

Grupo del Nitrógeno

Cynthia Fernandez - cyntuche@hotmail.com

Objetivos

- Obtención de compuestos del nitrógeno y determinación de algunas de sus propiedades.
- Síntesis de sulfato ácido de hidracinio y fosfato disódico.
- Observar la tendencia en la estabilización de los diferentes estados de oxidación en el grupo a medida que se aumenta el número atómico.

Introducción

El nitrógeno es el gas más abundante en la atmósfera terrestre, siendo alrededor de un 71 % de la misma.

Como elemento se haya presente en todos los seres vivos, en gran cantidad de sustancias de gran importancia biológica, como las proteínas y ciertas moléculas más pequeñas que funcionan como mensajeras químicas.

El nitrógeno es también uno de los macronutrientes de las plantas, junto con el fósforo, del mismo grupo, y el potasio.

El fósforo, también de gran importancia, forma parte de los sistemas buffer más importantes, así como una manera de almacenar energía, como fosfatos de glúcidos.

El resto de los elementos también poseen propiedades redox interesantes, además de ser usados antiguamente como medicina o veneno (en el caso del arsénico).

Tanto los compuestos del fósforo como los del nitrógeno suelen tener propiedades importantes como ligandos en una amplia variedad de compuestos de coordinación.

El grupo del nitrógeno es, tanto a nivel sintético como biológico, uno de los más importantes.

Desarrollo experimental

Amoníaco: obtención y propiedades

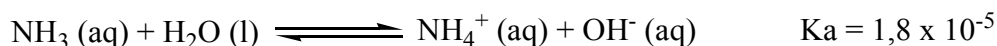
Obtención

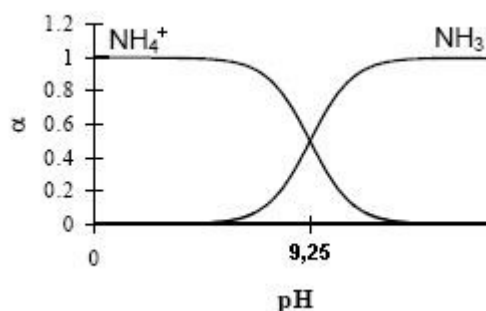
Para obtener el amoníaco se siguieron los pasos indicados en la guía. La reacción de obtención es la siguiente:



Esta es una neutralización, que ocurre rápidamente, desprendiéndose un gas, que es el amoníaco. Para que efectivamente comenzara a ser desprendido por la pipeta Pasteur hubo que calentar un poco, para aumentar la presión dentro del tubo. La presencia de amoníaco se detectó inmediatamente al sentir el olor característico del mismo, muy penetrante, a orina o pescado.

El amoníaco es una base de Brønsted débil, que reacciona con el agua según la siguiente reacción:



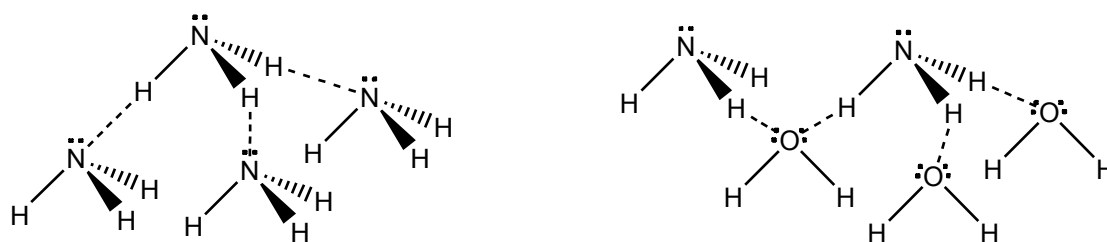


Se llenó un sólo tubo de ensayos con amoníaco, secado previamente, para sumergir en el cristizador con agua. El otro ensayo se realizó directamente haciendo que el gas de la pipeta saliera encima del vidrio de reloj.

Propiedades

a) El tubo que se había llenado previamente con amoníaco se sumergió de manera invertida en un cristizador con agua destilada. Lo que se observó es similar a lo que había sucedido en el ensayo análogo con el HCl. El nivel del agua dentro del tubo se elevó. Esto nuevamente puede explicarse porque el amoníaco dentro del tubo es muy soluble en agua, y al disolverse disminuye la presión del gas dentro del tubo, haciendo que la presión externa impulse al líquido dentro del mismo.

El amoníaco, al igual que el agua tiene la posibilidad de formar puentes de hidrógeno

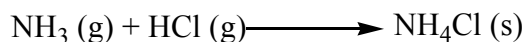


(razón por la cual es tan soluble en ella), pero a la vez sólo tiene un par de electrones libres, por lo que puede recibir un sólo puente de hidrógeno por molécula (razón por la cual es gaseoso).

Luego tapamos el tubo nuevamente, lo retiramos y agregamos fenolftaleína a la solución dentro del mismo. El indicador viró a fucsia, ya que, como vimos anteriormente, es una base débil.

b) El amoníaco que salía del extremo de la pipeta Pasteur se hizo pasar directamente por sobre unos mL de solución de ácido clorhídrico concentrado sobre un vidrio de reloj. Inmediatamente se observó la formación de una fase gaseosa densa, de color blanco.

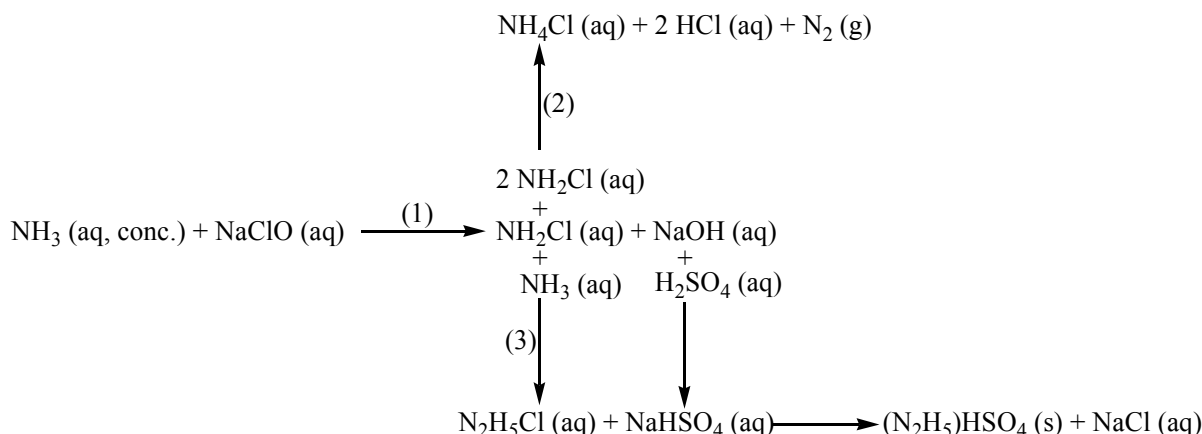
El HCl es gaseoso, y se escapa de la solución concentrada. Al hacer pasar la corriente de amoníaco por sobre esta solución este reacciona con el cloruro de hidrógeno formando finas partículas de la sal cloruro de amonio, la cual es de color blanco, según la siguiente reacción:



Sulfato ácido de hidracinio (N_2H_5) HSO_4 : Síntesis y Propiedades reductoras

Síntesis

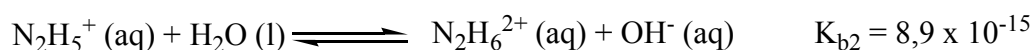
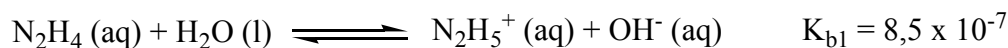
Para la obtención del sulfato ácido de hidracinio se siguieron los pasos indicados. Las reacciones que se llevaron a cabo hasta la obtención de la hidracina junto con la reacción lateral se representan en el siguiente esquema:



Teniendo en cuenta este diagrama de reacción vamos a aclarar el por qué de algunos pasos en la síntesis.

La reacción que lleva al producto final de la síntesis es la (3), mientras que la reacción (2) consume al intermediario NH_2Cl , disminuyendo el rendimiento. Esta última está catalizada por la presencia de iones metálicos como Fe^{3+} y Cu^{2+} , que pueden hallarse en la solución. Para disminuir este efecto es que se agrega la gelatina; esta posee ligandos que secuestran estos iones, disminuyendo considerablemente la catálisis y por lo tanto el grado de avance de la reacción (2) (además parece poseer otras propiedades, ya que otros secuestrantes no poseen el mismo efecto). Por esta razón también es que se agregan los reactivos para la síntesis en un orden determinado.

Por último, la hidrazina es una base de Brønsted débil, que es líquida en condiciones estándar y muy soluble en agua, y por lo tanto sería complicado sintetizarla pura. Por ello se hace precipitar el producto como la sal hidrógenosulfato (VI) de hidracinio, poco soluble en agua, y mucho más fácil de manejar. Las siguientes son las reacciones de hidrólisis de la hidrazina:



Luego de secar a baño maría (para evitar la descomposición del producto) se obtuvo un sólido cristalino, de color blanco. La masa y el rendimiento obtenidos se volcaron en la siguiente tabla:

Reactivo Limitante	NaClO
Masa teórica	6,50 g
Masa del tubo vacío	82,51 g
Masa del tubo + el producto	84,94 g
Masa del producto	2,43 g
Rendimiento	37,4 %

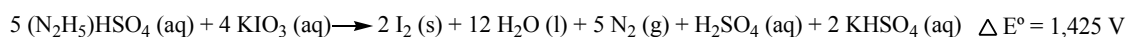
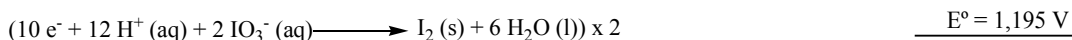
Propiedades reductoras

La hidrazina es una especie del nitrógeno con propiedades reductoras, oxidándose generalmente a nitrógeno.

Se prepararon las soluciones correspondientes como dice la guía, y se realizaron los ensayos agregando una punta de espátula del sólido sintetizado.

a) Se preparó la solución concentrada de KIO_3 agregando la cantidad de sólido suficiente como para que quede un poco como precipitado, en equilibrio con la solución. Al agregar el sulfato

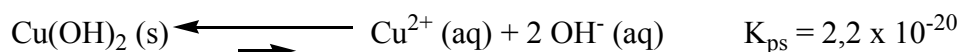
ácido de hidracinio se observó que la solución se tornó de color marrón-rojizo, se formó un precipitado de violáceo muy oscuro y se desprendieron burbujas de un gas incoloro. Teniendo en cuenta las propiedades reductoras de la hidrazina y los cambios observados la reacción que debe haber ocurrido es:



El ΔE° para esta reacción indica que es espontánea en condiciones estándar. En las condiciones de trabajo ($[\text{IO}_3^-] =$, $p_{\text{N}_2} =$) y tomando las otras concentraciones como 1 M, el ΔE de la reacción es , por lo que la reacción seguirá siendo espontánea, lo que concuerda con lo observado.

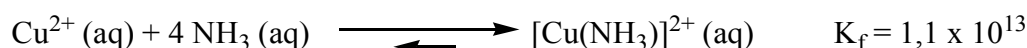
b) Se preparó la solución de CuSO_4 0,1 M, la cual es de un color celeste intenso, y se dividió en tres tubos, a los cuales se les agregó respectivamente NaOH 10%, NH_3 concentrado y agua destilada. Los cambios observados son los siguientes:

1) Al agregar la solución de hidróxido de sodio se formó un precipitado gelatinoso, de color celeste. Este debe ser hidróxido de cobre (II), el cual es muy poco soluble, lo que se representa en la siguiente ecuación:



2) Cuando agregamos la solución de amoníaco a la solución de CuSO_4 lo que sucedió es que aparece un precipitado celeste (nuevamente el hidróxido, ya que el amoníaco basicifica el medio), el cual se redisuelve a medida que continuamos agregando amoníaco, para dar una solución de color azul eléctrico.

La molécula de amoníaco tiene un par de electrones libres sobre el nitrógeno, por lo que suele actuar como ligando monodentado para la formación de compuestos de coordinación, en este caso un catión, el tetraaminocobre (II). La reacción de formación de este catión complejo es la siguiente:

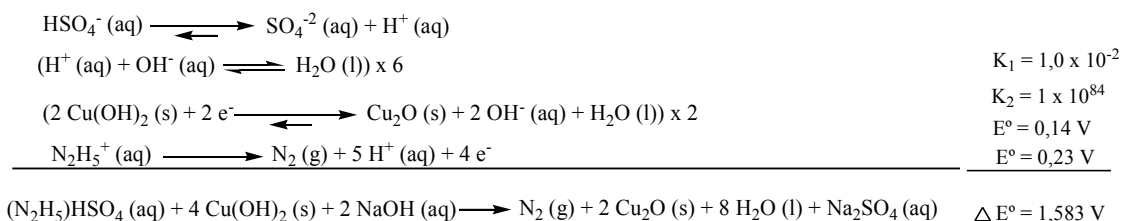
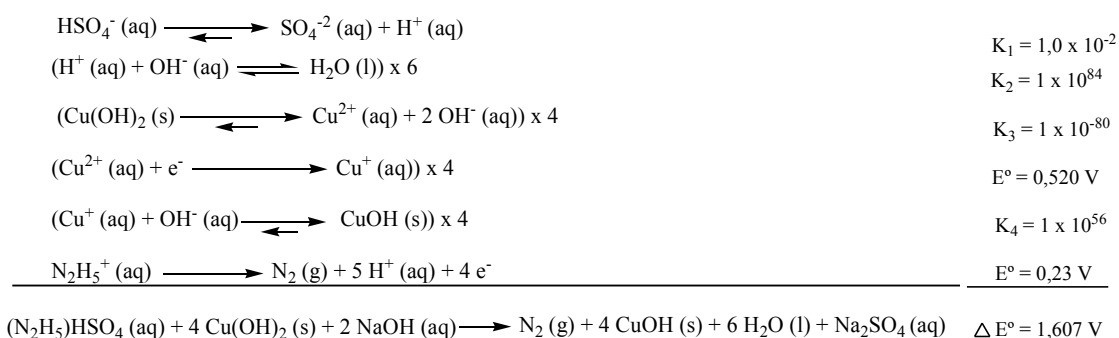


3) Lo único que sucede aquí es que la solución se disuelve un poco, por lo que solamente el color se torna más tenue, y nada más.

A continuación se adiciona a las tres soluciones anteriores una punta de espátula del sólido sintetizado en la sección 5.2.1. Los cambios observados en cada caso son los siguientes:

1*) Se observa un desprendimiento de burbujas, mientras que la solución se va decolorando, pasando por un verde claro, luego un amarillento hasta llegar a un marrón claro. Como vimos antes, la hidrazina es un agente reductor. En este caso, el Cu^{2+} pasa a Cu_2O , el cual es rojizo, pero en coexistencia con el hidróxido cúprico y el hidróxido cuproso (el cual es amarillo) puede verse el color final.

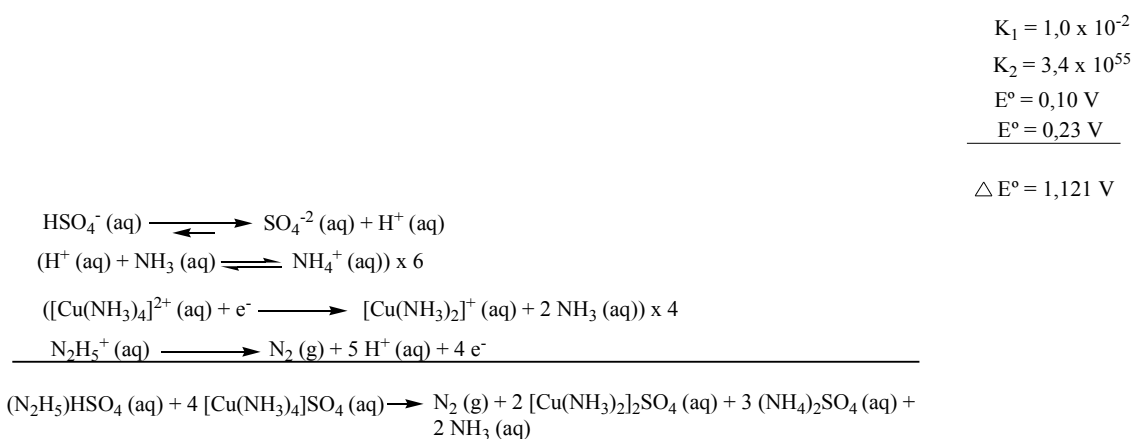
Lo importante es que el potencial es suficiente como para desplazar en gran parte el equilibrio de precipitación del Cu(OH)_2 . Las reacciones que ocurren son las siguientes:



Ambas ellas espontáneas en condiciones estándar, y tanto por lo observado como por sus altos ΔE° podemos suponer que también lo son en las condiciones de trabajo.

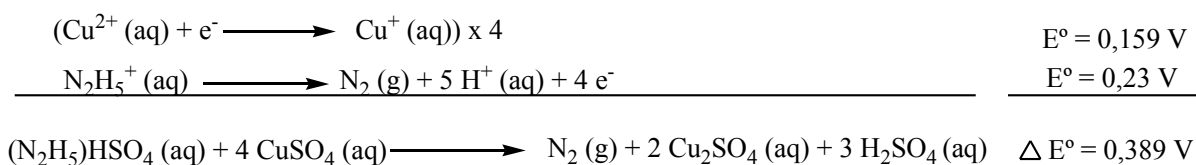
2*) En este caso se volvió a observar el desprendimiento de burbujas, pero no la formación de precipitado, sino sólo la decoloración de la solución.

La diferencia principal es la presencia de amoníaco, que como ya dijimos es un ligando monodentado. Es por ello que también puede formarse el catión complejo con el ión Cu^+ (en este caso incoloro), y la reacción que ocurre sería:



La cual nuevamente es espontánea en condiciones estándar, y de nuevo podemos suponer que lo es en las condiciones de trabajo.

3*) En este caso sólo se observó la decoloración de la solución, junto con el desprendimiento de burbujas, pero la ausencia de amoníaco en solución nos hace suponer otra reacción. En este caso, la reacción propuesta sería:



Esta es espontánea en condiciones estándar, y podemos suponer que también lo será en las condiciones de trabajo.

El ión cuproso no es demasiado estable en solución, así que podría esperarse que se oxide a Cu^{2+} con el oxígeno del aire, o que precipite como Cu_2O , pero no llega a observarse ninguno de los dos fenómenos en forma apreciable.

c) En la solución de nitrato de plata amoniacal la principal especie presente es el complejo diaminoplatá, cuya reacción de formación es:



Lo que se observa al calentar es que sobre las paredes del tubo de ensayos se forma un espejo de plata, a la vez que del seno de la solución se desprenden burbujas. Teniendo esto en cuenta, y resultados anteriores en los que se observa el poder reductor de la hidrazina, la reacción que ocurre es:

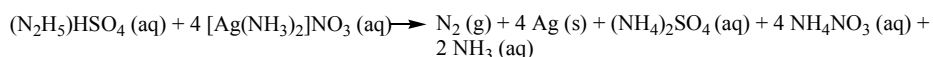
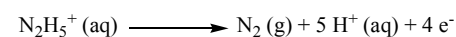
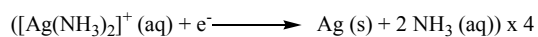
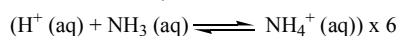
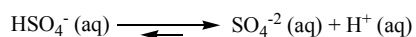
$$K_1 = 1,0 \times 10^{-2}$$

$$K_2 = 3,4 \times 10^{55}$$

$$E^\circ = 0,373 \text{ V}$$

$$E^\circ = 0,23 \text{ V}$$

$$\Delta E^\circ = 1,395 \text{ V}$$



La cual es

espontánea, y lo observado confirma que la reacción que ocurrió es también esta.

El tubo debía estar bien limpio, ya que sino la plata no se habría depositado sobre las paredes del mismo. La cinética de la reacción era lenta, por lo que fue necesario calentar.

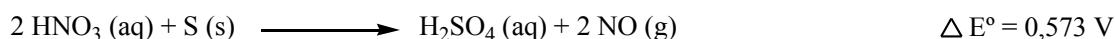
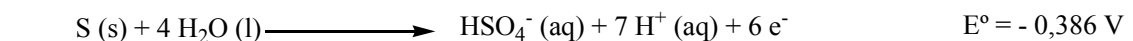
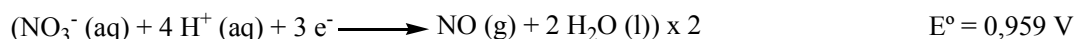
Poder oxidante del HNO_3

Frente a no metales: oxidación del S

Al agregar el azufre en agua este quedó en suspensión. Cuando se adicionó el ácido nítrico y se calentó se observó el desprendimiento de burbujas de un gas que al contacto con el aire se tornaba inmediatamente marrón. Al residuo del tubo se lo filtró, y al filtrado se le agregaron unas gotas de BaCl_2 , apareciendo un precipitado blanco.

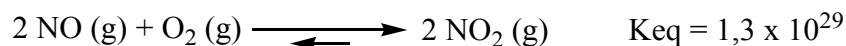
El gas marrón es dióxido de nitrógeno, el cual es más probable que provenga como producto de oxidación por el oxígeno del aire de otro óxido de nitrógeno, el óxido nítrico (NO). El ensayo con cloruro de bario indica la presencia de sulfatos en la solución.

Todas estas evidencias experimentales nos llevan a proponer a la siguiente reacción:



La cual es espontánea en condiciones estándar, y lo será más aún bajo las condiciones de trabajo, donde la concentración de ácido nítrico es $\approx 10 \text{ M}$.

Por último, la reacción del óxido nítrico con el oxígeno del aire, culpable del gas marrón que se genera (y que se repite en los siguientes ensayos) es



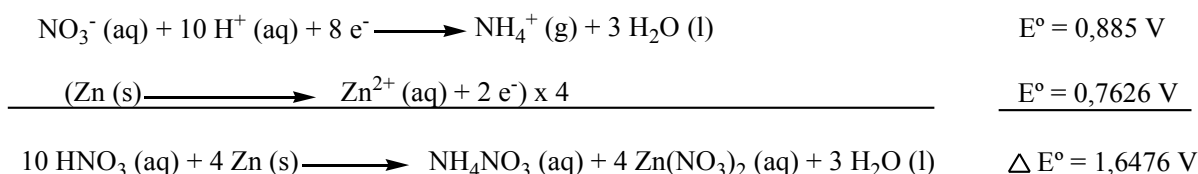
Frente a metales

a) En la preparación de la solución A se observó un desprendimiento de burbujas. Estas se deben seguramente a la formación de hidrógeno (como ya se vio en el TP N° 2). Además se observó un ligero desprendimiento de burbujas, que se convirtieron en un gas marrón al contacto con el aire.

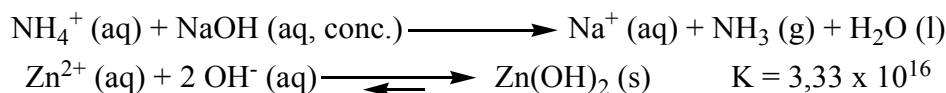
b) La reacción de disolución del NaOH es fuertemente exotérmica, por lo que para preparar la solución B fue necesario enfriar un poco el tubo bajo un chorro de agua.

c) Finalmente al mezclar ambas soluciones se observó la formación de un precipitado blanco, y al abanicar con la mano por encima de la boca del tubo se pudo percibir el olor característico del amoníaco. El pH medido es de 14.

La reacción redox ya había sucedido al calentar el ácido nítrico con el Zn. Dentro de otras reacciones posibles, la que sucedió, y que es la que a nosotros nos interesa, es:



Esta reacción es espontánea en condiciones estándar, y más aún con HNO₃ concentrado. El amonio producto de esta reacción es neutralizado al agregar la solución B, por lo que el amoníaco es desprendido como un gas, mientras que el Zn²⁺ precipita como su hidróxido. Estas dos reacciones se detallan a continuación:



Lo importante de esta reacción es ver como el ácido nítrico, que es un buen agente oxidante, con el cinc, que es un buen agente reductor, llega a reducirse hasta el amoníaco, donde su estado de oxidación es -2.

Frente a Cu. Obtención de óxidos de nitrógeno

Lo que se observó al agregar el ácido nítrico es la formación de un gas marrón-rojizo, y además se obtuvo otro gas, menos denso, con el que se llenó el tubo de ensayos hasta la mitad, incoloro.

Con el MnO₂ y el H₂O₂ se produjo oxígeno, que al combinarse con el gas que ya había dentro del tubo hizo subir el nivel del agua, y luego este volvió a bajar, tornándose el gas de color marrón.

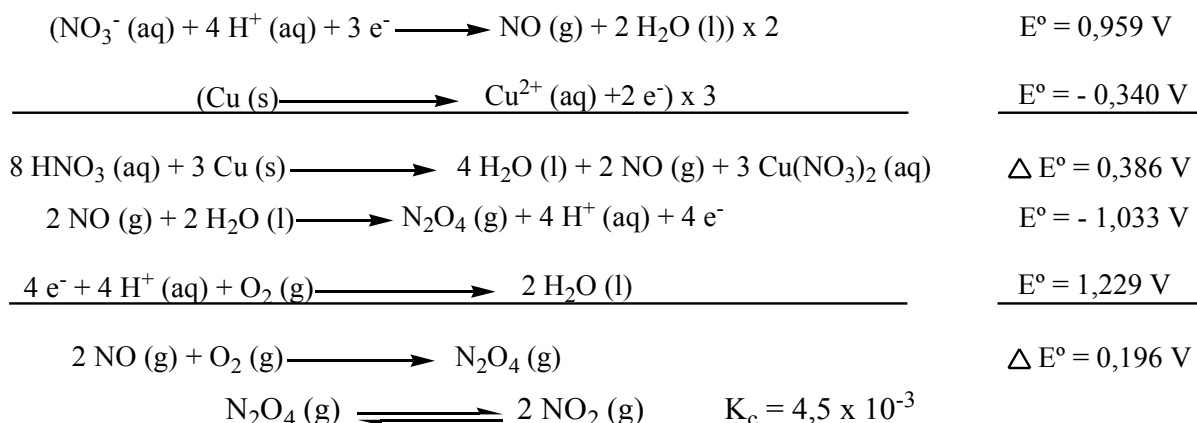
Las reacciones que suceden son varias. Primero se forma el NO principalmente, incoloro, y cómo es menos denso que el NO₂ (que se forma por reacción del NO con el O₂ del tubo) sale por el extremo de la manguera, llenando el tubo hasta la mitad.

Al reaccionar el oxígeno generado con el NO se genera el dímero del NO₂, el N₂O₄, de color transparente. Como en la reacción disminuye el número de moles de gas, la presión se hace menor que la externa, subiendo el nivel de líquido dentro del tubo.

Para balancear luego la presión dentro del tubo, esta aumenta, desplazándose el equilibrio de la formación del dímero hacia la formación de NO₂, de color marrón.

El residuo dentro del tubo es una solución de color celeste, lo que delata la presencia del ión Cu^{2+} hidratado.

Las reacciones involucradas en todos estos pasos son las siguientes:



Todas ellas espontáneas en condiciones estándar, y más aún con ácido nítrico concentrado, tomando las presiones como aproximadamente 1 atm. En el caso del equilibrio entre el dímero se ve como para compensar la presión dentro del tubo con la externa la reacción tiende a formar NO_2 .

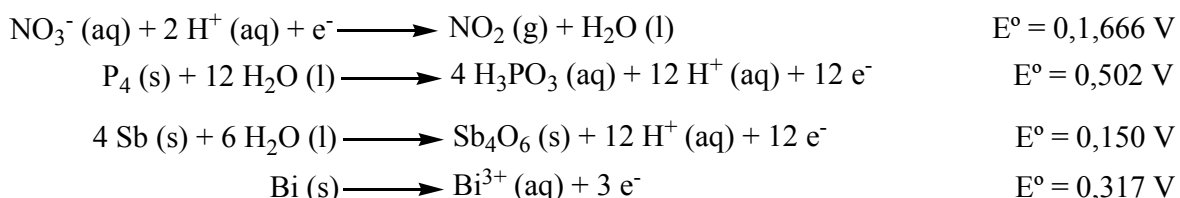
Frente a sustancias elementales de su mismo grupo

En este caso las reacciones todas desprende un gas marrón al ser calentadas, que intuimos es NO_2 , por lo que el ácido nítrico se reduce, oxidando a los elementos.

En cada caso particular lo que se observó fue:

- El fósforo es un sólido opaco, de color rojo. Al agregar el ácido la solución se coloreó, y al calentar comenzó un desprendimiento de NO_2 y la solución se tornó bordó.
- El antimonio es un sólido grisáceo de aspecto metálico. Con el ácido en frío la solución se puso de un color verdoso, y comenzó el desprendimiento de NO_2 . Al calentar el desprendimiento se hizo más violento, y al finalizar quedó un precipitado amarillo.
- El bismuto es un sólido con brillo metálico. Al agregar el ácido en un comienzo la solución era amarilla y poco a poco se fue tornando verdosa, con desprendimiento violento de gas marrón. No fue necesario calentar, ya que la reacción llegó a finalizarse por su cuenta, además de notarse un aumento de la temperatura del tubo.

Las hemireacciones involucradas son las siguientes:

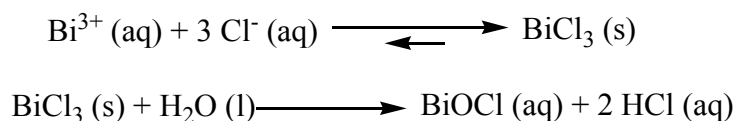


Como se ve en los tres casos, la reacción con el ácido nítrico es espontánea en condiciones estándar, y más aún en las situaciones de trabajo, donde este es concentrado, la presión de NO_2 es despreciable y lo mismo con las concentraciones de producto, y por la magnitud de cada ΔE° se puede intuir que las reacciones se completarán en estas condiciones.

Los residuos obtenidos con el fósforo y el antimonio luego de ser secados son en, el primer caso una solución similar a un jarabe, de pH aproximado de 2, el cual se disolvió en agua; en el segundo caso fue un sólido cristalino, blanco, insoluble en agua, el cual presumiblemente es el óxido de antimonio (III), que es anfótero, y por ende no reacciona en agua. El pH medido es 1, pero probablemente porque no se hayan eliminado restos de ácido nítrico.

Al agregar ácido clorhídrico al tubo del bismuto lo primero que se observa es la precipitación de un sólido blanco, que es cloruro de bismuto (III), el cual luego se redissuelve, por formación del catión bismutito (BiO^+), más estable que el Bi^{3+} .

Las reacciones involucradas en este caso son:

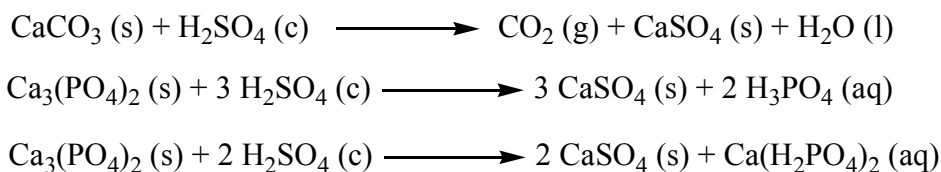


Lo que se concluye de todas estas observaciones es cómo aumenta el carácter metálico a medida que descendemos en el grupo.

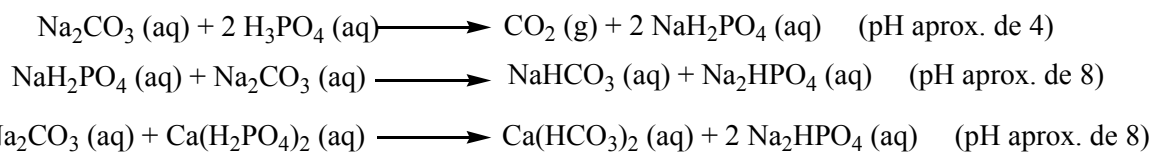
Preparación de fosfato disódico

El fosfato disódico se preparó a partir de harina de hueso, la cual está compuesta principalmente por fosfato de calcio y carbonato de calcio, así como de impurezas inertes. Las reacciones que se llevan a cabo son para deshacerse del Ca^{2+} y del CO_3^{2-} , así como de las impurezas.

En el primer paso se agrega ácido sulfúrico, desplazando el equilibrio ácido base de los carbonatos hacia la formación de ácido carbónico y la correspondiente volatilización del CO_2 , con la consecuente eliminación de prácticamente todos los carbonatos. El Ca^{2+} precipita como sulfato de calcio, y las impurezas inertes también quedan como sólido. De esta manera en el filtrado quedan prácticamente solo H_3PO_4 , H_2PO_4^- y algo de Ca^{2+} . Las reacciones principales involucradas en este paso son:



A continuación de esto se desechó el sólido, quedándonos con el filtrado, al cual se le elevó el pH utilizando carbonato de sodio hasta $\text{pH} \approx 8$, con desprendimiento de CO_2 , donde la especie mayoritaria es la de HPO_4^- para las especies fosforadas y HCO_3^- para las carbonadas.



Una vez alcanzado este punto la solución se deja en digestión media hora, en la cuál el precipitado de carbonato de calcio (generado por el desplazamiento de los equilibrios debido al aumento de temperatura, en el cual los bicarbonatos se separan como dióxido de carbono y carbonato de calcio) se redissuelve y precipita continuamente, de manera que los bicarbonatos se terminen de eliminar.



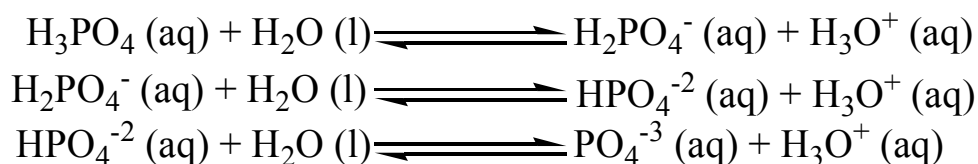
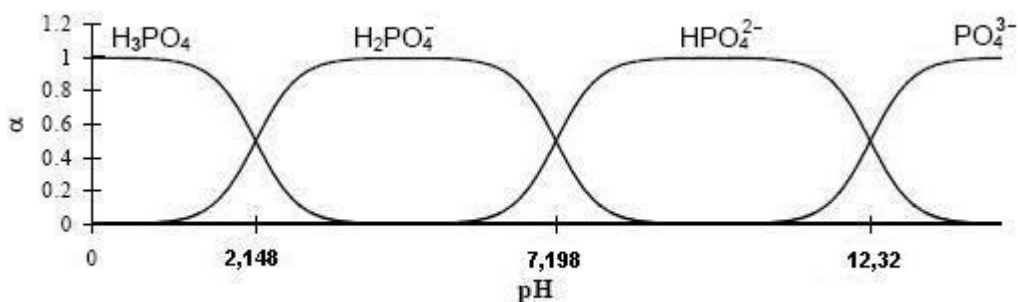
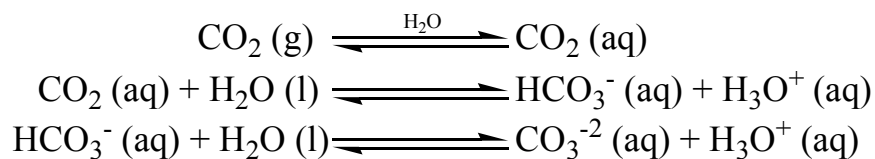
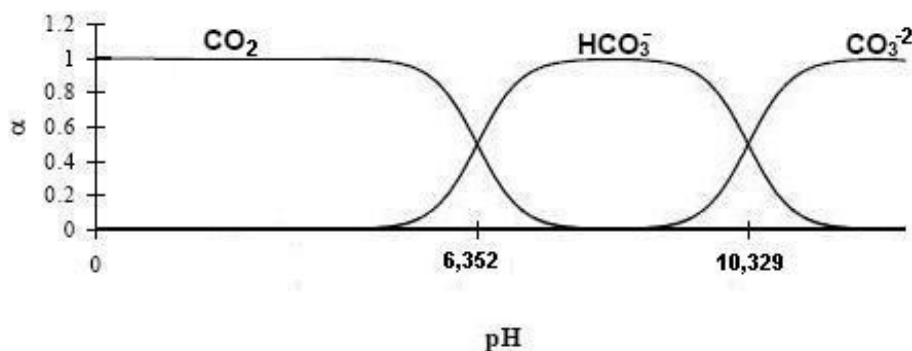
Una vez hecho esto se filtra y sólo resta (al menos apreciablemente) iones sodio e hidrógenofostato (mayoritarios a este pH) en el filtrado. El volumen de la solución se disminuye por evaporación hasta 50 mL, y se dejó varios días para que precipite.

La masa obtenida y el rendimiento teórico (suponiendo que los porcentajes son los indicados en el protocolo) son:

Masa de harina de hueso	
Masa teórica de producto	
Masa de producto obtenida	
Rendimiento	

El bajo rendimiento obtenido se debe seguramente a que el pH fue ajustado entre 7 y 8 y no a ocho o ligeramente más. Esta pequeña diferencia de pH fue suficiente para hacernos tener tan bajo rendimiento, demostrando la importancia del pH en este tipo de equilibrios.

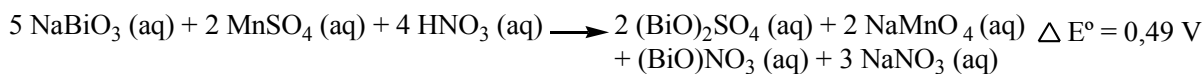
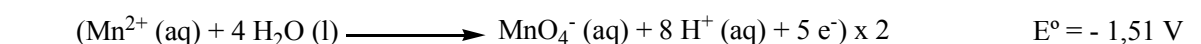
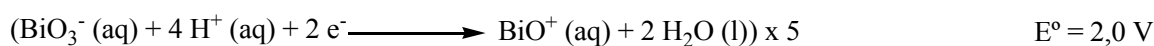
Los diagramas de especiación para los ácidos carbónico y ortofosfórico junto con sus equilibrios ácido base son los siguientes:



Acción oxidante del NaBiO₃

El bismutato es un agente oxidante muy poderoso, incluso más que el permanganato de potasio.

Al agregar una punta de espátula de bismutato a la solución con Mn²⁺ esta se torna rosada, denotando la presencia de iones permanganato. La reacción que ocurre en este caso es:



Esta es espontánea en condiciones estándar, y la formación de permanganato denota que también lo es en las condiciones de trabajo

Conclusiones

- Se obtuvo el amoníaco, y se observaron tanto su reacción como base de Brønsted como su alta solubilidad en agua, debida principalmente a su capacidad de formar puentes de hidrógeno con el agua.
- Se sintetizó el sulfato ácido de hidracinio, la sal de un compuesto poco estable del nitrógeno (la hidrazina) mediante un camino de reacción alternativo a la síntesis a partir de sus elementos (reacción no espontánea) y se observó su poder reductor frente a diferentes sustancias, denotándose la estabilidad de la molécula dinitrógeno, a la cual se oxidaba la sal sintetizada.
- Se observó el poder oxidante del ácido nítrico frente a diferentes sustancias, incluyendo los otros elementos del grupo en sus alótropos más estables, demostrando la baja estabilidad del estado de oxidación más alto en el nitrógeno.
- Se sintetizó el fosfato disódico; síntesis en la cual es de vital importancia el correcto manejo del pH, demostrando las propiedades ácido-base que hacen del fosfato una especie tan importante en los sistemas buffer biológicos.
- Se mostró el alto poder oxidante del bismutato, el cual denota la baja estabilidad del estado de oxidación más alto del grupo en este elemento, debido al efecto denominado "del par inerte".

Bibliografía

- *Química Analítica Cualitativa*, F. Burriel Martí y otros, Ed. Paraninfo
- *Química Inorgánica Avanzada*, Cotton, Wilkinson y otros, Editorial Limusa-Noriega.
- *Química Inorgánica*, D. F. Shriver y otros, Ed Reverté
- *Ionic Equilibrium – A Mathematical Approach*, Names Newton Butler, Addison Wesley Publishing Company

Cynthia Fernandez - cyntuche@hotmail.com