

Estudio de deshidratación y amoniación del sulfato de níquel cristalizado

POR

GREGORIO LOPEZ LOPEZ

Resumen de la Memoria de la Tesis Doctoral, leída en abril de 1971.

INTRODUCCION

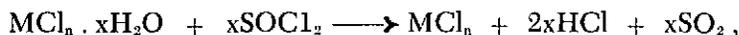
Los trabajos de deshidratación de compuestos hidratados surgen en el Laboratorio de Química Inorgánica como consecuencia del que apareció en la revista "J. Inorganic Nuclear Chem". con el título "Synthesis of Anhydrous Aluminium Perchlorates", realizado por G. Franz (1).

Se basa el trabajo de Franz en la aplicación del 2,2-dimetoxipropano para la deshidratación de sales inorgánicas, así como para la obtención de nuevos compuestos de coordinación de ciertos percloratos de algunos metales de transición.

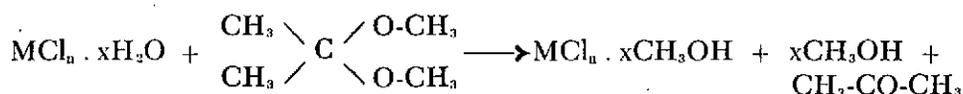
Consultado este trabajo, se observó que, a su vez, Franz se basa en otro trabajo debido a K. Starke (2) sobre la preparación de compuestos anhidros mediante el empleo de 2,2-dimetoxipropano como agente de deshidratación. Este investigador estudia la deshidratación de cloruros metálicos por diversos procedimientos. Como agente deshidratante, en estos casos, se recomendaba el cloruro de tionilo, que fue primeramente utilizado por Hecht.



Pero en una de sus experiencias, Starke utiliza el 2,2-dimetoxipropano como agente deshidratante, y observa que tiene la ventaja sobre el cloruro de tionilo de que su acción no queda limitada a su empleo con los cloruros, sino que también se puede utilizar sobre otros tipos de sales hidratadas cuyo anión sea distinto del cloruro. Al contrario que en la reacción con el cloruro de tionilo, en la que se obtiene el cloruro del metal anhidro:

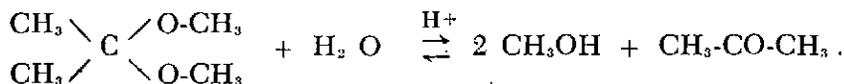


si la reacción se produce con el 2,2-dimetoxipropano, el rendimiento es superior, aunque se obtenga el cloruro del metal solvatado:



El hecho de formarse, en este caso, el solvato con metanol, no es desventaja, pues, tanto el solvato como su disolución en la mezcla acetona-metanol puede utilizarse directamente en reacciones metatéticas.

Podemos ver todavía otro aspecto distinto en el modo de emplear el 2,2-dimetoxipropano: Erley (3), en su trabajo titulado "El 2,2-dimetoxipropano como agente de secado para la preparación de muestras para el infrarrojo", pone de manifiesto que las técnicas standard de secado, calentando, con o sin vacío, dan resultados falsos y frecuentemente causan una degradación de la muestra. Si una substancia se encuentra ligeramente ácida, o si es estable en medio ligeramente ácido, se puede secar añadiendo un exceso de 2,2-dimetoxipropano. Esta substancia reacciona rápidamente, con desprendimiento de calor, para dar metanol y acetona, de acuerdo con la reacción:



La constante de este equilibrio indica que, aproximadamente, un 96 % del agua, reacciona a 30° C, cuando se mezcla con el 2,2-dimetoxipropano en la proporción 1 : 1. Los productos resultantes se dejan evaporar al aire, ya que la reacción ha tenido lugar con un exceso de acetal.

En algunos casos, para la eliminación total del acetal, es necesario calentar suavemente. Las muestras que absorben agua del ambiente se deben triturar bajo la acción del 2,2-dimetoxipropano y añadir unas gotas de

nujol a la papilla. Una molienda posterior elimina el agente de secado y da un producto libre de agua absorbida.

Como hemos indicado al principio, los trabajos de G. Franz se fundamentan en los de Erley, Starke y en los realizados por Meek, Drago y Piper (4). La deshidratación del $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ utilizando el 2,2-dimetoxipropano representa un sistema alternativo en el camino de preparación de compuestos de coordinación a partir del perclorato de aluminio anhidro. Tiene como dato previo el procedimiento anteriormente citado de la formación en la deshidratación de dos moles de metanol y un mol de acetona por cada mol de agua destruido, tal y como se ha observado en el trabajo de K. Starke.

Después de un estudio detenido de estos trabajos y viendo la facilidad de distintos cationes de coordinarse con número diverso de moléculas de agua, se pensó en la posibilidad de realizar un estudio sobre la deshidratación y posterior formación de compuestos de coordinación en especies con un determinado número de moléculas de agua.

Así es como surgieron en el Laboratorio de Química Inorgánica los trabajos de deshidratación del alumbre de potasio (5) y de los sulfatos de cinc y cadmio (6). Ante los buenos resultados obtenidos, y con la experiencia ya adquirida, se comenzó a estudiar la acción del 2,2-dimetoxipropano sobre el $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, objeto del presente trabajo, y sobre el $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$, que ha servido de punto de partida para la obtención de nuevos compuestos de coordinación (7).

Se ha de tener en cuenta que G. Franz utilizaba siempre sales cuyo anión es el perclorato, y al cambiar éste por el sulfato, quedan afectadas algunas de las conclusiones obtenidas en sus experiencias. Ahora bien, los ácido sulfúrico y perclórico presentan unas marcadas semejanzas en lo que se refiere a carácter ácido; así, el ácido perclórico tiene en la escala de acidez un lugar más elevado, pero le sigue de cerca el sulfúrico. Y respecto a la fijeza, los dos son ácidos utilizados en reacciones en las que la fijeza del ácido influye en la reacción. Por tanto, en cuanto a ambas propiedades los dos son ácidos y tienen un comportamiento paralelo.

Queremos indicar con este razonamiento que las mayores divergencias e incógnitas con respecto al trabajo de G. Franz, es lógico pensar, nacerán de la química de coordinación del catión Ni^{2+} ; además de los derivados de las distintas solubilidades provocadas por los dos aniones diferentes.

Basándonos en las consideraciones anteriores, acometimos el estudio de la acción del 2,2-dimetoxipropano sobre el sulfato de níquel heptahidratado con un doble objetivo:

1.º) Tratar de obtener nuevas especies total o parcialmente deshidra-

tadas, o especies que aparezcan en la bibliografía deshidratadas por medios distintos al nuestro.

2.º) Una vez obtenidas estas especies, someterlas a la acción del amoníaco (gas y líquido), con el fin de obtener las amminas que nos fuese posible.

Intentamos realizar, de manera modesta, un estudio específico, eminentemente experimental, del que se puedan obtener algunos resultados que, dentro del campo de la Química Inorgánica, puedan suponer una aportación al conocimiento de las propiedades de este tipo de compuestos.

BREVE ESTUDIO DE LOS HIDRATOS DEL SULFATO DE NIQUEL

A) $NiSO_4 \cdot 7H_2O$

Cristaliza a temperatura ordinaria, en disolución neutra, al disolver hidróxido o carbonato de níquel en ácido sulfúrico diluído. Se presenta en forma de cristales ortorrómbicos; verdes, isomorfos de los correspondientes compuestos de magnesio y cinc. Es la morenosita natural. Sus parámetros son:

$$a = 11,8 \quad b = 12,0 \quad y \quad c = 6,8 \text{ \AA}$$

Seis de las moléculas de agua están coordinadas octaédricamente al níquel, mientras que la última molécula se encuentra ligada al ión sulfato, de ahí que debemos formularlo como $[Ni(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$.

Según Federov, se puede obtener una segunda variedad, inestable, monoclinica, induciendo la cristalización con un sulfato monoclinico de la serie magnesiana (8).

B) $NiSO_4 \cdot 6H_2O$

Existe en dos formas enantiotropas. La forma alfa, azul, cuadrática, es estable a temperatura ordinaria y existe en la naturaleza como producto de alteración de los minerales sulfurados de níquel. Es la retgersita. La forma beta, verde, monoclinica, es estable a temperatura más elevada (9).

La forma alfa, de densidad 2,036, se obtiene fácilmente por evaporación de una disolución ácida de sulfato a temperatura ordinaria o de una disolución neutra entre 31 y 53° C. Por encima de esta temperatura, y hasta los 70° C, se obtiene la forma beta. Sin embargo, se puede obtener ésta a temperatura ordinaria induciendo su cristalización con cristales monoclinicos de sulfato de cobalto o de hierro (10). Obtenida en estas condi-

ciones es metaestable y los cristales verdes acaban por convertirse, poco a poco, en opacos y azules, debido a la variedad cuadrática.

Las moléculas de agua están coordinadas octaédricamente al níquel. Los espectros de campo cristalino de los complejos octaédricos regulares se caracterizan por la presencia de tres bandas moderadamente intensas, junto con otras bandas más débiles. Estas tres bandas tienen forma gaussiana pero en el caso del $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ la segunda banda presenta un pico doble (11).

C) $\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Su existencia la ha señalado Rohmer (12), pero siempre es metaestable.

El número de coordinación cinco es poco usual en los complejos de Ni(II) y, cuando se encuentra, existe como resultado de circunstancias particulares en el complejo, y no debido a cualquier tendencia intrínseca del Ni(II) a alcanzar esta estructura. Por ejemplo, Nyholm y Tobe (13) muestran, mediante un tratamiento puramente iónico, que el sistema formado por un catión M^{2+} y cinco cargas puntuales negativas alcanza menor energía cuando tiene lugar la transformación:



La condición que se requiere para la formación de complejos de Ni(II) es esencialmente de naturaleza esteoquímica.

D) $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Bruyn lo obtiene al hacer cristalizar una disolución del heptahidrato en ácido sulfúrico de densidad 1,4 (14). En presencia de agua es siempre metaestable.

Cuando se calienta sulfato de níquel heptahidratado, a razón de $0,6^\circ \text{C}/\text{min.}$, aparece transitoriamente el tetrahidrato a 104°C (15).

E) $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Es muy poco estable.

F) $\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Se separa en forma de pequeños cristales de color verde pálido de una disolución fuertemente sulfúrica de sulfato de níquel (16). Se llega a él por deshidratación del $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a 98°C (17).

G) $NiSO_4 \cdot H_2O$

Es el más estable de todos, término de la deshidratación del heptahidrato a $120^\circ C$. También se puede preparar por adición de ácido sulfúrico muy concentrado sobre una disolución de sulfato de níquel.

Es pseudoortorrómbico (18).

H) $NiSO_4$

Se obtiene en estado de polvo de aspecto amorfo por calcinación de uno de sus hidratos. Se deposita en estado cristalino por evaporación de una disolución de níquel en sulfúrico concentrado (19).

Es una sal amarillenta, ortorrómbica.

Transformaciones de los diferentes hidratos.

Al aire seco, el heptahidrato pierde agua a la temperatura ambiente. Su presión de disociación es, a $25^\circ C$, de 19 a 21 mm. de mercurio. Se llega al hexahidrato, con una tensión de disociación muy débil y es prácticamente estable, incluso en presencia de ácido sulfúrico concentrado.

Por calentamiento lineal lento ($50^\circ/hora$), Hackspill y Kieffer (20) miden la presión del vapor desprendido y obtienen la curva de la figura 1.

La deshidratación comienza a temperatura ordinaria. Tras un período de inducción bastante corto, se desprenden rápidamente cinco moléculas de agua, en las proximidades de los $100^\circ C$. Por encima, la deshidratación es más lenta y continua. El punto angular corresponde, para la fase sólida, a la formación del dihidrato.

Según Hackspill y Kieffer la deshidratación es completa por encima de los $300^\circ C$, pero otros investigadores dan $500^\circ C$ como temperatura mínima. Estas divergencias se atribuyen a que las experiencias se han realizado con distintas velocidades de calentamiento. Pero por calcinación a $500^\circ C$ se puede utilizar el sulfato de níquel anhidro para un análisis gravimétrico de níquel.

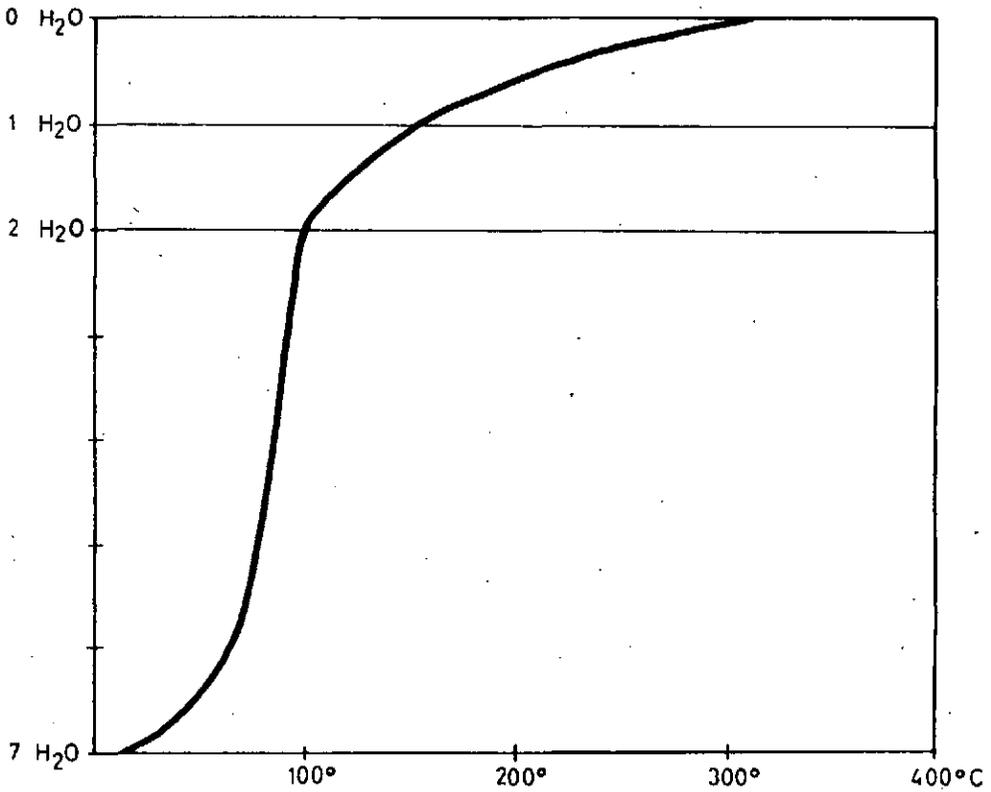


FIGURA 1: Deshidratación del NiSO₄·7H₂O según Hackspill y Kieffer.

DESCRIPCION DE LA TECNICA DE DESHIDRATAACION

El proceso de deshidratación del sulfato de níquel heptahidratado mediante el 2,2-dimetoxipropano se produce entre dos compuestos cuyos estados físicos son diferentes (reacción entre un sólido y un líquido). Por ello, es del máximo interés que ambas sustancias se encuentren, mientras se lleva a cabo la reacción, en íntimo contacto. Esto nos ha inducido a preparar muestras de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en que los cristales estuviesen finamente divididos, así como que dichas muestras se encontrasen frente a un exceso de 2,2-dimetoxipropano.

El $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Q.P. se pulveriza en un mortero de ágata. Se colocan, aproximadamente, 5 grs. de la sustancia pulverizada en un matraz erlenmeyer junto con un exceso de 2,2-dimetoxipropano; a continuación se introduce en el matraz un agitador.

El matraz, con su contenido, se coloca sobre un agitador magnético y se somete a un proceso de agitación continua durante el tiempo deseado. Como hemos dicho, las muestras se introducen en el matraz previamente pulverizadas, pero durante el proceso de agitación el estado de división que se consigue es todavía mucho más elevado, pues la agitación origina simultáneamente otra pulverización más perfecta.

Hemos querido estudiar el efecto de la temperatura sobre la acción deshidratante del 2,2-dimetoxipropano, por lo que se han efectuado series de deshidratación a temperaturas superiores a la del medio ambiente. La preparación previa de las muestras ha sido idéntica a la relatada anteriormente, pero al matraz se le ha provisto de un refrigerante de bolas, ya que el 2,2-dimetoxipropano es un compuesto volátil; con ello se evitan las pérdidas de esta sustancia al tener que efectuar la deshidratación en sistema abierto, por razones de seguridad.

En los casos de deshidratación en caliente, se introduce el matraz en un recipiente metálico con agua. Dicho recipiente fue ideado en el Laboratorio y reúne las características que se citan: es de doble pared, por el interior de la cual fluye una corriente de agua que procede de un termostato (termostato y recipiente trabajando en sistema cerrado). Con ello se consigue mantener una temperatura constante con un mínimo de pérdida de calor. Sin embargo, el fondo está constituido por una chapa metálica sencilla, y no doble, con el fin de permitir que pase a su través el flujo magnético creado por el agitador magnético.

Cuando deseamos trabajar a temperaturas superiores a 70° C, no nos era posible hacerlo, porque la suspensión de la substancia en el 2,2-dimetoxipropano era proyectada al exterior por la parte superior del refrigerante de bólas. Pero todavía quisimos estudiar la acción deshidratante del 2,2-dimetoxipropano en condiciones más forzadas de temperatura.

La deshidratación del $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a temperaturas superiores a 70° C, la hemos efectuado en un aparato de extracción Sohlet. La muestra que se desea deshidratar se coloca en un cartucho de papel de filtro, marca Albet, y se somete a extracciones sucesivas con 2,2-dimetoxipropano; con frecuencia, entre dos extracciones, se introduce una varilla para agitar la substancia y evitar su apelmazamiento, ya que, si ocurre ésto, corremos el peligro de que la deshidratación se efectúe sólo en las partes superficiales de la muestra. Todavía se ha conseguido mejores resultados sustituyendo el cartucho Albert por un embudo de placa porosa y colocando en su interior pequeñas cantidades de substancia. Se consiguen simultáneamente dos efectos: a) que la substancia no se apelmace, b) obligar al 2,2-dimetoxipropano a pasar por completo a través de la muestra, ya que no dispone de otro camino de salida distinto al de la placa porosa.

A la muestra obtenida mediante cualquiera de los métodos anteriormente descritos, es preciso que se la libere del 2,2-dimetoxipropano que contiene. Para ello, se introduce la substancia en un embudo de placa porosa, el cual, a su vez, se coloca en el interior de un desecador en el que se ha puesto ácido sulfúrico. En la figura 2 se da un esquema del dispositivo, así como de su funcionamiento; su construcción está basada en otro aparato expuesto por Dodd y Robinson (21).

Las muestras, completamente exentas de 2,2-dimetoxipropano, se introducen en tubos de ensayo cerrados que, a su vez, se colocan en un desecador con cloruro cálcico. Estas muestras quedan ya dispuestas para realizar su análisis.

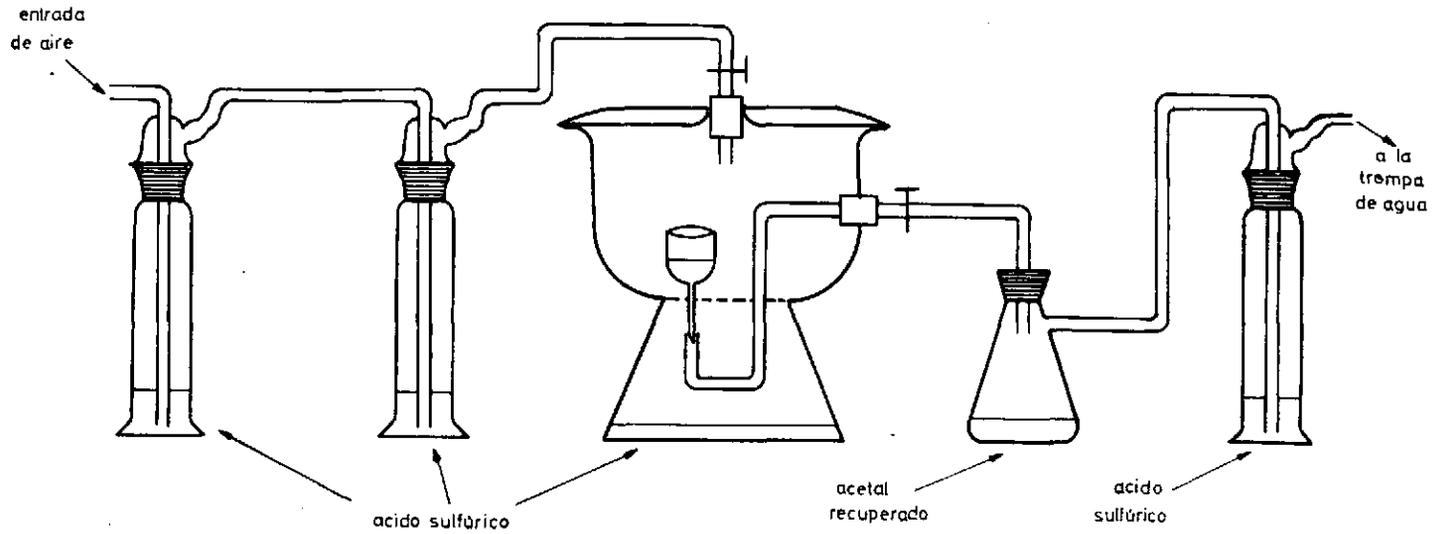


FIGURA 2: Dispositivo para filtrar y secar las muestras.

METODOS DE DETERMINACIÓN ANALITICA DE LAS SUBSTANCIAS OBTENIDAS

En el estudio de deshidratación que hemos efectuado, se han obtenido sustancias que, en todos los casos, son el sulfato de níquel con distinto grado de hidratación. Estas son las sustancias que hemos de analizar cuantitativamente.

Para la determinación del catión hemos utilizado los métodos gravimétrico y complexométrico. Para el anión se ha empleado, invariablemente, el procedimiento gravimétrico, y para la determinación del número de moléculas de agua las pérdidas por el calor, a una temperatura de 400-50° C.

Al principio de los análisis, y con el fin de obtener valores lo más rigurosos posibles, se determinó el níquel graviméricamente con dimetilglioxima. Más tarde, bien establecido que los valores obtenidos para el níquel, guardaban la relación debida con los obtenidos para el ión sulfato, se abandonó el método gravimétrico por el volumétrico con EDTA. Con ello el ahorro de tiempo es notorio.

DETERMINACION DEL Ni²⁺

Método gravimétrico (22):

Pesamos, aproximadamente, 0,3 grs. de la sustancia a analizar, la introducimos en un vaso, y se adicionan unos 200 mls. de agua destilada. La disolución se calienta a ebullición y entonces se añaden, gota a gota, 50 mls. de disolución alcohólica de dimetilglioxima al 1 %. Se invierte amoníaco hasta que sea perceptible su olor.

Se filtra rápidamente el precipitado, rojo cristalino, por un crisol de placa filtrante, se lava con agua caliente, se aspira el líquido todo lo más posible, se deseca a 110-120° C hasta alcanzar constancia en el peso (esto se consigue al cabo de unos tres cuartos de hora), y se pesa.

Cálculos:

La oxima de níquel contiene 20,31 % de níquel, de modo que si *A* representa la cantidad de sustancia empleada y *P* la de oxima de níquel, tendremos el resultado siguiente:

$$\% \text{ de Ni}^{2+} = 20,31 \cdot \frac{P}{A}$$

Método complexométrico (23):

Todas las sustancias utilizadas en los trabajos de deshidratación son R.A., por lo que debido a la ausencia de iones interferentes podemos emplear con plena seguridad el método complexométrico.

Todas las disoluciones preparadas, tanto las de reactivos como las de muestras a analizar, se han preparado con agua destilada a la que se ha hecho pasar, además, por un desionizador marca SETA, modelo R-100.

Reactivos:

Disolución standard 0,01 M de EDTA. Hemos empleado 3,721 grs. de la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético, previamente desecada en la estufa a 80° C durante 2 horas, llevadas a un volumen de un litro con agua destilada.

Disolución 0,01 M de sulfato de cinc, preparada disolviendo 2,8737 grs. de sulfato de cinc heptahidratado en un matraz aforado de un litro de volumen. Esta disolución se titula con la de EDTA.

Erio T, al 1 %, en peso, en cloruro sódico (R.A.). Para preparar el indicador en la concentración requerida hemos pesado 0,1 grs. de erio T y 9,9 grs. de cloruro sódico, homogeneizando la mezcla en un mortero.

Tampón de pH 10. Hemos vertido 570 mls. de amoníaco concentrado (densidad 0,9) sobre 70 grs. de cloruro amónico y, una vez disueltos, aforados a un litro. Para preparar este tampón utilizamos los reactivos de la calidad R.A.

Realización práctica:

Pesamos, aproximadamente, 0,125 grs. de sustancias y la llevamos a un matraz de 250 mls. De esta disolución tomamos 2 mls., los ponemos en un vaso y diluimos con unos 10 mls. de agua destilada desionizada. A continuación adicionamos 2 mls. de disolución 0,01 M de EDTA, tampón amoníaco-cloruro amónico e indicador.

Se valora, por último, con la disolución 0,01 M de sulfato de cinc hasta viraje de azul a rojo.

Cálculos:

La diferencia entre los volúmenes de EDTA 0,01 M y sulfato de cinc 0,01 M, expresada en mililitros, equivale a 0,5869 mgs. de níquel por mililitro. Las operaciones realizadas son las siguientes:

$$\% \text{ de Ni}^{2+} = 7,34 \cdot \frac{2 \cdot VF}{S}$$

donde: V = mililitros de disolución 0,01 M de sulfato de cinc consumidos; F = factor de la disolución de sulfato de cinc 0,01 M; S = peso de sustancia que se analiza.

DETERMINACION DE SULFATOS

Método gravimétrico (24):

Pesamos, aproximadamente, de 0,3 a 0,5 grs. de la substancia a analizar y los introducimos en un vaso de 250 mls. de capacidad, añadimos unos 100-150 mls. de agua destilada y un mililitro de ácido clorhídrico de concentración 1 : 1. Calentamos el vaso y cuando se encuentra el líquido próximo a ebullición añadimos, gota a gota, con una bureta, de 10 a 15 mls. de disolución de cloruro bórico al 15 %.

Prolongamos todavía un poco el calentamiento después de haber añadido el cloruro de bario y agitamos con una varilla de vidrio. Después, ponemos el vaso al baño de maría y lo tenemos así durante unas 2 horas, al cabo de las cuales se deja enfriar. Cuando está bien frío, recogemos el precipitado sobre un papel de filtro de cenizas taradas, lavando el precipitado con agua destilada, calentada suavemente, para eliminar la pequeña cantidad del exceso de cloruro bórico que haya podido quedar bien retenida en el precipitado del sulfato.

Después de haber lavado el precipitado con agua templada, lo dejamos secar durante un corto tiempo y después pasamos el filtro y el precipitado a un crisol de porcelana, previamente calcinado en la llama, enfriado en un desecador y pesado, donde después calcinamos el filtrado y el precipitado hasta peso constante.

Cálculos:

Sea A el peso de substancia utilizada en el análisis y P el peso de precipitado. El tanto por ciento de sulfato lo obtendremos así:

$$\% \text{ de sulfato} = 41,13 \cdot \frac{P}{A}$$

DETERMINACION DE AGUA

En realidad, no era necesario la determinación cuantitativa de agua, porque conociendo el contenido de níquel y de sulfato, mediante las tablas de porcentajes de las especies, o por diferencia a 100, podríamos deducir el contenido en agua, es decir, podemos identificar la especie en cuestión. Pero hemos querido tener plena seguridad en los resultados obtenidos, y mediante calentamiento, es decir, llegando a la especie anhidra, el porcentaje de pérdidas nos expresa el agua que todavía contenía el hidrato.

El procedimiento consiste en calcinar, en primer lugar, un crisol de porcelana. Una vez enfriado este crisol en un desecador, se pesa; se pone en él una cantidad pesada de la muestra y los sometemos a la temperatura a la que la especie pasa a anhidra. Volvemos a pesar el crisol, que previamente se ha introducido en un desecador hasta que se enfría a temperatura ambiente.

El sulfato de níquel anhidra se puede obtener por calentamiento entre 400 y 500° C. No hay peligro de descomposición del sulfato de níquel hasta por encima de los 700° C.

Cálculos:

Sea *B* el peso del crisol más la substancia inicialmente y *C* el peso de crisol más substancia después de calcinar, y *A* el peso de substancia. El tanto por ciento de pérdida vendrá dado por:

$$\% \text{ de agua} = \frac{100 (B-C)}{A}$$

Hasta aquí, hemos expresado los métodos de control analíticos utilizados para la determinación de la composición de las especies deshidratadas. Damos a continuación una tabla en la que quedan reflejados las composiciones de los distintos hidratos del sulfato de níquel. Comparando los tantos por ciento de níquel, sulfatos y pérdidas por calcinación, deducimos mediante análisis de las muestras obtenidas, con los de dicha tabla podremos saber en cada momento el grado de deshidratación que se ha alcanzado.

T A B L A 1

Pesos fórmula y composiciones centesimales de los hidratos del sulfato de níquel

Fórmula	M	% Ni ²⁺	% SO ₄ =	% H ₂ O
NiSO ₄ · 7H ₂ O	280,7	20,91	34,20	44,88
NiSO ₄ · 6H ₂ O	262,7	22,34	36,54	41,11
NiSO ₄ · 5H ₂ O	244,7	23,99	39,23	36,78
NiSO ₄ · 4H ₂ O	226,7	25,89	42,35	31,75
NiSO ₄ · 3H ₂ O	208,7	28,13	46,00	25,87
NiSO ₄ · 2H ₂ O	190,7	34,78	50,43	18,88
NiSO ₄ · H ₂ O	172,7	33,99	55,59	10,42
NiSO ₄	154,7	37,94	62,05	0

(M = Peso molecular).

PARTE EXPERIMENTAL

En todas las experiencias que hemos realizado se ha empleado $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Q.P. suministrado por la casa Probus. El 2,2-dimantoxipropano nos ha sido suministrado por la casa Fluka con gran garantía respecto de él, caracterizado como reactivo análisis.

Para destruir una molécula de agua necesitaríamos, como mínimo, una molécula de acetal, por lo que se emplearán el mismo número de moléculas de acetal que moléculas de agua contenga el hidrato. Por tratarse de un proceso sometido a las condiciones de un equilibrio, al aumentar la concentración de una de las substancias del primer miembro favorecemos el desplazamiento del equilibrio.

En nuestras experiencias hemos puesto, aproximadamente, 5 grs. de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Q.P. frente a un exceso de acetal, y se somete a agitación tal y como hemos descrito en la técnica de deshidratación.

Manteniendo constante el factor temperatura, se han realizado experiencias a distintos tiempos de contacto y agitación, hasta tener constancia de porcentajes en las especies obtenidas, es decir, no se realizaban más experiencias cuando el factor tiempo no tenía ya influencia en el proceso de deshidratación. Para ello, una vez obtenida una especie, se prolongaba el tiempo de contacto y agitación con el fin de ver si la especie obtenida con mayor tiempo de agitación coincidía con la primera. Únicamente cuando se cumplía esta condición se daba por acabada la serie de deshidratación a temperatura constante.

El número de experiencias efectuadas ha sido grande; por razones de extensión, sólo se han consignado las que creemos son más significativas. Además, con el fin de poder hacer un estudio comparativo, hemos reflejado los mismos tiempos para temperaturas distintas. Estos tiempos son: 3, 6, 12, 18, 24, 36, 48, 60 y 72 horas.

Se han realizado series de experiencias a las temperaturas siguientes: ambiente (aproximadamente 20°C), 40, 50, 60 y 70°C . Además, algunas experiencias se han llevado a cabo en un aparato de extracción Soxhlet.

De cada una de las muestras obtenidas se han efectuado determinaciones cuantitativas de níquel, sulfatos y pérdidas por calcinación. En las experiencias primeras (series realizadas a temperatura ambiente, 40 y 50°C) se ha analizado el níquel por gravimetría con dimetilglioxima. En las restantes series se ha empleado el método edtamétrico, por ser mucho

más rápido. Todos los análisis se han hecho por duplicado, excepto las edtametrías para el níquel, dado que este análisis sólo tenía, en realidad, carácter comprobativo y no añadía nada nuevo a las informaciones deducidas de los análisis de sulfatos y pérdidas por calcinación.

T A B L A 2

Serie de experiencias de deshidratación del $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ con 2,2-dimetoxipropano a temperatura ambiente

Tiempo de agitación (en horas)	% Ni^{2+}	% $\text{SO}_4^{=}$	% pérdidas
3	21,72	35,22	43,54
6	22,16	36,25	40,97
12	22,45	36,81	41,49
18	22,44	36,74	40,79
24	22,44	36,62	41,30
36	22,48	36,80	41,51
48	22,50	36,83	41,52
60	22,51	36,83	41,52
72	22,50	36,82	41,51

Comparando los resultados obtenidos en los análisis con los valores de la tabla 1, llegamos a la conclusión de que, a temperatura ambiente, el acetal comienza su acción deshidratante de forma lenta, pero progresiva, hasta un tiempo de agitación de 12 horas, a partir del cual cesa la acción deshidratante. La composición de la especie obtenida es la correspondiente a la especie $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

T A B L A 3

Serie de experiencias de deshidratación del $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ con 2,2-dimetoxipropano a 40°C.

Tiempo de agitación (en horas)	% Ni^{2+}	% $\text{SO}_4^{=}$	% pérdidas
3	21,69	35,46	42,85
6	22,33	36,50	41,19
12	22,35	36,51	41,12
18	22,23	36,49	41,17
24	22,37	36,74	40,91
36	22,39	36,83	40,79
48	22,34	36,90	40,78
60	22,39	37,01	40,62
72	22,37	36,98	40,65

Los resultados obtenidos en esta serie de deshidrataciones nos indican que no ha habido cambio apreciable en la acción deshidratante del acetal al aumentar la temperatura de las experiencias a 40° C. Podemos decir que la especie obtenida es $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

T A B L A 4

Serie de experiencias de deshidratación del del $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
con 2,2-dimetoxipropano a 50° C

Tiempo de agitación (en horas)	% Ni^{2+}	% $\text{SO}_4=$	% pérdidas
3	22,32	36,51	40,99
6	22,50	37,12	40,41
12	22,70	37,83	38,23
18	23,56	38,64	37,76
24	23,92	39,18	36,72
36	23,94	39,35	36,82
48	23,96	39,35	36,82

La composición de la substancia obtenida corresponde a la de la especie $\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, pero el debyograma de esta substancia indica que no se trata de una especie química. Ante esta contradicción hemos optado por someter dicha muestra, sin variar las condiciones de temperatura, a la acción del 2,2-dimetoxipropano puro, es decir, proceder a una renovación del acetal.

T A B L A 5

Serie de experiencias de deshidratación de la substancia obtenida
a 50° C, con renovación del 2,2-dimetoxipropano.

Tiempo de agitación (en horas)	% Ni^{2+}	% $\text{SO}_4=$	% pérdidas
6	24,63	40,02	35,35
18	24,82	40,61	34,57
24	25,42	41,45	33,31
36	25,50	41,98	32,52
48	25,86	42,34	31,72
60	25,90	42,36	31,71

De los resultados obtenidos en las experiencias de la tabla 4 se deduce que, si se opera a temperatura de 50° C, la acción deshidratante del

2,2-dimetoxipropano cesa a las 24 horas. Ahora bien, si transcurridas las 24 horas iniciales, se renueva el 2,2-dimetoxipropano este nuevo deshidratante actúa lentamente y transcurridas 48 horas más, contadas desde que se produjo la renovación, se obtiene una sustancia cuya composición responde a $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

T A B L A 6

Serie de experiencias de deshidratación del $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ con 2,2-dimetoxipropano a 60° C.

Tiempo de agitación (en horas)	% Ni^{2+}	% SO_4^-	% pérdidas
3	22,66	36,68	40,63
6	22,95	37,92	39,12
18	24,48	40,52	35,10
24	25,42	41,99	42,59
36	25,56	42,12	32,34
48	25,88	42,34	31,75
60	25,88	42,36	31,74
72	25,77	42,36	31,88

En esta serie, realizada a 60° C, podemos afirmar la constancia de resultados a partir de las 48 horas.

La composición de la especie resulta ser la correspondiente al $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

T A B L A 7

Serie de experiencias de deshidratación del $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ con 2,2-dimetoxipropano a 70° C

Tiempo de agitación (en horas)	% Ni^{2+}	% SO_4^-	% pérdidas
3	22,64	37,62	39,76
6	24,22	40,09	35,71
12	26,02	42,56	31,48
18	27,95	45,74	26,33
24	29,68	48,24	22,12
36	30,54	50,53	18,92
48	30,76	50,27	18,95
60	30,82	50,44	18,76

Esta serie, a 70° C, da como resultado la eliminación de 5 moléculas del $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Se consigue la especie $\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a partir de las 36 horas. Un aumento en el tiempo de tratamiento no influencia la acción deshidratante.

T A B L A 8

Tiempo de agitación (en horas)	% Ni^{2+}	% $\text{SO}_4^{=}$	% pérdidas
3	31,33	51,02	17,65
6	32,68	53,41	13,92
9	32,95	53,88	13,20
12	33,01	54,57	12,43
15	34,06	55,42	10,51
18	33,96	55,39	10,67
21	33,95	55,41	10,67

La serie de experiencias de la tabla 8 se han llevado a cabo en un aparato Soxhlet, de 500 mls., de capacidad. Con él se consigue que el 2,2-dimetoxipropano se ponga en contacto con la sustancia a la temperatura de condensación (aproximadamente 80°C).

Para reducir en lo posible el número de experiencias partimos de la especie $\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A las 15 extracciones se llega a la sustancia de composición $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

AMONIACION

Objeto del trabajo

Obtenidas en la primera parte del trabajo distintas especies con diversos números de moléculas de agua de hidratación del sulfato de níquel, especies que van desde el monohidrato hasta el hexahidrato, podemos plantearnos las siguientes cuestiones:

1.º) Posibilidades de introducir moléculas de amoníaco en los huecos dejados en la red cristalina de la sustancia por la acción del 2,2-dimetoxipropano, al destruir un número determinado de moléculas de agua.

2.º) Que en las especies obtenidas el amoníaco puede producir un desplazamiento total o parcial de las moléculas de agua que todavía existen en el hidrato, por no haber sido destruidas por la acción del acetal.

3.º) Hipótesis totalmente contraria a la anterior, que el amoníaco no sea capaz de desplazar las moléculas de agua de las especies hidratadas. Esto último se ha de entender, claro está, con respecto a las especies obtenidas por nosotros.

El punto siguiente que ahora debemos justificar es: ¿por qué hemos elegido como substancia ligando el amoníaco y no otra? En contestación a eseta pregunta damos dos razones que creemos fundamentales: a) el volumen molecular del amoníaco es semejante al del agua, b) tanto en la molécula de amoníaco como en la de agua, los átomos de nitrógeno y de oxígeno, respectivamente, se encuentran en el estado de hibridación sp^3 (aunque no idénticos expresándonos en términos cuantitativos). De aquí que las estructuras espaciales sean tetraédricas (con distinto grado de distorsión) con uno (NH_3) o dos (H_2O) pares de electrones sin compartir. Esta analogía existente entre ambas moléculas nos ha hecho pensar en el amoníaco como substituyente del ligando agua en los huecos dejados por ésta en la red cristalina, cuando se ha deshidratado.

Naturalmente, con esto no queremos indicar que el comportamiento cuantitativo vaya a ser idéntico al del agua, pues como muy bien expone Basolo (25), la molécula de amoníaco, por poseer un solo par de electrones sin compartir, puede "enfocar" mejor su carga negativa sobre un orbital y producir un desdoblamiento por campo cristalino superior al que produce una molécula que tenga más de un par de electrones sin compartir (caso de la molécula de agua). Por ello, la energía de estabilización por campo cristalino es mayor para el ligando amoníaco que para el ligando agua.

Sin embargo, es fácil comprender que los impedimentos o ventajas que puedan presentar las moléculas de NH_3 y H_2O desde un punto de vista esotérico serán análogos para ambas y debidos a las dos razones expuestas anteriormente.

Por otra parte, como las especies obtenidas, parcialmente deshidratadas, lo han sido por camino distinto a los que cita la bibliografía, hemos puesto el máximo empeño en que dichas especies lleguen a la acción del amoníaco en el mismo estado en que se han obtenido, es decir, no hayan sufrido ninguna transformación, por ejemplo, por acción de la humedad atmosférica, o de cualquier otro agente.

Actualmente, reviste gran interés la química del amoníaco líquido, del que se han estudiado sus posibilidades de actuar como disolvente análogo al agua. A este respecto podemos citar la, ya clásica, obra de Franklin (26) y la no menos interesante, aunque posterior, de Jander (27). Otro trabajo importante, más reciente, es el publicado por Lepoutre y Sienko (28) sobre las propiedades físico-químicas de las disoluciones amoníaco-metal, que pone de manifiesto la coexistencia de las fases en los sistemas metal-amoníaco.

ESTUDIO BIBLIOGRAFICO DE LAS AMMINAS
DEL SULFATO DE NIQUEL

Se han realizado varios estudios teóricos sobre la formación de amminas de níquel, como los de Páris (29) y Ghosh (30).

Entre las memorias generales que tratan de la estabilidad de los complejos de níquel con amoníaco destacan los de Mellor y Maley (31) y Basolo y Murmann (32). Mas reciente es la de W. W. Wendlandt y J. P. Smith sobre las propiedades térmicas de las amminas de los metales de transición (33).

Según Wendlandt y Smith la curva DTA para el complejo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{SO}_4$ tiene tres picos endotérmicos con valores para T_{min} de 145, 165 y 315° C, respectivamente. Los dos primeros picos son debidos a la separación de cuatro moles de amoníaco por mol de complejo, mientras que el tercer pico se debe a la pérdida de los dos moles restantes. En otro trabajo de George y Wendlandt (34) se establece que el $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{SO}_4$ da el sulfato de níquel anhidro alrededor de los 530° C.

Los complejos de níquel son, a menudo, paramagnéticos, pero los tetracoordinados son diatmagnéticos o paramagnéticos, según que su estructura sea plana o tetraédrica (35).

Los trabajos sobre espectros de absorción de las niquelo- amminas se deben principalmente a Ballhausen (36).

La estabilidad térmica de los complejos $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{X}_2$ depende en gran parte de la naturaleza del anión, X. Biltz y Bir (37) y Clark (38) han tabulado las temperaturas de disociación a una presión del sistema de 760 mm. de mercurio. Para los haluros, el orden de estabilidad creciente es: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Para oxianiones de fórmula general XO_4^{2-} el orden de estabilidad creciente es: $\text{MoO}_4^{2-} < \text{CrO}_4^{2-} < \text{SO}_4^{2-} < \text{SeO}_4^{2-}$.

El $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{SO}_4$ fue preparado por Rose sometiendo el sulfato de níquel anhidro a la acción del amoníaco gaseoso. La disolución del catión hexamminiquel (II) es estable y en ciertas condiciones sigue la ley de Beer; el máximo de absorción está situado hacia las 580 milimicras (39).

El $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O}) (\text{NH}_3)_5] \text{SO}_4$, azul violeta, fue preparado por King, Cruse y Angell (40).

Por acción del amoníaco sobre una disolución de sulfato de níquel heptahidratado, Erdmann (41) obtuvo un sulfato de composición $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en forma de agujas rectangulares azules.

Según Simon y Knauer (42), al tratar el sulfato de níquel heptahidratado con amoníaco líquido anhidro se obtiene sulfato de hexamminiquel monohidratado.

TECNICA DE LA AMONIACACION

Dos caminos podemos seguir al tratar cada una de las especies con diverso número de moléculas de agua de hidratación con amoníaco: a) amoníaco en estado gaseoso; b) amoníaco en estado líquido. En ambos es indispensable la total ausencia de agua, pues solamente nos interesa observar la capacidad de coordinación de las moléculas de amoníaco en presencia únicamente del agua ya coordinada, que no ha podido ser destruída por acción del acetal.

El aparato utilizado para amoniacar se ha diseñado y construído en el Laboratorio. Ha demostrado ser adecuado para la amoniación en ambas fases.

Al construirlo hemos tenido en cuenta las siguientes consideraciones:

1.º) Que dentro del dispositivo donde se estuviese produciendo la amoniación existiese una atmósfera exenta totalmente de agua.

2.º) Que la condensación de amoníaco gaseoso, para obtener amoníaco líquido, fuera lo más rápida posible.

3.º) Que en la amoniación en fase gaseosa la substancia a amoniacar presentara gran superficie de contacto con el amoníaco.

4.º) Que con el fin de evitar sobrepresiones en el interior del aparato, debíamos disponer de un dispositivo que actuase de válvula de seguridad.

Con él se han efectuado amoniaciones en fase gaseosa y en fase líquida.

Una vez conseguida la amoniación hay que realizar una serie de operaciones para que las muestras estén en condiciones de poder ser analizadas.

Teníamos que eliminar el amoníaco absorbido, pero permaneciendo la substancia fuera del contacto de la atmósfera, con el fin de evitar la humedad del ambiente. Se ha conseguido ésto haciendo pasar sobre la muestra una corriente de aire seco durante 24 horas.

CONTROL ANALITICO DE LAS ESPECIES AMONIACADAS

Las especies sometidas a la acción del amoníaco, tanto en fase gaseosa como en fase líquida, se sometieron a un proceso de eliminación del amo-

níaco absorbido, como se ha indicado anteriormente. A continuación se procedió a su análisis.

Si observamos la tabla de composiciones centesimales de las acuo-amminas del sulfato de níquel, es fácil llegar a la conclusión de que la determinación cuantitativa de sulfatos o de níquel no permitirá distinguir una acuo-ammina de otra. La razón es obvia: dado que los pesos moleculares del agua y del amoníaco se diferencian en solo una unidad, los porcentajes de sulfato y de níquel presentan muy poca diferencia al variar de una acuo-ammina determinada a otra distinta.

Esta es la razón por la que sólo hemos determinado cuantitativamente amoníaco y pérdidas por calcinación. El amoníaco se ha determinado por fotocolorimetría y las pérdidas por calcinación nos dan la suma amoníaco más agua.

Determinación colorimétrica de amoníaco

Se ha seguido el método de Nessler. Tanto en la preparación de este reactivo, como en la obtención de la gráfica patrón, nos adaptamos al método descrito por J. Taras (43).

Preparación del reactivo Nessler: En una cápsula de medio litro, se calentaron 250 mls. de agua destilada y cuando se encuentra próxima a ebullición se le añadieron 30 grs. de cloruro mercúrico. Al mismo tiempo, se disuelven en un vaso 37 grs. de ioduro potásico en 250 mls. de agua.

Cuando el ioduro potásico se encuentra completamente disuelto, se vierte en la cápsula, formándose un precipitado rojizo de ioduro mercúrico, que se lava varias veces con agua destilada. Cuando está bien lavado, se pasa a un matraz aforado de 500 mls. y se le añaden 25 grs. de ioduro potásico y 100 grs. de hidróxido sódico Q.P. disueltos en la menor cantidad de agua posible, vertiéndose esta última disolución cuando se encuentra fría. Se enrasa el matraz y se deja reposar durante un par de días, en la oscuridad, al cabo de los cuales se filtra por medio de un Büchner.

Gráfica patrón: Se preparó una disolución patrón con sulfato amónico R.A., en la que 1 ml. contenía 1 mg. de amoníaco para lo cual se pesaron 3,8830 grs. de la sal amónica y se llevaron a un matraz aforado de un litro. Puesto que la ley de Beer sólo se cumple para concentraciones de amoníaco comprendidas entre 20 y 250 mgs., se tomaron del litro de disolución antes preparada (disolución "Stock") volúmenes de 5, 10, 15, 20 y 25 mls. y se diluyeron a 100 mls., en matraz aforado, con agua destilada libre de amoníaco. Después se tomó 1 ml. de cada una de estas disoluciones y se llevaron a un volumen de 50 mls. en matraz aforado. Se añadió,

después de enrasar, a cada matraz 1 ml. de reactivo Nessler y después de 10 minutos se determinó, fotocolorimétricamente, la transmisión de cada disolución, empleando longitud de onda de 460 milimicras.

Las unidades de transmisión se transformaron en densidades ópticas y se representó, sobre papel milimetrado, la gráfica de calibrado, tomando, en ordenadas, densidades ópticas por cien, y en abscisas, mgs. de amoníaco; se obtuvieron los siguientes resultados:

mgs. de amoníaco:	5	10	15	20	25
transmisión:	76,8	62	50,5	41	33,5

resultados que nos permitieron trazar la gráfica representada en la fig. 3.

Disolución blanco: El ajuste del colorímetro se efectuó con la disolución en blanco, obtenida al enrasar un matraz de 50 mls. con agua destilada exenta de amoníaco y añadirle un mililitro de reactivo Nessler.

El fotocolorímetro empleado es de la casa "Probus-Arrosu" (Barcelona).

Cálculos:

Sean L la lectura hecha en la gráfica y P el peso de substancia en grs. El porcentaje de amoníaco se obtiene mediante la expresión:

$$\% \text{ de NH}_3 = \frac{L}{4P}$$

Realización práctica:

Se pesan, aproximadamente, 0,1250 grs. de substancia y se introduce en un matraz aforado de 250 mls. De la disolución así obtenida se toma 1 ml. y se pasa a un matraz de 50 mls. Después de enrasar, se adiciona 1 ml. de reactivo Nessler.

La disolución final obtenida se deja reposar durante 10 minutos, al cabo de los cuales está dispuesta para realizar la medida de transmisión en el fotocolorímetro. La transmisión se pasa a densidad óptica multiplicada por cien. Por último, se lee en la gráfica patrón y se realizan los cálculos como se ha indicado anteriormente.

Pérdidas por calcinación:

La técnica de esta operación es análoga a la descrita en la determinación de pérdidas al fuego en las especies deshidratadas.

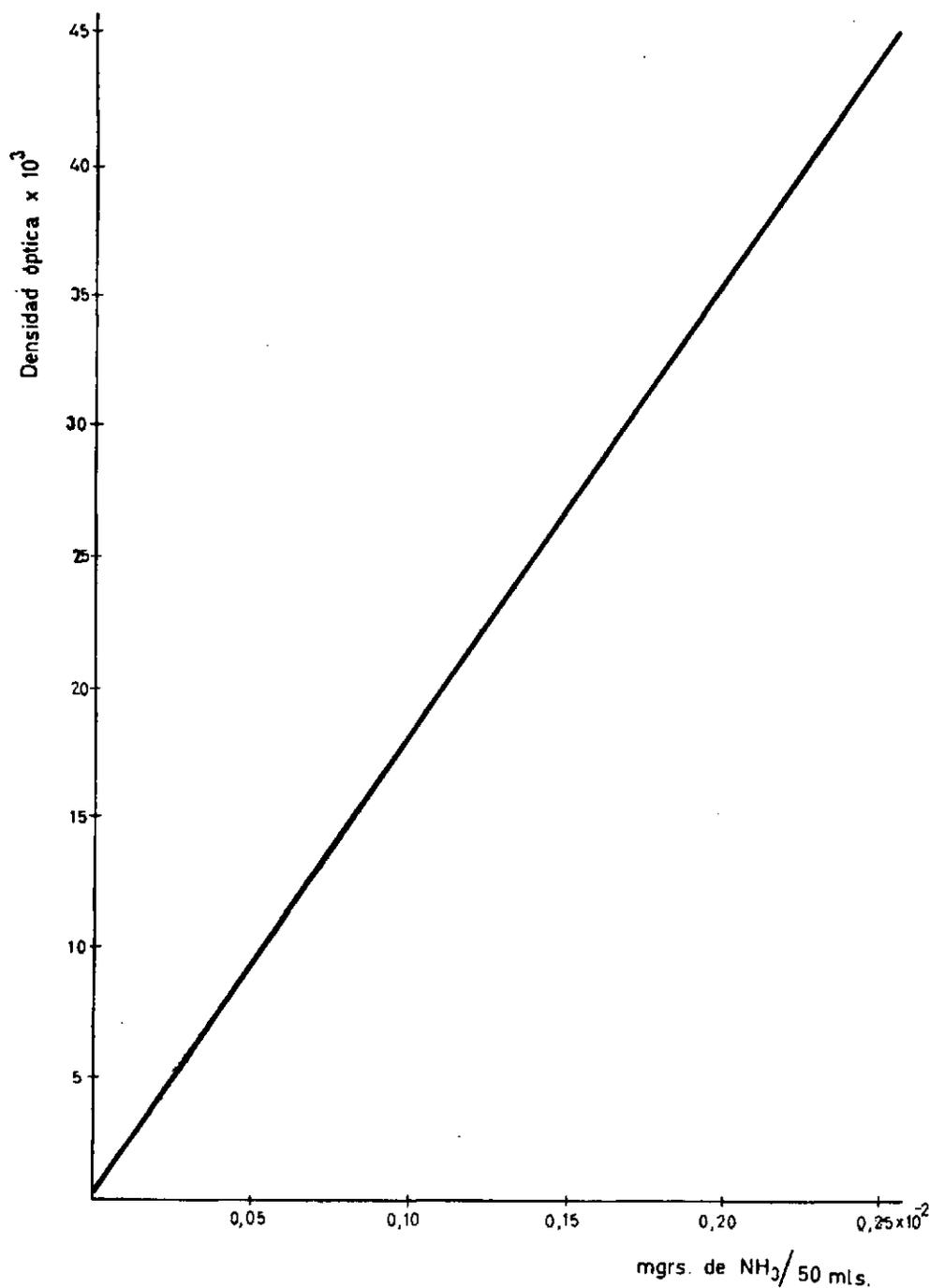


FIGURA 3.—Gráfica patrón para la determinación colorimétrica de amoníaco

Se calcina el crisol de porcelana. Una vez enfriado en un desecador, se pesa; se pone en él una cantidad pesada de la muestra y se calienta a la temperatura adecuada. Volvemos a pesar el crisol, que previamente se ha introducido en un desecador hasta que se enfría a temperatura ambiente.

Según Wendlandt y Smith (44) incluso la ammina con el mayor número de moléculas de amoníaco se descompone dando el sulfato de níquel anhidro alrededor de los 530° C. No hay peligro de descomposición del sulfato de níquel hasta por encima de los 700° C.

Al calentar la especie se eliminan el amoníaco y agua conjuntamente, por lo que en el tanto por ciento de pérdidas directamente calculado, se comprenderá la suma de porcentajes de amoníaco y agua.

Por diferencia entre el tanto por ciento total obtenido y el tanto por ciento de amoníaco se obtendrá el porcentaje de agua contenida en la especie.

Cálculos:

Sea *S* el peso de substancia antes de calcinar y *P* el de substancia calcinada. El tanto por ciento de pérdida será

$$\% \text{ de pérdidas} = \frac{S - P}{S} \cdot 100$$

T A B L A 9

Composiciones centesimales de las amminas y acuo-amminas del sulfato de níquel

Fórmulas	%SO ₄ =	%Ni ²⁺	%NH ₃	%H ₂ O
NiSO ₄ · 7NH ₃	35,07	21,46	41,77	—
NiSO ₄ · 6NH ₃	37,40	22,86	39,74	—
NiSO ₄ · 5NH ₃ · H ₂ O	37,26	22,78	32,97	6,99
NiSO ₄ · 4NH ₃ · 2H ₂ O	37,11	22,69	26,29	13,91
NiSO ₄ · 3NH ₃ · 3H ₂ O	36,97	22,60	19,64	20,79
NiSO ₄ · 2NH ₃ · 4H ₂ O	36,92	22,52	13,04	27,52
NiSO ₄ · NH ₃ · 5H ₂ O	36,78	22,44	6,49	34,29

PARTE EXPERIMENTAL

Como se ha descrito anteriormente, en la técnica de amoniación hemos estudiado separadamente la acción del amoníaco gas y del líquido sobre las especies obtenidas en la primera parte de este trabajo.

Con el fin de obtener resultados comparativos, se ha amoniado, en condiciones semejantes a las restantes, la especie $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. El número de experiencias ha sido grandes, pero sólo hemos consignado aquellas que creemos más significativas. Del mismo modo, y siempre con el fin de poder establecer criterios comparativos, se han reflejado conjuntamente las experiencias de amoniación de la misma especie con amoníaco gas y con amoníaco líquido y a tiempos iguales.

Todas las series de amoniación se han dado por finalizadas sólo cuando se ha producido la constancia de composición, lo que se ha puesto de manifiesto mediante la determinación cuantitativa de amoníaco y pérdidas por calcinación.

A continuación damos los resultados de series de experiencias de amoniación de las especies hidratadas con 7, 6, 4, 2 y 1 moléculas de agua.

Los tiempos de amoniación para estas muestras son: 2, 4, 8, 12 y 18 horas.

Aunque todas las determinaciones se han hecho por duplicado, aquí sólo se consignan los valores medios, de la misma forma que se ha realizado en las experiencias de deshidratación.

T A B L A 10

Amoniación de la especie $\text{NiCO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Tiempo de contacto	Gas		Líquido	
	% NH_3	% pérdida	% NH_3	% pérdida
2	15,35	40,48	12,37	40,58
4	27,50	40,22	22,81	40,32
8	38,11	39,67	34,56	39,84
12	39,75	39,75	37,04	43,69
18	39,75	39,75	37,02	43,66

T A B L A 1 1

Amoniacación de la especie $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Tiempo de contacto	Gas		Líquido	
	% NH_3	% pérdida	% NH_3	% pérdida
2	14,97	40,51	12,30	40,62
4	26,85	40,26	22,22	40,45
8	38,27	39,66	33,97	39,92
12	39,73	39,73	37,11	43,70
18	39,73	39,74	37,10	43,67

T A B L A 1 2

Amoniacación de la especie $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Tiempo de contacto	Gas		Líquido	
	% NH_3	% pérdida	% NH_3	% pérdida
4	26,36	40,28	22,46	40,49
8	37,70	39,72	34,24	39,91
12	39,77	39,76	37,09	43,67
18	39,74	39,74	37,08	43,65

T A B L A 1 3

Amoniacación de la especie $\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tiempo de contacto	Gas		Líquido	
	% NH_3	% pérdida	% NH_3	% pérdida
2	13,48	40,46	10,46	40,60
4	26,45	40,26	20,36	40,41
8	38,41	39,64	32,76	39,76
12	39,67	39,78	37,09	43,71
18	39,76	39,75	37,06	43,67

T A B L A 14

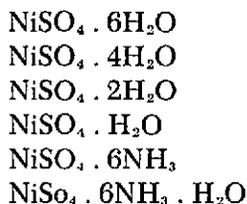
Amoniación de la especie $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Tiempo de contacto	Gas		Líquido	
	% NH_3	% pérdida	% NH_3	% pérdida
2	7,86	40,64	6,45	40,76
4	20,59	40,40	18,53	40,45
8	36,26	39,82	31,14	39,88
12	39,74	39,74	37,07	43,70
18	39,75	39,73	37,08	43,66

De las experiencias anteriores deducimos que en la armoniación con amoníaco se llega siempre a la especie $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ cualquiera que sea el hidrato de que se ha partido, pero si se efectúa con amoníaco líquido la especie que se obtiene es $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, también sea cual fuere el hidrato de partida.

DIAGRAMAS DEBYE-SCHERRER DE LAS ESPECIES OBTENIDAS

En la primera y segunda parte de este trabajo hemos obtenido sustancias cuyas composiciones centesimales, determinadas por los métodos analíticos antes descritos, responden a las fórmulas.



Con el fin de asegurarnos de que dichas muestras eran verdaderas especies químicas y no mezclas de distintos hidratos o acuo-amminas, procedíamos siempre a confirmar estas composiciones prolongando el tiempo de reacción hidrato + acetal o hidrato + amoníaco. Sólo cuando había constancia de resultados en los análisis realizados sobre una misma sustancia con una diferencia notable de tiempo de tratamiento dábamos por terminada una serie completa de experiencias.

Es lógico pensar que si la sustancia obtenida es una mezcla, no debería haber constancia en los resultados analíticos al prolongar el tiempo de reacción, puesto que si el acetal ha sido capaz de deshidratar parte de la muestra en un tiempo determinado, también lo será para deshidratar el resto sin más que prolongar el tiempo de reacción. Pero también cabe sospechar que en algún, o algunos casos, se podría llegar a una situación de equilibrio químico, en donde, por diversas causas, la sustancia obtenida fuese una mezcla aunque coincidiese con la composición de una especie (éste ha sido el caso de la serie de experiencias de deshidratación a 500° C).

Con el fin de establecer de manera concluyente si las muestras obtenidas eran especies químicas o mezclas de ellas, procedimos a la realización de Diagramas Debye-Scherrer de aquellas sustancias cuyos análisis daban composiciones correspondientes a especies químicas.

Poder distinguir si un debyograma corresponde a una especie química en una mezcla presupone tener debyogramas de referencia. Es decir, se puede distinguir si una sustancia obtenida a partir de otra es pura cuando los máximos correspondientes a las sustancia de partida han desaparecido (cuando menos prácticamente) y aparecen nuevos máximos correspondientes a la nueva sustancia. Todavía, la nueva sustancia podría ser una mezcla de productos de reacción, y esto puede ponerse de manifiesto variando las proporciones de los productos de partida y viendo la influencia de estas variaciones sobre los debyogramas de los productos resultantes. Naturalmente, si se trata de la preparación por otro camino de una sustancia ya conocida se puede comparar el debyograma del producto obtenido con el de una muestra por el método anteriormente conocido.

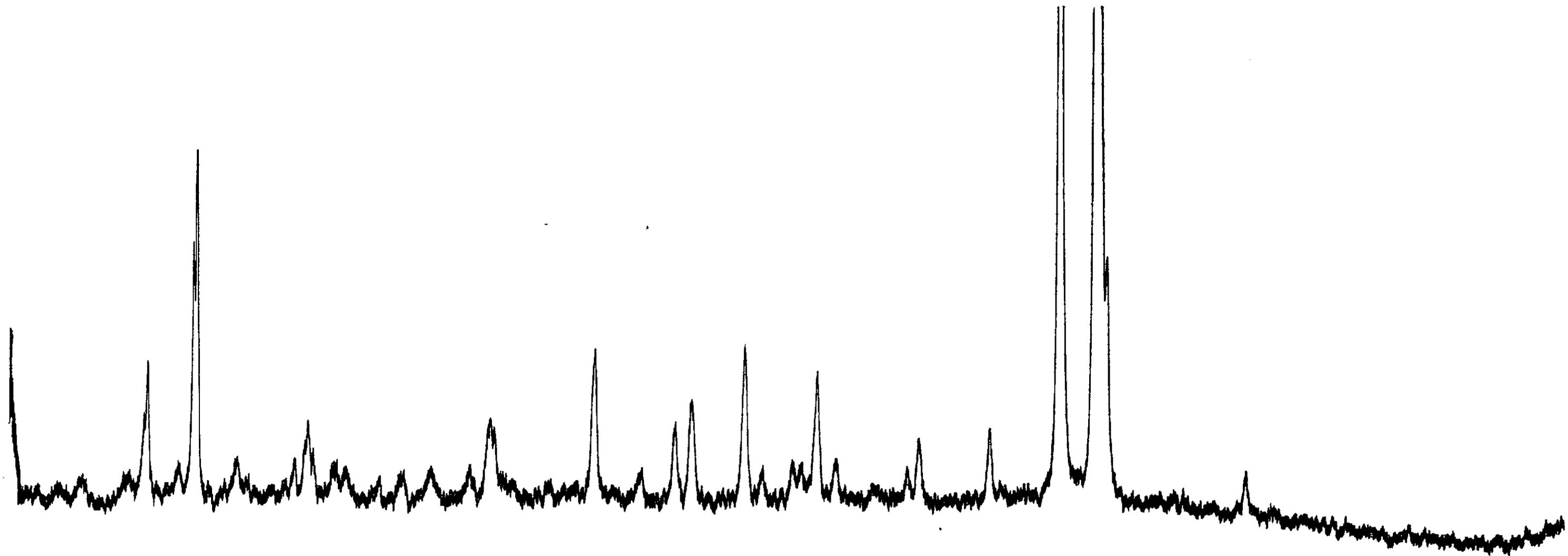
Damos a continuación los diagramas Debye-Scherrer correspondientes a las sustancias obtenidas.

Del examen global de los debyogramas se deduce un paulatino decremento de la cristalinidad desde las muestras 2 a la 7. Las muestras 8 y 9 la presentan, por el contrario, claramente.

Muestra n.º 1: Fase cristalina no totalmente pura por la presencia de una impureza. Corresponde a $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ QP.

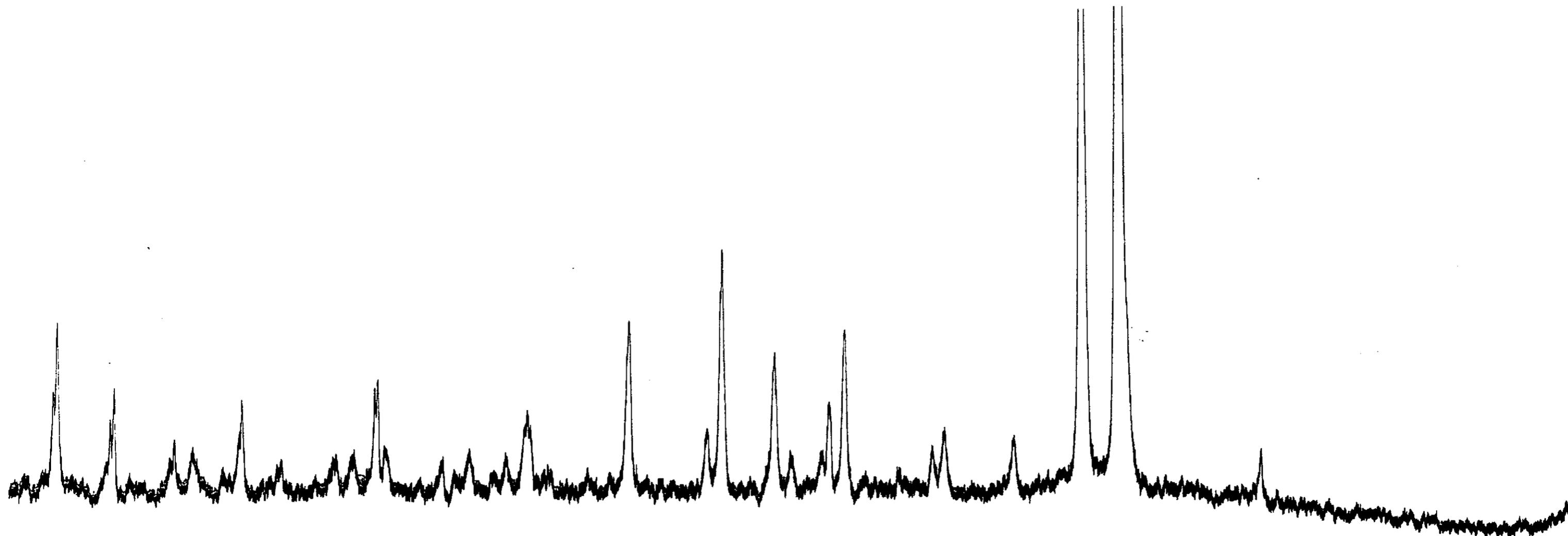
Muestra n.º 2: Es $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ cristalizado. En la recristalización desaparece prácticamente dicha impureza. Esta muestra será la que se tome como referencia.

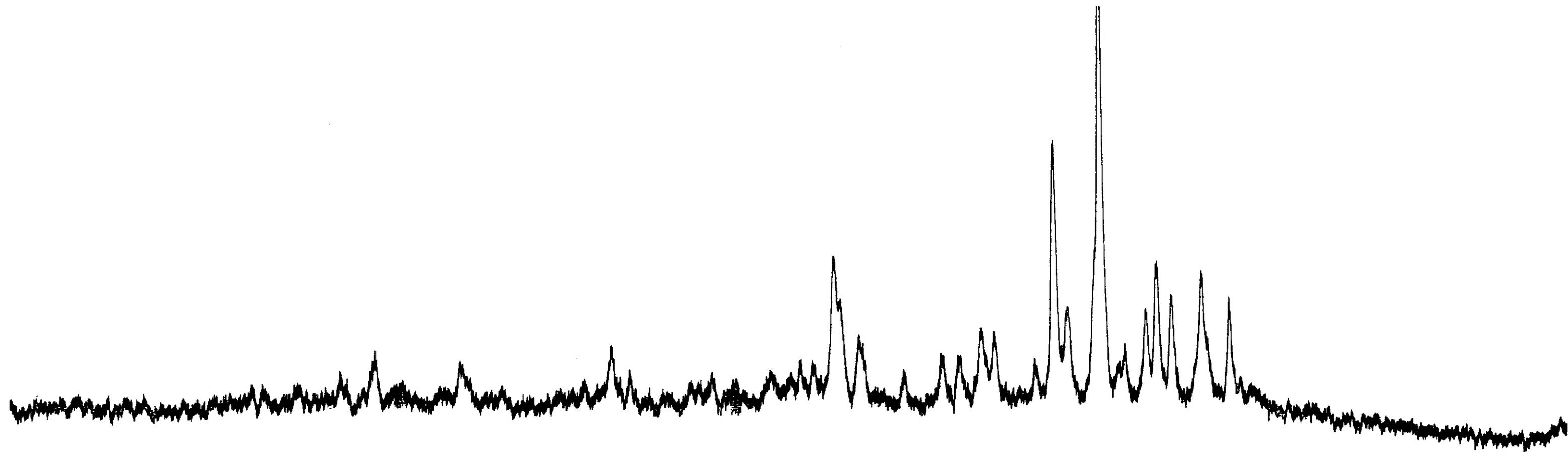
Muestra n.º 3: Muy poco de la número 2. Se nota la presencia de las fases 4 y 5 también en pequeña cantidad. Se puede considerar como una especie química: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

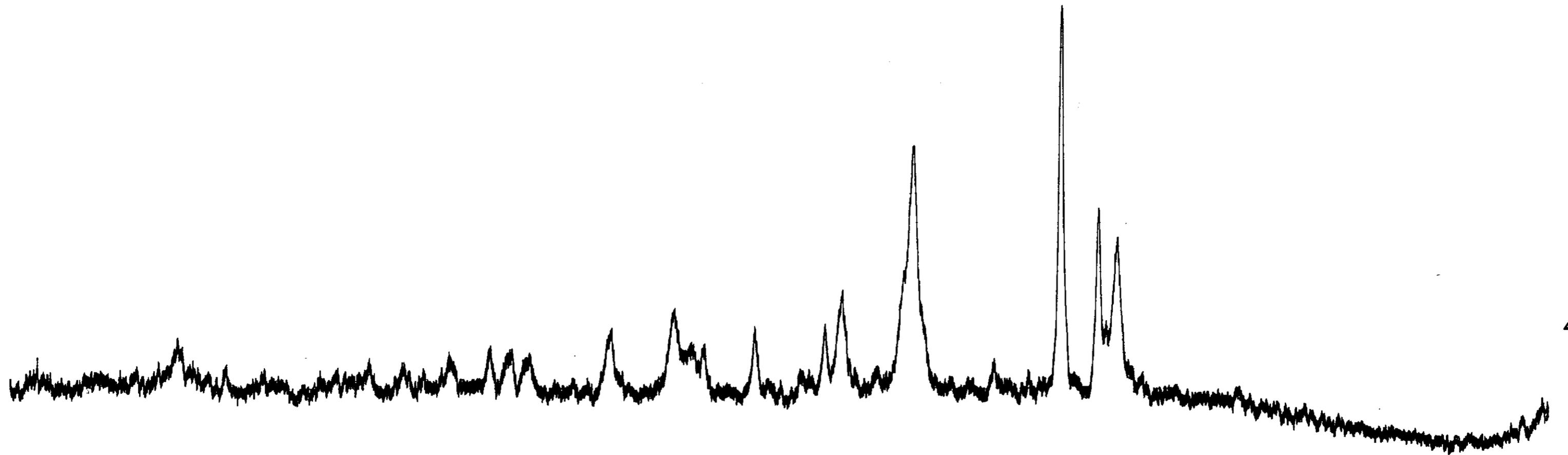


1

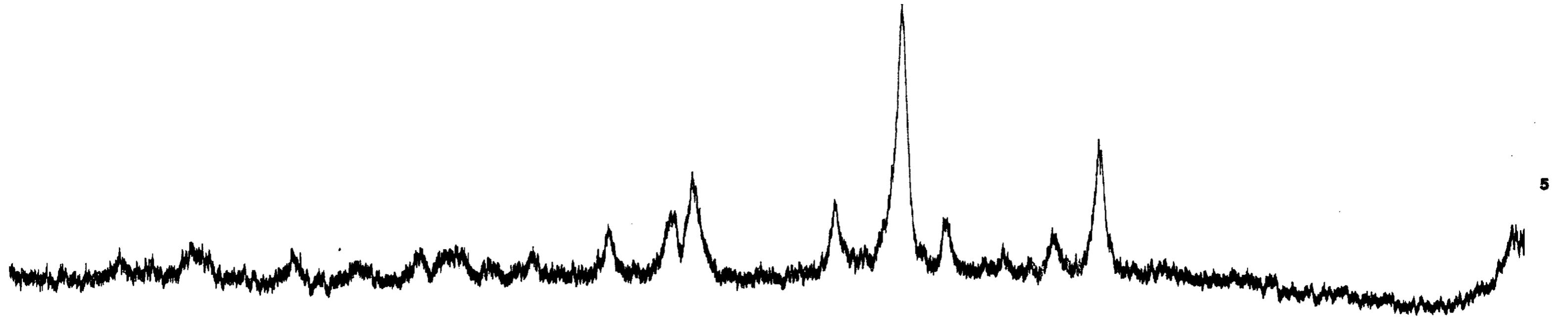












1. Introducción

2. Objetivos

3. Metodología

4. Resultados

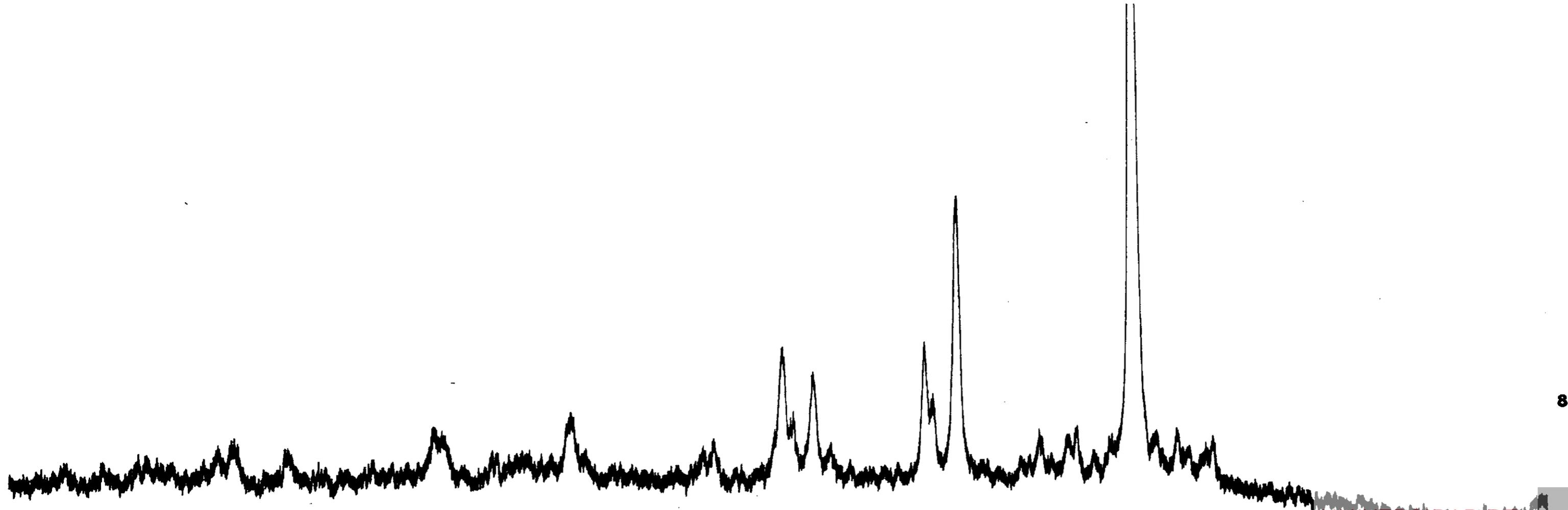
5. Conclusiones

6. Bibliografía





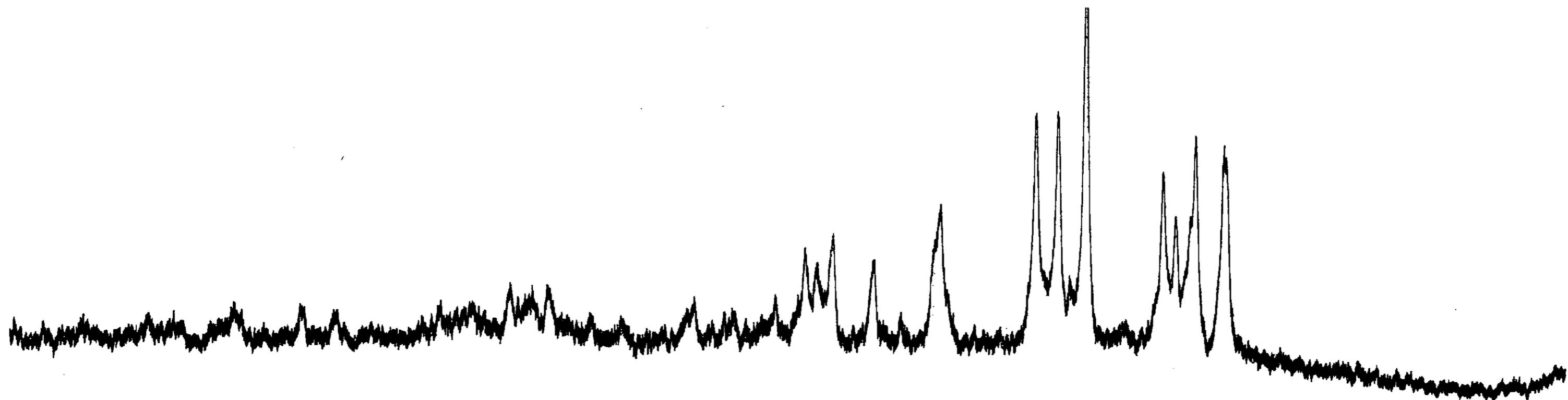
7



8

UNIVERSIDAD DE
MURCIA





9

[Faint, illegible handwritten text, possibly bleed-through from the reverse side of the page]



Muestra n.º 4: Mezcla pura de las fases 3 y 5. Corresponde a la composición $\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, pero es una mezcla del hexa y del tetrahidrato.

Muestra n.º 5: No hay presencia de 2 y 3. Se puede considerar como pura. Es la especie $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Muestra n.º 6: No presenta mezcla de las otras fases, aunque la baja cristalinidad indica que debe formarse muy lentamente. Es la especie $\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Muestra n.º 7: O no existe fase, o se forma muy lentamente. Corresponde a $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Muestra n.º 8: Fuertemente cristalina. Se puede considerar como pura. Corresponde a $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$.

Muestra n.º 9: Igual que la anterior: cristalinidad acusada y se puede considerar como pura y sin mezcla de ninguna otra fase. Corresponde a $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

CONCLUSIONES

1.—Se ha estudiado la acción deshidratante del 2,2-dimetoxipropano sobre el $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, en frío y en caliente, a reflujo y mediante un aparato Soxhlet.

2.—A temperatura ambiente obtenemos la especie $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a las 12 horas de contacto y agitación.

3.—Se obtiene también el hexahidrato con el mismo tiempo de reacción, pero a la temperatura de 40°C .

4.—Operando a 50°C se llega a una mezcla de las especies $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a las 48 horas, que, aparentemente, podría confundirse con la especie $\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, aunque no lo es. A partir de este tiempo cesa la acción deshidratante del 2,2-dimetoxipropano.

5.—Si la muestra anterior se somete de nuevo, sin variar la temperatura de 50°C , a la acción de 2,2-dimetoxipropano renovado, se obtiene la especie $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a las 48 horas de contacto y agitación.

6.—Cuando se opera a 60°C , logramos obtener el tetrahidrato a partir del heptahidrato, a las 48 horas de contacto con el 2,2-dimetoxipropano.

7.—Por comparación de las dos conclusiones anteriores deducimos que, al variar la temperatura de 50°C a 60°C , logramos reducir el tiempo de reacción de 96 a 48 horas en la preparación de la especie $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, así como disminuir la cantidad de 2,2-dimetoxipropano empleado, pero sin acentuar la deshidratación.

8.—A las 36 horas de reacción con el 2,2-dimetoxipropano, el heptahidrato se transforma en el dihidrato si se opera a 70°C .

9.—A la temperatura próxima a los 80°C (la de ebullición del 2,2-dimetoxipropano) conseguimos obtener la especie $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, partiendo del dihidrato, a las 15 extracciones en un aparato Soxhlet.

10.—Todas las especies obtenidas por deshidratación con 2,2-dimetoxipropano lo han sido a temperaturas inferiores a las citadas en la bibliografía por métodos térmicos.

11.—Se ha estudiado la acción del amoníaco, gas y líquido, sobre las especies obtenidas parcialmente deshidratadas.

12.—Cualquiera que sea la especie de partida, se llega, al someterla a la acción del amoníaco gas, a la especie $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$.

13.—Del mismo modo, sea cual fuere la especie de partida, al tratarla con amoníaco líquido se obtiene, invariablemente, la especie $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

14.—Los tiempos de amoniacación para obtener las especies $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ y $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ con amoníaco gas y líquido, respectivamente, son, en ambos casos, de 12 horas.

15.—Comparando las series de amoniacación para las distintas especies hidratadas, se observa que, cuanto más deshidratada está la especie, mayor es la resistencia inicial a la amoniacación. Este resultado es independiente de que la amoniacación se realice con amoníaco gas o líquido.

16.—Con el fin de establecer de forma concluyente que las sustancias obtenidas son verdaderas especies químicas, y no mezclas de ellas, se han efectuado diagramas Debye-Scherrer de cada una de las muestras.

17.—Del examen de dichos debyogramas deducimos que las sustancias obtenidas $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ y $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, son especies químicas y no mezclas de distintas especies.

18.—El debyograma correspondiente a la muestra obtenida a 50°C y con 48 horas de reacción con 2,2-dimetoxipropano, aclara que dicha muestra, aunque de composición correspondiente a $\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, es una mezcla pura de las especies $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

19.—Se observa un paulatino decrecimiento de la cristalinidad en las especies hidratadas, desde la especie $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hasta la especie $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

20.—Las especies $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ y $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ muestran, claramente, un elevado grado de cristalinidad.

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. FRANZ: «Synthesis of Anhydrous Aluminium Perchlorates». *J. Inorganic Nuclear Chem.*, 25, 737 (1963).
- (2) K. STARKE: «The preparation of anhydrous metal compounds by dehydration with 2,2-dimetoxipropane», *J. Inorganic Nuclear Chem.*, 11 77 (1959).
- (3) D. S. ERLEY: «2,2-dimetoxipropane as a Drying Agent for Preparation of Infrared Samples», *Analyt. Chem* 27, 1.564 (1959).
- (4) D. W. MEEK, R. S. DRAGO y T. S. PIPER, *Inorg. Chem.*, 1 285 (1962).
- (5) M. L. MARTINEZ SARRION: Tesis Doctoral, Murcia, 1967.
- (6) F. MONSERRAT BERNAL: Tesis Doctoral, Murcia, 1967.
- (7) J. GALVEZ FLORES: Tesis Doctoral, Murcia, 1971.
- (8) P. PASCAL: «Nouveau Traité de Chimie Minérale», tomo XVIII, p. 775. Mason et Cie. Editeurs. Paris (1963).
- (9) P. PASCAL: «Nouveau Traité...», p. 776.
- (10) DE BOISBAUDRAN: *C. R.* 66, 497 (1968).
- (11) R. L. CARLIN: «Transition Metal Chemistry», Vol. 4, p. 211. Marcel Dekker, Inc. New York (1968).
- (12) ROHMER: *Ann. Chim.* 11, 611 (1939).
- (13) R. S. NYHOLM y M. L. TOBE: «Essays in Coordination Chemistry». *Experientia Supplementum IX*, Birkhäuser Verlag, Basel, p. 122 (1964).
- (14) DE BRUYN: *Rec. Trav. Chim.* 22, 407 (1903).
- (15) R. FRUCHART y A. MICHEL: *C. R.* 246, 1222 (1958).
- (16) P. PASCAL: «Nouveau Traité...», p. 777.
- (17) ROHMER: *Ann. Chim.*, 11, 611 (1939).
- (18) P. PASCAL: «Nouveau Traité...», p. 777.
- (19) ETARDE: *C. R.* 87, 602 (1878).
- (20) HACKSPILL y KIEFFER: *Ann. Chim.* 10, 266 (1930).
- (21) R. E. DODD y P. L. ROBINSON: «Química Inorgánica Experimental», p. 25. Editorial Reverte, S. A. Barcelona (1965).
- (22) F. P. TREADWELL: «Tratado de Química Analítica», p. 110. Manuel Marín, Editor. Barcelona (1945).
- (23) G. SCHWARZENBACH: «Las complexonas en el análisis químico». Ediciones Atlas. Madrid (1959).
- (24) F. P. TREADWELL: «Tratado...», p. 405.
- (25) F. BASOLO y R. JOHNSON: «Química de los compuestos de coordinación», p. 48. Editorial Reverte, S. A. Barcelona (1967).
- (26) E. C. LÉPOUTRE: «The nitrogen System of compounds», Reinhold. New York (1935).
- (27) G. JANDER: «Die Chemie in Wasserähnlichen Lösungsmitteln», Springer-Verlag, Berlín (1949).
- (28) G. LÉPOUTRE y M. J. SIENKO: «Solutions métal-ammoniac» (Propriétés Physico-Chimiques). W. A. Benjamin Inc., New York (1964).
- (29) R. PARIS: *C. R.* 232, 840 (1951).
- (30) GOSH: *J. Indian. Chem. Soc.* 27, 679 (1950).
- (31) MELLOR y MALEY: *Nature*, 159, 370 (1947).
- (32) BASOLO y MURMANN: *J. Am. Chem. Soc.* 76, 211 (1954).



- (33) W. W. WENDLANDT y J. P. SMITH: «The Thermal Properties of Transition Metal Ammine Complexes». Elsevier Publishing Company, New York (1967).
- (34) T. D. GEORGE y W. W. WENDLANDT: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 395 (1963).
- (35) KLEN y SCHUTH: *Z. Anorg. Chem.* 210, 33 (1953).
- (36) BALLHAUSEN: *Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd.* 29-n.º 8, 18 p. (1955).
- (37) W. BILTZ y E. BIRKH *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 127, 34 (1923).
- (38) G. L. CLARK: *Am. J. Cci.* (5), 7, 1 (1924).
- (39) P. PASCAL: «Nouveau Traité...». Tomo XVIII, p. 812.
- (40) KING, CRUSE y ANGELL: *J. Chem. Soc.* 2928 (1932).
- (41) ERDMANN: *J. Prakt. Chem.* 7, 249 (1836).
- (42) SIMON y KNAUER: *Zeits. Anorg. Chem.*, 242, 375 (1939).
- (43) F. BOLTZ: «Colorimetric Determination of Nonmetals», p. 84, Inerscience Publisher Inc. N. Y. (1958).
- (44) W. W. WENDLANDT y J. P. SMITH: «The thermal...», p. 145.

