
MANUAL DE LABORATORIO I DE QUÍMICA INORGÁNICA

Verónica García Rojas

ESCUELA DE QUÍMICA
FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER





PRÁCTICAS DE LABORATORIO I DE QUÍMICA INORGÁNICA

VERÓNICA GARCÍA ROJAS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
2015**



CONTENIDO

Introducción general.

Seguridad en el laboratorio.

Práctica 1. Identificación y caracterización preliminar de una roca (muestra problema).

Práctica 2. Digestión ácida de una muestra problema.

Práctica 3. Análisis elemental de la muestra problema por absorción atómica.

Práctica 4. Síntesis de derivado del metal más abundante en la muestra problema.

Práctica 5. Síntesis de una espinela de hierro-cobre y producción catalítica de oxígeno.

Práctica 6. Sólidos termocrómicos: Cu_2HgI_4 y Ag_2HgI_4 .

Práctica 7. Superconductor de alta temperatura, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

Práctica 8. Preparación de una zeolita tipo "A".



INTRODUCCIÓN GENERAL

Este curso se ha planteado para introducir al estudiante de pregrado en Química a las técnicas aplicadas de la Química Inorgánica fundamental, por medio de la preparación y caracterización de compuestos inorgánicos empleando las técnicas analíticas disponibles. Esto requiere una identificación de los cuidados que implican la correcta manipulación de los reactivos, lo cual será brevemente introducido en este manual.

Es importante resaltar que la orientación que se le ha dado al curso, se enfoca en la activación de procesos cognitivos que permitan promover la iniciativa del alumno hacia la investigación. El objetivo entonces de estas actividades prácticas, favorece el desarrollo y la evaluación de competencias transversales como la capacidad de análisis y síntesis, la habilidad de resolver problemas experimentales de forma lógica y la obtención de destrezas en la identificación de errores en un procedimiento.

El Laboratorio de Química Inorgánica I consta de dos partes. En la primera, el estudiante desarrolla un proyecto, en el cual recibe una roca (muestra problema), que contiene entre otros, un elemento representativo. La roca puede contener minerales del tipo: Halita (Na), feldespato (Na, K), dolomita (Mg, Cu), calcita o caliza (Ca), barita (Ba), bauxita (Al), arenas silíceas (Si), galena (Pb), roca fosfórica (P), arsenopirita (As), estibina (Sb), pirita (Fe), fluorita (F), entre otros.

El proyecto comienza con la inspección e identificación morfológica de la roca en cuestión. El estudiante puede asesorarse del Laboratorio de Mineralogía de la Universidad Industrial de Santander y presentar en el primer informe, una descripción de la roca, ayudado por las fuentes bibliográficas que consulte. Además hablará en particular del elemento representativo mayoritario dentro de la muestra. Señalando el estado natural y las propiedades fisicoquímicas del elemento.



En la siguiente etapa, el estudiante debe realizar un análisis cualitativo completo de las fases cristalinas de la muestra suministrada, empleando la herramienta de difracción de rayos X para la caracterización del material, así como el análisis de composición elemental por fluorescencia de rayos X.

Una vez completado el análisis cualitativo y realizada la revisión bibliográfica, se debe hacer una evaluación cuantitativa de los metales presentes en la muestra, empleando la técnica de absorción atómica. Al terminar esta etapa debe entregarse un informe sobre los aspectos analíticos y la discusión de los resultados obtenidos, respaldados por referencias destacadas (libros y revistas científicas).

Después del análisis elemental, el estudiante busca un método para separar el elemento más abundante de la muestra y después de discutir con el profesor, poner en práctica una metodología adecuada.

En la última fase del proyecto se preparará un compuesto derivado del elemento separado, ya sea tipo iónico o covalente. Es deseable que se haga una innovación a las preparaciones reportadas en los textos comunes o desarrollar un protocolo, sugerido por ejemplo, de alguna publicación reciente de la literatura especializada (artículo científico).

La preparación del compuesto debe acompañarse de una o varias pruebas de caracterización que confirmen la obtención del material deseado. Debe presentarse un informe sobre la síntesis y caracterización de dicho derivado.

La segunda parte del curso, prácticas 5-8, esta dedicada a la obtención de diferentes materiales con propiedades específicas. Su propósito es poner en evidencia algunas interesantes relaciones estructura-reactividad en el área de la Química Inorgánica.



Bibliografía

En la actualidad existe un gran número de libros de prácticas de Química Inorgánica y no es nuestra intención dar aquí una completa relación de ellos. Únicamente se mencionan los más utilizados en la elaboración de este manual:

- D.M. Adams, J.B. Raynor, Química Inorgánica Práctica Avanzada, Reverté, Barcelona, 1966.
- R.E. Dodd, P.L. Robinson, Química Inorgánica Experimental, Reverté, Barcelona, 1981.
- G.G. Schlessinger, Preparación de Compuestos Inorgánicos en el Laboratorio, Continental, México D.F., 1986.
- J.M. Coronas, J. Casabó, Reacciones Sistemáticas en Química Inorgánica, Universitat de Barcelona, 1984.
- J.M. Ramírez, G. Salsedo, Química Analítica Cualitativa, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 1961.
- H. Danna, Manual de Mineralogía, Reverté, Barcelona, 1960.
- G. Pass, H. Sutcliffe, Practical Inorganic Chemistry, Chapman and Hall, London, 1974.

SEGURIDAD EN EL LABORATORIO

Implementos de protección y seguridad en el laboratorio

Para minimizar el riesgo de accidentes durante la realización de las siguientes prácticas experimentales, se debe cumplir con los elementos mínimos de seguridad que describe el *Manual 1: Introducción a las Prácticas de Laboratorio del Programa de Pregrado en Química de la UIS*. Resaltando que es obligatorio el uso de los siguientes implementos:



Bata de laboratorio

Gafas de seguridad

Guantes adecuados

Calzado cerrado

Como los productos y equipos utilizados en este curso pueden ser peligrosos si se manipulan incorrectamente, es muy importante que el estudiante este completamente familiarizado con el experimento antes de realizarlo. Esto incluye el conocimiento de la toxicidad y reactividad de los productos químicos que deberán ser consultados con antelación al desarrollo de la práctica.

Tipo de práctica	Duración de las prácticas	Indicaciones de peligro
Grupal (2 personas)	4 horas	



PRÁCTICA N° 1

Identificación y caracterización preliminar de una roca (muestra problema)

Tipo de práctica	Duración	Indicaciones de peligro:
Grupal (2 personas)		
Requiere el empleo del Programa Powder X o EVA	4 horas	

Fundamento teórico

Una roca es una mezcla compleja de distintas fases, entre las que se pueden distinguir minerales, tales como: arcillas (filosilicatos) y arena (sílice), óxidos y carbonatos metálicos (alcalinos, alcalinotérreos y de transición), materia orgánica (ácidos húmicos y fúlvicos), entre otros.

El análisis cualitativo e identificación de la composición de una roca o de un mineral específico, requiere el conocimiento de una serie integrada de fundamentos teóricos y prácticos de la química inorgánica, analítica y mineralogía, que permitan la obtención de información significativa (caracterización).

Existen algunos métodos generales y poco precisos para identificar los minerales presentes en una roca. Estos por ejemplo, se basan fundamentalmente en el análisis de características físicas tales como el color y la densidad. El color de las rocas puede dar algunos indicios sobre la presencia de ciertos elementos, pero tratar de determinar la composición empleando exclusivamente este parámetro, conlleva a un error. De hecho, el color puede ser tan solo una característica de la superficie, por lo cual la presencia de metales como hierro y manganeso, en diferentes estados de oxidación, o la existencia de materia orgánica, puede ser solo supuesta en la superficie.



De igual forma, el empleo de la densidad como criterio de identificación es poco precisa. Por ejemplo las arcillas tienen una densidad que puede variar entre 2,5 y 2,8 g.cm⁻¹, pero los minerales y productos férricos pueden hacerla variar considerablemente, apartándose de estos valores. Otras características que permiten hacer una clasificación preliminar son el índice de plasticidad, la capacidad de intercambio iónico, entre otros.

Los métodos que denominaremos precisos, son aquellos que emplean fundamentalmente parámetros analíticos e instrumentales y que dan información objetiva (no depende del observador) sobre los minerales presentes en la roca. En la mayoría de los casos, la caracterización de la muestra, requiere el empleo de varias técnicas analíticas simultáneamente; teniendo como herramientas de referencia, la difracción de rayos X, la fluorescencia de rayos X y las microscopías electrónicas. Así como el análisis térmico, gravimétrico y la espectroscopia infrarroja, de forma complementaria.

Particularmente en esta práctica emplearemos las herramientas analíticas disponibles en la UIS, como el análisis por difracción de rayos X y la fluorescencia de rayos X, para la caracterización de la roca (muestra problema).

Difracción de rayos X

En el año 1912, a través de unos experimentos realizados por Von Laue y su equipo, se demostró que los rayos X pertenecían a la denominada radiación electromagnética y que muchos sólidos poseen estructuras tridimensionales con la peculiaridad de que éstas son periódicas. Al poco tiempo, la familia Bragg empleó este descubrimiento, al desarrollar la técnica de difracción de rayos X, como un método para estudiar en detalle la estructura cristalina de los sólidos a escala atómica.

El modelo utilizado por Bragg considera los cristales como sistemas organizados en capas o planos, actuando como espejos semi-transparentes.



Algunos de los rayos X son reflejados por un plano con un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia, siendo el resto transmitido para ser reflejados por subsiguientes planos, condición para que los rayos difractados estén en fase y la interferencia sea constructiva.

La diferencia de camino recorrido por los diferentes rayos, que inciden a un ángulo θ determinado, debe ser un número entero de longitudes de onda. La relación entre la distancia interplanar del conjunto de planos (distancia entre los planos), el ángulo de difracción (ángulo de incidencia o reflexión) y λ de la radiación incidente es $n\lambda = 2d \sin\theta$, denominada Ley de Bragg.

Un difractograma de polvos contiene tres características distintivas, que permiten identificar la muestra, estas son: la posición de los picos 2θ (lo que permitirá obtener la distancia interplanar d), la intensidad relativa de las picos, y el perfil o forma de los mismos.

Aplicación de la ley de Bragg e interpretación de los difractogramas

En la técnica de difracción de polvos de rayos X, un haz de rayos X monocromático incide sobre una muestra de polvo muy fino, que idealmente tiene los cristales (granos) dispuestos al azar en todas las posibles orientaciones. Detectándose los rayos X difractados mediante una película fotográfica (método de Debye-Scherrer) o contador de radiación (método del difractómetro). La muestra gira a una velocidad angular constante θ/min y el detector a una velocidad de $2\theta/\text{min}$. El principio radica, como en general en los métodos de polvo, en que el ángulo formado por el haz incidente y difractado es 2θ .

Las etapas que deben seguirse en la identificación mediante rayos X son:

1. Tratamiento de los datos para facilitar la identificación de los picos.
2. Aplicación de la Ley de Bragg, para hallar los valores de los espacios interplanares " d " relacionando el ángulo 2θ (bajo la radiación de $\text{Cu K}\alpha_1$ $\lambda=1,54050 \text{ \AA}$).
3. Utilización de tablas para definir "tentativamente" los picos correspondientes a las mayores intensidades. Según las intensidades respectivas, se confronta el mayor número de picos y valores para una lista de materiales. Se recomienda la utilización de tablas específicas (índice de Hanawalt), para comprobar la presencia de las fases específicas.



Método de Hanawalt

El manual de búsqueda de Hanawalt fue la primera herramienta producida utilizando las capacidades del ICDD (International Centre for Diffraction Data). La Figura 1 contiene un extracto de una página del índice, mostrando los principales componentes para los datos.

QM	Strongest Reflections						PSC	Chemical Formula	Mineral Name;Common Name	PDF#	I/I ₀
O	3.49 ₁	1.38 ₁	1.83 ₂	1.24 ₂	3.74 ₂	1.61 ₂	1.11 ₂	1.03 ₂	hP14	EuCl ₂	41- 817
	3.61 ₁	1.35 ₁	3.24 ₂	3.08 ₂	1.40 ₂	2.24 ₂	1.53 ₂	1.82 ₂	o*28	β-Ca ₂ BeF ₄	17- 322
	3.58 ₁	1.29 ₁	3.77 ₂	3.11 ₂	2.15 ₂	1.77 ₂	5.07 ₂	3.40 ₂		β-(Nb ₂ V ₂)O ₇	16- 132
	3.56 ₁	1.28 ₁	5.06 ₂	3.90 ₂	3.34 ₂	2.44 ₂	1.81 ₂	1.66 ₂		Cu ₂ RaO ₄ •2H ₂ O	30- 500
	3.52 ₁	1.19 ₁	2.28 ₂	2.20 ₂	1.18 ₂	1.72 ₂	1.47 ₂	3.78 ₂	tP*	PuS ₂	36-1413
C	3.50 ₁	1.11 ₁	1.75 ₂	1.34 ₂	1.56 ₂	1.11 ₂	4.04 ₂	2.02 ₂		Sr ₁₂ P ₁₀ Cl ₂₀	36- 495
	3.49 - 3.40 (r. 02)										
O	3.44 ₁	18.1 ₁	8.04 ₁	3.69 ₁	2.68 ₁	1.61 ₁	1.78 ₁	2.41 ₁	m152	Na ₁₁ Ba ₂ T ₂ Nb ₂ O ₁₇ (F,OH)•Na ₂ PO ₄	Hornemanite 29-1176
	3.44 ₁	19.7 ₁	3.21 ₁	9.53 ₁	3.62 ₁	1.83 ₁	4.01 ₁	7.22 ₁		H ₂ Si ₂ O ₇ •2H ₂ O	37- 385
O	3.43 ₁	18.7 ₁	3.90 ₁	9.93 ₁	3.32 ₁	4.97 ₁	4.69 ₁	3.64 ₁	mP99	NaSi ₁₁ O ₂₀ (OH) ₄ •3H ₂ O	Kenyaite 26-1157
	3.42 ₁	18.5 ₁	3.20 ₁	1.83 ₁	1.38 ₁	9.70 ₁	1.41 ₁	6.38 ₁	t**	SiO ₂	31-1234
i	3.42 ₁	18.6 ₁	2.84 ₁	2.83 ₁	2.31 ₁	5.52 ₁	3.74 ₁	3.05 ₁	oI**	Ca ₄ H ₂ PO ₄ •2.5H ₂ O	octacalcium phosphate 44- 778
O	3.42 ₁	18.0 ₁	6.30 ₁	7.23 ₁	5.11 ₁	8.93 ₁	1.85 ₁	4.37 ₁		SiO ₂	16- 380
	3.38 ₁	17.7 ₁	4.33 ₁	6.22 ₁	1.84 ₁	8.67 ₁	7.25 ₁	5.07 ₁		SiO ₂	34-1382
O	3.41 ₁	16.4 ₁	1.83 ₁	8.12 ₁	7.11 ₁	3.15 ₁	6.11 ₁	5.07 ₁		SiO ₂ •0.04H ₂ O	33- 994
	3.41 ₁	15.9 ₁	4.43 ₁	3.95 ₁	2.93 ₁	7.89 ₁	5.59 ₁	5.27 ₁		CaH ₂ P ₂ O ₇ •1.33H ₂ O	26- 265
O	3.40 ₁	15.5 ₁	3.15 ₁	3.30 ₁	5.17 ₁	3.64 ₁	1.83 ₁	7.77 ₁	t**	SiO ₂	31-1233
	3.50 ₁	15.2 ₁	7.60 ₁	4.95 ₁	4.48 ₁	2.21 ₁	4.08 ₁	3.43 ₁	tP154	HAH ₂ U _{0.5} (PO ₄) _{0.5} •40H ₂ O	Uranospathite 31- 087
O	3.48 ₁	15.0 ₁	4.64 ₁	2.96 ₁	6.95 ₁	5.88 ₁	3.35 ₁	3.05 ₁		Na ₂ Ca ₂ H ₂ PO ₄ •1.33H ₂ O	28-1069
	3.48 ₁	14.6 ₁	7.42 ₁	5.03 ₁	3.59 ₁	3.24 ₁	2.25 ₁	2.48 ₁	tP154	HAH ₂ U _{0.5} (AsO ₄) _{0.5} •60H ₂ O	Arsenuranspathite 31- 086
O	3.42 ₁	14.5 ₁	3.14 ₁	3.63 ₁	3.54 ₁	7.21 ₁	7.07 ₁	5.31 ₁	oP306	Si ₂ O ₆ •H ₂ O	25-1332
	3.42 ₁	14.4 ₁	7.47 ₁	6.97 ₁	6.60 ₁	4.26 ₁	4.31 ₁	4.16 ₁		K ₂ (Al,Fe ₂)H ₂ PO ₄ •14H ₂ O	30- 899
i	3.46 ₁	14.2 ₁	3.43 ₁	5.72 ₁	2.85 ₁	1.91 ₁	1.83 ₁	7.08 ₁	mC140	V ₁₀ O ₂₄ •12H ₂ O	Bariandite 25-1006
	3.42 ₁	14.2 ₁	3.48 ₁	5.72 ₁	2.85 ₁	1.94 ₁	1.83 ₁	7.08 ₁	mC140	V ₁₀ O ₂₄ •12H ₂ O	25-1006
i	3.42 ₁	13.9 ₁	4.85 ₁	3.98 ₁	3.45 ₁	3.32 ₁	2.91 ₁	2.16 ₁	oI*434	Na ₄ Ca ₂ (Mg,Zn) ₂ Al ₂ SiO ₄ (SO ₄) ₂ (OH) ₁₀ •40H ₂ O	Chassersite 35- 092
	3.38 ₁	13.8 ₁	7.35 ₁	5.46 ₁	2.90 ₁	6.79 ₁	4.14 ₁	3.13 ₁		K ₉ Al ₂ P ₂ O ₁₃ •10H ₂ O	31- 062
★	3.46 ₁	13.7 ₁	6.72 ₁	3.53 ₁	4.95 ₁	3.74 ₁	3.34 ₁	3.67 ₁	mP140	C ₂ H ₁₂ N ₄ O ₇ •Ba(RaO ₄) ₂	44- 718
	3.44 ₁	13.7 ₁	6.14 ₁	3.33 ₁	2.43 ₁	2.25 ₁	1.90 ₁	1.83 ₁		C ₈ H ₂₀ Ca ₂ O ₁₀	16- 783
C	3.47 ₁	13.6 ₁	3.99 ₁	8.10 ₁	3.22 ₁	3.21 ₁	6.39 ₁	3.20 ₁	oC149.50	Ca ₁₂ Al ₂ Si ₁₀ O ₄₂	44-1391
	3.42 ₁	13.2 ₁	7.36 ₁	3.70 ₁	1.85 ₁	4.09 ₁	4.67 ₁	1.80 ₁	m**	H ₂ Si ₂ O ₇ •3.4H ₂ O	31- 584
O	3.41 ₁	13.2 ₁	7.34 ₁	3.70 ₁	1.86 ₁	4.09 ₁	3.13 ₁	4.67 ₁	m**	H ₂ Si ₂ O ₇ •3.4H ₂ O	29- 668
	3.46 ₁	13.0 ₁	6.48 ₁	4.73 ₁	4.29 ₁	0.00 ₁	0.00 ₁	0.00 ₁		(UO ₂) ₂ (AsO ₄) ₂ •11H ₂ O	05- 188

El método de búsqueda de Hanawalt fue originalmente escrito por J.D. Hanawalt en 1936. Desde entonces, se han realizado diversas modificaciones. En el índice de Hanawalt inorgánico, los patrones son distribuidos en 40 grupos de rangos de valores de distancia interplanar *d*, llamados grupos de Hanawalt. Las fronteras numéricas de los grupos de Hanawalt fueron escogidos para obtener aproximadamente el mismo número de patrones para cada grupo. El valor-*d* para la reflexión más intensa en el difractograma determina el grupo de Hanawalt al cual el patrón es asignado. El segundo valor-*d* más intenso determina la ubicación del patrón dentro del grupo; luego cada grupo de Hanawalt es clasificado en orden descendiente del segundo valor-*d* más intenso.



Cada entrada en el índice de Hanawalt consta de una marca de calidad, las ocho reflexiones más intensas, el símbolo de Pearson, la fórmula química y el nombre común del compuesto, el número PDF (Power Diffraction File) y en algunos casos la relación I/I_c .

La intensidad de una reflexión es definida por el porcentaje de la intensidad de la reflexión más intensa y es representada por un carácter como subíndice.

g: indicando una intensidad $> 104\%$

x: indicando una intensidad en el rango 104-95%

9: indicando una intensidad en el rango 94-85%

8: indicando una intensidad en el rango 84-75%

.

.

1: indicando una intensidad en el rango 14-1%

Las tres reflexiones más intensas están marcadas en negrilla. Cada patrón es listado en el índice al menos una vez y posiblemente hasta 12 veces. Las reglas básicas para crear las entradas pueden encontrarse directamente en el libro. Generalmente las reflexiones más fuertes están restringidas en lo posible a la región $< 90^\circ 2\theta$.

Debido a las diferencias en la calidad y resolución de los valores- d y de intensidad, con los patrones de referencia PDF, un factor de tolerancia se le asigna a cada grupo de Hanawalt, para acomodar las posibles discrepancias asociadas a la variedad de los métodos de difracción disponibles. Los patrones que aparecen en los límites del grupo de Hanawalt son también tabulados en el grupo adyacente. Este "solapamiento" incrementa en un 30% el tamaño del manual, pero reduce el número de grupos que el analista debe buscar.

La técnica de búsqueda de Hanawalt es usada para reconocer una fase/material desconocido por medio de la identificación de "potenciales" patrones de referencia, mediante una comparación del difractograma observado con el patrón de referencia PDF completo.



Fluorescencia de rayos X

Esta técnica se basa en las posibles transiciones electrónicas existentes entre los distintos niveles de energía del sistema atómico. El fenómeno ocurre en dos etapas: excitación y emisión.

En la primera etapa, el sistema en su estado fundamental es excitado por medio de la aplicación de energía (Rayos X) que el sistema absorbe pasando a un estado de mayor energía y emitiendo electrones. Mientras durante la emisión, el átomo vuelve a su estado basal, ocupando los huecos producidos en la primera etapa. En este proceso se desprende energía en forma de radiación de rayos X secundaria o fluorescencia de rayos X.

Objetivo general

En esta práctica se discutirán los métodos determinativos empleados en la identificación de una roca (muestra problema), abarcando metodologías simples pero de poca precisión, y las analíticas basadas en la aplicación de herramientas instrumentales tales como: la difracción de rayos X y la fluorescencia de rayos X.

Objetivos específicos

- Fortalecer los conocimientos acerca de la difracción de rayos X y el tratamiento de datos por medio de programas como Powder X.
- Adquirir destreza en la aplicación del método de Hanawalt para el análisis cualitativo de una muestra problema.
- Aplicar la técnica de fluorescencia de rayos X, para la caracterización preliminar de la muestra.
- Desarrollar en el estudiante su capacidad crítica para observar, analizar y sacar conclusiones a partir de los datos experimentales.

Parte experimental

a. El programa Powder X incluye una serie de herramientas que permite el suavizado o alisamiento (smooth) del difractograma, la eliminación del ruido de fondo (background) y de las componentes $K\alpha_1$ (alpha 2 strip).

Luego debe realizarse la búsqueda de los picos (peak search) y la identificación de los más intensos.



Generalmente del difractograma resultante, se extraen los valores 2θ y aplicando la ley de Bragg se obtienen los valores- d . El programa Powder X, permite extraer los valores- d directamente.

b. Con la ayuda de tablas disponibles se caracterizan los valores determinativos de los minerales presentes en la muestra, así un pico intenso a $3,34 \text{ \AA}$ está relacionado con el cuarzo, lo cual se comprueba por la presencia de los picos secundarios a valores de $4,26$ y $1,83 \text{ \AA}$.

En el método de Hanawalt, el procedimiento de identificación para una fase, incluye los siguientes pasos:

1. Tabular los valores- d experimentales en orden decreciente de intensidad.
2. En el manual de Hanawalt, hallar el grupo de Hanawalt que contiene la reflexión más intensa.
3. Examinar el rango de entradas acorde a la precisión de los datos experimentales. Identificar potenciales patrones de referencia, comparando la segunda reflexión más intensa de los datos experimentales. Escriba el/los números PDF para los patrones de referencia escogidos como posibles puntos.
4. Comparar los valores- d experimentales con el patrón de referencia PDF completo. Una identificación es satisfactoria, cuando se encuentra un ajuste adecuado de las diez reflexiones más intensas, incluyendo el error experimental.

En la práctica, no todas las muestras son monofásicas. Luego una identificación multifásica es necesaria aplicando el mismo principio de análisis sobre los picos que no pudieron ser explicadas en la primera búsqueda. Comenzando siempre por aquellos que son más intensos.

Bibliografía

- <http://drxp.info/2010/12/hanawalt-identificacion-fases-drx/> (marzo 17, 2014).
- http://capsicum.me.utexas.edu/ChE386K/html/hanawalt_method.htm (febrero 29, 2012).
- C. Klein, Minerals and Rocks: Exercises in Crystallography, Mineralogy and Hand Specimen Petrology, J. Wiley & Sons, New York, 1989.
- J.P. Eberhart, Analyse Structurale et Chimique des Matériaux, Dunod, Paris, 1989.



- J. Bermúdez, Métodos de Difracción de Rayos X, Pirámide, Madrid, 1986.
- G. Charlot, Química Analítica General-Tomo II, Toray-Masson, Barcelona, 1975.
- H. Danna, Manual de Mineralogía, Reverté, Barcelona, 1960.
- J. Bauer, Guía Básica de los Minerales, Omega, Barcelona, 1981.
- J.C. Melgarejo, J.A. Proenza, S. Galí, X. Llovet, Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana Vol. 62-1, México D.F, 2010.

EN REVISIÓN



MODELO DEL INFORME
Laboratorio I de Química Inorgánica

Práctica N° 1. Identificación y caracterización preliminar de una roca

Muestra: _____

Nombre de los integrantes:

Fecha: _____

1. Resumen

2. Introducción

3. Parte experimental (diagrama de flujo)

4. Resultados

- Debe incluir análisis mineralógico e interpretación de los resultados de difracción de rayos X:
Fases cristalinas presentes en el mineral.

5. Discusión (interpretación de los resultados)

- Correlación de los resultados de difracción y fluorescencia de rayos X (elementos más abundantes en la muestra).

6. Conclusiones

7. Referencias

**PRÁCTICA N° 2****Digestión ácida de una muestra problema**

Tipo de práctica	Duración	Indicaciones de peligro:
Grupal (2 personas)	4 horas 3 sesiones	

Fundamento teórico

Generalmente los metales presentes en una roca o en un mineral, pueden encontrarse absorbidos, formando parte de la estructura de las fases cristalinas o como componentes de sistemas amorfos. En cualquier caso, para lograr liberar los metales presentes en la roca, deben realizarse procesos como las fusiones alcalinas y las digestiones ácidas.

Estos procedimientos que se utilizan para conocer la composición elemental de las rocas o minerales, no se rigen por una regla general o por un único protocolo. Por ello es importante consultar y estudiar el procedimiento más ventajoso, teniendo en cuenta la naturaleza de la muestra y el tiempo del trabajo analítico a emplear.

La digestión ácida es el método más utilizado para este propósito. No obstante algunas veces una descomposición efectiva no necesariamente implica una descomposición completa. Por ejemplo, en la determinación del ión ferroso (Fe^{2+}), la muestra una vez triturada, puede ser calentada cerca al punto de ebullición con una mezcla de ácido fluorhídrico y sulfúrico por un periodo fijo. En la mayoría de estos casos permanece un pequeño residuo, compuesto de cuarzo, el cual puede ser ignorado teniendo en cuenta el objetivo. Si se continua el calentamiento hasta que el residuo se disuelva, no solo no resulta útil, sino que además incrementa la posibilidad de oxidar (aire) el ión ferroso.



Muchos minerales son relativamente muy solubles en soluciones ácidas. Luego la digestión ácida puede llevarse a cabo mediante la reacción de la muestra con ácidos, que disuelven el mineral y pasan los elementos a la solución donde son determinados posteriormente.

En general los carbonatos, fosfatos, muchos sulfuros, sulfatos, cloruros y boratos son solubles en ácidos; pero los óxidos son los que más fácilmente se disuelven en ácidos no-oxidantes como HCl, HF, H₃PO₄, HBr, H₂SO₄ y HClO₄ diluidos. El ácido clorhídrico disuelve los sulfuros (la pirita es una excepción), los fosfatos, carbonatos y es el mejor solvente para los óxidos metálicos (cationes alcalinos y alcalinotérreos), pero solo descompone silicatos que contienen una alta proporción de bases fuertes o moderadas tales como el calcio.

El ácido fluorhídrico disuelve efectivamente la mayoría de aluminio-silicatos; el SiO₂ es descompuesto por el HF caliente (90-100 °C) con mínimas pérdidas de silicio. Cuando las soluciones se someten a un calentamiento en un ácido a mayores temperaturas, la pérdida de Si es cuantitativa, así como la de otros elementos tales como B, As, Ge y Sb, los cuales forman fluoruros volátiles. Aunque el HF es frecuentemente utilizado solo, debido a la necesidad de remover las trazas de flúor de la solución, los ácidos perclórico y sulfúrico son usados para este propósito. No obstante, el ácido perclórico tiene la ventaja sobre el ácido sulfúrico, de que la mayoría de los percloratos son solubles (con excepción de los percloratos de K, Rb y Cs); puesto que la formación de sulfatos insolubles puede ser problemática en el subsecuente trabajo analítico. Sin desconocer que el H₂SO₄ es más efectivo en la remoción de flúor.

Algunos minerales tales como la kyanita (polimorfo natural del Al₂O₃.SiO₂), berilo (Be₃Al₂(SiO₃)₆), zircón (ZrSiO₄) y turmalina ((Na,Ca)(Al,Fe,Li)(Al,Mg,Mn)₆(BO₃)₃(Si₆O₁₈).(OH,F)₄), son atacados ligeramente por los ácidos como el HCl, a condiciones de presión y temperatura normales. Por lo cual, métodos más especializados deben emplearse. Es por ejemplo recomendado para descomponer rápidamente el caolín (arcilla), realizar un pre-tratamiento a 700 °C por 15 minutos, antes de diluir la muestra en HCl, mientras que es lentamente atacado sin el previo tratamiento térmico. La digestión con ácido sulfúrico, clorhídrico y nítrico es utilizada para atacar los minerales arcillosos pero no los minerales primarios asociados con cuarzo.



Es importante resaltar el efecto del calentamiento, ya que el incremento de la temperatura regularmente, promueve la eficacia de la descomposición de los minerales. Sin embargo, se recomienda trabajar por debajo de los puntos de ebullición (HCl al 31% 110 °C, H₂SO₄ al 98% entre 310-340 °C) para evitar la volatilización de algún elemento de interés. Otros ácidos, como el ácido fosfórico son frecuentemente usados para descomponer cromitas.

La Tabla 1 recoge algunas propiedades físicas y químicas importantes de los ácidos inorgánicos, así como algunos de los metales que solubilizan comúnmente.

Tabla 1. Algunas propiedades físicoquímicas de los ácidos inorgánicos.

Denominación química	Punto de ebullición (°C)	Recomendado para:
HCl	48 (azeótropo 105)	Ca, Na, Mg, Zn, Al, Fe, Ni, K, Pb, Cu
HNO ₃	83	Cu, Mg, Ca, Pb, K, Ag, Sb, Hg, Fe
HF	20	Si, Al
H ₂ SO ₄	340 (100%)	Cu, Al, Fe, K, Na, Ca, Mn, Na, Ti, Pb, Mg

Finalmente mediante un análisis elemental de la solución por absorción atómica es posible identificar y cuantificar (disponiendo por ejemplo, de datos como porcentaje de silicio, aluminio, hierro, entre otros) y se pueden establecer algunas relaciones de la composición (como la relación SiO₂/Al₂O₃ en aluminosilicatos) que ayudan a caracterizar los minerales presentes en la roca.

Objetivo general

Disolver la roca objeto de estudio, por medio de una digestión ácida, para liberar los metales presentes en la muestra y pasarlos a una solución.



Objetivos específicos

- Discutir la metodología empleada en la digestión ácida (empleo de ácidos en forma secuencial según lo indique el método, requiriendo hacer una consulta).
- Disolver la roca y evaluar la efectividad del protocolo empleado (% de sólido disuelto en cada tratamiento ácido).
- Preparar soluciones diluidas de las digestiones para el análisis de absorción atómica.

Materiales

Mortero y pistilo

Balanza analítica

Placa de calentamiento

Bomba de vacío, embudo de büchner y papel filtrante

Espátula

Vaso de precipitado de 50 mL

Erlenmeyer de 50 mL

Balón volumétrico de 100 mL (3)

Vidrio de reloj

Pipetas graduadas de 10 mL

Pera de succión

Agitador de vidrio

Caja de petri

Reactivos

Mineral problema

Ácido clorhídrico concentrado, HCl

Ácido sulfúrico concentrado, H₂SO₄

Ácido nítrico concentrado, HNO₃

Peróxido de hidrógeno, H₂O₂

Agua desionizada



Los ácidos inorgánicos (ácidos minerales) tienen propiedades corrosivas comunes a todos ellos. Las soluciones de ácidos inorgánicos no son inflamables por sí mismas, pero cuando entran en contacto con ciertos productos químicos o materiales combustibles, se pueden producir incendios o explosiones. Cuando se utilicen los ácidos concentrados deberán extremarse las medidas de seguridad y utilizar la cabina de extracción.

Parte experimental

a. La digestión es generalmente llevada a cabo utilizando la muestra finamente dividida, para ello se pulveriza manualmente, se muele en un molino y se hace pasar por un tamiz > 200 Mesh (~ 400 Mesh corresponde a 38 μm). Obtener aproximadamente 2 g de muestra en polvo.

b. Para realizar la digestión completa del mineral, hasta la obtención de una solución homogénea, deben realizarse varios tratamientos ácidos (H_2SO_4 , HCl , HNO_3), dependiendo de la composición del mineral. Después de investigar y determinar el tipo y las características del mineral objeto del estudio, debe proponerse un procedimiento de digestión (secuencia de ácidos) y discutirlo con el profesor.

1. Tomar una cantidad conocida de la muestra, entre 1 y 2 g, y llevarla a un vaso de precipitados de 50 mL, añadir 2,5 mL de ácido concentrado y 2,5 mL de agua.

2. Calentar el vaso con la muestra y la solución ácida, sobre una placa de calentamiento controlado (dentro de una cabina de extracción), hasta sequedad (aproximadamente 4 horas, evitando la ebullición de la solución).

3. Enfriar a temperatura ambiente y redissolver el residuo con 10 mL de agua destilada.

d. Filtrar el extracto y recoger el filtrado en un balón volumétrico de 100 mL. Lavar el vaso de precipitados con H_2O , pasando por el filtro y recoger el filtrado en el balón. Aforar.

c. El extracto o material no disuelto, debe pesarse y luego se repite el procedimiento de ataque con el segundo ácido elegido (volver al numeral 1).

Nota: Por razones de seguridad, se evitará el empleo de HF.

**Bibliografía**

- C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, Inorganic Chemistry, Pearson-Prentice Hall, Edinburgh, 2004.
- M.J. Fink, Inorganic Chemistry Laboratory Manual, Department of Chemistry - Tulane University, New Orleans, 1997.
- N.R. Cabrera, Fundamentos de Química Analítica Básica - Análisis cuantitativo, Universidad de Caldas, Manizales, 2007.
- http://www.cenam.mx/simposio2008/sm_2008/memorias/S3/SM2008-S3A1-1196.pdf (marzo 17, 2014).

**MODELO DEL INFORME****Laboratorio I de Química Inorgánica****Práctica N° 2. Digestión ácida de una roca****Muestra:** _____**Nombre de los integrantes:**

_____**Fecha:** _____**1. Resumen****2. Introducción**

- Consulte otros métodos para llevar a cabo la descomposición de una roca o un mineral.

3. Parte experimental (diagrama de flujo)

- Debe incluir la justificación de la metodología propuesta

4. Resultados**5. Discusión (interpretación de los resultados, correlación con el informe 1)**

- Discuta las limitaciones del tratamiento por digestión ácida de la roca para el análisis elemental.

6. Conclusiones**7. Referencias**

**PRÁCTICA N° 3****Análisis elemental de la muestra problema por absorción atómica**

Tipo de práctica	Duración	Indicaciones de peligro:
Grupal (2 personas)	4 horas	

Fundamento teórico

La importancia del análisis químico de los minerales para estudios geológicos y fisicoquímicos es bien establecido, por lo cual no es necesario justificar aquí el esfuerzo requerido para ello. En general, el esquema de trabajo involucra el conocimiento de los principios de la química analítica y la implementación de diversas técnicas instrumentales, todo esto a la luz de la química de los sólidos. Algunas de las metodologías clásicas pueden ser demandantes de tiempo, y actualmente nuevos protocolos analíticos han sido propuestos como alternativas.

A partir de 1960, los métodos que involucran la determinación secuencial o simultánea de muchos de los constituyentes empleando herramientas instrumentales tales como la emisión óptica, la fluorescencia de rayos X y la espectrofotometría de absorción atómica, así como los métodos cromatográficos. Estas técnicas analíticas requieren muchas veces, esquemas químicos “húmedos” para el análisis de los minerales, tal como se trató en la práctica precedente.

En el análisis elemental de minerales, la técnica ICP (por sus siglas en inglés, Inductively Coupled Plasma) y la espectrofotometría de absorción atómica conocida como AAS (Atomic Absorption Spectrophotometry) son herramientas incuestionables. Esta última técnica será utilizada en la presente práctica, pero para los propósitos del laboratorio solo se mencionarán algunas características, y se deja al lector la consulta detallada.



La técnica de absorción atómica involucra la atomización de una solución en una llama, en la cual una porción del soluto es vaporizada y reducida a átomos libres de su elemento constitutivo. Estos átomos libres pueden ser promovidos a un estado excitado por la absorción de luz, de una energía correspondiente a la diferencia de energía entre los estados basal y excitado, esto es, por energía incidente de cierta longitud de onda discreta (cuya fuente es una lámpara que contiene el cátodo del elemento). Entonces si la luz de esta longitud de onda pasa a través de una llama en una solución de un compuesto del elemento que está siendo atomizado, una fracción de la luz será absorbida por los átomos en estado basal del elemento y el alcance de la absorción es una medida de la concentración de las especies atómicas absorbidas.

Tabla 1. Características de la llama, longitud de onda y rendija, según el metal a analizar.

Metal	Llama	λ (nm)	Rendija (nm)
Fe	Aire-acetileno	248	0,2
K	Aire-acetileno	766	0,2
Al	Nitrogeno-acetileno	309	0,7
Ca	Aire-acetileno	423	0,7

Objetivo general

Emplear la técnica de absorción atómica para analizar los metales presentes en la muestra problema.

Objetivos específicos

- Preparar patrones de los metales a analizar (según la información de caracterización de la Práctica N° 1) y hacer la curva de calibración para cada uno de ellos, empleando la técnica de espectrofotometría de absorción atómica.
- Medir los elementos presentes en las soluciones diluidas de la digestión ácida de la roca (Práctica N° 2).



Materiales

Balones volumétricos de 25 mL (5)

Pipetas

Pera de succión

Reactivos

Agua desionizada

Estándares AAS

Parte experimental

1. Partiendo de la solución obtenida en la digestión ácida (100 mL) que contiene los metales a ser analizados, hacer diluciones sucesivas hasta que la concentración de los metales entre en un rango detectable para el equipo. Se recomienda hacer diluciones en proporciones de 1:10, 1:100 y 1:1000 veces para su análisis, empleando agua tipo 1.
2. Para poder cuantificar los metales presentes en la muestra, se elabora una serie de 5 patrones de los elementos presentes (según información de la Práctica N° 1). Verificar el rango de linealidad del análisis.
3. Ajustar los parámetros operativos (lámparas, rango de linealidad de concentración para cada elemento, composición de la llama, interferencias en el análisis de cada elemento) y poner a aspirar las soluciones diluidas a través del capilar, registrar las lecturas, incluyendo un duplicado (no olvidar tomar una lectura con la sola aspiración de agua antes y después de cada lectura del patrón).
4. Convertir cada lectura en absorbancia y calcular la absorbancia neta a partir de cada lectura, sustrayendo de éste la lectura de la absorbancia del agua. Calcular el promedio obtenido para todas las soluciones estándar.
5. Graficar la absorbancia neta media contra la concentración del metal; estos puntos deben caer en una línea recta. Este gráfico es utilizado para verificar que la ley de Beer es obedecida y obtener así una primera aproximación al contenido del metal de la muestra problema.

**Bibliografía**

- D.A. Skoog, J.J. Leary, T.A. Nieman, Análisis Instrumental, McGraw Hill, Madrid, 2001.
- L. Ximénez, Espectroscopia de Absorción Atómica- Vol 1, Publicaciones Analíticas, Madrid, 1980.
- E. Rocha, Principios Básicos de Espectroscopia, UACH, México, 2000.

EN REVISIÓN

**MODELO DEL INFORME****Laboratorio I de Química Inorgánica****Práctica N° 3. Análisis elemental de la roca por absorción atómica****Muestra:** _____**Nombre de los integrantes:**

_____**Fecha:** _____**1. Resumen****2. Introducción****3. Parte experimental (diagrama de flujo)**

- Cuáles son los límites de detección del equipo empleado para el análisis elemental?

4. Resultados

- Qué proporción del sólido se disolvió?

- Debe incluir las curvas de calibración y ecuación de la recta (rango de linealidad).

- Cuáles metales y en qué proporción están presentes en las soluciones?

5. Discusión (interpretación de los resultados, correlación)

- Cuáles ácidos son más eficientes para extraer los metales presentes en la muestra.

- Debe analizar la metodología de la digestión propuesta vs. los resultados obtenidos.

- Compare resultados de absorción atómica con los de fluorescencia de rayos X.

6. Conclusiones**7. Referencias**

PRÁCTICA N° 4**Síntesis de derivado del metal más abundante en la muestra problema**

Tipo de práctica	Duración	Indicaciones de peligro:
Grupal (2 personas)	4 horas	

Fundamento teórico

La metodología que se plantea en este manual, implica una alta preparación de la práctica por parte del estudiante, previo a su realización en el laboratorio. En este sentido se desea que el alumno sea capaz de responder a una pregunta explícita o resolver un problema específico utilizando principalmente la bibliografía y la información recopilada mediante el desarrollo experimental de las prácticas anteriores.

Por esta razón, se pretende evitar la realización de prácticas “de receta” y se deja al estudiante la posibilidad de proponer y realizar una síntesis libre, utilizando como precursor el metal mayoritario presente en la mezcla de metales, obtenida en las sesiones previas. Como el objetivo principal es obtener un derivado del metal más abundante en el mineral, debe proponerse un protocolo para aislar dicho metal. Dicha propuesta debe ser discutida con el profesor, para analizar la viabilidad del procedimiento.

A modo de ejemplo, se presenta a continuación la síntesis de un alumbre, considerando que el metal más abundante sea el aluminio.

El aluminio se disuelve muy lentamente en ácido sulfúrico o nítrico diluido, debido a que se pasiva. Sin embargo, se disuelve en ácido clorhídrico diluido y en bases.



Los alumbres constituyen una importante clase de compuestos de aluminio, de fórmula general $MAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, con M = catión monovalente. Por extensión también reciben este nombre los compuestos de fórmula general $M^I M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Objetivo general

En esta práctica se pretende obtener un derivado del metal más abundante en el mineral problema. En el caso de la síntesis del alumbre (derivado del aluminio), se deberán considerar los aspectos fisicoquímicos de la formación de sales dobles y la estructura de los alumbres.

Objetivos específicos

Realizar prácticas alternativas teniendo en cuenta la disponibilidad de los reactivos, el material de laboratorio y las normas de seguridad.

Para el caso de la síntesis de un derivado del aluminio:

- Manejar bibliografía relacionada con las propiedades de las sales dobles.
- Describir las características más importantes de los alumbres (composición, estructura, etc).
- Explicar las condiciones en las que se forma una sal doble $(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.
- Comprobar la obtención del sólido deseado, empleando las técnicas de caracterización disponibles.

Materiales

Vaso de precipitados de 100 y 250 mL

Pipetas

Pera de succión

Probeta

Varilla de vidrio

Placa de calentamiento y agitación

Bomba de vacío, embudo de büchner y papel filtrante



Reactivos

Aluminio metálico, Al

Ácido sulfúrico, H₂SO₄

Hidróxido de amonio, NH₄OH

Agua desionizada

Parte experimental

Colocar un gramo de virutas de Al en un vaso de precipitados de 100 mL y cubrir el metal con agua. Calentar y añadir poco a poco, 25 mL de NaOH al 10%. Cuando la efervescencia que se produce inicialmente cesa, hervir la mezcla de 15 a 20 minutos, para completar la disolución del aluminio.

Diluir con agua hasta aproximadamente el doble del volumen inicial y, si hay, filtrar el residuo negro. Calentar de nuevo el filtrado, diluir hasta 200 mL y neutralizar con ácido sulfúrico 4 N. Mientras se añade el ácido mantener la disolución en caliente y bajo agitación.

El óxido de aluminio hidratado que precipita así, es bastante compacto y deberá filtrar fácilmente en un embudo. Lavar el precipitado con agua caliente para eliminar el sulfato sódico.

Una vez que hemos retirado el filtrado, se añade al filtro 40 mL de ácido sulfúrico 4 N, remover con una varilla, perforar el fondo del filtro. Dejar que la disolución y el sólido caigan en un vaso, arrastrar el precipitado adherido con la misma disolución caliente hasta que no quede sólido alguno en el filtro.

Disolver todo el sólido por calentamiento y una vez disuelto, añadir 20 mL de NH₄OH 2 M. Concentrar la disolución por evaporación, aproximadamente a la mitad, enfriar en hielo hasta el día siguiente. Los cristales obtenidos se secan y se pesan.



Prueba de reconocimiento del Al

Disolver el precipitado con HCl diluido, agregar 5 gotas de ácido acético y 5 gotas de almidón. Dejar en reposo y añadir NH_3 6 M (pH ligeramente básico). La formación de un precipitado color rojo-ladrillo confirma la presencia de Al.

Bibliografía

- D.M. Adams, J.B. Raynor, Advanced Practical Inorganic Chemistry, J. Wiley & Sons, London, 1965, (Edición en español Reverté, 1966).
- F. Burriel, F. Lucena, S. Arribas, J. Hernández, Química Analítica Cualitativa, Thomson, Madrid, 1985.
- G. Brauer, Química Inorgánica Preparativa, Reverté, Barcelona, 1958.
- A. Cotton, G. Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada: Un texto comprensible, Wiley Interscience, New York, 1966.



MODELO DEL INFORME
Laboratorio I de Química Inorgánica

Práctica N° 4. Síntesis de derivado del metal más abundante en la muestra problema

Muestra: _____

Nombre de los integrantes:

Fecha: _____

1. Resumen

2. Introducción

En el caso de la síntesis del alumbre:

- Diferenciar una sal doble de una mezcla de sales.

3. Parte experimental (diagrama de flujo)

- Justifique la metodología propuesta inicialmente.
- Consulte la posición en la que se encuentra el aluminio en la tabla de potenciales de redox y comente algo acerca del carácter anfótero del $\text{Al}(\text{OH})_3$.

4. Resultados

- Calcule el rendimiento de la sal obtenida.

5. Discusión (interpretación de los resultados, correlación)

6. Conclusiones

7. Referencias

PRÁCTICA N° 5**Síntesis de una espinela de hierro-cobre y producción catalítica de oxígeno**

Tipo de práctica	Duración	Indicaciones de peligro:
Grupal (2 personas)	4 horas	

Fundamento teórico

Las espinelas son óxidos mixtos de una clase de minerales de fórmula ideal AB_2O_4 , donde A es un catión divalente y B es un catión trivalente. Como sitios divalentes tenemos: Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} y trivalentes: Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , entre otros.

A nivel estructural, puede decirse que son óxidos con una estructura cúbica compacta de oxígenos, en la que A ocupa 1/8 de los huecos tetraédricos y los iones B 1/2 de las posiciones octaédricas. Esto es, en cada celda unidad hay el mismo número de sitios octaédricos como de iones de oxígeno, es decir 32, y dos veces la cantidad de sitios tetraédricos, ósea 64. Sin embargo, no todos pueden ser ocupados. Los cationes de A^{2+} y de B^{3+} se insertan en el arreglo en una forma permitida llenando como se mencionó anteriormente, la mitad de las posiciones octaédricas disponibles y una octava de las posiciones tetraédricas disponibles. Esto significa que hay 8 sitios tetraédricos ocupados y 16 sitios octaédricos ocupados en una celda unidad.

La estructura también puede ser concebida como una celda donde los iones A están una disposición cúbica centrada en las caras. Dentro de ese cubo se encuentran ocho cubos más pequeños; cuatro de ellos constan de tetraedros AO_4 y los otros cuatro cubos tienen iones B y O en los vértices, formando unidades B_4O_4 . Estas unidades AO_4 y B_4O_4 se distribuyen en la celda de manera simétrica.



En principio hay dos tipos de arreglos en las espinelas, si los 8 cationes A^{2+} se sitúan en los intersticios tetraédricos permitidos en la celda unidad y que los 16 cationes B^{3+} se sitúen en los huecos octaédricos permitidos en la celda unidad, a esta estructura se le llama “*espinela normal*” $[A][B_2]O_4$. En el segundo arreglo, los 8 cationes A^{2+} se sitúan en la mitad de los huecos octaédricos y la otra mitad de estos huecos, son ocupados por 8 cationes B^{3+} . Mientras el resto de los cationes B^{3+} se sitúan en los intersticios tetraédricos permitidos en la celda unitaria, a esta estructura se le conoce como “*espinela inversa*” $[B][AB]O_4$.

Objetivo general

El objetivo de esta práctica es preparar un material sólido, que es modelo estructural de muchos otros y estudiar sus propiedades catalíticas en la producción de oxígeno.

Objetivos específicos

- Síntetizar la espinela $Cu_{1.5}Fe_{1.5}O_4$.
- Estudiar las propiedades catalíticas de este compuesto en la producción de oxígeno utilizando como sistema de prueba el peróxido de hidrógeno.

Materiales

Balanza

Espátula

Vaso de precipitados de 100 mL

Placa de calentamiento

Probeta de 25 mL

Pipetas graduadas

Pipeta pasteur

Pera de succión

Bomba de vacío, embudo de büchner y papel filtrante

Tubos de ensayo con salida lateral

Tubos de ensayo y una manguera plástica delgada

**Reactivos**

Cloruro de cobre (II) dihidratado, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Cloruro de hierro (III) hexahidratado, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Sulfato de hierro (II) heptahidratado, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Cloruro de cobalto (II) hexahidratado, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Hidróxido de sodio, NaOH

Peróxido de hidrógeno, H_2O_2

Óxido de zinc, ZnO

Dióxido de manganeso, MnO_2

Tiocianato de potasio, KSCN

Yoduro de potasio, KI

Tiosulfato de sodio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Los compuestos de Cu y Fe no son especialmente tóxicos. No obstante, deben de mantenerse todas las precauciones. El NaOH quema y puede ocasionar graves lesiones en los ojos y piel. El H_2O_2 (30%) es un oxidante fuerte, hay que tener precaución al manejarlo.

Parte experimental

a. Preparación de la espinela $\text{Cu}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ (Catalizador)

En un vaso de precipitados de 100 mL se prepara una disolución de 0,45 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 5 mL de agua destilada y de igual manera se hace con 0,56 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La disolución de cobre se adiciona lentamente sobre la de hierro.

A continuación se adiciona poco a poco una disolución de NaOH 5 M hasta que el pH sea igual a 12,5; en este momento tendremos un precipitado marrón- verdoso. La mezcla se calienta durante 30 minutos en un baño de agua a 60 °C, al cabo de este tiempo se deja sedimentar el precipitado (color marrón), se extrae la disolución sobrenadante.

Se lava el precipitado dos o tres veces con agua destilada repitiendo la operación anterior. Y a continuación el precipitado se filtra y se lava repetidas veces con agua, hasta que el pH sea neutro.

El sólido resultante se seca en un horno a una temperatura aproximada de 100 °C.

La reacción general del proceso es:



b. Preparación catalítica del oxígeno

Se introduce en un tubo de ensayo con salida lateral, 0,25 g de la espinela y mediante una pipeta se adiciona gota a gota agua oxigenada. La otra boca del erlenmeyer se une a través de una manguera a un tubo de ensayo que va a contener una disolución de FeSO_4 , (0,10 g sal Fe^{2+} /10 mL agua) de esta manera veremos el efecto del oxígeno producido mediante la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} que genera disoluciones de color amarillo. Repetir el procedimiento, adicionando directamente el H_2O_2 a la solución de sulfato de ferroso, sin espinela. Del mismo modo, utilizar el ZnO y MnO_2 como catalizador y anotar las observaciones.

c. Estudio estructural

Consultar el modelo estructural de la red de la espinela, para hacerse una buena idea de los huecos octaédricos y tetraédricos presentes en la estructura.

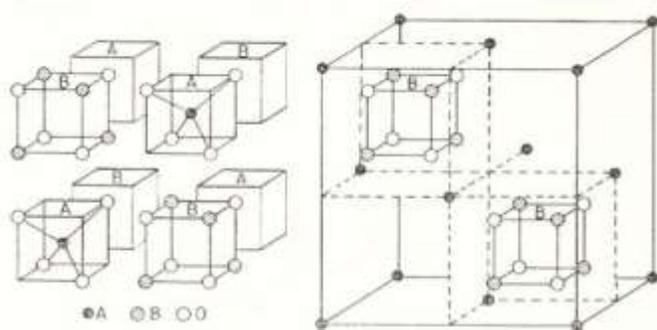


Figura 1. Estructura espinela (normal) AB_2O_4 . Este modelo se puede describir utilizando ocho octantes que comprenden 4 tetraedros AO_4 (coordinación tetraédrica) y 4 cubos B_4O_4 (coordinación octaédrica). Dichos octantes están alternados de acuerdo con el diagrama de a izquierda, ósea que contienen 4 iones A y 16 iones B. La celda unitaria se completa mediante un cubo circundante, centrado en las caras de iones A como puede verse en el diagrama de la derecha; este cubo completa los 4 iones A restantes para obtener la celda $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{O}_{32}$. Así mismo, los O tienen la misma orientación en los 8 octantes y en conjunto forman una red cúbica centrada en las caras compuesta de 32 iones.

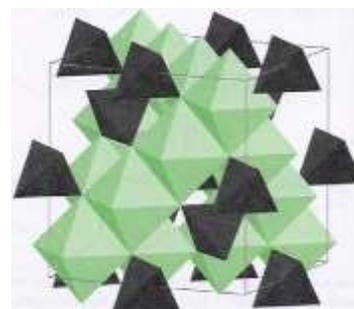


Figura 2. Estructura espinela inversa del Fe_3O_4 que muestra la celda unitaria y el ambiente tetraédrico y octaédrico de los centros de Fe. El vértice de cada tetraedro y octaedro está ocupado por un átomo de O [Universidad Autónoma de Madrid].



d. Ensayos complementarios

Se disuelve 0,1 g del compuesto en HCl concentrado, calentando suavemente en un tubo de ensayo. Se deja enfriar a continuación y se filtra el posible residuo. El filtrado se divide en dos partes: a una de ellas se le añade una disolución de KI y aparecerá un color marrón por efecto de la formación de yodo, que se decolora al añadirle una disolución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

A la segunda parte se le añade una disolución de KSCN en agua y aparecerá un intenso color rojo en la disolución. Explicar los hechos experimentales observados y escribir las reacciones implicadas.

Bibliografía

- J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity, Harper Collins, New York, 1993.
- A.R. West, Solid State Chemistry and its Applications, J. Wiley & Sons, New York, 1984.
- C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, Química Inorgánica, Pearson-Prentice Hall, Edinburgh, 2008.
- N.N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Butterworth-Heinemann, Oxford 1997.
- http://www.uam.es/departamentos/ciencias/qinorg/ asignaturas/guion_exp_qui_inorg_09_1.pdf (febrero 16, 2015).



MODELO DEL INFORME
Laboratorio I de Química Inorgánica

Práctica N° 5. Síntesis de una espínela de hierro-cobre y producción catalítica de oxígeno

Nombre de los integrantes:

Fecha: _____

1. Resumen

2. Introducción

- Describa la estructura tipo espínela (normal e inversa).
- Consulte la teoría del campo cristalino, para predecir la estructura de la espínela sintetizada.
- Consulte el proceso de descomposición catalítica del agua oxigenada.
- Qué otro tipo de óxidos pueden ser empleados como catalizadores de la descomposición del peróxido de hidrógeno?. Explicar.

3. Parte experimental (diagrama de flujo)

4. Resultados

- Calcule el rendimiento del producto obtenido.

5. Discusión (interpretación de los resultados, correlación)

- Discuta la relación estructura-reactividad de la espínela obtenida.

6. Conclusiones

7. Referencias

PRÁCTICA N° 6**Síntesis de sólidos termocrómicos: $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$ y $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$**

Tipo de práctica	Duración	Indicaciones de peligro:
Grupal (2 personas)	4 horas	

Fundamento teórico

El termocromismo se define como la capacidad de una sustancia para cambiar, reversiblemente, de color con la temperatura. Se conocen muchos compuestos con propiedades termocrómicas y aunque en todos ellos el termocromismo surge como consecuencia de una reorganización a nivel atómico/molecular, esta puede ocurrir a través de diferentes rutas. Entre los mecanismos propuestos se incluyen cambios en la geometría, transiciones de fase, equilibrio entre estructuras cristalinas distintas o simplemente un cambio en el número de moléculas de disolvente en la esfera de coordinación.

En esta práctica se sintetizarán dos compuestos termocrómicos de fórmula general $\text{M}_2[\text{HgI}_4]$ con $\text{M} = \text{Ag(I)}$ y Cu(I) . La estructura de estos sólidos puede ser descrita como una celda tetragonal, pero puede ser vista como dos celdas FCC de iones I^- , tal como se aprecia en la Figura 1, en la que los cationes M^+ y Hg^{2+} ocupan 3/8 de los ocho huecos tetraédricos disponibles de forma regular (cada ión divalente está asociado con un hueco sin ocupar).

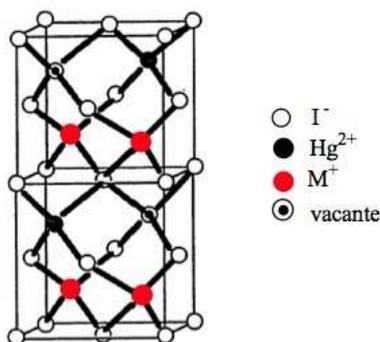


Figura 1. Celda FCC de iones I⁻ con huecos tetraédricos parcialmente ocupados [Universidad Autónoma de Madrid].

Como los iones Hg²⁺ y M⁺ tienen tamaños similares (Hg²⁺ 110 pm, Cu⁺ 74 pm y Ag⁺ 114 pm) pueden intercambiar su posición sin que la red se vea muy afectada. Así cuando la temperatura aumenta, los cationes M⁺ y Hg²⁺ (Figura 2), se difunden a través del sólido desplazándose de un hueco tetraédrico a otro, de tal forma que ya no ocupan posiciones fijas en la red sino que están distribuidos al azar.

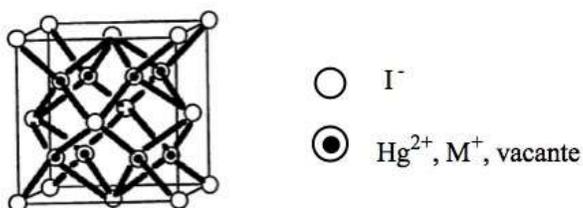


Figura 2. Desplazamiento a través de los huecos tetraédricos [Universidad Autónoma de Madrid].

Como consecuencia de esta transición de fase, el sólido presenta un cambio de color (termocromismo) y también un aumento de la conductividad eléctrica, comportándose como electrolito sólido capaz de transportar cargas a través de su estructura, mediante el movimiento de los cationes.

En la actualidad, los compuestos termocrómicos han encontrado aplicaciones prácticas en termómetros colorimétricos y como indicadores de temperatura en utensilios de cocina, ropa y juguetes. Los electrolitos sólidos se utilizan en baterías para separar el cátodo del ánodo y presentan prometedoras aplicaciones en pilas de combustible, sensores electroquímicos, etc.



Objetivo general

Sintetizar dos sales complejas y relacionar su estructura con las propiedades que presentan.

Objetivos específicos

- Sintetizar el ión complejo aniónico tetrayodomercuriato: $[\text{HgI}_4]^{2-}$ y preparar los compuestos tetrayodomercurato(II) de cobre (I) y tetrayodomercurato(II) de plata (I).
- Estudiar las propiedades termocrómicas de los sólidos aislados.
- Correlacionar la estructura y la reactividad de los materiales.

Materiales

Balanza

Espátula

Probeta de 25 mL

Vaso de precipitados de 50 mL

Placa de calentamiento

Pipetas graduadas

Pera de succión

Bomba de vacío, embudo de büchner y papel filtrante

Reactivos

Nitrato de mercurio (II), $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ o cloruro de mercurio (II), HgCl_2

Yoduro de potasio, KI

Nitrato de plata, AgNO_3

Sulfato de cobre pentahidratado, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Sulfito sódico, Na_2SO_3

Las sales de mercurio (II) son muy tóxicas por inhalación, ingestión y por contacto con la piel.

Utilizar guantes y gafas en todo momento. Consultar fichas de seguridad.



Parte experimental

a. Preparación de $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$

En un vaso de precipitados de 50 mL, disolver 0,2 g de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ en 6,5 mL de agua caliente. Añadir poco a poco una disolución de KI al 10% hasta que la mayor parte del precipitado rojo-anaranjado (HgI_2) se disuelva y se obtenga una disolución de $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ de color amarillo pálido. Sobre esta disolución se adiciona una solución de 0,2 g de AgNO_3 disueltos en 3 mL de agua, luego se calienta lentamente evitando la ebullición y se deja reposar unos minutos.

Para aislar el $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$ obtenido, decantar la mayor parte de la disolución sobrenadante y filtrar la solución con un embudo Büchner. Secar el sólido (amarillo) a vacío o en una estufa a 50 °C.

b. Preparación de $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$

En una solución de $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ preparada como en el apartado a) se disuelven 0,2 g de Na_2SO_3 . A continuación se añade, lentamente y con agitación, una disolución de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ preparada disolviendo 0,3 g en 4 mL de agua. Calentar sin dejar ebullición y dejar reposar unos minutos. Para aislar el $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$ obtenido, se decanta la mayor parte de la disolución sobrenadante y filtrar la disolución con un embudo Büchner. Secar el sólido (rojo) a vacío o en una estufa a 50 °C.

c. Ensayos complementarios

La sal $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$ cambia el color de amarillo a anaranjado a 50 °C y la sal $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$ cambia de rojo a púrpura-negro a 67 °C. Ambos cambios son bastante evidentes.

Para comprobar esto, extienda un poco del sólido correspondiente en el extremo de una tira papel de filtro y caliente muy suavemente sobre una placa de calentamiento.

Bibliografía

- D.F. Shriver, P.W Atkins, C.H. Langford, Química Inorgánica, Reverté, Barcelona, 1998.
- A.F. Wells, Química Inorgánica Estructural, Reverté, Barcelona, 1978.
- J.H. Day, Chem. Rev. 68, 649, 1968.
- M.J.M. Van Oort, J. Chem. Educ. 65, 84, 1988.



- J.G. Hughes, J. Chem. Educ. 75, 57, 1998.
- W.G. Palmer, Experimental Inorganic Chemistry, University Press, Cambridge, 1954.
- http://www.uam.es/departamentos/ciencias/qinorg/asignaturas/guion_exp_qui_inorg_09_10.pdf (febrero 16, 2015).

EN REVISIÓN



MODELO DEL INFORME
Laboratorio I de Química Inorgánica

Práctica N° 6. Síntesis de sólidos termocrómicos: $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$ y $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$

Nombre de los integrantes:

Fecha: _____

1. Resumen

2. Introducción

- Los sólidos obtenidos presentan una estructura tipo blenda de zinc. Explique y dibuje las dos formas cristalinas (polimorfos) del ZnS.

3. Parte experimental (diagrama de flujo)

4. Resultados

- Escriba todas las reacciones que tienen lugar a cada una de las preparaciones, identificando las especies que se forman a lo largo del proceso.
- Calcule el rendimiento de los productos obtenidos.

5. Discusión (interpretación de los resultados, relación estructura-reactividad)

- Discuta, por qué la reducción del Cu (II) se realiza "in situ"?, por qué se añade Na_2SO_3 en exceso?.

6. Conclusiones

7. Referencias

PRÁCTICA N° 7**Superconductor de alta temperatura, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$**

Tipo de práctica	Duración	Indicaciones de peligro:
Grupal (2 personas)	4 horas	

Fundamento teórico

Un superconductor es una sustancia que conduce la electricidad sin resistencia alguna. Los primeros superconductores eran metales que perdían la resistencia eléctrica al ser enfriados a la temperatura del He líquido (4,2 K). Sin embargo, J.G. Bednorz y K.A. Muller descubrieron en 1986 (Premio Nobel de Física en 1987) una nueva familia de óxidos mixtos de cobre que eran superconductores por encima de 30 K, y las investigaciones posteriores en todo el mundo condujeron a materiales como $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ que son superconductores a la temperatura del N_2 líquido (77 K). Los superconductores son perfectamente diamagnéticos por lo que repelen los campos magnéticos y pueden hacer levitar un imán sobre ellos (efecto Meissner).

Objetivo general

Familiarizar a los estudiantes con un material sólido de interés por sus propiedades novedosas y sus posibles aplicaciones tecnológicas.

Objetivos específicos

- Sintetizar el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.
- Caracterizar el sólido obtenido, utilizando las herramientas analíticas disponibles y comprobar su carácter superconductor por el efecto Meissner.

**Materiales**

Balanza

Espátula

Mortero y pistilo

Horno

Crisol de alúmina

ReactivosÓxido de itrio, Y_2O_3 Carbonato de bario, $BaCO_3$ Óxido de cobre (II), CuO Nitrógeno líquido, $N_2(l)$

Los sólidos utilizados son nocivos por inhalación (además de por ingestión y contacto con la piel) por lo que debe trabajarse en vitrina y tener cuidado particular de no inhalar los sólidos finamente pulverizados. Mientras el nitrógeno líquido ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) puede producir quemaduras por congelación.

Parte experimentala. Síntesis de la perovskita YBa_2CuO_7

Se colocan en un mortero 0,35 g de Y_2O_3 , 1,3 g de $BaCO_3$ y 0,8 g de CuO . Se macera la mezcla durante 20 minutos, intensa y cuidadosamente hasta que presente un aspecto muy homogéneo. A partir de ésta mezcla se elaboran pastillas, las cuales se llevan a un crisol de alúmina. Se programa el horno para calentar el crisol a $930\text{ }^\circ\text{C}$ durante 16 horas. A continuación se deja enfriar la muestra lentamente (en 5 horas y media) hasta alcanzar los $300\text{ }^\circ\text{C}$ se abre después el horno y se deja abierto 30 minutos para que la muestra pueda tomar cantidad necesaria de oxígeno atmosférico, alcanzado así la estequiometría deseada (YBa_2CuO_{7-x}). Se vuelve a subir la temperatura a $300\text{ }^\circ\text{C}$, dejándolo así 16 horas. Finalmente se deja enfriar el horno hasta temperatura ambiente y se extrae el crisol con la muestra.

La reacción general del proceso es:



b. Estudio estructural

Como los superconductores de alta temperatura tienen una estructura tipo perovskita, es interesante consultar en la bibliografía su descripción estructural completa (Figura 1).

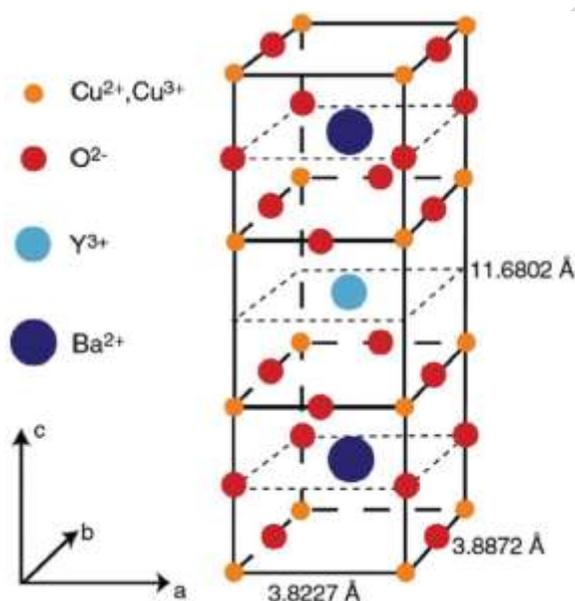


Figura 1. Estructura del superconductor cerámico $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [University of Birmingham].

c. Ensayos complementarios

- Análisis cualitativo de los iones Ba^{2+} y Cu^{2+}

Se disuelve 0,5 g de compuesto en 30 mL de HCl 1 M en un vaso de precipitados y se hierve la disolución suavemente durante 10 minutos, para que todo el Cu^{3+} se reduzca a Cu^{2+} según la reacción:





Filtrar si queda algo de residuo sólido. A la mitad del filtrado de color azul, se le añade una disolución 1:1 de H_2SO_4 ; precipitará a un sólido blanco de BaSO_4 . A la otra mitad, se le añade una disolución de KI que se tornará de color marrón por efecto de la formación de yodo. Sobre esta mezcla, se añade una disolución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, que provocará su decoloración.

- Carácter superconductor por el efecto Meissner.

a) Utilizando unas pinzas de plástico, se coloca la pastilla en un recipiente de icopor y, sobre ella, un pequeño imán. Al añadir cuidadosamente nitrógeno líquido en el recipiente hasta cubrir la pastilla (Precaución: Evitar salpicaduras), el imán debería levitar sobre el superconductor.

Al tocarlo suavemente con las pinzas, el imán debería girar. Una vez terminado el ensayo, se deja evaporar el nitrógeno líquido y alcanzar la temperatura ambiente la pastilla y el imán.

b) Comprobar ahora que cuando se deja caer un polvo fino del superconductor en un vaso dewar que contiene en el fondo un pequeño imán, cuando aquel está lleno de $\text{N}_2(\text{l})$, las partículas del sólido se distribuyen alejándose del campo magnético externo.

Bibliografía

- A.B. Ellis, J. Chem. Educ. 64, 836, 1987.
- C. Kittel, Introducción a la Física del Estado Sólido, Reverté, Barcelona, 1995.
- D.F. Shirver, P.W. Atkins, C.H. Langford, Química Inorgánica, Reverté, Barcelona, 1998.
- J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, Inorganic Chemistry, Harper Collins, New York, 1993.
- C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, Química Inorgánica. Pearson- Prentice Hall, Edinburgh, 2008.
- http://www.uam.es/departamentos/ciencias/qinorg/ asignaturas/guion_exp_qui_inorg_09_10.pdf (marzo 17, 2014).
- <http://www.cm.ph.bham.ac.uk/research/thinfilms/thinfilms.html> (University of Birmingham, febrero 13, 2015).



MODELO DEL INFORME
Laboratorio I de Química Inorgánica

Práctica N° 7. Superconductor de alta temperatura, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Nombre de los integrantes:

Fecha: _____

1. Resumen

2. Introducción

- Consulte la variación de la conductividad eléctrica con la temperatura para un conductor, un semiconductor y un superconductor.
- Describa la estructura tipo perovskita, e indique el número de coordinación de todos los elementos.
- Consulte la evolución desde la estructura de la perovskita hasta la estructura ideal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Determine que fracción de los átomos de Cu está en los estados de oxidación +2 y +3 en la estructura ideal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

3. Parte experimental (diagrama de flujo)

4. Resultados

- Describa el color de la mezcla de sólidos antes y después del calentamiento. Por qué deben mezclarse completamente los sólidos de partida?. Siguen siendo una mezcla después del calentamiento?.

5. Discusión (interpretación de los resultados, relación estructura-reactividad)

6. Conclusiones

7. Referencias

PRÁCTICA N° 8**Preparación de una zeolita tipo "A"**

Tipo de práctica	Duración	Indicaciones de peligro:
Grupal (2 personas)	4 horas	

Fundamento teórico

Las zeolitas son los más importantes silicatos de armazón. Se puede definir a una zeolita como un aluminosilicato con una estructura de armazón que encierra cavidades ocupadas por grandes iones y moléculas de agua, teniendo ambos una considerable libertad de movimiento, lo que permite el intercambio de iones y la deshidratación reversible. La armazón consta de una distribución abierta $(Al, SiO_2)_\alpha$ de tetraedros que comparten las esquinas, junto con suficientes cationes para asegurar la electroneutralidad, y muchas moléculas de agua para que ocupen las cavidades.

Entre las fórmulas de las zeolitas naturales, están la $Ca_6Al_{12}Si_{24}O_{72} \cdot 40H_2O$, para el mineral chabazita y $Na_{13}Ca_{11}Mg_9K_2Al_{55}Si_{137}O_{384} \cdot 235H_2O$ para la faujasita. Esta última da una idea de la extrema variabilidad de los cationes. Muchas de las zeolitas naturales y algunas de las sintéticas, se pueden producir por síntesis hidrotérmica.

Son unos sólidos interesantes no solo por su estructura tan peculiar, sino por sus potenciales aplicaciones tecnológicas. Los tres usos principales que tienen han tenido las zeolitas son como 1) intercambiadores de iones, b) mallas moleculares, c) catalizadores y soportes catalíticos.

La zeolita a sintetizar en esta práctica, es la zeolita A (NaA). Este material es un sólido blanco cristalino ($\rho = 1,27 \text{ g.cm}^{-3}$) de simetría cúbica y de fórmula general $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27H_2O$. Donde los iones Na^+ se intercambian fácilmente por iones Ca^{2+} o K^+ en disolución.

Objetivo general

Sintetizar un sólido de interés y analizar sus posibles aplicaciones tecnológicas.



Objetivos específicos

- Sintetizar el compuesto $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$.
- Caracterizar el sólido obtenido utilizando las herramientas disponibles y comprobar sus propiedades como intercambiador iónico.

Materiales

Balanza

Espátula

Vasos de precipitados de 50 y 100 mL

Probeta de 25 mL

Placa de calentamiento

Columna filtrante

Pipetas

Bomba de vacío, embudo de büchner y papel filtrante

Reactivos

Aluminato sódico, NaAlO_2

Cloruro de aluminio, AlCl_3

Nitrato de aluminio nonahidratado, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Hidróxido de sodio, NaOH

Metasilicato sódico nonahidratado, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Nitrato de calcio, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Ácido sulfúrico, H_2SO_4

Cloruro de magnesio, MgCl_2

Magnesón II, 4-(4-nitrofenilazo)-1-naftol

Tanto el aluminato como el metasilicato sódicos son bastante inocuos. Mientras el hidróxido de sodio es peligroso por que ataca fuertemente la piel, las mucosas y los ojos, así que debe manejarse con gran precaución.



Parte experimental

a. Preparación de la zeolita A

En un vaso de precipitados de 50 mL, se disuelven 1,1 g de aluminato sódico y 2,1 g de hidróxido de sodio en 25 mL de agua, bajo agitación. Luego, la disolución se calienta a ebullición y se añade, con fuerte agitación, a otra disolución también caliente, de 1,2 g de metasilicato sódico en 15 mL de agua, utilizando un vaso de 100 mL. La mezcla total se calienta por 30 minutos, formándose un gel-sólido que es separado por centrifugación.

Finalmente el sistema resultante, se cristaliza a 110 °C por 5 horas y se lava con abundante agua, obteniéndose el compuesto $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$.

La reacción general del proceso es:



Nota: En caso de no disponer del aluminato de sodio en el laboratorio, este compuesto puede ser preparado como se describe a continuación. Se toma la masa correspondiente a 0,0134 moles del precursor de aluminio (nitrato de aluminio noahidratado $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) y se disuelve en 25 mL de agua. Dicha disolución se lleva a pH 11,5 y el sólido obtenido se filtra al vacío y **se lava con abundante agua hasta pH neutro para eliminar los nitratos**. Luego, este sólido se disuelve en NaOH hasta obtener una solución transparente.

Otra alternativa, consiste en utilizar AlCl_3 como precursor de aluminio y disolver en agua. Posteriormente, esta disolución se lleva a pH 4,1-4,2 utilizando una solución al 20-25% de NaOH en caliente (cerca de la temperatura de ebullición). De esta forma, se obtiene el hidróxido de aluminio, el cual **se lava con abundante agua hasta pH neutro y prueba negativa de cloruros**. Luego, este sólido se disuelve en NaOH hasta obtener una solución transparente a un pH altamente básico (superior a 13).

b. Estudio estructural

Es interesante revisar el modelo estructural de este tipo zeolita y de la MFI, de las cuales hay una buena muestra en la bibliografía.

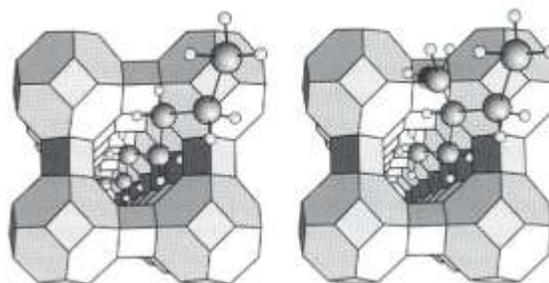


Figura 1. Las cavidades de la zeolita tipo A pueden albergar hidrocarburos de cadena larga, pero los que poseen cadenas ramificadas son demasiado voluminosas y no pueden entrar en su interior [Universidad Autónoma de Madrid].

c. Ensayos complementarios

- Se prepara una disolución acuosa diluida de nitrato de calcio al 5% y se hace pasar por una columna filtrante en la que se han colocado alternadamente 3-4 capas de lana de vidrio y zeolita.

Los iones de Ca^{2+} deben quedar retenidos por esta, y si sobre el filtrado se añaden unas gotas de disolución de H_2SO_4 al 50%, no debe aparecer ningún precipitado, señal de que la zeolita ha funcionado como intercambiador iónico.

- Se prepara una solución acuosa diluida de MgCl_2 al 5% y se añade sobre ella una porción de zeolita. Este sólido captura el ión Mg^{2+} y al añadir magnesón II (4-(4-nitrofenilazo)-1-naftol) sobre la suspensión anterior, no debe aparecer el color azul, característico de la presencia de dicho ión. Por lo cual, se recomienda hacer un blanco, para apreciar mejor el efecto de la zeolita.

Bibliografía

- L. Smart, E. Moore, Química del Estado Sólido, Addison Wesley Iberoamericana, Wilmington, 1995.
- J. García Martínez, J. Pérez Pariente, Materiales Zeolíticos: Síntesis, propiedades y aplicaciones, Universidad de Alicante, Alicante, 2003.
- F. Burriel Martí, F. Lucena Conde, S. Arribas Jimeno, J. Hernández Méndez, Química Analítica Cualitativa, Paraninfo, Madrid, 2008.
- http://www.uam.es/departamentos/ciencias/qinorg/ asignaturas/guion_exp_qui_inorg_09_10.pdf (marzo 17, 2014).

**MODELO DEL INFORME****Laboratorio I de Química Inorgánica****Práctica N° 8. Preparación de una zeolita tipo "A"****Nombre de los integrantes:**

Fecha: _____**1. Resumen****2. Introducción**

- Son las zeolitas materiales naturales?. Mencione ejemplos de las más comunes.
- Cuál es el aspecto más característico de la estructura de la zeolita?.
- Cite algunas de las posibles aplicaciones de estos materiales.

3. Parte experimental (diagrama de flujo)**4. Resultados**

- Calcule el rendimiento del producto obtenido.
- Qué es el magnesón II y cuál es su función?. Escriba las ecuaciones químicas, relacionadas con esta prueba complementaria.

5. Discusión (interpretación de los resultados, relación estructura-reactividad)**6. Conclusiones****7. Referencias**