de orientación para conocer aproximadamente el porcentaje de plomo que contiene la sustancia. En la generalidad de los casos se procedió así: A la solución de 0,2 g. de muestra en 20 ml. de agua con 1 ml. de

NO<sub>3</sub>H, se agregan 3 ml. de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> concentrado. Se evapora en baño de arena hasta humos sulfúricos. Se agrega agua hasta 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 se filtra por crisol de placa. Se lava con SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> diluido (1:20), se mantiene en estufa (100 °C) durante 20 minutos y luego a 500-600 °C hasta constancia de peso. El porcentaje se calculó con la siguiente fórmula:

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

Determinación cuantitativa de AcO<sup>-</sup> ( 32 ):

El aparato que se emplea en esta determinación consiste en un dispositivo proveedor de vapor y el aparato de destilación propiamente dicho. Este consta de un vaso de Erlenmeyer de 500 ml. (recipiente exterior), cerrado por un tapón de goma con dos orificios, uno para el tubo de entrada de vapor, que llega hasta el tubo de admisión del recipiente interior. Este consiste en un tubo de paredes gruesas, ensanchado en la parte inferior, donde se coloca la muestra. En su parte media se encuentra 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 de líquido, y ésta a un refrigerante que se prolonga a su vez con una alrgadera. Se colocan 150 ml. de agua destilada previamente hervida, en el frasco exterior. La muestra pesada se intraduce en el tubo interior, agregando 10 ml. de agua y 3 ml. de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 50 %. Se hace pasar vapor y se destilan

80 ml. que se valoran con solución de HONa 0,1 N y fenolftaleína.

Si el pasaje de vapor se ha efectuada intensa e ininterrumpidamente, 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.-

El porcentaje de acetato se aclcula con la siguiente expresión:

$$\% \text{AcO}^- = \frac{\text{ml. HONa 0,1 N} \cdot F \cdot 0,59}{\text{Peso sustancia}}$$

#### Determinación cuantitativa de tiocianato (29):

Se añade a la solución debilmente nítrica de  $\text{SCN}^-$  exceso de solución de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  0,1 N. Se agrega alumbre de hierro y amonio, y se valora el exceso de Ag con solución de  $\text{SCNK}$  0,1 N.-

Para calcular el pocentaje de tiocianato se aplicó la siguiente fórmula:

$$\% \text{SCN} = \frac{(V-V') \cdot 0,0058}{S} \cdot 100$$

V y V' representan los volúmenes de solución de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  y  $\text{SCNK}$  0,1N respectivamente, y S el peso de sustancia. 0,0058 es el factor de conversión.-

#### Determinación cuantitativa de $\text{NO}_3^-$ :(12 y 31)

Esta determinación se fundamenta en la reducción del  $\text{NO}_3^-$  con aleación Devarda, y destilación posterior del  $\text{NH}_3$  formado. Se utiliza un dispositivo consistente en un balón de Kjeldhal provisto de una trampa en la parte superior para evitar el arrastre de gotas de líquido; ésta se conecta a un refrigerante en cuyo extremo inferior se adapta una alargadera que apenas toca en el líquido (10 ml. de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0,1 N en 20 ml. de agua). En el Kjeldahl

se coloca la sustancia (aproximadamente 0,5 g.) agregando 100 ml. de agua destilada, 0,5 g. de aleación Devarda y 40 ml. de HONa al 30 %. Se agita bien para homogeneizar y se calienta. 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 con HONa 0,1 N y heliantina como indicador. El porcentaje de  $\text{NO}_3^-$  se calculó con la expresión:

$$\% \text{NO}_3 = \frac{(A-B) \cdot 0,62}{\text{Peso sustancia}}$$

A= ml. de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0,1 N

B= ml. de HONa 0,1N

0,062 es el miliequivalente del  $\text{NO}_3^-$ .-

#### Preparación del ácido ferricianhídrico:

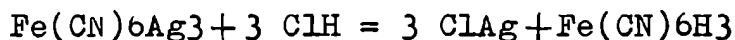
a) Se obtuvo tratando una suspensión de ferricianuro de plata con  $\text{ClH}$  diluido. El primero de estos reactivos fué obtenido en la siguiente forma:



La solución de 16,44 g. de ferricianuro de potasio en 300 ml. de agua se agregó gota a gota y agitando sobre 25,46 g. de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  disueltos en 100 ml. de agua. El precipitado rojo-naranja del ferricianuro de plata se lavó abundantemente por decantación, se filtró a la trompa y se lavó nuevamente sobre el filtro, se secó en estufa a  $70^\circ\text{C}$  y luego en desecador de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  hasta constancia de peso.-

b) Sobre una suspensión de 20 g. de  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Ag}_3$  en 100 ml. de agua se agregó lentamente y con agitación continua, 41 ml. de  $\text{ClH}$  2N ( 3g. de  $\text{ClH}$  ). La cantidad necesaria para transformar todo el ferricianuro de plata es de 4,08 g. de  $\text{ClH}$ , pero se empleó en defecto para asegurar la ausencia de Cl en el filtrado.-

Después de agregar el ClH se mantuvo unos minutos la agitación.



El cloruro de plata formado se separó por filtración a la trompa, y en el filtrado se determinó Fe(CN)6 y acidez; sobre 10 ml. cada vez.

Fe(CN)6	H
0,579	0,00813
0,582	0,00809
0,583	0,00815
0,579	0,00814

Resultados promedios:

Fe(CN)6	:	0,580
H	:	0,00812

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

Fe(CN)6	:	0,00273
H	:	0,00812

Haciendo el menor de estos valores igual a la unidad:

Fe(CN)6	:	1
H	:	2,97

Se cumple la relación que corresponde al Fe(CN)6H3.-

#### Preparación del cloruro de plomo:

Sobre una solución de 33,1 g. de nitrato de plomo en 200 ml. de agua se agregó en delgado chorro y agitando, otra de 11,7 g. de ClNa en 100 ml. de agua. Después de separar el Cl2Pb por filtración a la trompa y de abundante lavado con agua fría, se procedió a su purificación por recristalización en agua caliente. Los cristales obtenidos se secaron en estufa a 120 °C, hasta

constancia de peso.

Preparación del hidróxido de plomo:

Se precipitó de una solución de nitrato de plomo por agregado de amoníaco diluído. Se obtiene como un sólido blanco, pulverulento, que después de filtrado a la trompa se hirvió con agua, filtró nuevamente y secó en estufa a 120 °C. Se determinó plomo para verificar su pureza. Para ello se disolvió en  $\text{NO}_3\text{H}$  y se precipitó como  $\text{SO}_4\text{Pb}$ .-

% Pb	Prom.	% Pb calculado
86,021		
85,963	85,980	85,940
85,956		



FOFFA  
BIBLIOGRAFIA.

- (1) F.Calarco-A.H.Guerrero. An. Asoc. Quim. Arg. T. 41, marzo de 1953  
Nº 199, pág. 5 a 10.-
- (2) C.J.Sambucetti-A.H.Guerrero. An. Asoc. Quim. Arg. T. 42, junio de  
1954, Nº 2, pág. 90 a 94. T. 43, junio  
de 1955, Nº 208, pág. 121.-
- (3) J.W.Warden. Journ. Am. Soc. 38, 310(1916).-
- (4) J.J.Fox. Journ. Chem. Soc. 95, 878(1909).-
- (5) A.A.Noyes-W.A.Whitcomb. Journ. Am. Chem. Soc. 27, 747(1905).-
- (6) K.Sandved. Journ. Chem. Soc. 2, 2967(1927).-
- (7) C.Blomberg. Chem. Weekblad. 11, 1030 (1914).-
- (8) T.B.Smith. "Analytical Process. A Physico-Chemical Interpretation".-
- (9) D.Tommasi. Bull. Soc. Chim. 34, 337 (1872).-
- (10) J.White. Bull. Soc. Chim. 34, 53(1904).-
- (11) A.A.Noyes-F.H.Swift. "Quantitative Chemical Analysis of  
Inorganic Substances". 1947, pág. 167.-
- (12) W.Scott. "Standards Methods of Chemicals Analysis", 5ª ed.  
1944. T.I págs. 641-646; T.II pág. 150.-
- (13) W.Scott-S.Alldredge. Ind. Eng. Chem. (An. Ed.) 3, 32(1931).-
- (14) J.Majdell. Ann. Chim. Appli. 37, 38 (1932).-
- (15) A.H.Guerrero-F.Ruth. An. Asoc. Quim. Arg. 36, 68 (n.181).-
- (16) S.S.Leikind-R.Meurmager-M.Cutler. Ind. Eng. Chem. (An. Ed.)  
14, 871(1942).-
- (17) M.M.Urrea. Tesis en progreso.-
- (18) Ch.Hodgman. "Handbook of Physics and Chemistry" 25ª ed. p.396
- (19) J.Curtman. "Análisis Químico Cualitativo"(1935), pág. 561.-

# FOENBA

- (20) A.B.Prescott-O.J.Johnson."Qualitative Chemical Analysis"  
11ª ed. pág.463.-
- (21) J.W.Mellor. "A Comprehensive Treatise of Inorganic and  
Theoretical Chemistry" (1930).T.VIII,pág.588.
- (22) E.Muller-O.Diefenthaler. Ber. 2321(-1910 ).-
- (23) V.Reihlen-U.Kummer. Ann.469,30 (1929).-
- (24) T.Robins. Tooppers Company U.S. 2,392,191(en.1 1946).-
- (25) J.Liebig. Pogg. Ann. 23(1832),546.-
- (26) Schabus. Sitz.Akad.Wien. 4-108-1850.-
- (27) Z.Karaoglanov-B.Sagortschev. Z.Anorg.allgem.Chem.202,62,72  
(1931).-
- (28) A.O.A.C. 5ª ed. (1945), pág.495.-
- (29) F.P.Treadwell."Tratado de Química Analítica".T.II,pág.620 y  
642. 6ª ed. esp.-
- (30) W.F.Hillebrandt-G.Lundell."Applied Inorganic Analysis"  
1942, pág.182-603.-
- (31) I.M.Kolthoff-F.B.Sandell."Textbook of Quantitative Analysis"  
págs. 531,534,595.-
- (32) A.O.A.C. Pág. 185.-

*Arnoldo Kupfer*

*Orlando Blum*