

GRUPO DEL CARBONO

Cynthia Fernandez - cyntuche@hotmail.com

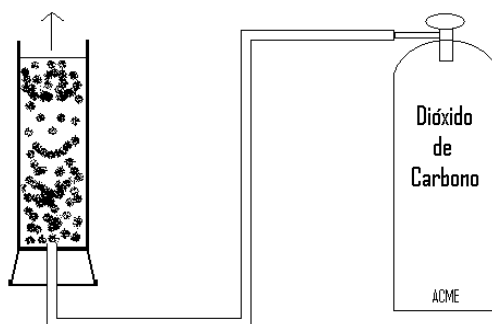


Preparación de NaHCO₃ - Proceso SOLVAY

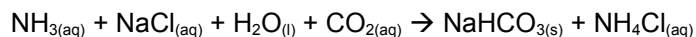
Síntesis

La idea fundamental de este proceso es hacer pasar una corriente de CO₂ por una solución de NaCl en NH₃, de modo que el CO₂ se disuelva formando la especie HCO₃⁻ y precipitando esta con los cationes Na⁺ presentes en el medio, dada la baja solubilidad del producto formado.

Se prepara una columna llena de solución saturada de NaCl en NH₃ concentrado (28%) y se colocan en su interior pequeños anillos de vidrio, a fin de que cuando hagamos pasar la corriente de CO₂ este se disgregue por simple colisión y aumente la superficie de contacto entre el gas y el líquido de modo que se absorba más eficientemente. La columna se encuentra abierta en su parte superior para que el exceso de gas salga libremente. En el proceso industrial, el CO₂ se obtiene de la descomposición térmica del CaCO₃, nosotros lo obtuvimos de un tubo donde estaba comprimido.



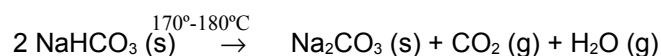
La reacción que tiene lugar, balanceada, es la siguiente:



No se observa instantáneamente la formación de producto, recién después de unos minutos pudimos apreciar la aparición de cristales blancos junto con un enfriamiento del la columna de vidrio. Esto se debe a que la reacción de síntesis es exotérmica pero la disolución

del bicarbonato de sodio es endotérmica, por lo que debimos esperar que la columna se enfríe un poco para ver la aparición del precipitado.

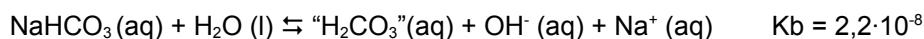
Pirólisis de NaHCO₃ – Soda ASH



Reacciones de caracterización de NaHCO₃

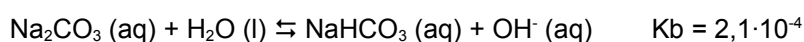
a) Observaciones:

La solución toma un color rosado.



b) Observaciones:

La solución toma un color rosa intenso.



Comentarios sobre los ítems a y b:

Cada anión bicarbonato tiene la capacidad de hidrolizar una molécula de agua, liberando un anión oxidrilo al medio, basificándolo y produciendo el consistente viraje de la fenolftaleína a rosa.

El carbonato de sodio hidroliza una molécula de agua y forma bicarbonato de sodio, liberando un oxidrilo al medio. Como vimos en el párrafo anterior, éste último a su vez también hidroliza.

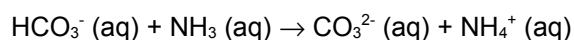
En conclusión, para iguales concentraciones de bicarbonato y carbonato de sodio, será este último quien basifique más el medio, lo que observamos como un rosa más intenso (fucsia) en la coloración de la solución.

Ensayo para reconocimiento de mezclas de CO₃⁼ / HCO₃⁻

Al agregar cloruro de calcio a la solución que contiene una mezcla de CO₃⁼ y HCO₃⁻, precipita carbonato de calcio, una sal blanca, según la reacción:



Una vez filtrado el CaCO₃, se agrega amoníaco concentrado a la solución resultante. Mediante una reacción ácido – base, el anión bicarbonato pasa a carbonato que, nuevamente, precipita formando una sal con el catión Ca²⁺ en exceso.



Propiedades físicas de los elementos del grupo

Observar muestras de los elementos en su estado natural y describirlas.

Observación:

El carbono (grafito) es un sólido blando, de color negro y con un muy ligero lustre metálico. El estaño es un sólido plateado con mucho brillo metálico y por último el plomo es un sólido de color gris oscuro, con menos brillo metálico que el estaño.

Comentarios:

El hecho de que el estaño y el plomo presenten brillo metálico, ausente en tal medida en el carbono, está directamente relacionado con el aumento del carácter metálico de los elementos al descender en el grupo. El carbono es estrictamente no metálico mientras que el estaño y en especial el plomo son metálicos. Aunque no hayamos analizado muestras de

silicio y germanio en el presente trabajo cabe aclarar, a los efectos de observar la tendencia en el grupo, que el silicio es esencialmente no metálico mientras que el germanio es un metaloide.

Nota: el hecho de que hayamos observado más brillo metálico en el estaño que en el plomo puede deberse al estado de las piezas estudiadas (formación de óxidos en la superficie) más que a la característica propia del elemento.

Temperatura de fusión (estudio cualitativo)

Observaciones:

El estaño y el plomo funden rápidamente (más o menos al mismo tiempo), mientras que el carbono no alcanza la temperatura necesaria para su fusión.

Comentarios:

Esta importante diferencia en los puntos de fusión de estos tres elementos puede explicarse si se tiene en cuenta que el Pb y el Sn no forman la misma clase de sólido que el C.

El Pb y el Sn son sólidos metálicos. Los "cationes" de los metales se mantienen unidos por su interacción con el mar formado por los electrones que han perdido. El C, por otro lado, es un ejemplo de un "sólido en red". El grafito consiste en láminas delgadas de átomos de C con hibridación sp^2 unidos covalentemente (uniones sigma) en hexágonos; a su vez, los orbitales p de los átomos de carbono de cada lámina que contienen un electrón desapareado, se aparean para formar un sistema de enlaces π . Estas últimas uniones (covalentes) son más fuertes que las metálicas y a esto se debe la importante diferencia del punto de fusión del C respecto del Sn y del Pb.

La diferencia en los puntos de fusión observada se condice con los valores bibliográficos de los mismos que son 3800 K, 600 K y 505 K para el C, Pb y Sn respectivamente.

Propiedades adsorbentes del C

a) Adsorción de pigmentos

Observaciones:

Al agregar el carbono activado a la solución rosa de fucsina, observamos como ésta iba perdiendo su coloración, hecho que quedó del todo en evidencia tras la centrifugación.

Comentarios:

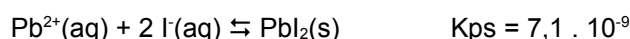
El carbono activado está formado por partículas de pequeño tamaño, por lo que su área superficial es muy grande (en algunos casos supera los 1000 m^2/g). Estas grandes superficies, con fuerzas de atracción sólo parcialmente saturadas, hacen que el carbono activado adsorba fácilmente grandes cantidades de moléculas, como observamos con la adsorción de pigmentos de la solución de fucsina.

b) Adsorción de iones

i) Observaciones:

Al agregar la solución de ioduro de potasio a la solución de nitrato de plomo se observó la aparición de un precipitado amarillo intenso.

La reacción de precipitación correspondiente es:



ii) Observaciones:

Con el agregado de C^* se observa un precipitado amarillo menos intenso que en el caso anterior.

Comentarios:

Una vez más, verificamos la capacidad adsorbente del carbón activado.

El carbón activado viene en dos formas diferentes: en polvo o granular. Es muy utilizado en procesos de decoloración de agua y depuración de aguas subterráneas.

El nivel de actividad de la adsorción depende de la concentración de la sustancia en el agua, de su polaridad y de la temperatura.

Nota: es importante aclarar la diferencia entre absorción y adsorción: cuando una sustancia se adhiere a una superficie se habla de adsorción, como en este caso en el que la sustancia se adhiere a la superficie interna del carbón activado. Cuando la sustancia es absorbida en un medio diferente, esto es llamado absorción.

Propiedades Rédox

Uso metalúrgico del C

En un tubo kitasato conectado a una manguera que pesca sobre una solución de agua de cal, calentamos una mezcla de 0,2-0,3 g de CuO y 0,5 g de C con mechero Mecker durante cinco minutos. Una vez que la mezcla llegó a temperatura ambiente, vaciamos el contenido del tubo sobre un vidrio de reloj y observamos.

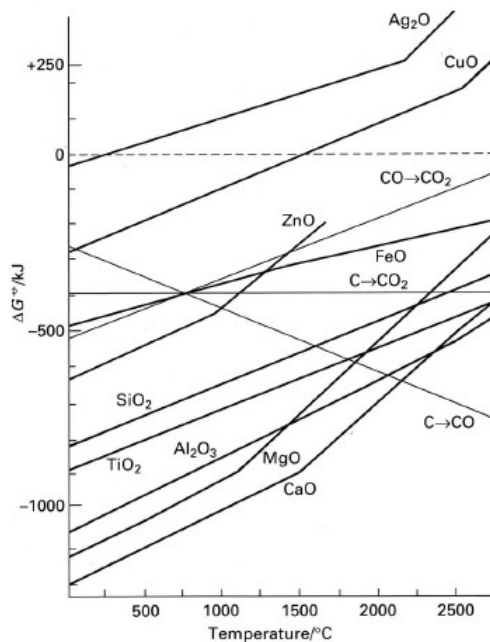
Tanto el CuO como el C (grafito) son negros, y negra era la mezcla antes de calentar. Después del calentamiento pudo apreciarse la presencia de una suerte de polvo marrón rojizo.

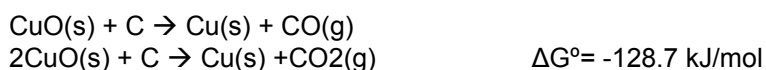
Por otro lado, mientras calentábamos, pudo verse la formación de un precipitado blanco en la superficie de la solución de agua de cal.

Interpretación:

En el diagrama de Ellingham que se presenta aquí, puede verse que la línea para la formación del CuO se encuentra por encima tanto de la del CO₂ como la del CO para casi todas las temperaturas, lo que nos indica que, al menos en el aspecto termodinámico, es factible la reducción del óxido por el carbono para obtener el metal.

Incluso la espontaneidad de la reacción se logra simplemente calentando por sobre 1500°C, ya que la curva del CuO corta la recta del cero; es evidente, sin embargo que no podemos obtener esas temperaturas en el laboratorio. El carbono reduce significativamente la temperatura de trabajo; factor que a nivel industrial abarata los costos de la obtención del cobre.

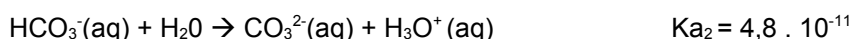
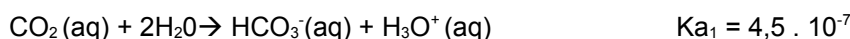
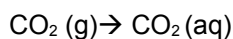




Nuestras observaciones ponen de manifiesto que, efectivamente, la reacción ocurre.

La aparición del precipitado blanco en el agua de cal nos hace postular al CO_2 como producto gaseoso mayoritario frente al CO.

Esto lo hacemos basados en el conocimiento tanto de las propiedades ácido-base de dicho gas y como de la insolubilidad y color característicos del CaCO_3 . A continuación mostramos los equilibrios pertinentes junto con las constantes características.



Una probable justificación al hecho de la producción mayoritaria de CO_2 puede encontrarse en un ΔG más negativo para esta reacción en la zona entre 100°C y 700°C , intervalo de temperaturas en el que nos situamos calentando en un tubo Pirex con mechero Mecker.

Estabilización del estado de oxidación (+2)

La idea de la experiencia es comprobar si reaccionan dos reactivos conociendo el producto que se forma en tal caso y una reacción de identificación del mismo.

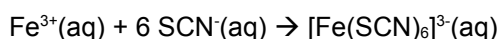
Lo que se evaluara aquí puntualmente es si el Pb^{2+} y Sn^{2+} reducen al Fe^{3+} utilizando la formación del complejo $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ de color rojo como indicador de la presencia de Fe^{3+} después de mezclar ambos reactivos

Tomamos tres tubos de ensayos y colocamos 1mL de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M en cada uno. Tras acidificar con HNO_3 , agregamos, respectivamente, 1 mL de SnCl_2 0,1M (acidificada con HCl) y 1mL de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,1M. El tubo restante lo dejamos como testigo con 1mL de agua destilada. Agitamos y agregamos dos gotas de KSCN 2M en cada uno.

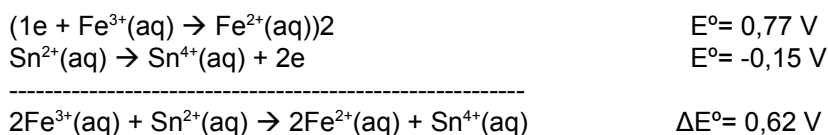
La solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M es ligeramente amarilla. El agregado de la sc de Sn^{2+} la torna incolora y no hay reacción apreciable con el KSCN (aq). Cuando agregamos sc. de Pb^{2+} no hay cambios en la coloración y al agregar el tiocianato aparece un color rojo sanguinolento. Como cabría esperar, el agregado del tiocianato al testigo da como resultado una coloración rojo sangre.

Reacciones e interpretación:

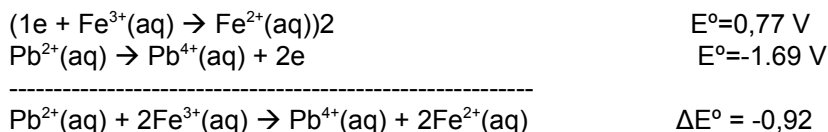
Reacción de formación del complejo coloreado de Fe^{3+} :



Hemirreacciones y reacciones netas de los procesos redox:

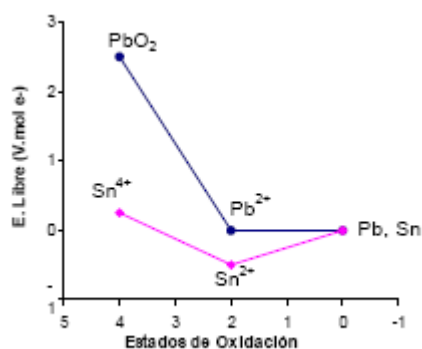


Experimentalmente, no se observa coloración alguna cuando agregamos el SCN^- , lo que implica que el Fe^{3+} desapareció del medio de reacción. El ΔE° positivo que se obtiene de los datos tabulados respalda la conclusión de que el Sn^{2+} ha reducido al Fe^{3+} .



Aquí la reacción con el SCN^- es completa, en el sentido de que obtenemos la misma coloración que en el testigo. Esto nos indica que no hubo una variación apreciable en la concentración de Fe^{3+} entre antes y después del agregado de Pb^{2+} , es decir, no se produjo la reacción de reducción, al contrario que en el caso anterior. El ΔE° negativo que se obtiene de los potenciales tabulados respalda este hecho.

El siguiente diagrama de Frost esquematiza simplemente la diferencia que observamos entre el plomo y el estaño;



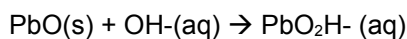
Se podría decir, en vista de los resultados experimentales y de los datos termodinámicos utilizados, que el estado de oxidación 2+ es más estable en el plomo que en el estaño, esto es algo que se observa en los elementos más pesados de los grupos 3 al 6 del bloque p. El número de oxidación más común resulta ser dos unidades menor que el esperado para el grupo, 3+ para el Bi, 2+ para el Pb y + para el Tl. No existe una base teórica sólida que justifique este comportamiento peculiar, es decir, esta aparente dificultad para perder los electrones del nivel 6s.

Reconocimiento de los estados de oxidación (II) y (IV) del plomo

Se estudiarán los estados de oxidación +2 y +4 del Pb, ambos pueden encontrarse en el minio (Pb_3O_4), compuesto cuya fórmula también puede escribirse como $\text{PbO}_2 \cdot 2\text{PbO}$, para mostrar mejor la presencia simultánea de ambas valencias.

El minio suele estar impurificado con PbO , como para nuestra experiencia requerimos del minio lo más puro posible, antes de comenzar con la misma, nos ocuparemos de "limpiarlo" de PbO .

El PbO tiene propiedades anfóteras, como justamente veremos más adelante en este informe. Aprovecharemos esta característica para quitarlo de nuestra muestra. En un medio suficientemente básico, el PbO (s) se convierte a una especie soluble, como muestra la siguiente ecuación:



De este modo nos deshacemos de oxido indeseado solubilizandolo y quedándonos con el sólido restante.

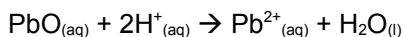
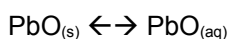
Procedemos entonces a tomar 1 g de minio impuro en un tubo de ensayos y agregamos 5 mL de solución de NaOH al 10 %. Agitamos el tubo tapado durante unos minutos y separamos la solución sobrenadante por decantación, realizamos luego unos lavados con agua por el mismo método.

El minio purificado de este modo es tratado con HNO₃ 6M en el mismo tubo de ensayos donde se encuentra. Tras dejar actuar unos minutos el llamativo color rojo del compuesto desapareció para dar lugar a un sólido negro que queda precipitado en el fondo del tubo. Filtramos y lavamos con agua caliente. Reservamos una parte del sólido negro para un experimento posterior.

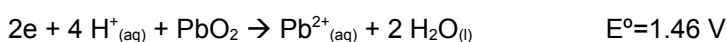
Al sólido restante, le agregamos HCl 6M hasta disolución completa del precipitado negro. Una vez disuelto todo, calentamos el tubo de ensayos con un algodón embebido en KI dispuesto convenientemente en la boca del mismo. Puede observarse como aparece una coloración violácea en la fibra. Una vez fría la solución, agregamos unas gotas de K₂Cr₂O₇ 0,1 M. Aparece un precipitado amarillo. Tras el agregado del mismo reactivo al filtrado nítrico resultante de la primer parte del proceso obtenemos un precipitado que se ve idéntico al anterior.

Como cabría esperar, el Pb⁴⁺ es considerablemente mas ácido que el Pb²⁺, este ultimo, puede encontrarse libre en medios ácidos moderados, como el producido por el HNO₃. El objeto del primer paso es, pues, disminuir el pH del medio de forma tal que el PbO pase a Pb²⁺, solubilizándose y dejando solamente PbO₂(sólido negro), insoluble al pH de trabajo.

Los equilibrios pertinentes son, entonces:

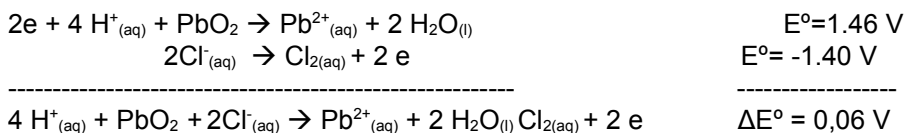


Como se observo en el punto 6.4.2, el estado +2 del plomo es bastante estable, por lo que no sería descabellado esperar que los compuestos de Pb⁴⁺ tengan cierta tendencia a reducirse comportándose como agentes oxidantes. La siguiente hemirreacción muestra este hecho:



Como puede verse el PbO₂ es un agente oxidante comparable al permanganato, al menos desde un punto de vista termodinámico (el hecho de que sea un sólido insoluble presenta preguntas acerca de la cinética de las reacciones).

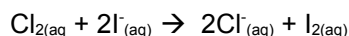
El agregado de HCl aporta el medio ácido y los cloruros para que la siguiente reacción tenga lugar:



Quando calentamos podemos observar el desprendimiento de burbujas y el aroma (¿?) a cloro puede sentirse suave en las proximidades de la boca del tubo de ensayos.

Es el cloro entonces, el que oxida al I⁻ del algodón embebido que colocamos en la boca del tubo luego; la reacción que ocurre es la siguiente:



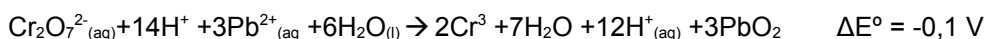
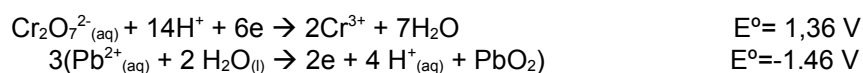


$$\Delta E^{\circ} = 0,78 \text{ V}$$

Espontánea desde el punto de vista de la termodinámica.

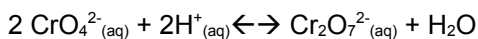
Analicemos ahora que ocurre con el agregado del $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, tanto a la solución resultante luego de reducir el PbO_2 como al primer filtrado nítrico.

Una reacción redox queda descartada,



Tanto porque esperaríamos un precipitado oscuro como producto, como por el ΔE° negativo que se obtiene de los datos de tablas.

Volquémonos pues hacia el lado de las reacciones de precipitación; bien sabemos que el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}$ se encuentra en equilibrio dinámico con la especie $\text{CrO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$, la relación entre ambos se encuentra determinada por el pH del medio:



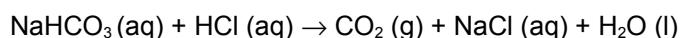
Como puede observarse, la constante del producto de solubilidad del Cromato de plomo es lo suficientemente pequeña como para que poder desplazar el equilibrio cromato-dicromato. Es, en efecto, esto lo que ocurre, apareciendo un precipitado amarillo de PbCrO_4 .

Propiedades ácido-base de los óxidos de los elementos del grupo

Preparación de CO_2

Para realizar las experiencias utilizamos dióxido de carbono directamente sacado del tubo disponible en el laboratorio.

De todos modos, la reacción de síntesis de este gas mediante el método propuesto en la guía de trabajos prácticos es:

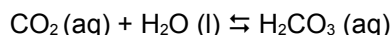


i) Observaciones:

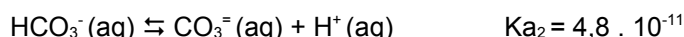
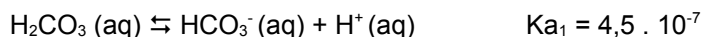
Antes de burbujear el dióxido de carbono, el pH del agua destilada se encontraba entre 5 y 6 y luego de burbujear el gas, éste descendió a 4-5.

Comentarios:

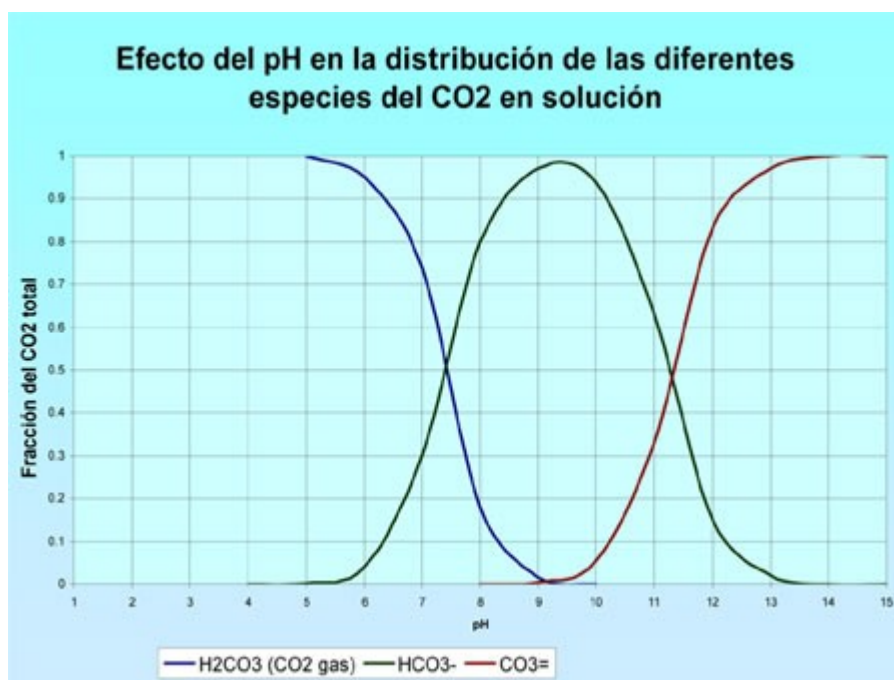
El dióxido de carbono es moderadamente soluble en agua y en la misma da lugar a la formación de ácido carbónico según la reacción:



El ácido carbónico es un ácido diprótico débil que se desprotona según:



por lo que la presencia del CO₂ en agua provoca un descenso de pH.



ii) Observaciones:

La solución de NaOH y fenolftaleína va perdiendo su color rosado a medida que se burbujea el CO₂.

Comentarios:

Como vimos en el ítem anterior, el dióxido de carbono en agua se convierte en ácido carbónico, un ácido diprótico débil. Los protones liberados por este ácido neutralizan el medio básico producido por la liberación de oxidrilos por parte del hidróxido de sodio, según la reacción:

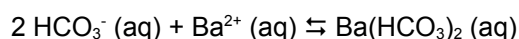


por lo que la solución pierde el color fucsia dado por la fenolftaleína a pH básico.

iii) Observaciones:

No se observan cambios en la solución por el burbujeo del gas.

Reacción que ocurre:



Comentarios:

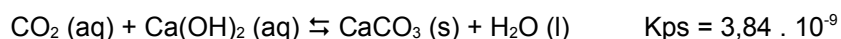
La solución de BaCl₂ tiene un pH de aproximadamente 5. A ese pH, según indica el diagrama de especies del H₂CO₃, las especies predominantes son HCO₃⁻ y H₂CO₃. El bicarbonato de bario formado es soluble en agua y es por ello que no se observan cambios en la solución. En general, son solubles los bicarbonatos de metales alcalinotérreos y los carbonatos de metales alcalinos mientras que los bicarbonatos de alcalinos y los carbonatos de alcalinotérreos son insolubles en agua.

iv)

- *Agregado de agua de cal*

Observaciones:

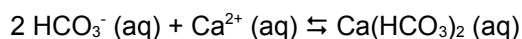
Se observa la aparición de un precipitado blanco, producto de la reacción:



- *Agregado de CaCl₂*

Observaciones:

No se observan cambios en la solución. La reacción que ocurre es:

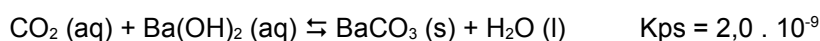


(esta reacción es similar a la estudiada en el ítem anterior)

- *Agregado de Ba(OH)₂*

Observaciones:

Se observa la aparición de un precipitado blanco, producto de la reacción:



Al haber cationes Ca²⁺ en la solución, provenientes del cloruro de calcio, también puede haber precipitado el CaCO₃, según la reacción:



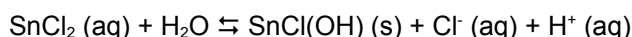
Comentarios:

Tanto la reacción de CO₂ con hidróxido de calcio como con hidróxido de bario son reacciones de neutralización ácido base. La formación de carbonato de calcio y bario respectivamente tienen sentido si observamos el diagrama de especies en función del pH del ácido carbónico, ya que a pHs básicos (aproximadamente mayores que 10/11), la especie predominante es el CO₃²⁻.

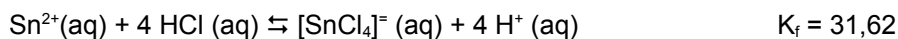
Por otro lado, observamos lo dicho en el ítem anterior acerca de solubilidad de carbonatos y bicarbonatos.

Carácter anfótero de los óxidos de Sn y Pb

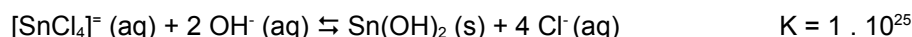
a) El pH ácido medido, 2, indica que está produciéndose la hidrólisis del catión Sn²⁺ según la reacción:



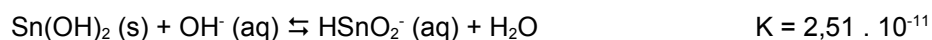
El SnCl(OH) es un sólido blanco que se redissuelve por agregado de ácido clorhídrico, según la reacción:



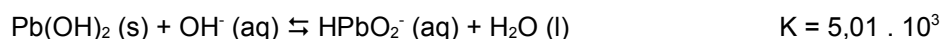
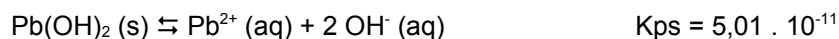
Al agregar hidróxido de sodio se dan las siguientes reacciones:



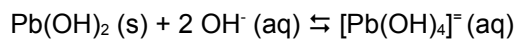
El hidróxido de estaño es un sólido blanco que se redissuelve por exceso de oxidrilos dando lugar a la formación de estannito según la reacción:



b) Con el agregado de NaOH aparece un precipitado blanco, que se redissuelve en exceso de base:



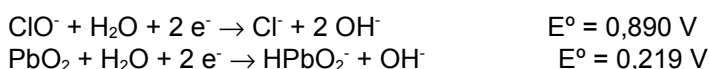
Esta reacción de disolución de hidróxido de plomo puede escribirse también como:



Finalmente, agregamos hipoclorito de sodio a la solución obtenida y apareció un precipitado marrón oscuro rojizo, producto de la reacción:



Hemirreacciones:



Para esta reacción, $\Delta E^\circ = 0,671 \text{ V}$, por lo que la reacción es espontánea en condiciones estándar.

- c) El óxido de plomo (IV), a diferencia del PbO, no es anfótero, por lo que no se disuelve en solución básica.

Conclusiones:

- Pudimos observar la transición de no metales a metales dentro del grupo, tanto por consideraciones visuales, como por el comportamiento químico de los elementos; tendencias que siguen la ley periódica en su totalidad.
- Reproducimos en escala de laboratorio un proceso industrial que involucra conocimientos acerca comportamiento acido-base del CO₂ y las tendencias en solubilidad de bicarbonatos.
- En lo que respecta a las propiedades redox de los últimos elementos, Pb y Sn, verificamos la influencia del efecto del par inerte. También comprobamos como aumenta el carácter oxidante a lo largo de todo el grupo, desde el carbono, útil para reducir metales como el cobre, hasta el dióxido de plomo, que puede oxidar los cloruros a cloro gaseoso.
- Comprobamos también la utilidad para adsorber moléculas orgánicas de tamaño considerable (colorantes por ejemplo) e iones metálicos, por parte del carbono en su forma de carbón activado, muestra de una superficie especifica de valores considerables, al menos en esta forma física.

Bibliografía

- Burriel Martí et al.; *Química Analítica Cualitativa*; Ed. Paraninfo.
- Cotton, Wilkinson et al.; *Química Inorgánica Avanzada*; Editorial Limusa-Noriega.
- Shriver, D. F. et al.; *Química Inorgánica*; Ed Reverté.

Cynthia Fernandez - cyntuche@hotmail.com