

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Estudio del proceso de precipitación de hidroxisoles simples
y mixtos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Ángel Falder Rivero

DIRECTOR:

Alejandro Guerrero Laverat

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
5326702984

546
FAL

ESTUDIO DEL PROCESO DE PRECIPITACION DE HIDROXISALES SIMPLES Y MIXTAS

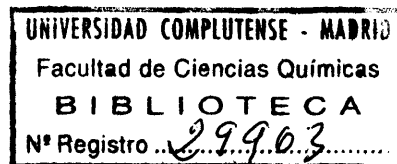
TESIS DOCTORAL
POR

ANGEL FALDER RIVERO

DIRECTOR

Dr. D. ALEJANDRO GUERRERO LAVERAT

b16236324
i38149357



INSTITUTO DE QUIMICA INORGANICA "ELHUYAR" C.S.I.C.

MADRID, 1981

Quiero expresar mi agradecimiento:

Al Profesor Dr. D. Enrique Gutierrez Ríos, Director del Instituto de Química Inorgánica "Elhuyar" del C.S.I.C. y del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense, en cuyos Laboratorios se han realizado estos trabajos, y que se ha dignado actuar como Ponente de la presente Tesis Doctoral.

Al Dr. D. Alejandro Guerrero Laverat, director de la Tesis, cuya orientación científica y útiles enseñanzas han resultado decisivas tanto para desarrollar la parte teórica como para las comprobaciones prácticas.

A las Dras. D^a Araceli Ramírez García, y D^a M^a Angustias Palacios Vida, y al Dr. D. Oscar García Martínez, que tanto me han ayudado y gracias a los cuales este trabajo ha podido llegar a feliz término.

A Carmen, mi mujer, y a todos mis amigos que siempre me han estimulado a seguir adelante.

I N D I C E

Página

1.- INTRODUCCION

- 1.1.- Justificación del estudio..... 1
- 1.2.- Enfoque del trabajo..... 3

2.- GENERALIDADES SOBRE LA OBTENCION DE HIDROXISALES.

- 2.1.- Procedimientos usuales de obten-
ción..... 5
- 2.2.- Métodos operatorios, elección
de método..... 8

3.- PRECIPITACION DE HIDROXISALES SIMPLES POR HIDROLISIS ALCALINA

- 3.1.- Consideraciones previas..... 11
 - A) CATIONES DIVALENTES
- 3.2.- Sales neutras que dan sólo una
hidroxisal. Ecuaciones generales.. 12
 - 3.2.1.- Aplicación al Hidroxiace-
tato de Cobre..... 37
 - 3.2.2.- Aplicación al Hidroxiace-
tato de Cinc..... 63
 - 3.2.3.- Aplicación al Hidroxiace-
tato de Plomo..... 85

3.3.- <u>Sales neutras que dan más</u> <u>de una hidroxisal. Ecuaciones generales</u>	91
3.3.1.- Aplicaciones a los hidroxicloruros e hidroxitiocianatos de Plomo.....	106
3.4.- <u>Sales neutras que no dan hidroxisales. Condiciones generales</u> ...	113
3.4.1.- Dificultades que se presentan para conseguir la precipitación de algunas hidroxisales.....	115
3.4.2.- Cambio de disolvente.....	115
3.4.3.- Algunas aplicaciones del cambio de disolvente.....	117
B) CATIONES TRIVALENTES	
3.5.- <u>Ecuaciones generales</u>	121
3.5.1.- Aplicación al Hidroxiacetato de Aluminio.....	129
4.- <u>OBTENCION DE HIDROXISALES SIMPLES A PARTIR DE OXIDOS E HIDROXIDOS</u>	

	<u>Página</u>
4.1.- <u>Consideraciones previas</u>	132
A) CATIONES DIVALENTES	
4.2.- <u>Casos en que se obtiene una</u> <u>sola hidroxisal. Ecuaciones</u> <u>generales</u>	133
4.2.1.- Obtención inversa del Hidroxiacetato de Co- bre.....	144
4.2.2.- Obtención inversa del hidroxiacetato de Cinc..	147
4.2.3.- Obtención inversa del hidroxiacetato de Plomo.....	150
4.3.- <u>Casos en que se obtiene más de</u> <u>una hidroxisal. Ecuaciones ge-</u> <u>nerales</u>	153
4.3.1.- Obtención inversa de los hidroxiclорuros de Plomo.....	164
4.4.- <u>Caso en que no se obtienen hi-</u> <u>droxisales. Condiciones genera-</u> <u>les</u>	166

4.4.1.- Dificultades operat-	
torias que se pre-	
sentan en algunas	
obtenciones inver-	
sas.....	166
B) CATIONES TRIVALENTES	
4.5.- Ecuaciones generales.....	168
5.- <u>OBTENCION DE HIDROXISALES SIMPLES A</u>	
<u>PARTIR DE SAL NEUTRA CON OXIDOS E</u>	
<u>HIDROXISALES DE SU MISMO CATION</u>	
5.1.- <u>Consideraciones previas</u>	176
5.2.- Adaptación de ecuaciones ge-	
nerales.....	176
5.3.- <u>Aplicación a los hidroxiacetatos</u>	
<u>de Cobre, Cinc y Plomo</u>	177
6.- <u>HIDROXISALES CONSTITUIDAS POR MAS DE</u>	
<u>UN CATION O MAS DE UN ANION (DIS -</u>	
<u>TINTO DEL OH⁻)</u>	
6.1.- <u>Consideraciones previas</u>	181
A) HIDROXISALES CON FORMULA	
VARIABLE	
6.2.- <u>Ecuaciones generales de una pre-</u>	
<u>cipitación regida por los productos</u>	
<u>de solubilidad. Precipitación</u>	

	<u>Página</u>
fraccionada y precipitación	
simultánea.....	182
6.2.1.- Líneas tampón.....	207
6.2.2.- Aplicación a los hidro- xiacetatos de Cobre y Cinc.....	209
6.2.3.- Aplicación a disolucio- nes de acetatos y cloru- ros de Cobre y Cinc.....	216
6.3.- <u>Ecuaciones generales de una pre- cipitación en la que existe sus- titución isomórfica.....</u>	222
6.3.1.- Aplicación a los hi- droxicloruros de Cobal- to y Níquel.....	234
B) HIDROXISALES DOBLES CON FOR- MULA DEFINIDA	
6.4.- <u>Ecuaciones generales que rigen el proceso de obtención de una hidroxisal doble con fórmula definida.....</u>	238

	<u>Página</u>
6.5.- <u>Hidrólisis espontánea e hi-</u> <u>drólisis inducida</u>	239
6.6.- <u>Sustituciones isomórficas en</u> <u>las hidroxisales dobles</u>	242
6.7.- <u>Obtención del hexahidroxisul-</u> <u>fato trialumínico monopotásico</u> <u>y del monosódico. Sustituciones</u> <u>isomórficas entre ambos catio-</u> <u>nes</u>	244
7.- <u>CONCLUSIONES</u>	251
8.- <u>BIBLIOGRAFIA</u>	260

- o - o - o - o -

1.- INTRODUCCION

1.- INTRODUCCION

1.1 JUSTIFICACION DEL ESTUDIO

El Instituto de Química Inorgánica "Elhúyar" del C.S.I.C. viene desarrollando -desde 1957 - un programa de investigación cuya principal finalidad consiste en ampliar y sistematizar conocimientos relativos a las sales básicas.

W. Feitknecht había iniciado, hacia 1930, los primeros estudios científicos sobre hidroxisales; desde entonces acá ha venido aumentando incesantemente el número de estos productos que han logrado identificarse o sintetizarse en los laboratorios, aunque todavía son pocos los equipos de investigación que se dedican a estos trabajos.

La denominada escuela de Madrid,,bajo la dirección del Prof. Dr. D. Enrique Gutierrez Rios, ha estudiado y preparado - buen número de dichas sales básicas, tanto desde un punto de vista estrictamente científico como buscando para ellas posibles aplicaciones industriales; frutos de tales estudios han sido varias Tesis doctorales (I-1 a I-8) y la publicación de diversos trabajos sobre hidroxisales simples y mixtas (I - 9 a I-15) El conjunto de conocimientos y datos acumulados en la Sección - de Hidroxisales del Instituto Elhuyar -a lo largo de casi un - cuarto de siglo de investigación- resulta, como es lógico, abundante y muy complejo. En 1978, el Dr. D. Alejandro Guerrero Laverrat planteó por primera vez la necesidad de abordar el estudio de la precipitación de hidroxisales de una forma generalizada, capaz de dar cuenta de las relaciones cuantitativas que obligadamente han de existir entre el precipitado y las aguas madres, tras haberse logrado los correspondientes equilibrios . Este enfoque presenta diversas ventajas entre las que destacan: una mayor fiabilidad de los datos y resultados obtenidos (ya que se contras-

tan unos con otros) y sobre todo, la posibilidad de predecir el comportamiento de algunas sales neutras cuando se las utiliza - como materia prima para obtener hidroxisales (I - 16).

Cabe señalar, de entrada, que existe gran similitud entre las formulas de las hidroxisales precipitadas, al realizar las hidrolisis alcalinas de una serie de sales neutras, cuando las mismas están constituidas por idéntico catión pero con anión variable de ácido fuerte. Dicha similitud se extiende no sólo a la fórmula empírica sino, incluso a la propia estructura cristalina de la hidroxisal formada. Un primer propósito del presente trabajo ha sido el averiguar si los aniones de ácidos débiles - tienen un comportamiento semejante a los halógenos y pseudohalógenos en lo que respecta a la formación de hidroxisales. Para ello se ha proyectado una amplia investigación con carboxilatos de metales di y trivalentes, investigación que por razones obvias se ha limitado, inicialmente, a un reducido número de acetatos.

En ocasiones, al progresar la hidrólisis inducida se obtienen a partir de una misma sal neutra diversas hidroxisales de fórmula intermedia entre ella y el hidróxido correspondiente. Una segunda finalidad de nuestro trabajo ha consistido en estudiar detalladamente el paso de unas a otras hidroxisales.

Un tercer objetivo de esta tesis ha sido el estudio del mecanismo que rige la formación de sales mixtas, proceso durante el cual se pueden dar simultáneamente fenómenos de precipitación y sustituciones isomórficas.

Por otra parte, existen hidroxisales mixtas que admiten una composición variable, dando lugar a toda una amplia gama de posibles formulas; otras hidroxisales, en cambio, tienen composiciones químicas "rígidas" y sus formulas son siempre constantes y definidas. Un cuarto propósito del presente trabajo ha sido

el tratar de dilucidar estas diferencias de comportamiento.

Dado que la problemática abordada en el presente estudio se refiere, en su mayor parte, a precipitaciones prototipo o de primeros representantes de una serie relativamente extensa de carboxilatos, se nos ha impuesto la necesidad de deducir -pre-viamente- las ecuaciones generales que rigen dichos procesos, - lo que consideramos de utilidad no solo para ésta sino para investigaciones posteriores.

1.2 ENFOQUE DEL TRABAJO

Dada la gran simplificación que se obtiene en los cálculos, hemos operado siempre por el método denominado de volumen fijo, excepto en algunas pruebas preliminares durante las cuales se realizaron hidrólisis rápidas con volúmenes variables.

En todas las hidrólisis simples estudiadas hemos tratado de obtener todos los hidroxiacetatos posibles de cada catión. Para ello se ha recurrido a modificar la concentración de la sal neutra de partida (entre sus posibles valores límites), a extender la hidrólisis desde el cero hasta el 100%, a operar en el rango de temperaturas compatible con la estabilidad de los reactivos y de los productos formados e, incluso, al cambio de disolvente. Así mismo se ha enfocado la obtención de cada hidroxisal concreta desde un triple punto de vista:

- a) a partir de su sal neutra, mediante hidrólisis inducida
- b) a partir de un óxido ó hidróxido, tratándolos con el **ácido que se deseaba incorporar.**

c) a partir de disoluciones de determinadas mezclas, de sales neutras y de los hidróxidos correspondientes, realizada en proporciones variables.

Para estudiar el comportamiento de los acetatos de metales divalentes se seleccionaron inicialmente seis cationes -Zn, Cu, Co, Ni, Cd y Pb - y como representante de los trivalentes se

primeros cationes mencionados forman con los halógenos (I - 17) hidroxisales del tipo $M_2X(OH)_3$ y que el $PbCl_2$ puede dar varias hidroxisales (I - 18), a medida que progresa la hidrólisis. La baja solubilidad del $(SCN)_2Pb$ nos ha servido asimismo, para estudiar los hidroxitiocianatos de Pb y confirmar la similitud de comportamiento del ión SCN^- , pseudohalógeno, con el Cl^- .

En el caso de las hidroxisales mixtas ha sido obligado el recurrir, además de a los acetatos, a otras sales neutras para tratar de comprobar las ecuaciones que rigen durante sus precipitaciones. Entre las hidroxisales mixtas de formulas variables hemos estudiado:

1º) Hidroxiacetatos mixtos de Cu y Zn para los que, inicialmente, era presumible una precipitación conjunta de ambos cationes.

2º) Posibles hidroxicloruroacetatos de Cu y Zn.

3º) Hidroxicloruros mixtos de Co y Ni.

Como representante mas adecuado de las hidroxisales mixtas con formula totalmente definida hemos seleccionado el hexahidroxisulfato trialumínico monopotásico y el hexahidroxisulfato trialumínico monosódico, productos para los cuales se han estudiado no sólo su síntesis sino tambien las posibilidades de sustitución isomórfica de uno de sus cationes (el K por el Na).

Con anterioridad a cada estudio concreto hemos deducido las correspondientes ecuaciones generales de comportamiento de las disoluciones y hemos tratado de establecer algunas de las condiciones de obtención en medio acuoso de las hidroxisales simples de ácido débil y de las hidroxisales mixtas, tanto si estas ultimas están constituidas por aniones de ácido débil como si lo están por aniones de ácido fuerte. También, para las hidroxisales dobles se ha realizado, previamente, un estudio generalizado de las sustituciones isomorficas.

2.- GENERALIDADES SOBRE LA OBTENCION DE HIDROXISALES.

2.- GENERALIDADES SOBRE LA OBTENCION DE HIDROXISALES

2.1 PROCEDIMIENTOS USUALES DE OBTENCION

Existen hidroxisales formadas espontáneamente en la Naturaleza; otras en cambio han sido obtenidas solamente en el laboratorio y por la industria como productos intermedios entre las sales neutras y los hidróxidos de diversos metales. Son en todos los casos, especies químicas definidas, identificables por medio de diversas técnicas (difracción de rayos X, espectrofotometría, microscopio electrónico, etc...). Determinados aniones y cationes no siempre son capaces de agruparse con hidroxiliones para dar origen a hidroxisales; pueden existir impedimentos estricos, dificultades varias para establecer enlaces coordinados, competencia en la formación de unas y otras especies químicas-según la concentración a que se opere-, efectos salinos y de ión común. En general, las principales variables que deben tenerse en cuenta durante la precipitación de hidroxisales son:

- Concentración inicial de la sal neutra
- grado α de hidrolisis (relación entre el número de equivalentes del agente hidrolizante añadido y el número de equivalentes de la sal neutra presentes en la disolución
- existencia de hidrolisis espontánea
- temperatura a que se opera
- tiempo de envejecimiento
- disolvente utilizado

Como agentes hidrolizantes de las sales neutras pueden actuar -en principio- todas aquellas sustancias capaces de aportar directa o indirectamente iones OH^- a la disolución. Algunas sustancias hidrolizantes frecuentes son: óxidos e hidróxidos de cationes alcalinos y alcalinotérreos, carbonatos de dichos cationes, óxidos e hidróxidos del mismo metal presente en la sal

neutra, urea y otras bases orgánicas; asimismo pueden engendrarse hidroxisales por corrosión oxidativa de un metal en presencia de una sal neutra del mismo. También, en determinadas ocasiones, se producen en las disoluciones hidrólisis espontáneas que pueden dar origen, por una parte, a hidroxisales y, por otra, a una acidulación del medio. Todas las hidrólisis conocidas tienen en común el hecho de que existe durante su transcurso un agente capaz de suministrar iones OH^- y que estos, en vez de quedar libres en el medio (o complejados con otros iones del medio), se unen a cationes y aniones existentes en el mismo para dar una especie química definida, la cual precipita debido a su baja solubilidad; es decir, dan origen a la hidroxisal.

Por otra parte, conviene tener presente que la formación de una hidroxisal determinada es siempre un proceso competitivo con otras posibles hidroxisales del mismo catión (lo cual depende de que existan estructuras cristalinas estables en las que puedan darse combinaciones de OH^- con el catión y el anión de la sal neutra) y con el hidróxido correspondiente (cuya existencia bien como tal, bien como óxido hidratado, es segura en todos los casos). El que se forme una u otra especie química depende, entre otras circunstancias, de las solubilidades de cada una de ellas, de las concentraciones de todas las especies iónicas existentes en el medio, del tiempo y temperatura de envejecimiento. Sin embargo el proceso está regulado esencialmente por los productos de solubilidad de las distintas hidroxisales y del hidróxido así como por el pH que presenten las aguas madres, tras la incorporación del agente hidrolizante, después de haberse alcanzado el equilibrio. Dicha regulación del proceso es, por tanto, bastante inespecífica respecto al agente hidrolizante utilizado, lo cual nos ha llevado a operar -en la mayor parte de los casos - por medio de hidrólisis alcalinas o con urea, reserván-

dose esta última técnica para aquellas ocasiones en que se desea un proceso de hidrólisis lento, capaz de proporcionarnos precipitados con un tamaño relativamente grande del grano cristalino.

La hidrólisis con óxidos o hidróxidos del mismo metal que forma parte de la sal neutra presenta la ventaja de que no aporta a la disolución iones extraños, como pudieran ser Li^+ , Na^+ , K^+ o NH_4^+ en el caso de las hidrólisis alcalinas o en las realizadas con amoníaco o con urea. De todas maneras las dudas sobre la posible incorporación de estos cationes monovalentes a la hidroxisal formada pueden ser resueltas por medio del análisis químico. En general dicha incorporación de cationes no suele tener lugar, excepto en el caso de algunas hidroxisales dobles de fórmula definida.

Las hidroxisales también pueden obtenerse a partir del óxido o el hidróxido del metal correspondiente, al ser tratados por ácidos. También aquí influyen decisivamente la cantidad relativa de ácido aportado, su pK_a , y las solubilidades de hidróxidos hidroxisales y de la sal neutra formada en último término. Asimismo el proceso se encuentra esencialmente regulado por los productos de solubilidad de los posibles precipitados y por el pH alcanzado tras la adición del ácido.

En definitiva, los procedimientos mas usuales para la obtención de hidroxisales pueden esquematizarse en el siguiente cuadro resumen:

hidrólisis
de la sal
neutra
(Obtención
directa)

- espontánea
- alcalina (se incluye el amoníaco)
- con óxidos e hidróxidos del mismo metal existente en la sal neutra
- con otras bases inorgánicas (entre las cuales pudieran incluirse otras hidroxisales)
- con urea y otras bases orgánicas

...../

Tratamiento con ácidos de óxidos e hidróxidos del metal cuya hidroxisal se desea conseguir (obtención inversa)

2.2 MÉTODOS OPERATORIOS. ELECCIÓN DE MÉTODO

La obtención de hidroxisales suele realizarse en medio acuoso, a la presión ordinaria y utilizando un rango de temperaturas que va desde la ambiente hasta la de ebullición. Es necesario, también, operar a distintas concentraciones iniciales de sal neutra si se quiere obtener el mayor número posible de hidroxisales ya que -como se verá posteriormente- una hidroxisal se forma o no según la proporción que guarden los aniones de la sal neutra con los OH^- en las disoluciones. De todas formas, existen límites naturales para las concentraciones de aniones y cationes -los cuales vienen impuestos -en principio- por las solubilidades de los precipitados y por las posibles complejaciones que tienen lugar en las aguas madres.

En relación con el volumen final de la solución, obtenido al añadirle el agente hidrolizante a la sal neutra, pueden distinguirse tres variantes que dan lugar a los tres métodos -operatorios mas usuales (II-1, II-2).

1ª) Soluciones equinormales: tanto la solución de la sal neutra como la solución del agente hidrolizante se preparan con la misma normalidad. Este método presenta la ventaja de que se simplifica la dosificación del agente hidrolizante pero da lugar a unas expresiones no lineales -a veces complicadas- para las concentraciones de los iones existentes en las aguas madres, todo lo cual dificulta cálculos posteriores. También pueden provocarse, durante la precipitación, diluciones excesivas no controlables.

2ª) Soluciones de distinta normalidad. En este método se añaden

porcentajes distintos del agente hidrolizante a cantidades iguales del producto hidrolizable. Presenta la ventaja de que permite preparar rápidamente series múltiples, con pocos cálculos previos, pero conserva los mismos inconvenientes que el método de soluciones equinormales en lo que respecta a posibles cálculos posteriores y falta de control de la dilución.

3º) Método del volumen fijo. La mezcla de la solución de la sal neutra y del agente hidrolizante se lleva a un volumen predeterminado en todos los ensayos de una misma serie. Este método ha sido desarrollado en el Instituto Elhúyar a partir de consideraciones teóricas (II-3) acerca del comportamiento de las hidroxisales durante su precipitación y constituye una forma rápida y sencilla de expresar las concentraciones de las distintas especies iónicas presentes en las aguas madres.

El grado de hidrólisis α es la principal variable, la que puede decirse que conduce el proceso de formación de las hidroxisales. Se define como:

$$\alpha = \frac{\text{nº de equivalentes de OH}^- \text{ añadidos}}{\text{nº de equivalentes de sal neutra}}$$

Para estudiar la influencia de α conviene realizar series de experiencias en las que, "ceteris paribus", se modifica exclusivamente dicha variable. En las curvas, que se obtienen representando el pH frente a α , los tramos horizontales (o de poca inclinación) indican un incremento de la cantidad de hidroxisal obtenida o transformada, mientras que las inflexiones (a veces poco detectables, sobre todo para hidroxisales con elevada proporción de OH^-) nos indican el comienzo de la precipitación de una nueva especie química, hidroxisal o hidróxido. Cuando α llega a valer 1 y el pH es elevado (próximo a 12) la mayor parte del catión se encuentra ya en forma de hidróxido o de óxido (hidratado o anhidro); esto depende de la naturaleza del producto obteni-

do, de las condiciones operatorias y sobre todo, de la posible -formación de especies iónicas complejas solubles, constituidas principalmente por el metal con los OH^- .

En nuestros trabajos hemos seguido casi siempre el método del volumen fijo y hemos operado -salvo indicación en contrario- a temperatura ambiente y presión ordinaria. Se han realizado hidrólisis alcalinas (mediante adición lenta, generalmente de sosa o potasa) cuya extensión ha ido siempre desde el 0 hasta el 100%. Se ha operado, también, a distintas concentraciones iniciales de sal neutra aunque los cálculos de los productos de solubilidad se han realizado -por razones obvias- con las disoluciones mas diluidas. En ocasiones, el método del volumen fijo ha sido complementado con algunos ensayos iniciales rápidos, realizados, por el método de soluciones equinormales para estudiar -el comportamiento y manejabilidad de las sales neutras a diversas concentraciones. Finalmente, añadiremos que el tiempo de envejecimiento ha sido siempre superior a los 30 días, a fin de garantizar el equilibrio y la cristalización adecuados.

3.- PRECIPITACION DE HIDROXISALES SIMPLES
POR HIDROLISIS ALCALINA.

3.- PRECIPITACION DE HIDROXISALES SIMPLES POR HIDROLISIS ALCALINA.

3.1. CONSIDERACIONES PREVIAS

Como ya hemos indicado, la acción de los agentes hidrolizantes-sobre todo cuando estos o parte de estos no quedan incorporados al precipitado final - es bastante inespecífica ya que su papel queda limitado al aporte de iones OH^- , necesarios para formar la hidroxisal. Esto permite afirmar que no son de esperar resultados muy diferentes cuando se cambia de agente hidrolizante y que si una hidroxisal no se obtiene por medio de hidrolisis alcalina resulta difícil que se obtenga por otro tipo de hidrólisis para las mismas condiciones de disolvente, concentración inicial de la sal neutra, temperatura, presión y tiempo de envejecimiento.

No obstante, existe siempre la posibilidad de que trabajando con otras técnicas distintas de la hidrólisis alcalina, - (como pudieran ser: el tratamiento de óxidos e hidróxidos con ácidos, la mezcla de sales neutras con óxidos e hidróxidos a elevadas presiones y temperaturas, la síntesis hidrotermal...) se consigan otros hidroxales de formulas distintas a las por nosotros obtenidas durante estos trabajos de investigación. Por ello cuando a partir de ahora digamos: sales neutras que dan una sola hidroxisal o dos hidroxisales, o ninguna hidroxisal, debe entenderse que ocurre dentro de las condiciones, necesariamente limitadas, con las cuales hemos operado.

Conviene tener presente, sin embargo, que buen número de sustancias antiguamente catalogadas como hidroxisales son, en realidad, mezclas de sales neutras con otras hidroxisales e hidróxidos a las que se había asignado fórmula a partir de análisis químicos, sin saber con certeza si tenían una composición definida. La idea magistral de Feitknecht consistió, precisa-

mente, en establecer sin lugar a dudas que las hidroxisales son especies químicas, puras y no simples mezclas de especies químicas.

A) CATIONES DIVALENTES

3.2. SALES NEUTRAS QUE DAN SOLO UNA HIDROXISAL. ECUACIONES GENERALES

Incluimos en este grupo aquellas sales neutras que, por vía de hidrólisis alcalina, operando a temperaturas comprendidas entre la ambiente y la que marca la degradación de la propia sal neutra o de sus productos de hidrólisis (o en todo caso la de ebullición de la correspondiente disolución), nos proporcionan una sola hidroxisal de fórmula definida para todas las posibles concentraciones.

Definimos n'_0 como el número de equivalentes de sal neutra que existen en cada litro de disolución. No se impone la condición de que dichos equivalentes estén disueltos; es decir, que n'_0 puede ser mayor que n'_{0s} (equivalentes, por litro, de sal neutra con los que se consigue la saturación; $n'_{0s} = 2S$, siendo s la solubilidad de la sal neutra expresada en moles/litro). Cuando $n'_0 > n'_{0s}$, parte de la sal neutra estaría sin disolver, al menos en tanto no se modificasen las concentraciones de las otras especies presentes en el medio.

Además de n'_0 y n'_{0s} vamos a utilizar con frecuencia los siguientes símbolos y expresiones:

M^{++} = catión del metal divalente

A^- = anión monovalente (el razonamiento que sigue puede extenderse a otros aniones de valencia Z^-)

MA_2 = fórmula en la sal neutra (anhidra)

$M_p A_q (OH)_r < > M A_{q/p} (OH)_{r/p}$ = hidroxisal formada

se cumple que: $2 p = q + r$.

La sal neutra puede encontrarse totalmente disuelta, $n'_o < n'_{os}$, o bien puede encontrarse parcialmente disuelta y parcialmente precipitada cuando $n'_o > n'_{os}$; en este último caso haremos:

$$n'_o = n'_{os} + n'_{oi} = n'_{os} + \lambda n'_{os} = n'_{os} (1 + \lambda)$$

en donde se ha introducido:

$$\lambda = \frac{n'_{oi}}{n'_{os}} = \frac{\text{nº de equivalentes por litro insolubilizados}}{\text{nº de equivalentes por litro en disolución}}$$

Los valores combinados de n'_o y λ pueden dar origen a las siguientes situaciones:

$n'_o < n'_{os} \implies \lambda = 0$ no se ha alcanzado la saturación
 $n'_o = n'_{os} \implies \lambda = 0$ se alcanza la saturación
 $n'_o > n'_{os} \implies \lambda > 0$ existe saturación y también precipitado
 $n'_o \gg n'_{os} \implies \lambda \gg 1$ precipitado abundante de la sal neutra en comparación con la fracción de la misma solubilizada.

α se define como:

$$\alpha = \frac{\text{nº de equivalentes por litro de NaOH añadidos}}{\text{nº de equivalentes por litro de la sal neutra}}$$

También resultan de interés:

P_o = producto de solubilidad "convencional" o "combinado" de la sal neutra = $[M^{++}] [A^-]^2$.

P = producto de solubilidad "convencional" o "combinado" de la hidroxisal única que se obtiene = $[M^{++}] [A^-]^{q/p} [OH^-]^{r/p}$

P_x = producto de solubilidad "convencional" o "combinado" del hidróxido = $[M^{++}][OH^-]^2$.

Supondremos en los razonamientos posteriores, que no se forman complejos del anión ni del catión y que el anión A^- no da origen, mediante hidrólisis, a su ácido conjugado AH . Posteriormente -y para cada situación concreta - se estudiarán los posibles complejos y el comportamiento diferencial de los ácidos débiles.

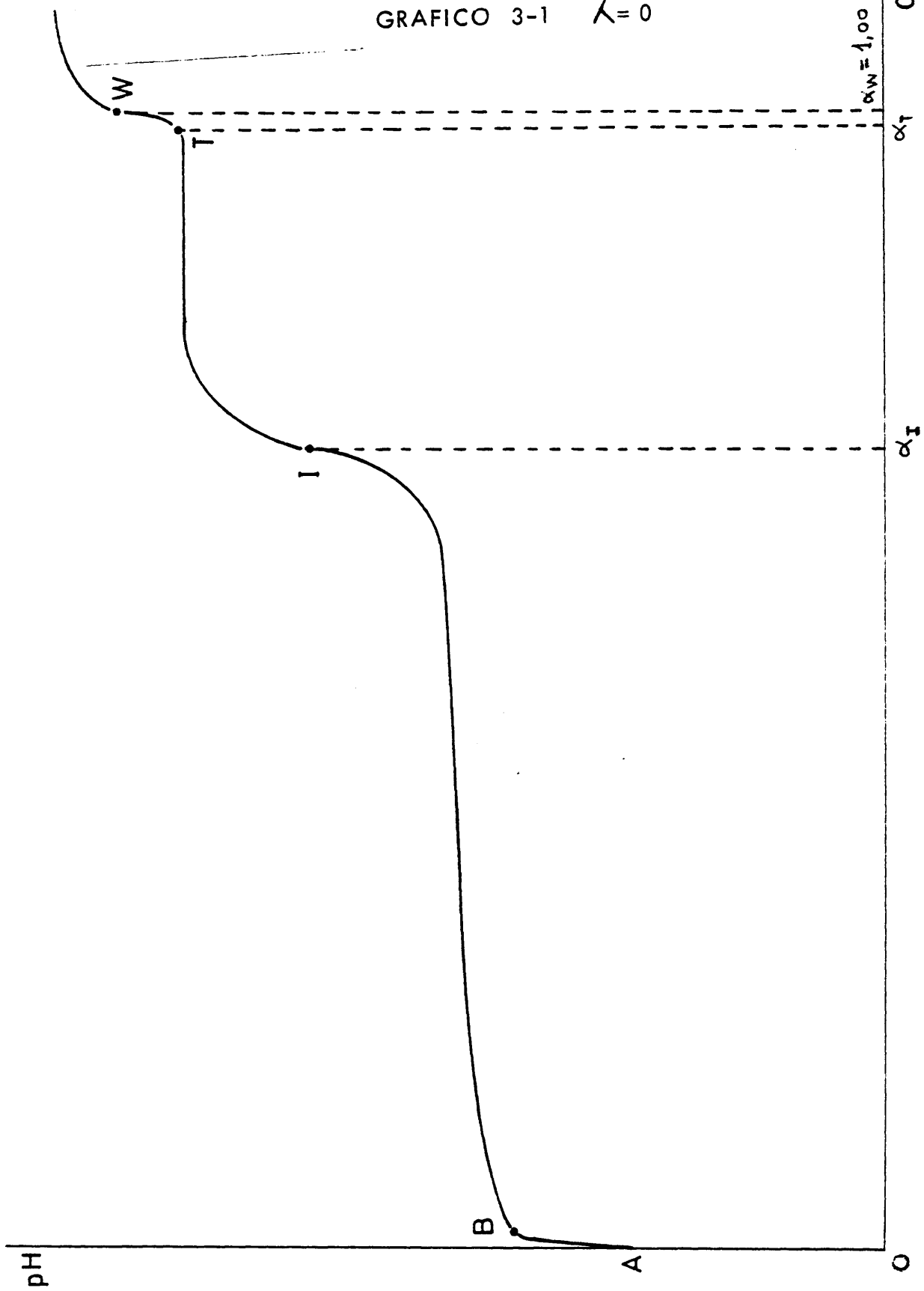
Vamos a considerar dos casos, según los valores de λ :

1^{er} caso $\lambda = 0$. Toda la sal neutra está disuelta. No se satisface el producto de solubilidad P_0 (salvo en el caso muy particular en que la disolución - esté saturada sin que haya sal neutra precipitada en el fondo; es decir, salvo cuando $n'_0 = n'_{os}$).

2º caso $\lambda > 0$. Existe una parte de la sal neutra disuelta y otra parte precipitada. Se satisface P_0 en tanto existe precipitado de reserva.

<u>1^{er} caso</u> $\lambda = 0$.
--

Los primeros hidroxiliones aportados por el alcali sirven para aumentar el pH (gráfico 3-1 tramo B) hasta que se alcanza en B el producto de solubilidad P de la hidroxisal $M_p A_q(OH)_r$. El valor α_B suele ser pequeño, puesto que se trata de pasar de una concentración de OH^- del orden de 10^{-10} ó 10^{-7} (los pH de las disoluciones de sales neutras suelen estar comprendidos entre 4 y 7) hasta otra de orden no superior a 10^{-4} (el pH final - en el proceso de formación de hidroxisales -antes de que empiece a formarse el hidróxido- suele ser inferior a 10).



Estudio del tramo BI

Para todo valor α comprendido entre α_B y α_I tendremos:

1º) número de equivalentes por litro de OH^- añadidos = $n'_0 \alpha$ de los cuales:

$n'_0 \alpha \gamma$ se utilizan para formar la hidroxisal

$n'_0 \alpha (1-\gamma)$ se emplean en incrementar el pH

y vale:

$$\gamma = \frac{1}{\alpha} \left[\alpha - \frac{1}{n'_0} (10^{\Delta \text{pH} - 1}) 10^{-14 + \text{pH}_{\text{inicial}}} \right]$$

Siempre que en tramo BI los $\Delta \text{pH} \rightarrow 0$, el valor de $\gamma \rightarrow 1$.

2º) Llamando π al número de moles precipitados de hidroxisal, para cada α se cumplirá:

$$\frac{r}{p} \pi = n'_0 \alpha \quad \text{ó bien} \quad \pi = \frac{p n'_0 \alpha}{r}$$

3º) Las concentraciones en las aguas madres serán:

$$[M^{++}] = \frac{n'_0}{2} \left(1 - \frac{2p}{r} \alpha \right)$$

$$[A^-] = n'_0 \left(1 - \frac{q}{r} \alpha \right)$$

$$[B^+] = \text{base incorporada} = n'_0 \alpha$$

Como en todo el tramo BI se cumple P, el valor de $[\text{OH}^-]$ será :

$$[\text{OH}^-] = \frac{p \cdot p/r}{\left[\frac{n'_0}{2} \left(1 - \frac{2p}{r} \alpha \right) \right]^{p/r} \left[n'_0 \left(1 - \frac{q}{r} \alpha \right) \right]^{q/r}}$$

Esta expresión nos permite predecir la forma que tendrá la curva de hidrólisis mientras dure esta parte del proceso de precipitación. Para ello estudiaremos gráficamente la curva auxiliar:

$$\theta = \left(1 - \frac{2p}{r} \alpha\right)^{p/r} \left(1 - \frac{q}{r} \alpha\right)^{q/r} \text{ y la } \frac{1}{\theta};$$

vemos que: (GRAFICO 3-2)

$$1^{\text{a}}) \text{ para } \alpha = 0; \quad \theta = 1, \quad \frac{1}{\theta} = 1$$

$$2^{\text{a}}) \text{ para } \alpha_1 = \frac{r}{2p} < 1; \quad \theta = 0, \quad \frac{1}{\theta} = \infty$$

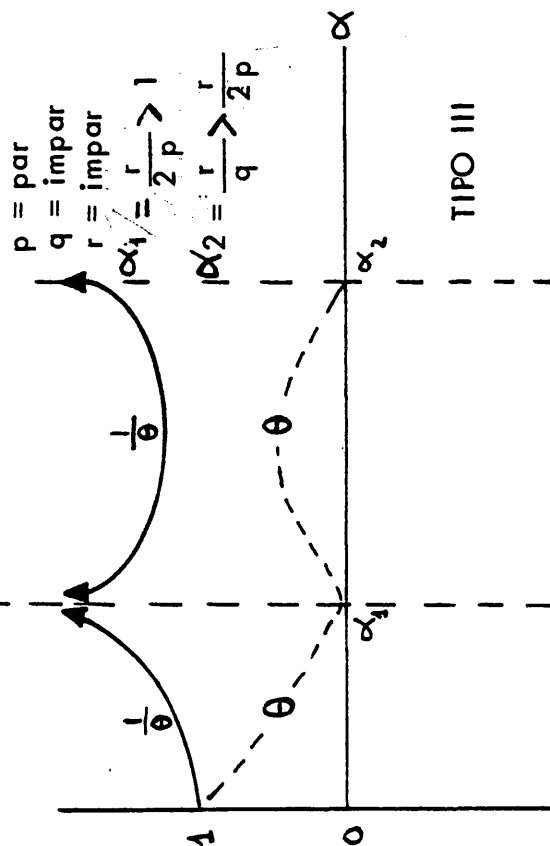
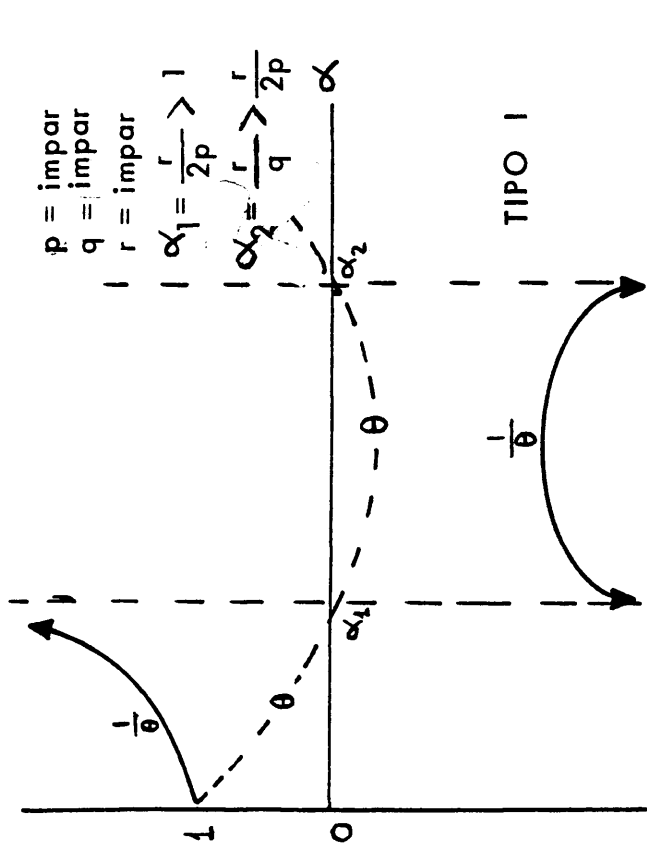
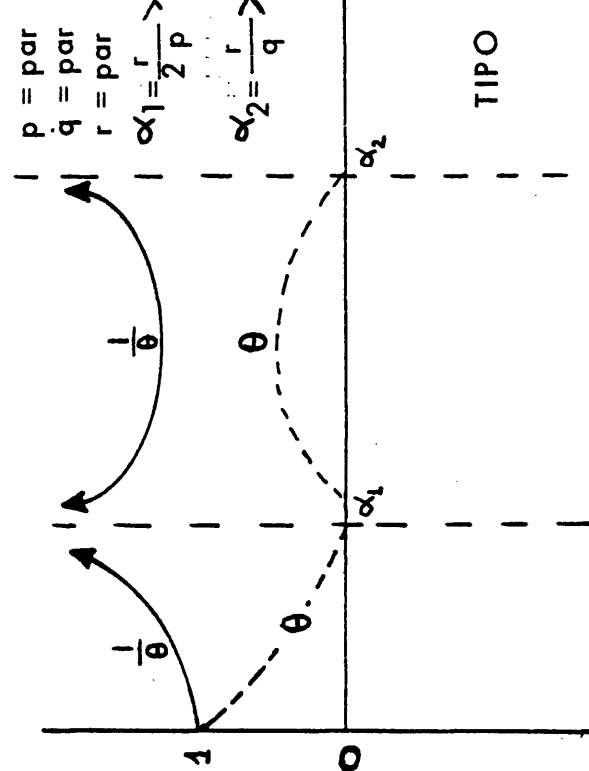
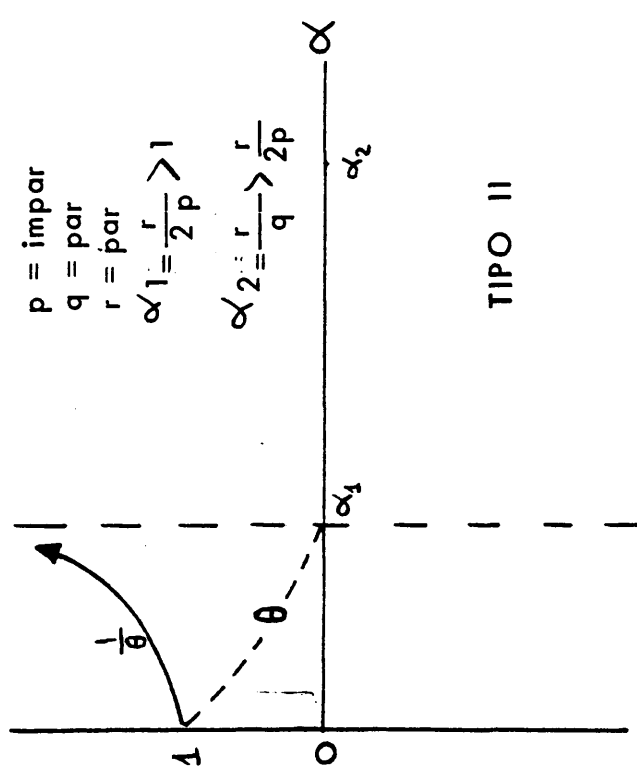
$$3^{\text{a}}) \text{ para } \alpha_2 = \frac{r}{q} > \frac{r}{2p}; \quad \theta = 0, \quad \frac{1}{\theta} = \pm \infty$$

Teóricamente pueden darse los cuatro tipos de curva que aparecen esquematizados en dicha gráfica 3-2, en los cuales se tienen en cuenta las paridades de p y q. Ahora bien, en cualquiera de ellos, desde $\alpha = 0$ hasta $\alpha_1 = \frac{r}{2p}$, tenemos una curva $\frac{1}{\theta}$ que es creciente; de donde se deduce que

$\left[\frac{\text{OH}^-}{n'_{\text{o}}}\right] = \frac{2p}{\theta} \frac{1}{\theta}$ es también una magnitud creciente en dicho intervalo.

Asimismo será creciente el pH de las aguas madres a medida que progresa la precipitación de la hidroxisal; es decir a lo largo del tramo BI.

Teóricamente para $\alpha_1 = \frac{r}{2p}$ la concentración del catión debiera anularse y el número de moles precipitados de hidroxisal sería entonces el máximo posible: $\pi_I = \frac{n'_{\text{o}}}{2}$, pero en las experiencias realizadas siempre pueden detectarse para $\alpha_1 = \frac{r}{2p}$ pequeñas concentraciones del catión en las aguas madres; además, debe ocurrir que la concentración de $M^{\frac{1}{2}}$ sea no nula para



poder satisfacer P.

Desde otro punto de vista, la tangente vertical que aparece en el gráfico 3-2 cuando $\alpha_1 = -\frac{r}{2p}$, implicaría que $\text{pH}_1 = \infty$; valor éste que, lógicamente, no puede darse en la realidad. Lo que ocurre es que en el punto I se ha alcanzado el producto de solubilidad del hidróxido (comienza también a detectarse analítica y espectrográficamente la presencia del mismo en el precipitado) y en la correspondiente curva de hidrólisis aparece un punto de inflexión. A partir de dicho valor, los pH siguen otro tramo de curva cuya ecuación ha de ser distinta de la del primero.

Estudio de la inflexión en I (gráfica 3-1)

En I se cumplen simultáneamente P y P_x :

$$P = [M^{++}]_I [A^-]_I^{q/p} [OH^-]_I^{r/p}$$

$$P_x = [M^{++}]_I [OH^-]_I^2$$

de donde:

$$\frac{[A^-]_I^{q/p}}{[OH^-]_I^{q/p}} = \frac{P}{P_x} \quad \text{y} \quad \frac{[A^-]_I}{[OH^-]_I} = \left(\frac{P}{P_x} \right)^{p/q}$$

Al haber añadido $n'_o \alpha_1 = n'_o - \frac{r}{2p}$ equivalentes de alcali, la concentración de M^{++} disminuye pero sin anularse. - Los moles de hidroxisal precipitada y las concentraciones de las demás especies químicas, en función de $[M^{++}]_I$, serán:

$$\text{moles precipitados de } MA_{q/p}(OH)_{r/p} = \frac{n'_o}{2} = [M^{++}]_I$$

$$[A^-]_I = n'_o - \frac{q}{p} \left(\frac{n'_o}{2} - [M^{++}]_I \right) = n'_o \frac{r}{2p} + \frac{q}{p} [M^{++}]_I$$

$[M^{++}]_I = n'_0 \frac{r}{2p}$ (concentración correspondiente al catión del alcalí añadido).

La electroneutralidad de la disolución exige:

$$2 [M^{++}]_I + [B^+]_I + [H^+]_I = [A^-]_I + [OH^-]_I$$

sustituyendo queda:

$$[M^{++}]_I \left(2 - \frac{q}{p} \right) + [H^+]_I = [OH^-]_I$$

de donde:

$$[M^{++}]_I \frac{r}{p} < [OH^-]_I \text{ y } [M^{++}]_I < \frac{p}{r} [OH^-]_I$$

Como $\frac{p}{r}$ suele ser una fracción sencilla, $[M^{++}]_I$ ha de ser de un orden de magnitud igual o menor que $[OH^-]_I$; en consecuencia, siempre que $[OH^-]_I$ sea despreciable frente a $[A^-]_I$ podrá escribirse:

$$\text{moles precipitados de } M A_{q/p}(OH)_{r/p} = \frac{n'_0}{2}$$

$$[A^-]_I = n'_0 \frac{r}{2p}$$

$$[OH^-]_I = n'_0 \frac{r}{2p} \left(\frac{p_x}{p} \right)^{p/q}$$

$$(M^{++})_I = \frac{p_x}{[OH^-]_I^2} = \frac{4p^2}{n'_0{}^2 r^2} p^{-\frac{2p}{q}}$$

Estudio del tramo II (gráfica 3-1)

A partir de $\alpha = \frac{r}{2p}$ los nuevos OH^- que aporta el alcalí se distribuyen de la siguiente manera:

(a) parte de ellos se emplean en aumentar el pH

(b) otra parte sirve para precipitar hidróxido ya que ha de cumplirse, desde ahora, que $[M^{++}][OH^-]^2 = p_x$; por

tanto, ha de continuar disminuyendo $[M^{++}]$ a medida que aumente el pH.

(c) La anterior disminución de $[M^{++}]$ hace que se redisuelva, parcialmente, la hidroxisal antes precipitada; los cationes M^{++} - que ahora se liberen - darán origen a nuevas precipitaciones del hidróxido. Entonces, puede decirse que las aguas madres actúan de convertidor y permiten la transformación (generalmente lenta) de la hidroxisal, que va engendrando el hidróxido correspondiente.

Para que se cumplan (b) y (c) es condición necesaria que $\Delta G^0 = -RTLP$ y $\Delta G^0_x = -RTL P_x$ satisfagan: $\Delta G^0_x > \Delta G^0$; condición esta equivalente a $P > P_x$.

Por otra parte, como para todo $\alpha > \frac{r}{2p}$ se cumple $[M^{++}] < [M^{++}]_I$ debe ocurrir que los moles de hidróxido precipitados según (b) sean despreciables frente a los que evolucionan según (c); llamando a estos últimos $(\pi'_e)_\alpha$ tendremos:

1º) El balance de los nuevos OH^- apartados por el alcali será:

$$n'_o \left(\alpha - \frac{r}{2p} \right) \gamma = \frac{q}{p} (\pi'_e)_\alpha$$

$$2º) [A^-] = n'_o \frac{r}{2p} + q (\pi'_e)_\alpha = n'_o \alpha - n'_o \left(\alpha - \frac{r}{2p} \right) (1-\gamma)$$

Esta expresión para $\gamma = 1$ se reduce a $[A^-] = n'_o \alpha$. A su vez para que $\gamma \rightarrow 1$ es condición necesaria y suficiente que $[OH^-] \ll [A^-]$.

3º) Como en todo el tramo IT se cumplen ambos productos de solubilidad (P y P_x), el valor $[OH^-]$ se relaciona con $[A^-]$ de la siguiente manera:

$$[OH^-] = [A^-] \left(\frac{P_x}{P} \right)^{p/q}$$

Bastaría entonces que $P_x \ll P$ para que $(\frac{P_x}{P})^{p/q} \ll 1$, lo cual implicaría a su vez que $[OH^-] \ll [A^-]$.

4º) $[M^{++}]$ alcanza valores inferiores a $[M^{++}]_I$, dichos valores pueden obtenerse de:

$$[M^{++}] = \frac{P_x}{[OH^-]^2} = \frac{P^{2p/q}}{[A^-]^2 P_x^{r/q}} = \frac{P^{2p/q}}{n_o'^2 P_x^{r/q}}$$

Estudio del punto T (gráfico 3-1)

En T culmina la evolución de la hidroxisal precipitada.

Se cumple:

$$n_o' (\alpha_T - \frac{r}{2p}) \gamma = \frac{q}{p} (\pi_e') \alpha_T = \frac{q n_o'}{2p}$$

puesto que han evolucionado, transformándose en hidróxido, los $\frac{n_o'}{2}$ moles de hidroxisal que había precipitados en I.

$$\alpha_T = \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{q}{2p} + \frac{r}{2p}$$

De aquí se deduce que si $\gamma \longrightarrow 1$ también ocurrirá que

$$\alpha_T \longrightarrow 1.$$

Las concentraciones valdrán en T:

$$[A^-]_T = n_o'$$

$$[OH^-]_T = n_o' \left(\frac{P_x}{P} \right)^{p/q}$$

$$[M^{++}]_T = \frac{1}{n_o'^2} \frac{P^{2p/q}}{P_x^{r/q}}$$

Estudio del tramo TW y del tramo posterior (gráfico 3-1)

En estos tramos las concentraciones ya no satisfacen P. Al aplicarlas en la expresión $[M^{++}][A^-]^{q/p}[OH^-]^{r/p}$ se obtienen valores inferiores a P. En todo el tramo TW se cumple:

$$[A^-] = n'_0$$

$$[OH^-] = \text{libre, con las limitaciones habituales}$$

$$[M^{++}] = \frac{P_x}{[OH^-]^2}$$

Para todo $\alpha > 1$ se mantiene $[A^-] = n'_0$. los $[OH^-]$ activos aumentan y la concentración de M^{++} disminuye, cumpliéndose en todo momento el producto de solubilidad del hidróxido.

Evolución de las concentraciones

La evolución de las concentraciones de las distintas especies químicas desde $\alpha = 0$ hasta $\alpha = 1$ se esquematiza en el gráfico 3-3. En el intervalo comprendido entre α_I y α_T las curvas que representan $[A^-]$ y $[OH^-]$ son prácticamente paralelas.

2º caso $\lambda > 0$

Inicialmente se satisface P_0 . La solución está saturada respecto a la sal neutra. La evolución del pH puede seguirse en el gráfico 3-4.

Estudio del punto A

Antes de comenzar la adición del alcali tenemos:

$$[M^{++}]_A = \frac{n'_{os}}{2}$$

$$\text{se cumple } [M^{++}]_A [A^-]_A^2 = P_0$$

$$[A^-]_A = n'_{os}$$

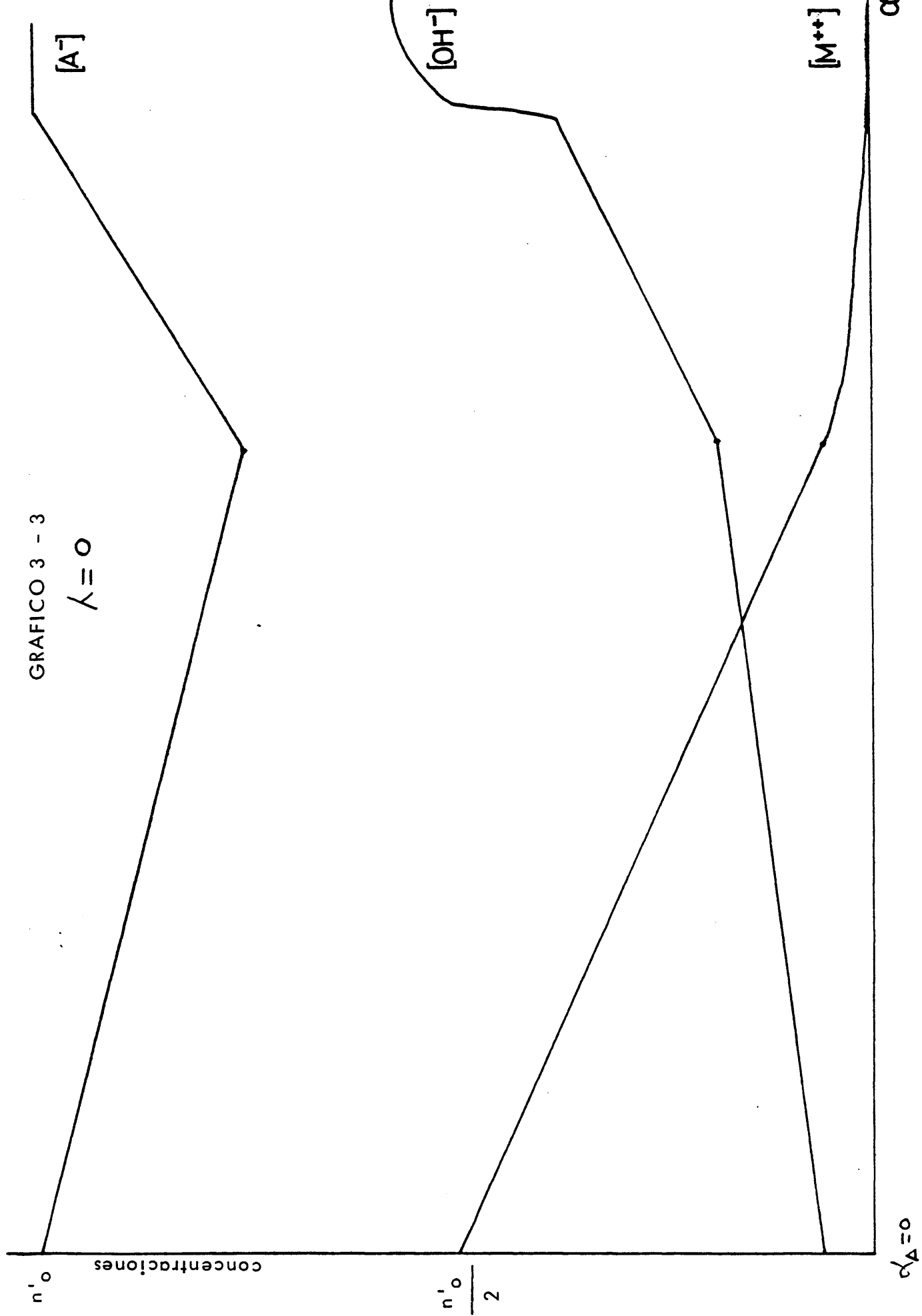
$$[B^+]_A = 0$$

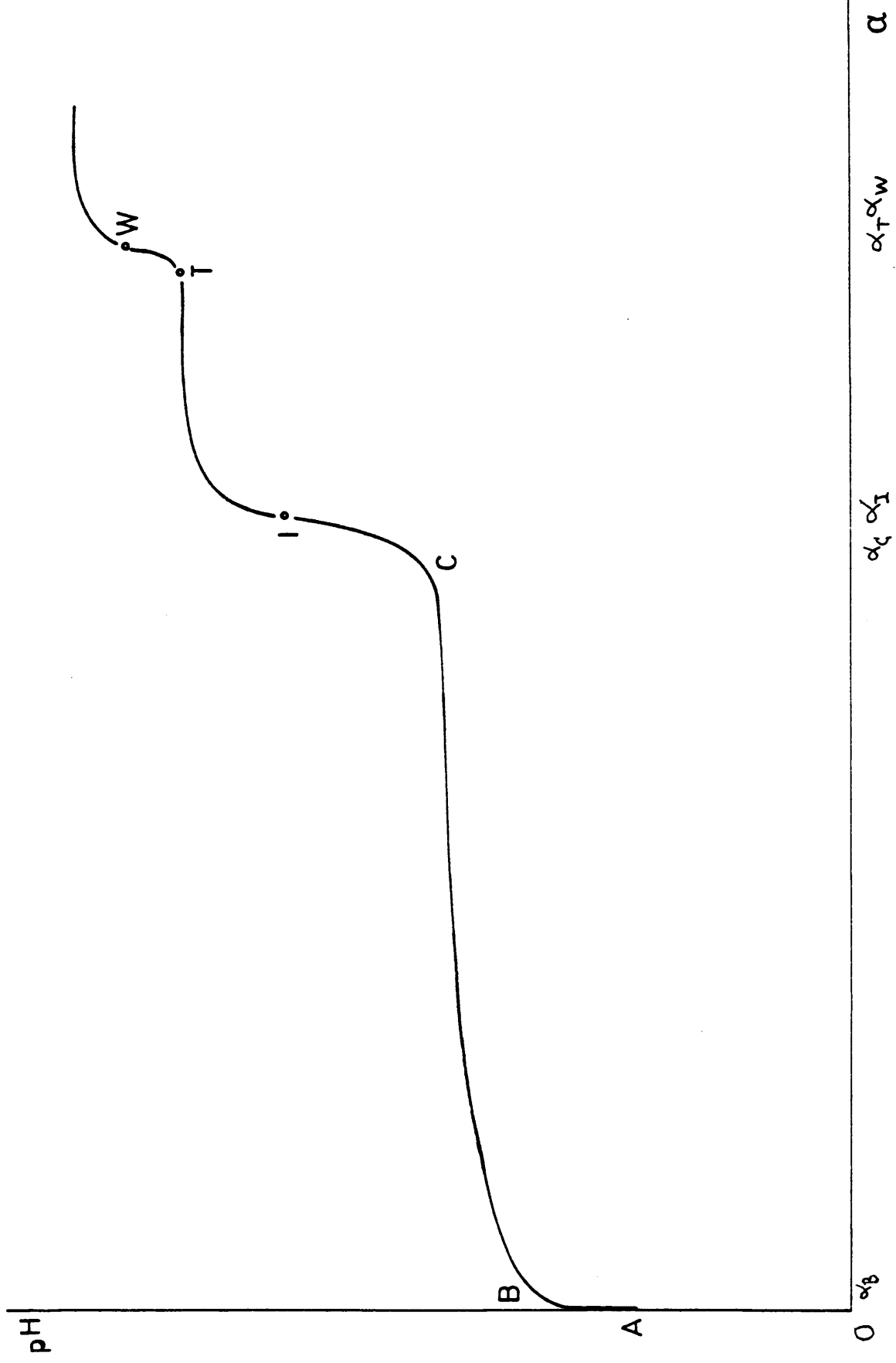
Los moles por litro de sal neutra sin disolver son:

$$\frac{n'_0 - n'_{os}}{2} = \frac{n'_{os}}{2} \lambda$$

GRAFICO 3 - 3

$$\lambda = 0$$





Estudio del tramo AB (gráfico 3-4)

Al añadir el alcali sube el pH hasta que en B también se satisface P ; a lo largo de todo el tramo AB tendremos:

$$[M^{++}] = \frac{n'_{os}}{2}$$

$$[A^-] = n'_{os}$$

$$[B^{++}] = n'_{os}(1+\lambda) \alpha$$

no se modifica el número de moles que quedan sin disolver de la sal neutra.

Estudio de B (gráfico 3-4)

$$[M^{++}]_B = \frac{n'_{os}}{2}$$

$$[A^-]_B = n'_{os}$$

$$[B^{++}]_B = n'_{os}(1+\lambda) \alpha_B$$

El valor de (OH^-) queda ligado con el de $[A^-]_B$ mediante:

$$\frac{[OH^-]_B}{[A^-]_B} = \left(\frac{p}{p_o} \right)^{p/r} \text{ de donde } [OH^-]_B = n'_{os} \left(\frac{p}{p_o} \right)^{p/r}$$

Estudio del tramo BC (gráfico 3-4)

Evoluciona el precipitado transformándose en hidroxisal para ello es condición necesaria y suficiente que $\Delta G_o^o = -RTL P_o$ y $\Delta G^o = -RTL P$ satisfagan: $\Delta G_o^o > \Delta G^o$, condición equivalente a $P_o > P$. En todo el intervalo, supuesto que $\gamma \rightarrow 1$, se cumple:

$$\begin{aligned} [M^{++}] &= \frac{n'_{os}}{2} - (\pi)_{\alpha} \\ [A^-] &= n'_{os} + \frac{r}{p} (\pi'_e)_{\alpha} - \frac{q}{p} (\pi)_{\alpha} \end{aligned} \quad \left| \begin{array}{l} (\pi)_{\alpha} = \text{n}^o \text{ de moles de} \\ \text{hidroxisal precipi-} \\ \text{tados directamente} \\ (\pi'_e)_{\alpha} = \text{n}^o \text{ de moles de sal} \\ \text{neutra que evolucionan} \\ \text{y se transforman en} \\ \text{hidroxisal.} \end{array} \right.$$

pero los OH^- aportados por el alcali serán:

$$n'_{\text{os}}(1+\lambda)\alpha = -\frac{r}{p}(\pi)_{\alpha} + -\frac{r}{p}(\pi'_{\text{e}})_{\alpha}$$

eliminando $-\frac{r}{p}(\pi'_{\text{e}})_{\alpha}$ entre esta última ecuación y $[A^-]$ queda:

$$[A^-] = n'_{\text{os}} + n'_{\text{o}}(1+\lambda)\alpha - \frac{r}{p}(\pi)_{\alpha} - \frac{q}{p}(\pi)_{\alpha} = n'_{\text{os}} + n'_{\text{os}}(1+\lambda)\alpha - 2(\pi)_{\alpha}$$

Entonces, en función de $(\pi)_{\alpha}$, las concentraciones valdrán:

$$[M^{++}] = \frac{n'_{\text{os}}}{2} - (\pi)_{\alpha}$$

$$[A^-] = n'_{\text{os}}[1 + (1+\lambda)\alpha] - 2(\pi)_{\alpha} = 2[M^{++}] + n'_{\text{os}}(1+\lambda)\alpha = 2[M^{++}] + n'_{\text{o}}\alpha$$

Expresión, esta última, que también podría haberse deducido de la condición de electroneutralidad de la disolución, habida cuenta que $[H^+]$ y $[OH^-]$ son despreciables frente a las concentraciones de las demás especies químicas.

Llevando los valores $[M^{++}]$ y $[A^-]$ al producto de solubilidad P_o tendremos:

$$[M^{++}](2[M^{++}] + n'_{\text{o}}\alpha)^2 - P_o = 0$$

El discriminante de esta ecuación cúbica es una cantidad siempre positiva, lo que implica una sola solución real para $[M^{++}]$; conocida esta se obtiene fácilmente el valor de $[A^-]$.

En todo el tramo BC se cumple:

$$[OH^-] = [A^-] \left(-\frac{p}{p_o} \right)^{p/r}$$

Las moles de precipitado serán:

a) de la sal neutra

$$\frac{n'_{\text{os}}}{2}\lambda - (\pi'_{\text{e}})_{\alpha} = \frac{n'_{\text{o}}}{2}[1 - \frac{2p}{r}\alpha] - [M^{++}]$$

b) de la hidroxisal

$$(\pi'_e)_\alpha + (\pi)_\alpha = -\frac{p}{r} n'_o \alpha$$

Estudio del punto C donde termina la evolución de la sal neutra (gráfico 3-4).

Se cumplirá en C :

$$\frac{n'_o}{2} \left[1 - \frac{2p}{r} \alpha_c \right] = \left[M^{++} \right]_c$$

de donde sustituyendo en P_α tendremos

$$\frac{n'_o}{2} \left[1 - \frac{2p}{r} \alpha_c \right] n'^2_o \left(1 - \frac{q}{r} \alpha_c \right)^2 - p_o = 0$$

Ecuación cúbica en α_c que puede resolverse sin dificultad. Ahora bien, el operar con $\lambda > 0$ solo tiene sentido cuando nos encontramos ante una sal bastante insoluble y queremos obtener cierta cantidad del precipitado en un volumen reducido o cuando se quiere comprobar que no existen hidroxisales menos básicas que la inicialmente obtenida. En el primer caso -que es el más frecuente- tendremos que $\lambda \gg 1$ y que n'_o es una concentración relativamente pequeña. Entonces $\left[M^{++} \right] < n'_o$ será $\left[M^{++} \right] \ll n'_o$ y la evolución de la sal neutra terminará cuando:

$$\frac{n'_o}{2} \left[1 - \frac{2p}{r} \alpha_c \right] = 0, \text{ es decir cuando } \alpha_c = \frac{r}{2p} \text{ que es el mismo valor que habíamos obtenido para la inflexión en el caso } \lambda = 0.$$

Para dicho punto C tendremos entonces: moles insolubilizados de $MA_2 = 0$; moles insolubilizados de $MA_{q/p}(OH)_{r/p} =$
 $= -\frac{p}{r} n'_o \alpha_I = \frac{n'_o}{2}$

$$\left[A^- \right]_c = n'_o - \frac{n'_o}{2} \frac{q}{p} = n'_o \frac{r}{2p}$$

$$\frac{[M^{++}]_c}{[A^-]_I} = \frac{P_o}{\frac{n_o^2}{4p^2} - \frac{r^2}{4p^2}} = \frac{4 n_o^3}{n_o^2 - \frac{r^2}{4p^2}} = \frac{16p^2 n_o^3}{(1 + \lambda)^2 r^2}$$

cantidad esta última que al ser $\lambda \gg 1$ tiende a cero.

Estudio del tramo C I (gráfico 3-4)

A partir del valor de α_c que anule la correspondiente ecuación cúbica, todos los OH^- que se sigan incorporando a la disolución van a servir para elevar el pH y para precipitar mas hidroxisal, hasta que se cumpla P_x . En este intervalo ha dejado de cumplirse P_o .

Tenemos:

moles adicionales que se forman de hidroxisal = $\pi'' = -\frac{p}{r} n_o' (\alpha - \alpha_c)$

Las concentraciones valdrán a lo largo del intervalo:

$$\begin{aligned} [M^{++}] &= [M^{++}]_c + \pi'' = \frac{n_o'}{2} - \left(1 - \frac{2p}{r} \alpha_c\right) - \frac{p}{r} n_o' (\alpha - \alpha_c) \\ &= \frac{n_o'}{2} - \left(1 - \frac{2p}{r} \alpha\right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [A^-] &= [A^-]_c - \frac{q}{p} \pi'' = n_o' \left(1 - \frac{q}{r} \alpha_c\right) - \frac{q}{r} n_o' (\alpha - \alpha_c) \\ &= n_o' \left(1 - \frac{q}{r} \alpha\right) \end{aligned}$$

$$[OH^-] = \frac{p^{p/r}}{\left[\frac{n_o'}{2} - \left(1 - \frac{2p}{r} \alpha\right)\right]^{p/r} \left[n_o' \left(1 - \frac{q}{r} \alpha\right)\right]^{q/r}}$$

De esta última expresión (idéntica a la obtenida cuando $\lambda = 0$) puede deducirse que la inflexión también tiene lugar para $\alpha_I = \frac{r}{2p}$

Estudio del punto I y de los tramos IT y TW (gráfico 3-4)

Los razonamientos son iguales a los anteriormente realizados para $\lambda = 0$.

Cabe destacar que el punto C tiende a confundirse con el I cuando $\lambda \gg 1$, es decir que la redisolución de la sal neutra, evolucionando hacia la hidroxisal, coincide prácticamente con el comienzo de la precipitación del hidróxido.

Evolución de las concentraciones.

Las concentraciones de las distintas especies químicas desde $\alpha = 0$ hasta $\alpha = 1$ han sido esquematizadas en el gráfico 3-5. Para mayor claridad se ha tomado $\lambda = 1$. Esencialmente ambos gráficos difieren en que cuando $\lambda > 0$, $[A^-]$ es creciente en el intervalo $\alpha_B - \alpha_C$ y, en cambio, resulta decreciente si $\lambda = 0$. También destacaremos que en $\lambda > 0$ existen dos tramos para los que $[A^-]$ y $[OH^-]$ se mantienen prácticamente paralelos así como el pequeño descenso que $[A^-]$, pero no $[OH^-]$, experimenta en el intervalo $\alpha_C - \alpha_I$.

Condiciones de formación

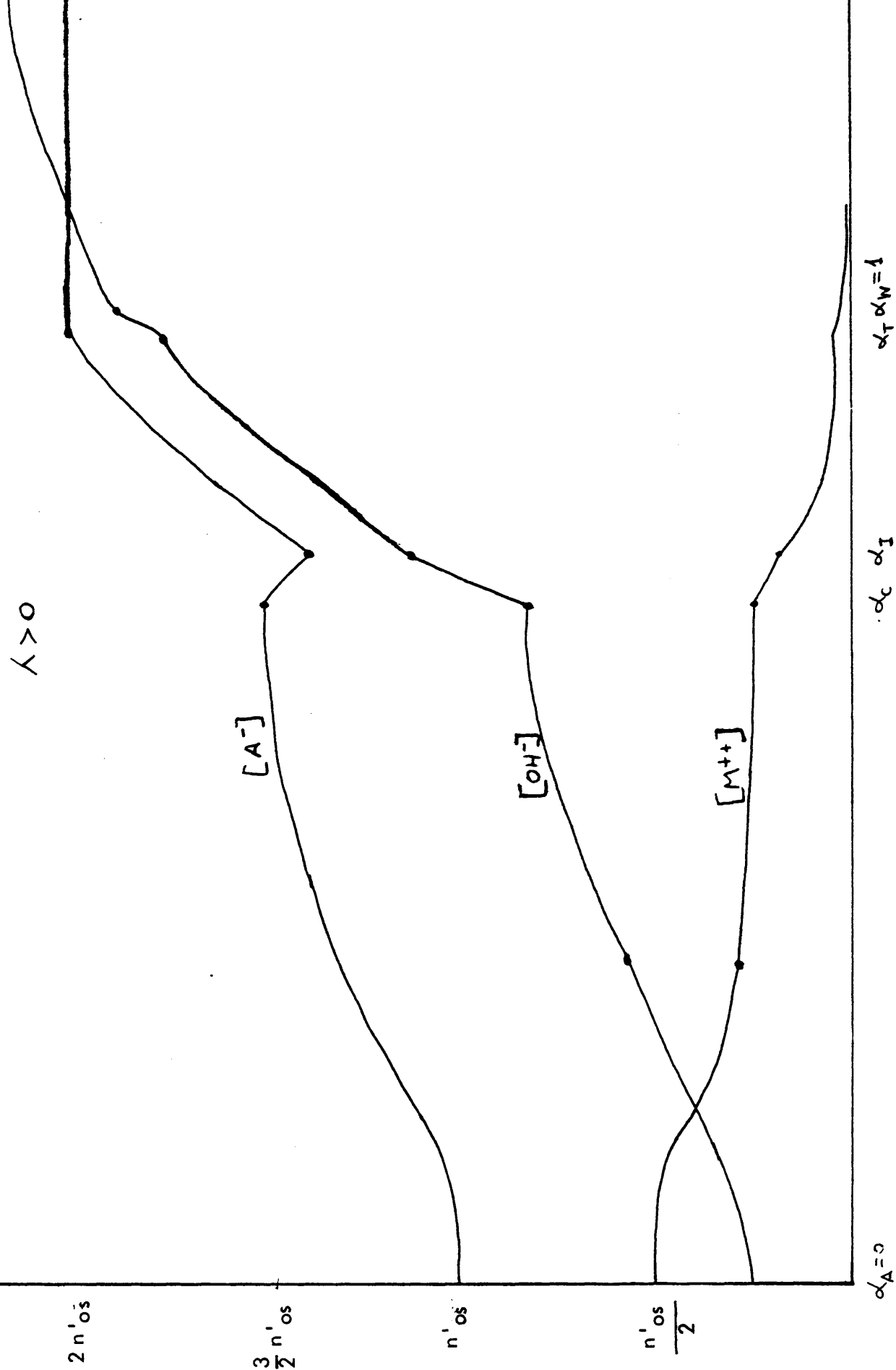
La formación de una hidroxisal intermedia entre la sal neutra y el hidróxido depende del valor de P y de la concentración inicial de la sal neutra n'_0 . Para conseguir que la hidroxisal precipite es preciso aumentar $[OH^-]$ hasta que se satisfaga dicho producto de solubilidad. Pueden presentarse dos variantes que se esquematizan en el gráfico 3-6. En la variante (a) no aparece inflexión horizontal alguna, hasta que $[OH^-]$ alcanza el

valor $[OH^-] = \sqrt{\frac{P_x}{[M^{++}]_A}}$, siendo $[M^{++}]_A$ la concentración inicial

concentraciones

GRAFICO 3 - 5

$\lambda > 0$



del catión. En la variante (b) aparece una inflexión horizontal,

punto B, antes del valor $[OH^-] = \sqrt{\frac{P_x}{[M^{++}]_A}}$

y posteriormente otra inflexión horizontal en las proximidades

de $[OH^-] = \sqrt{\frac{P_x}{[M^{++}]_B}}$

Con independencia de que se siga (a) y (b) podemos considerar los casos: $\lambda = 0 \rightarrow n'_o < n'_{os}$ y $\lambda > 0 \implies [M^{++}]_A = -\frac{1}{2} n'_{os}$ y $[A^-]_A = n'_{os}$.

Caso $\lambda > 0$

Gráfico (a)

Si la solución evoluciona, al añadirle el alcali, conforme al gráfico (a), esto significa que lo primero que precipita es el hidróxido; dicho producto empieza a formarse cuando

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{P_x}{[M^{++}]_A}}; [M^{++}]_A = [M^{++}]_T = -\frac{n'_{os}}{2}$$

A lo largo de AT se ha cumplido siempre:

$$[M^{++}][A^-]^2 = P_o$$

$$[M^{++}][OH^-]^2 < P_x$$

pero $[A^-]$ ha permanecido invariable mientras que $[OH^-] =$

$n'_o \alpha = n'_{os}(1 + \lambda) \alpha$ ha ido incrementándose constantemente. No existe ningún valor de P tal que hubiesemos podido escribir

$[M^{++}][A^-]^{q/p}[OH^-]^{r/p} = P$, en ningún punto del citado intervalo.

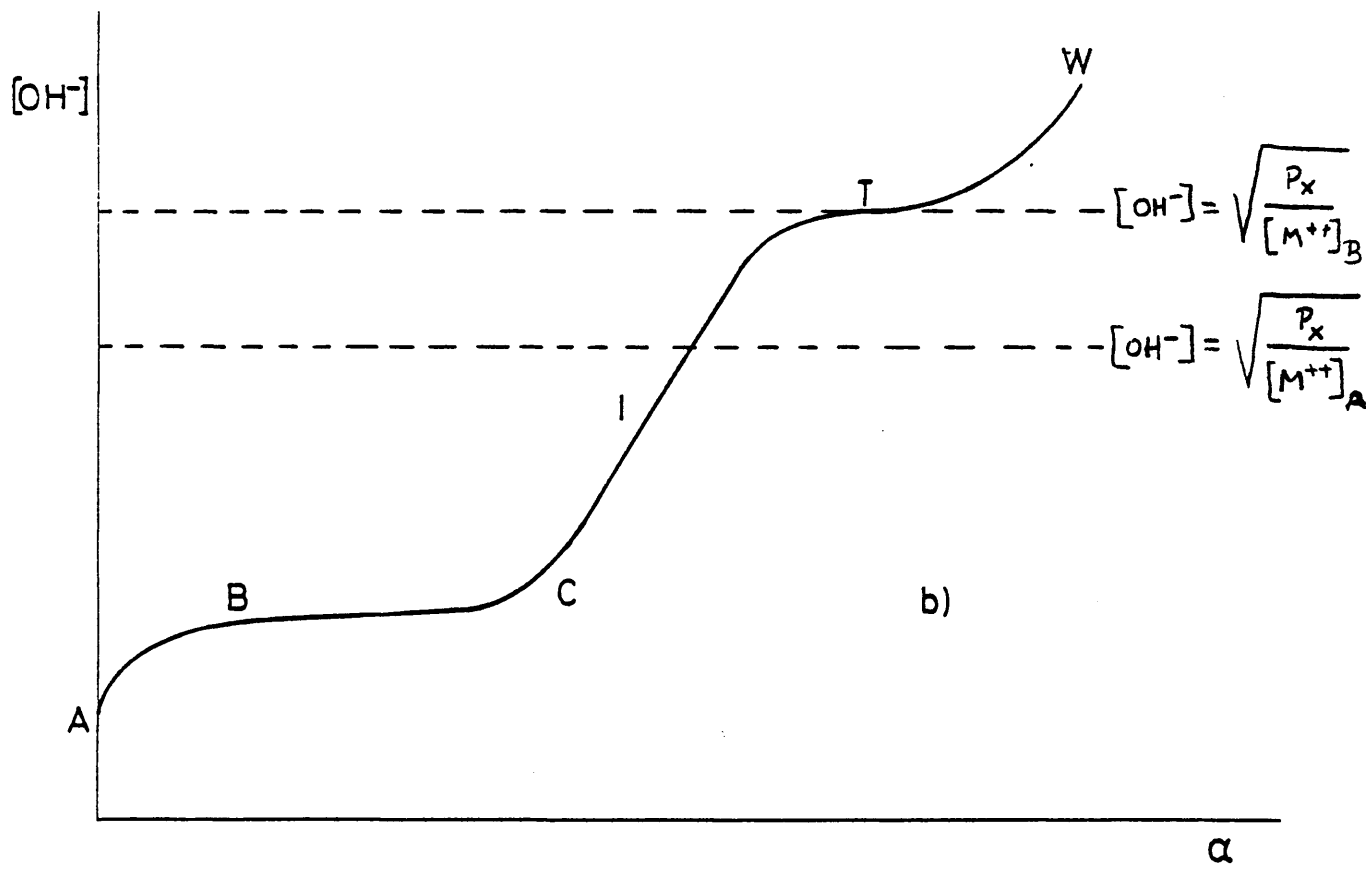
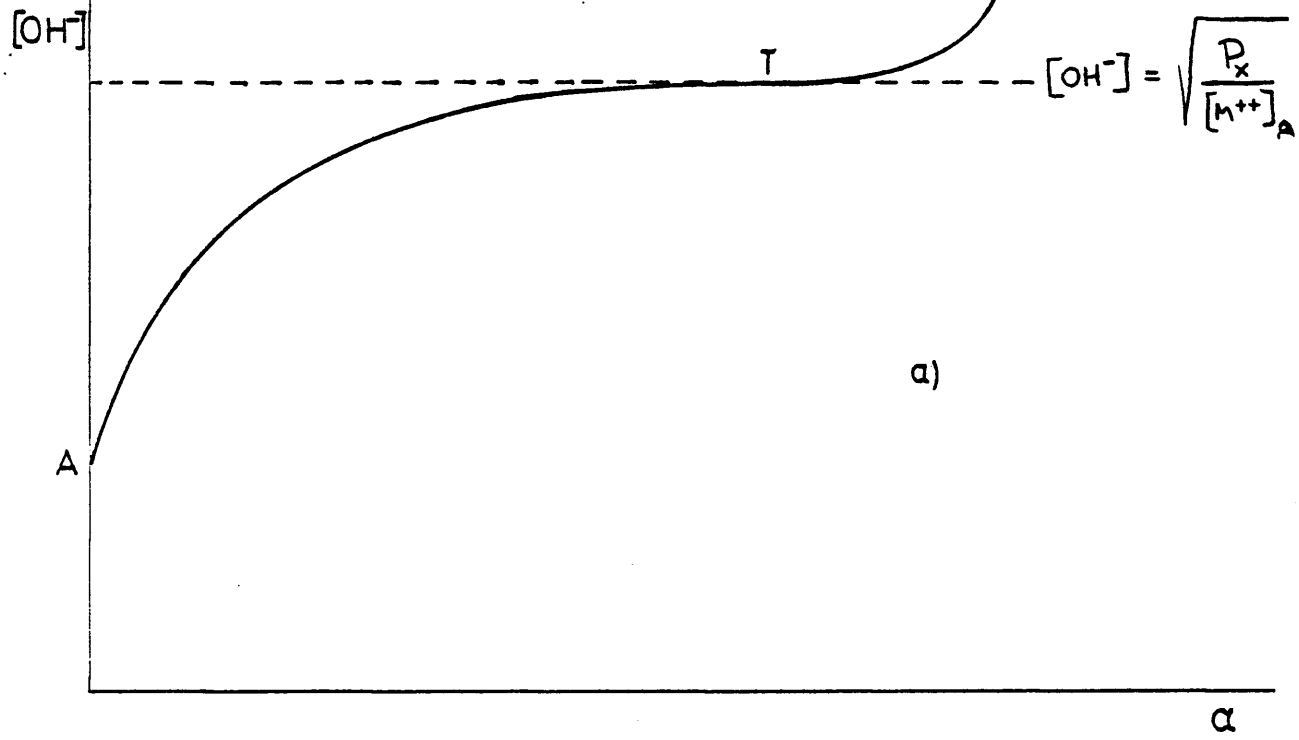


Gráfico (b)

Existe un valor de α , al que llamamos α_B , a partir del cual el crecimiento de (OH^-) no guarda proporción con las cantidades de alcali incorporado ($n'_0 \alpha$). Se forma un precipitado distinguible del hidróxido. A partir de B deberá cumplirse:

$$[M^{++}] [A^-]^2 = P_0$$

$$[M^{++}] [A^-]^{q/p} [OH^-]^{r/p} = P$$

$$[M^{++}] [OH^-]^2 < P_x$$

Como la igualdad $\frac{[A^-]}{[OH^-]} = \left(\frac{P_0}{P} \right)^{p/r}$ se mantiene en todo el intervalo, sustituyendo $[OH^-] = [A^-] \left(\frac{P}{P_0} \right)^{p/r}$ en la última desigualdad queda:

$$[M^{++}] [A^-]^2 \left(\frac{P}{P_0} \right)^{2p/r} < P_x \text{ y de aquí se deduce:}$$

$P < \sqrt[2p]{P_0^q P_x^r}$ y como $P_x < P_0$, para los cationes divalentes y trivalentes mas usuales, puede inferirse que $P_x < P < P_0$.

En definitiva, la condición de formación de la hidroxisal puede expresarse así:

La condición para que precipite una hidroxisal $M A_{q/r} (OH)_{r/p}$ en la hidrolisis alcalina de una disolución saturada de la sal neutra es que su producto de solubilidad tenga un valor intermedio entre P_x y P_0 y que, además, se cumpla: $P < \sqrt[2p]{P_0^q P_x^r}$

Caso $\lambda = 0$

Gráfico (a)

$$\text{Tenemos } [M^{++}]_A = [M^{++}]_T = \frac{n'_0}{2}$$

$$\text{y } [M^{++}] [A^-]^2 < P_0$$

Así como $\left[M^{++} \right] \left[OH^- \right]^2 < P_x$ hasta llegar a T donde

$\left[M^{++} \right]_T \left[OH^- \right]^2_T = P_x$ no ha existido, en dicho intervalo, ningún valor de P tal que: $\left[M^{++} \right] \left[A^- \right]^{q/p} \left[OH^- \right]^{r/p} = P$.

Gráfico (b)

A partir de B tendremos:

$$\left[M^{++} \right] \left[A^- \right]^2 < P_o$$

$$\left[M^{++} \right] \left[A^- \right]^{q/p} \left[OH^- \right]^{r/p} = P$$

$$\left[M^{++} \right] \left[OH^- \right]^2 < P_x$$

En todo el intervalo B C se cumple:

$$\left[A^- \right] < \sqrt{\frac{P_o}{\left[M^{++} \right]}} \text{ y } \left[OH^- \right] < \sqrt{\frac{P_x}{\left[M^{++} \right]}}$$

Sustituyendo en P se deduce que:

$$P < \left[M^{++} \right] \left(\frac{P_o}{\left[M^{++} \right]} \right)^{q/2p} \left(\frac{P_x}{\left[M^{++} \right]} \right)^{r/2p}$$

es decir:

$P < \sqrt[2p]{P_o^q P_x^r}$, que es la misma condición que habíamos encontrado para $\lambda > 0$

Sin embargo como aquí tenemos un grado mas de libertad (que es la concentración inicial de las aguas madres) y deberá cumplirse, además, que n'_o tenga un valor mínimo para que precipite la hidroxisal y no el hidróxido; dicha condición puede deducirse eliminando α de :

$$-\frac{1}{2} n'_o (n'_o)^{q/p} (n'_o \alpha)^{r/p} = P$$

$$\text{y } -\frac{1}{2} n'_o (n'_o \alpha)^2 < P_x$$

de donde $\alpha < \left(\frac{P_x}{-\frac{1}{2} n'_o} \right)^{1/2}$ lo que permite obtener la condición;

$$\frac{1}{2} n_o'^3 \left(\frac{p_x}{\frac{1}{2} n_o'^3} \right)^{\frac{r}{2p}} > p \text{ y, a partir de ella, deducir que } n_o' \text{ debe-}$$

rá satisfacer necesariamente:

$$n_o' > \sqrt[3]{2 \frac{p^{2p/q}}{p_x^{r/q}}}$$

Cuando $n_o' = n_o'_{\text{ss}}$, y la disolución se satura, la condición anterior se transforma en $\sqrt[3]{2p_o} > \sqrt[3]{2 \frac{p^{2p/q}}{p_x^{r/q}}}$ equivalente a la expresión ya conocida: $p < \sqrt[2p]{p_o^q p_x^r}$

En resumen, con las limitaciones operatorias previamente indicadas, podemos establecer que la condición general de formación de una hidroxisal $M_p A_q (OH)_r$ es la de que su producto de solubilidad sea intermedio entre el del hidróxido correspondiente y se cumpla, además, que:

$$p < \sqrt[2p]{p_o^q p_x^r}$$

A su vez -salvo impedimentos materiales derivados de una excesiva concentración - la hidroxisal mencionada podrá obtenerse a partir de la disolución saturada de la sal neutra; también podrá obtenerse de las no saturadas cuya concentración n_o' sea mayor

que $\sqrt[3]{2 \frac{p^{2p/q}}{p_x^{r/q}}}$.

3.2.1. APLICACION AL HIDROXIACETATO DE COBRE

a) Solubilidad del $\text{Ac}_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Se ha partido de $\text{Ac}_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$, R.A Merck, para preparar las disoluciones que habrían de someterse, posteriormente a hidrólisis alcalinas. Dado que era preciso conocer -aunque solo - fuera de forma aproximada- la solubilidad de la sustancia de partida (para poder fijar λ) se determinaron los valores de las normalidades y del pH que figuran en la tabla III-1.

b) Curvas de hidrolisis rápida

Al hidrolizar una disolución 0,5 N de Ac_2Cu con NaOH 1N se obtuvo la gráfica 3-7 en la que puede observarse como la inflexión se inicia cuando $\alpha \approx 0,75$. Los precipitados no han sido envejecidos. Las medidas del pH se realizaron simplemente cuando se estabilizaba la aguja del potenciómetro. El valor de $\alpha = 0,75$ nos indica que la posible hidroxisal formada ha de ser tal que

$\frac{r}{2p} = \frac{3}{4}$; esto equivale a decir que su fórmula empírica ha de ser: $\text{Cu}_2\text{Ac}_1(\text{OH})_3$.

c) Principales ensayos realizados

Operamos ya según el método del volumen fijo. Preparamos nueve muestras con las precauciones habituales procurando, además, que la adición de la sosa se hiciera mediante disoluciones lo más diluidas posible y con agitación continuada. En la tabla III-2 figuran la concentración de partida, el grado de hidrólisis a que se sometió cada muestra, el agente hidrolizante y su concentración, así como la temperatura y el periodo de envejecimiento.

En el gráfico nº 3-8 se ha representado la curva de hidrólisis, correspondiente a la referida serie de experiencias.

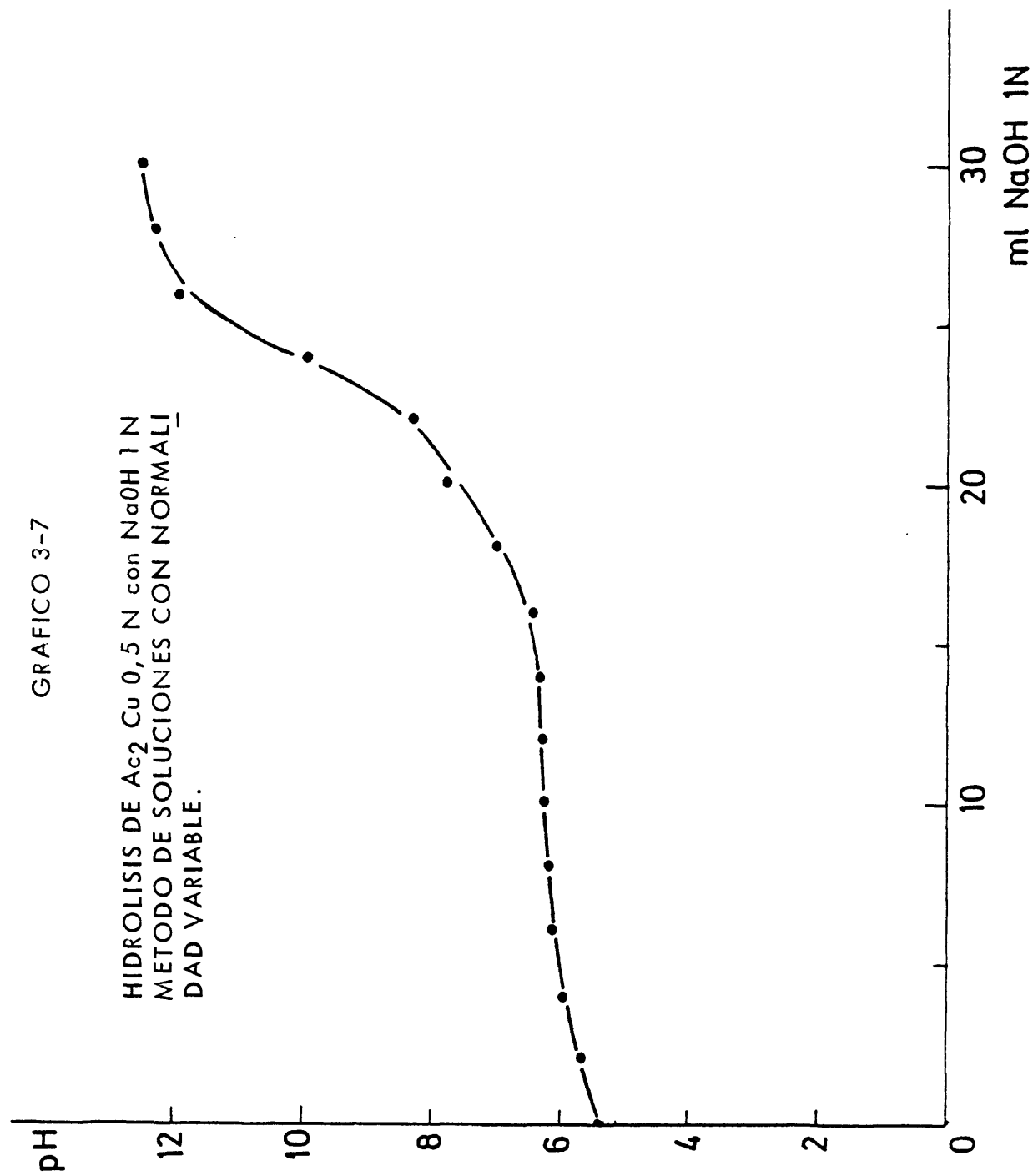
CANTIDADES DISUELTAS DE ACETATO DE COBRE MONOHIDRATADO Y

pH DE LAS DISOLUCIONES CORRESPONDIENTES A 25° C.

Cantidades disueltas g/l	Normalidad correspondiente	pH de la disolución
20	0,2	5,70
40	0,4	5,45
60	0,6	5,32
80	0,8 (saturada)	5,29
100	1,0	5,28
120	1,2	5,28

GRAFICO 3-7

HIDROLISIS DE Ac_2Cu 0,5 N con NaOH 1 N
METODO DE SOLUCIONES CON NORMALI-
DAD VARIABLE.



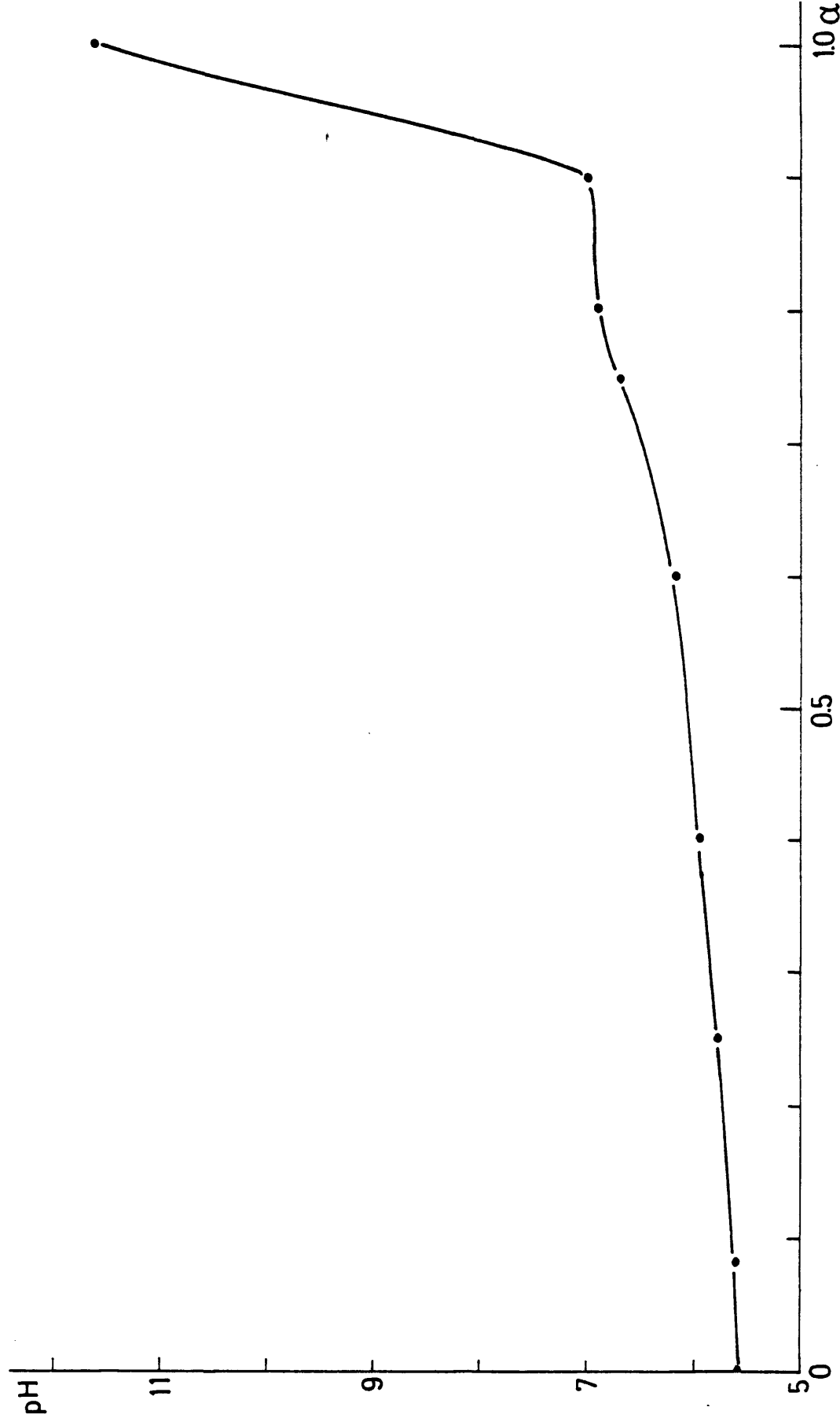
TAULA III - 2

HIIDROLISIS DE DISOLUCIONES 0,125 N DE ACETATO DE COBRE. METODO DEL VOLUMEN FIJO. TEMPERATURA AMBIENTE.
ENVEJECIMIENTO 30 DIAS. AGENTE HIIDROLIZANTE: NaOH 0,25 N.

Grado de hidrolisis α	AGUAS MADRES				PRECIPITADO			FORMULA DEL PRECIPITADO	OBSERVACIONES
	pH	Acetato g/l	Cobre g/l	%	Acetato %	Cobre %	$\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$ %		
0,00	5,60	7,40	4,00	0	0	0	0	---	---
0,08	5,65	7,32	3,56	22,13	48,00	29,87		$\text{Cu}_2\text{Ac}(\text{OH})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$	
0,25	5,00	6,75	2,65	21,73	40,80	29,47		$\text{Cu}_2\text{Ac}(\text{OH})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$	color verde claro, el mismo diagrama
0,40	5,95	6,38	1,85	22,56	40,20	29,24		$\text{Cu}_2\text{Ac}(\text{OH})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$	de Rayos X para todos
0,60	6,20	5,77	0,81	20,85	50,40	28,75		$\text{Cu}_2\text{Ac}(\text{OH})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$	
0,75	6,65	5,43	0,12	17,28	49,30	33,42		$\text{Cu}_2\text{Ac}(\text{OH})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O} +$ $\text{Cu}(\text{OH})_2 + n \text{H}_2\text{O}$	color verde más azu- lado, los diagramas
0,80	6,80	6,14	0,10	14,28	50,40	35,32		$\text{Cu}_2\text{Ac}(\text{OH})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O} +$ $\text{Cu}(\text{OH})_2 + n' \text{H}_2\text{O}$	de Rayos X indican mezcla con el hidróxido
0,90	6,95	6,67	-	2,02	64,00	33,10		$\text{Cu}_2\text{Ac}(\text{OH})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O} +$ $\text{Cu}(\text{OH})_2 + n'' \text{H}_2\text{O}$ indicios de CuO	igual que el anterior pero con indicios de óxido
1,00	11,65	7,38	-	1,37	71,00	26,83		$\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{CuO} +$ $n''' \text{H}_2\text{O}$	líneas del óxido, color oscuro.

GRAFICO 3 - 8

HIDROLISIS DE UNA DISOLUCION DE Ac_2Cu 0,125 N A TEMPERATURA AMBIENTE.
TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO 30 DIAS. VOLUMEN FIJO. AGENTE HIDROLIZANTE: NaOH



Asimismo en el gráfico 3 -9 figuran otras tres series realizadas en condiciones operatorias diferentes.

d) Identificación de precipitados

Los análisis de los distintos precipitados que se obtuvieron en el bloque principal de ensayos conducen a las fórmulas que figuran en la tabla III -2.

Para valores de $\alpha < 0,75$ se obtiene siempre como fórmula empírica del precipitado: $\text{Cu}_2\text{Ac}(\text{OH})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$. Al mismo tiempo los difractogramas correspondientes son, en todos los casos, idénticos al que se representa en la gráfica 3-10.

Para valores de $\alpha > 0,75$ aumenta la proporción de Cu^{++} y disminuye la de Ac^- en el precipitado al tiempo que en los diagramas de rayos X se aprecian además, líneas de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y para $\alpha = 0,9$ líneas claras del óxido. El precipitado se oscurece al aumentar α y es de color negro para $\alpha = 1$. Valores superiores de α , correspondientes a otras experiencias realizadas, muestran reforzamiento de las líneas de CuO y desvanecimiento progresivo de las del $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

e) Influencia de la temperatura

Dado que los resultados (análisis y difractogramas) obtenidos a distintas temperaturas no eran coincidentes, se realizaron los ensayos que figuran en la tabla III-3. En ellos puede apreciarse como incrementos de temperatura y mayores tiempos de actuación de la misma se traducen en un oscurecimiento del precipitado y en un descenso del valor del pH. El fenómeno va acompañado de un desprendimiento perceptible de AcH cuando se abre el recipiente donde ha tenido lugar la reacción. Podría interpretarse el proceso como una hidrólisis adicional que, por una parte, proporciona OH^- para formar el $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (que posteriormente

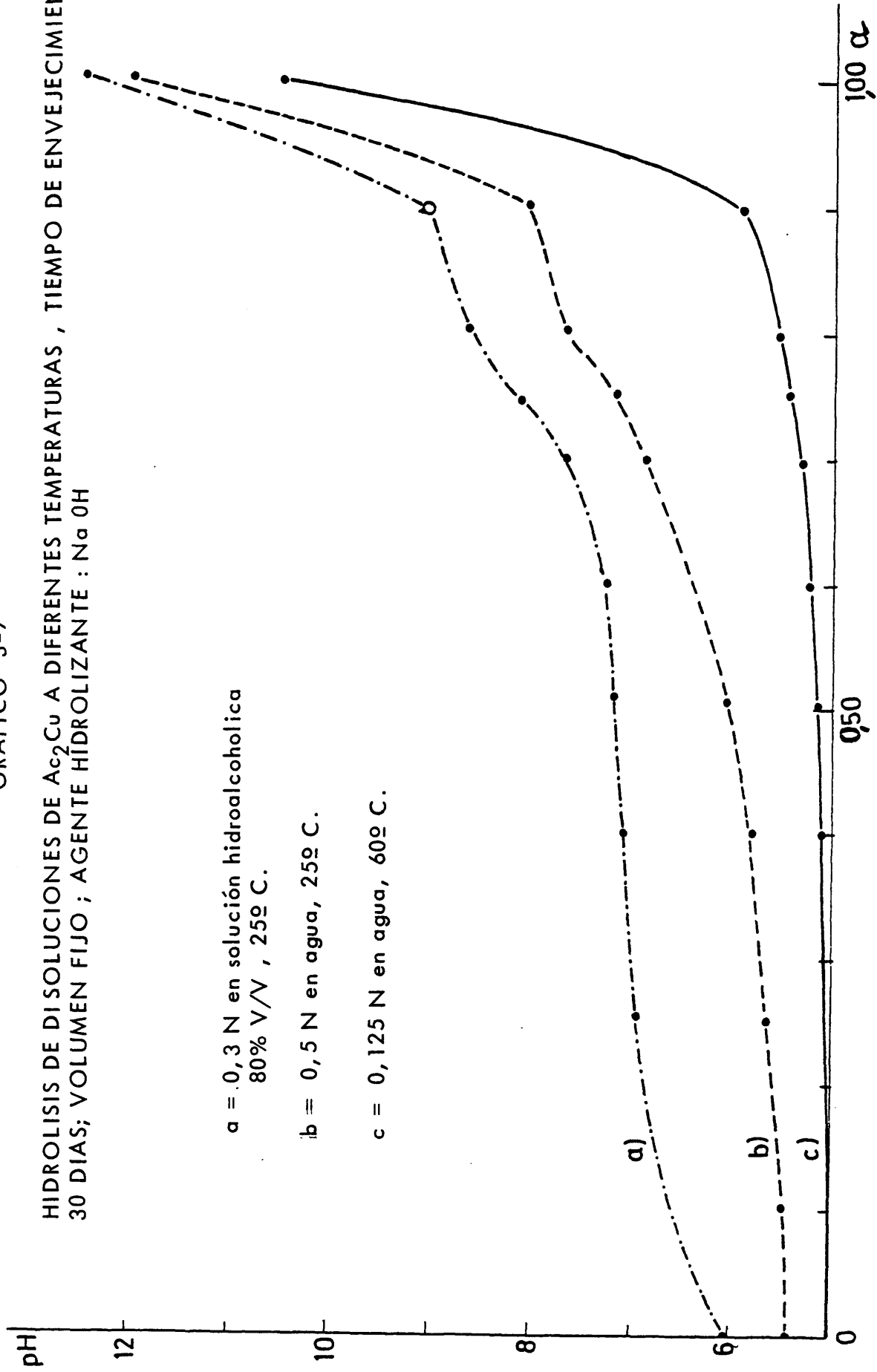
GRAFICO 3-9

HIDROLISIS DE DISOLUCIONES DE Ac_2Cu A DIFERENTES TEMPERATURAS , TIEMPO DE ENVEJECIMIENT
30 DIAS; VOLUMEN FIJO ; AGENTE HIDROLIZANTE : $NaOH$

a = 0,3 N en solución hidroalcohólica
80% V/V , 25° C.

b = 0,5 N en agua, 25° C.

c = 0,125 N en agua, 60° C.



[illegible]

TABLA III - 3

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA HIDROLISIS ALCALINA DE
DISOLUCIONES 0,5 N DE ACETATO DE COBRE.

VALORES DEL pH MEDIDOS A 25° C, EN TODOS LOS CASOS. ENVEJECIMIEN-
TOS A LAS TEMPERATURAS Y DURANTE LOS TIEMPOS INDICADOS.

(D = oscurecimiento del precipitado; N = ennegrecimiento, debido
a la presencia de CuO).

α	25° C	25° C	40° C	40° C	60° C	60° C	80° C	100° C
	2 dias	7 dias	2 dias	7 dias	2 dias	7 dias	2 dias	2 dias
0,00	5,50	5,50	5,50	5,50	5,15 (D)	5,10 (D)	4,80 (D)	4,20 (N)
0,25	5,75	5,75	5,75	5,75	5,55 (D)	5,50 (D)	4,90 (D-N)	4,52 (N)
0,50	6,05	6,02	6,00	5,90	5,87 (D)	5,60 (N)	5,20 (N)	5,00 (N)
0,75	7,18	7,14 (D)	6,60	6,50 (D)	6,20 (N)	5,80 (N)	5,80 (N)	5,50 (N)

evoluciona a CuO) y, por otra, hace que el ion Ac^- con los H^+ producidos den origen a AcH . Este último se desprende hasta que se alcanza un equilibrio entre las aguas madres y la cámara de gases del recipiente donde hayan envejecido las muestras.

f) Análisis en las aguas madres

En la tabla III-2 se encuentran detallados los resultados de los análisis químicos de las aguas madres. El Cu ha sido determinado por absorción atómica y el acetato oxidándolo a CO_2 en un aparato Strohlein. En la Tabla III-4 se han comparado las concentraciones experimentalmente determinadas con las que se deducen del cálculo teórico realizado para $\lambda = 0$ en el tramo BI (gráfico 3-1).

g) Interpretación de la curva de hidrólisis y formación de de complejos.

En el gráfico 3-8 puede apreciarse como, tras haberse sobrepasado $\alpha = 0,80$, se esboza un tramo de curva con menor pendiente. En principio, para $\alpha = 0,8$, cabe pensar en una hidroxisal mas básica de formula $\text{Cu}_5 \text{Ac}_2 (\text{OH})_8$. Ahora bien dado que los difractogramas correspondientes solo nos muestran líneas de $\text{Cu}_2\text{Ac}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e indicios de CuO , todo parece indicar que la horizontalidad del dicho tramo se debe a que durante el mismo tiene lugar una transformación lenta del $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en CuO . Por otra parte los análisis químicos nos dan porcentajes de cobre superiores a los que debiera presentar una hidroxisal de la referida composición.

Las constantes de equilibrio de los complejos formados entre el Cu^{++} y el Ac^- asi como entre el Cu^{++} y los OH^- , tomados de Sillen y Martell(III-1)asi como de Baes y Mesmer(III-2)mas acordes con nuestras condiciones de trabajo, son las siguientes:

TABLA III - 4

COMPARACION ENTRE LAS CONCENTRACIONES TOTALES, C_M Y C_A , TEORICAS Y EXPERIMENTALES EN LAS AGUAS MADRES DE LA HIDROLISIS ALCALINA DEL $Cu\ Ac_2$ 0,125 N.
METODO DEL VOLUMEN FIJO 25°C.

	C_M calculado (iones gr/l)	C_M experimental (iones gr/l)	C_A calculado (iones gr/l)	C_A experimental (iones gr/l)
0,00	0,0625	0,0629	0,1250	0,1254
0,08	0,0558	0,0560	0,1216	0,1240
0,25	0,0417	0,0417	0,1146	0,1144
0,40	0,0292	0,0291	0,1083	0,1081
0,60	0,0125	0,0128	0,1000	0,0978
0,75	— 0	0,0019	0,0938	0,0920
0,80	— 0	0,0015	0,1000	0,1041
0,90	— 0	0	0,1125	0,1130
1,00	— 0	0	0,1250	0,1251

a) para los complejos con Ac^- (III - 1)

$$\beta_{11} = \frac{[\text{CuAc}^+]}{[\text{Ac}^-][\text{Cu}^{++}]} = 77,62$$

$$\beta_{12} = \frac{[\text{CuAc}_2]}{[\text{Ac}^-]^2[\text{Cu}^{++}]} = 1230$$

b) por los complejos con OH^- (III - 2)

$$K_{11} = \frac{[\text{Cu(OH)}^+][\text{H}^+]}{[\text{Cu}^{++}]} = 10^{-8}$$

$$K_{12} = \frac{[\text{Cu(OH)}_2][\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{++}]} = 10^{-17,3}$$

$$K_{13} = \frac{[\text{Cu(OH)}_3][\text{H}^+]^3}{[\text{Cu}^{++}]} = 10^{-27,8}$$

$$K_{14} = \frac{[\text{Cu(OH)}_4][\text{H}^+]^4}{[\text{Cu}^{++}]} = 10^{-39,6}$$

$$K_{21} = \frac{[\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}][\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{++}]^2} = 10^{-10,36}$$

c) para el ácido acético

$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}^+]}{[\text{AcH}]} = 10^{-4,75}$$

Con los valores anteriores se ha planteado y resuelto mediante ordenador el sistema de ecuaciones:

$$C_A = \left(\frac{10^{4,75}}{h} + 1 \right) x + 77,62 x y + 2460 x^2 y$$

$$C_M = (1 + 10^{-8} h + 10^{-17,3} h^2 + 10^{-27,8} h^3 + 10^{-39,6} h^4) y + 2 \cdot 10^{-10,36} h^2 y^2 + 77,62 x y + 1230 x^2 y ; \text{ en donde:}$$

$$h = 10^{\text{pH}}$$

C_A y C_M son los valores experimentales que aparecen en la tabla III- 4; las incognitas son:

$$x = [Ac^-]$$

$$y = [Cu^{++}]$$

A partir de los valores de x e y obtenidos para cada experimento de la serie se ha confeccionado la tabla III - 5 en donde figuran las concentraciones de las principales especies químicas existentes en las aguas madres para valores de $\alpha < 0,75$. En dicha tabla puede observarse, a medida que progresa la hidrólisis, lo siguiente:

- 1º) Los complejos del Cu^{++} con Ac^- tienden a disminuir.
- 2º) El acetico tiende a disociarse, llegando a estarlo en cerca del 99% para $\alpha = 0,75$, cuando el pH = 6,65.
- 3º) El complejo $[Cu(OH)^+]$ va disminuyendo, pero los demas complejos del Cu^{++} con los OH^- aumentan, aunque sus concentraciones absolutas permanecen bajas.
- 4º) Para valores pequeños de α hay que tener en cuenta las complejaciones del Cu^{++} con el Ac^- antes de proceder al cálculo del producto de solubilidad.

h) Ensayos para obtener otros hidroxiacetatos de Cobre por hidrólisis alcalina

Surge la duda de si al haber partido de una disolución 0,125 N de Ac_2Cu pudieran haberse dejado de obtener otros hidroxiacetatos menos básicos por no haber llegado a disponer de concentraciones suficientes de Cu^{++} , de Ac^- y de OH^- , concentracio-

TABLA III - 5

DISTRIBUCION DE LAS ESPECIES QUIMICAS EN LAS AGUAS MADRES RESULTANTES DE LA HIDROLISIS ALCALINA
DEL Cu Ac₂ 0,125 N. METODO DEL VOLUMEN FIJO, 25° C.

α	Na ⁺	Ac ⁻	ACH	CuAc ⁺	Cu Ac ₂	Cu ⁺⁺	Cu(OH) ⁺	Cu(OH) ₂	Cu(OH) ₃ ⁻	Cu(OH) ₄ ⁼	Cu ₂
0,00	0,00000	0,04449	0,00628	0,03094	0,02181	0,00896	3,57 . 10 ⁻⁵	7,12 . 10 ⁻⁹	8,96 . 10 ⁻¹⁴	5,65 . 10 ⁻²⁰	5,5
0,08	0,01000	0,04892	0,00616	0,02704	0,02096	0,00712	3,18 . 10 ⁻⁵	7,12 . 10 ⁻⁹	10,00 . 10 ⁻¹⁴	7,12 . 10 ⁻²⁰	4,4
0,25	0,03130	0,05579	0,00497	0,01936	0,01711	0,00447	2,82 . 10 ⁻⁵	8,92 . 10 ⁻⁹	17,80 . 10 ⁻¹⁴	17,80 . 10 ⁻²⁰	3,5
0,40	0,05000	0,06475	0,00408	0,01287	0,01320	0,00256	2,28 . 10 ⁻⁵	10,20 . 10 ⁻⁹	28,70 . 10 ⁻¹⁴	40,57 . 10 ⁻²⁰	2,3
0,60	0,07500	0,07690	0,00273	0,00531	0,00647	0,00089	1,41 . 10 ⁻⁵	11,20 . 10 ⁻⁹	56,20 . 10 ⁻¹⁴	141,00 . 10 ⁻²⁰	0,9

nes capaces en satisfacer los correspondientes productos de solubilidad. El desarrollo teórico de las condiciones a satisfacer se realiza en 3.3, pero puede anticiparse aquí que se consideró necesario operar primero con disoluciones mas concentradas y, después, con disoluciones saturadas ($\lambda > 0$). Los resultados obtenidos con una disolución no saturada 0,5 N cuya hidrólisis aparece en la gráfica 3-9 no difieren de los obtenidos con 0,125N. Por otra parte la solución saturada retiene toda el agua, se hace inmanejable, y no garantiza el libre intercambio de iones entre el precipitado y las aguas madres; hubo de recurrirse, entonces, a disoluciones saturadas de Ac_2Cu en diversos medios hidroalcoholicos, una de cuyas curvas de hidrólisis aparece en dicha gráfica. La forma de la curva es muy similar a las ya obtenidas en disolución acuosa. Los precipitados recogidos para 0,5 N en agua y 0,3 N ($\lambda = 0,5$) en hidroalcoholica (80% v/v) para $\alpha < 0,75$ tienen igual composición química: $\text{Cu}_2\text{A}(\text{OH})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ y presentan el mismo difractograma de rayos X que los obtenidos en la serie principal.

e) Algunas propiedades del $\text{Cu}_2\text{Ac}(\text{OH})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$

(1) Cristalograficas

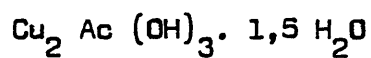
El diagrama de rayos X de este compuesto se presenta bastante nítido lo que ha facilitado la asignación de los correspondientes indices de Miller. Para ello se ha empleado el método analítico de Ito (III - 3) obteniéndose una malla monoclinica; posteriormente se refinaron los parámetros por mínimos cuadrados utilizando el programa L - Sucre (III - 4).

En la tabla III-6 aparecen las principales líneas con sus características y los indices correspondientes.

La densidad medida por el método del picnómetro dió un

TABLA III - 6

PRINCIPALES LINEAS QUE PRESENTA EL DIFRACTOGRAMA DEL



θ	d	I/I_0	h k l
9,4	9,40	100,00	0 1 0
19,0	4,66	57,50	1 1 1
26,1	3,41	6,67	0 2 2
28,7	3,00	27,50	$\bar{2}$ 1 2
32,2	2,77	8,33	1 0 3
33,8	2,64	11,67	0 3 2
34,7	2,58	10,00	3 0 1
36,7	2,44	12,50	0 0 4
39,1	2,30	8,33	0 4 1
39,6	2,27	9,17	$\bar{2}$ 3 2
40,6	2,22	6,67	2 0 3
41,2	2,19	8,33	1 0 4
41,7	2,16	10,83	2 1 3
44,5	2,03	6,67	3 0 2
46,1	1,96	6,67	$\bar{3}$ 3 1
47,8	1,90	8,33	2 4 1
48,2	1,88	9,17	0 5 0

valor medio de 2,65 . Con este dato se calculó el número de moléculas por celdilla unidad mediante la expresión:

$$n = \frac{V \cdot d}{1,66 \cdot 10^{-24} \cdot P} = 4$$

en la que d = densidad (gr/cm³)

V = volumen celdilla unidad (Å³)

P = peso molecular del compuesto (254,08)

En la tabla III-7 se recogen las principales características cristalográficas del Cu₂ Ac(OH)₃ · 1,5 H₂O.

(2) Térmicas

Se estudió la descomposición térmica del hidroxiacetato de cobre en una Deltatherm III-60000 trabajando (a) en aire y (b) en nitrógeno. Aparte de las curvas (a) y (b), que figuran en el gráfico 3-11, se hicieron estudios parciales de los tramos mas significativos.

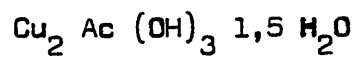
En el ATD (a) puede apreciarse:

1º) Entre la temperatura inicial y 200°C existe un efecto endotérmico desdoblado en dos picos.

El primero de ambos se corresponde con el desprendimiento del agua contenida en la hidroxisal ya que los espectros de rayos X e I.R. del residuo obtenido al final de dicho pico nos dan los mismos diagramas de la hidroxisal de partida (3-10 y 3-12).

El segundo pico endotermico pudiera deberse al desprendimiento de nuevas cantidades de agua. El residuo obtenido al final del mismo -aproximadamente a 200°C- muestra líneas distintas al hidroxiacetato, al hidróxido y al óxido de cobre en el espectro de rayos X pero en el IR se observa la presencia de acetatos o quizás carbonatos. El agua desprendida en el segundo pi-

TABLA III - 7



Sistema: monoclinico

Parámetros cristalinos:

$$a = 7,54 \pm 0,011$$

$$b = 9,44 \pm 0,0095$$

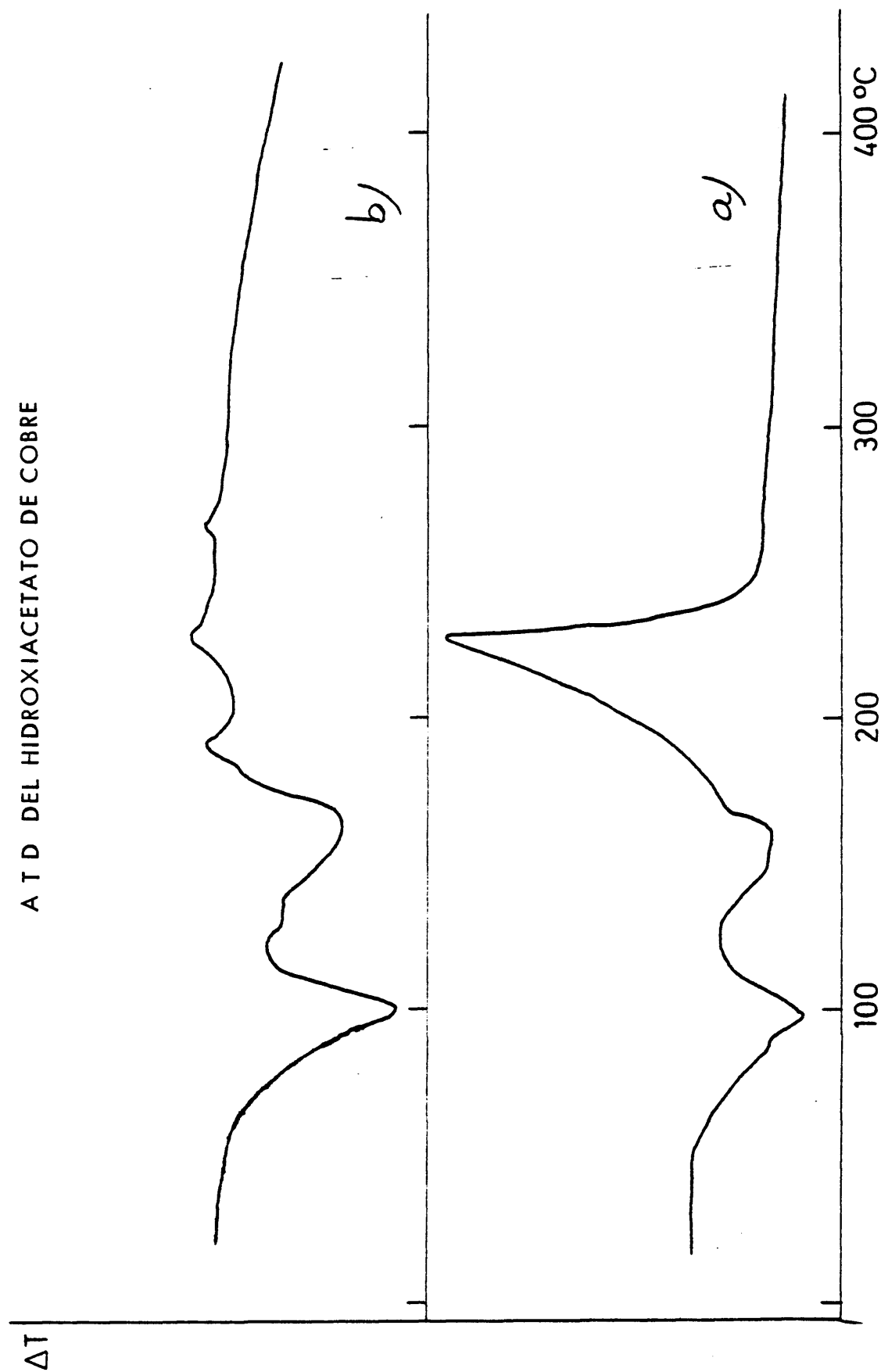
$$c = 10,01 \pm 0,016$$

$$\alpha = 90^\circ$$

$$\beta = 102^\circ, 9,401' \pm 7,167$$

$$\text{Volumen celdilla: } 697,14 \quad 1,22 \text{ \AA}^3$$

A T D DEL HIDROXIACETATO DE COBRE



co bien pudiera formarse a expensas de los OH^- contenidos en la hidroxisal, con lo que ésta pasaría a ser una oxisal, gráfico 3-12 .

Simultaneamente al proceso principal antes descrito tiene lugar la formación paulatina de CuO cuyas líneas se presentan nítidas en el espectro de rayos X del residuo a 200°C .

2º) Desde los 200° a los 400°C existe un claro efecto exotermico seguido de un tramo que se ajusta a la línea base.

El efecto exotérmico propiamente dicho tiene lugar entre 200° y 300° y puede deberse a la oxidación de moléculas orgánicas. El residuo a 300°C muestra claramente las líneas del CuO y no contiene acetatos.

Desde 300° hasta 400° no hay nuevos efectos térmicos y tampoco se altera la naturaleza del residuo.

En el ATD (b) puede apreciarse:

1º) Desde la temperatura ambiente hasta 200°C se repiten los mismos fenómenos escritos en (a).

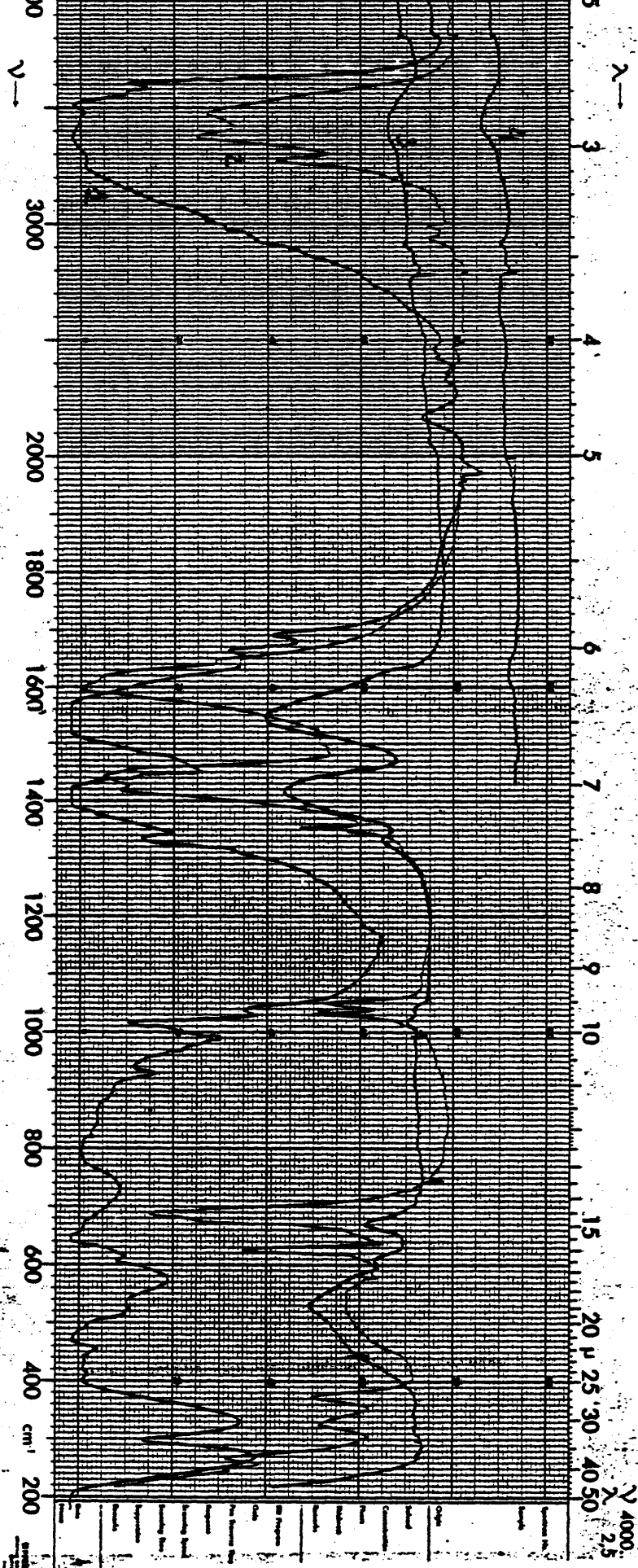
2º) Salvo un pequeño efecto exotérmico entre 210 y 250°C , que se corresponde con un desprendimiento de ácido acético o de productos derivados del mismo, la curva termina adaptándose a la línea base.

El residuo a 300°C y a todo lo largo del tramo siguiente es de Cu_2O lo que se puede interpretar como si la falta de oxígeno hubiese impedido el paso de óxido cuproso a cúprico.

(3) Cálculo del producto de solubilidad

En la tabla III-8 tenemos los valores calculados de la fuerza iónica, las concentraciones reales de los iones presentes en las aguas madres (tomados de la tabla III-5) y los factores de actividad calculados mediante (III - 5):

Grafica 3-12



1.- Hidroxiacetato de Cobre
2.- Acetato de Cobre

3.- Resíduo a 200°C (Oxísal)
4.- BTK

TABLA III - 8

CALCULO DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD DEL $\text{Cu Ac}_{1/2} (\text{OH})_{3/2} \times \text{H}_2\text{O}$, A 25°C , DISOLUCION ACUOSA

$\eta_o = 0,125$

α	I	$\sqrt{I}$	Ac	$f_{(\text{Ac})}$	Cu^{++}	$f_{(\text{Cu})}$	$\text{OH}^{3/2}$	Ps
0,08	0,05811	0,24106	0,04892	0,80732	0,00712	0,42479	$2,95 \cdot 10^{-13}$	$1,77 \cdot 10^{-13}$
0,25	0,06288	0,25076	0,05579	0,80233	0,00447	0,41440	$5,02 \cdot 10^{-13}$	$1,96 \cdot 10^{-13}$
0,40	0,06940	0,26344	0,06475	0,79604	0,00256	0,40154	$8,42 \cdot 10^{-13}$	$1,96 \cdot 10^{-13}$
0,60	0,08057	0,28385	0,07690	0,78644	0,00089	0,38253	$19,9 \cdot 10^{-13}$	$1,67 \cdot 10^{-13}$

$$\log f = -0,509 z^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2 I \right)$$

A partir de ellos se han obtenido, en cada caso, los valores del producto de solubilidad. El resultado promedio es $P_s = 1,84 \cdot 10^{-16}$ que está referido al $\text{Cu Ac}_{1/2}(\text{OH})_{3/2} \cdot \frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$

(4) Funciones termodinámicas

El potencial isobárico standard o energía libre standard de la reacción, en función del producto de solubilidad obtenido, valdrá:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln P_s = 21,467 \text{ Kc/mol habiéndose tomado:}$$

$$R = 1,987 \text{ Kc/}^\circ\text{C mol}$$

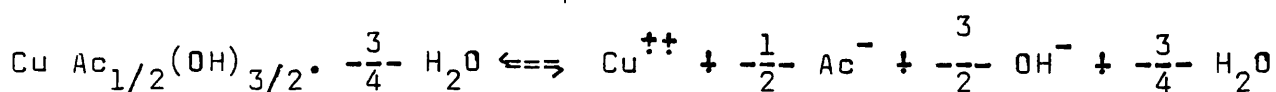
$$T = 273 + 25 = 298^\circ \text{ K}$$

$$P_s = 1,84 \cdot 10^{-16}$$

El potencial isobárico standard de formación ΔG_F° del $\text{Cu Ac}_{1/2}(\text{OH})_{3/2} \cdot \frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$ se puede calcular conocidos ΔG° y los

ΔG_F° de los iones Cu^{++} , Ac^- y del H_2O , valores estos últimos que han sido tomados de la bibliografía (III-6) y que en unión de otras funciones termodinámicas se encuentran tabulados en III-9.

La reacción correspondiente es:



En ella ha de cumplirse:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ = & \Delta G_F^\circ(\text{Cu}^{++}) + \frac{1}{2} \Delta G_F^\circ(\text{Ac}^-) + \frac{3}{2} \Delta G_F^\circ(\text{OH}^-) + \frac{3}{4} \Delta G_F^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) - \\ & - \Delta G_F^\circ \left[\text{Cu Ac}_{1/2}(\text{OH})_{3/2} \cdot \frac{3}{4} \text{H}_2\text{O} \right] \end{aligned}$$

de donde, aplicando los valores de III-9, se puede obtener

$$\Delta G_F^\circ \left[\text{Cu Ac}_{1/2}(\text{OH})_{3/2} \cdot \frac{3}{4} \text{H}_2\text{O} \right] = -149,357 \text{ Kc/mol}$$

TABLA III - 9

VALORES DE ALGUNAS FUNCIONES TERMODINAMICAS

	ΔH_F°	ΔG_F°	S°
$Ac^- (aq)$	-116,843	-89,020	27,197
$OH^- (aq)$	- 54,957	-37,595	- 2,520
$H_2O (l)$	- 62,317	-56,690	+16,716
$Cu^{++} (aq)$	15,530	15,530	-23,600
$Zn^{++} (aq)$	- 36,430	-35,184	-25,430

También se puede estimar la entropía del hidroxiaacetato de cobre mediante las contribuciones de entropía de sus iones constituyentes, siguiendo las normas propuestas por Latimer(III-6)

Para ello previamente dedujimos la aportación del ión acetato utilizando como referencias Ac_2Ca y Ac_2Mn habiéndose encontrado que dicha aportación del ión acetato en ambas sales es 19 cal/ grado por ión gramo. En definitiva resulta:

Contribución de entropia del Cu^{++}	10,80
" " " " $-\frac{1}{2} \text{Ac}^-$	9,50
" " " " $-\frac{3}{2} \text{OH}^-$	6,75
" " " " $-\frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$	7,05

$$S^\circ (\text{Cu Ac}_{1/2}(\text{OH})_{3/2} \cdot 3/2 \text{H}_2\text{O}) = 34,10 \text{ cal / grado.}$$

A partir de $S^\circ [\text{CuAc}_{1/2}(\text{OH})_{3/2} \cdot 3/4 \text{H}_2\text{O}]$ se puede obtener el ΔS correspondiente a la reacción anterior puesto que:

$$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{Cu}^{++}) + -\frac{1}{2} S^\circ(\text{Ac}^-) + -\frac{3}{2} S^\circ(\text{OH}^-) + -\frac{3}{4} S^\circ(\text{H}_2\text{O}) - S^\circ [\text{Cu Ac}_{1/2}(\text{OH})_{3/2} \cdot -\frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}]$$

obteniendo, tras sustituir valores, que:

$$\Delta S^\circ = - 35,345 \text{ cal/grado}$$

Asimismo se puede calcular el ΔH° de dicha reacción si aplicamos la ecuación termodinámica:

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T \Delta S^\circ$$

entonces queda:

$$\Delta H^\circ = 10,929 \text{ Kc/mol}$$

A partir de ΔH° y los valores tabulados se pueden

calcular $\Delta H_F^0 \left[\text{Cu Ac}_{1/2} (\text{OH})_{3/2} \cdot \frac{3}{4} \text{H}_2\text{O} \right]$ que vale:

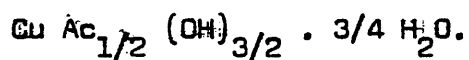
$$\Delta H_F^0 = \Delta H_F^0 (\text{Cu}^{++}) + \frac{1}{2} \Delta H_F^0 (\text{Ac}^-) + \frac{3}{2} \Delta H_F^0 (\text{OH}^-)$$

$$+ \frac{3}{4} \Delta H_F^0 (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^0; \Delta H_F^0 = -183,130 \text{ Kc/mol.}$$

En definitiva podemos agrupar estos valores de las -
funciones termodinámicas en la siguiente tabla:

TABLA III-10

PRINCIPALES FUNCIONES TERMODINAMICAS DEL



ΔH^0	= 10,93	Kc/mol
ΔH_F^0	= -183,13	Kc/mol
ΔG^0	= 21,47	Kc/mol
ΔG_F^0	= -149,36	Kc/mol
ΔS^0	= -35,35	cal/grado
S^0	= 34,10	cal/grado

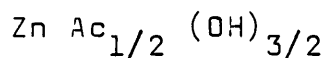
3.2.2. APLICACION AL HIDROXIACETATO DE CINC

a) Solubilidad del $\text{Ac}_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Se partió del producto Merck R.A. En la tabla nºIII-11 se detallan las cantidades disueltas, normalidades correspondientes y los pH alcanzados.

b) Curvas de hidrolisis rápida

Al hidrolizar con NaOH 1N se obtuvo la gráfica 3 - 13 que está referida a procesos inmediatos, sin envejecimiento alguno. Para $\alpha = 0,75$ se inicia ya la inflexión, lo que nos permite prever que la posible hidroxisal tiene de formula:



c) Principales ensayos realizados

Se realizaron los diez ensayos principales que aparecen detallados en la tabla nºIII-12. La curva de hidrolisis de esta serie es la que hemos dibujado en el gráfico nº3 -14. Asimismo al gráfico nº3 -15 se representan otras tres curvas realizadas bajo diferentes condiciones operatorias.

d) Identificación de precipitados.

En la tabla III-12 figuran los analisis químicos del producto obtenido. Este producto sobrenada debido a su elevada esponjosidad. Su formula empirica es $\text{Zn}_2 \text{Ac} (\text{OH})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ para todos los valores de $\alpha < 0,75$. El difractograma de rayos X se presenta en la figura 3-16.

Para valores de $\alpha > 0,75$ se obtiene una mezcla de dicha hidroxisal con $\text{Zn}(\text{OH})_2$ lo cual se puso de manifiesto por medio del analisis químicos y los diagramas de rayos X. Para $\alpha > 0,90$ aparecen las lineas del oxido y desaparece la textura esponjosa del producto obtenido, el cual ya no sobrenada en

TABLA . III - 11

CANTIDADES DISUELTAS DE ACETATO DE CINC DIHIDRATADO Y
pH DE LAS DISOLUCIONES CORRESPONDIENTES A 25° C.

Cantidades disueltas g/l	Normalidad correspondiente	pH de la disolución
20	0,091	6,90
40	0,182	6,70
60	0,273	6,50
80	0,364	6,40
100	0,455	6,30
150	0,682	6,12
200	0,909	6,00
250	1,136	5,88
300	1,364 (sat.)	5,75
400	1,818	5,68
500	2,273	5,65

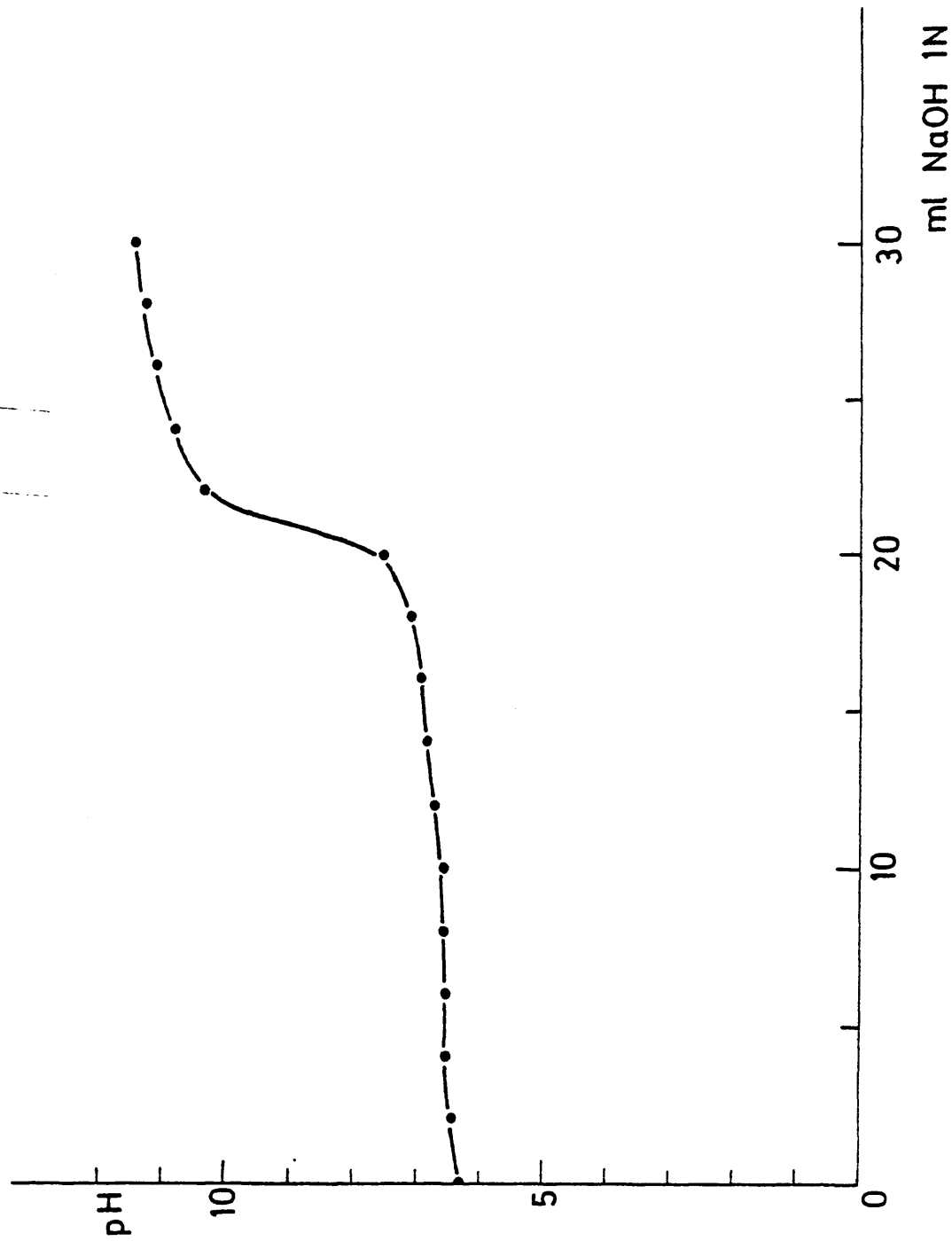
HIDROLISIS DEL Ac_2Zn 0,5 N CON NaOH 1 N METODO DE DISOLUCIONES CON NORMALIDAD VARIABLE

TABLA III - 12

HIDROLISIS DE DISOLUCIONES 0,125 N. DE ACETATO DE CINCO. METODO DEL VOLUMEN FIJO.

TEMPERATURA AMBIENTE. ENVEJECIMIENTO 30 DIAS. AGENTE HIDROLIZANTE: NaOH 0,25 N.

Grado de hidrolisis	AGUAS MADRES		PRECIPITADO UNIDO AL SOBRENADANTE				FORMULA DEL PRECIPITADO UNIDO AL SOBRENADANTE		OBSERVACIONES
	pH	Acetato g/l	Cinc g/l	% Acetato	% Cinc	% OH ⁻ + H ₂ O			
0,00	6,65	7,37	4,09	--	--	--	--	--	El mismo diagrama de Rayos X el producto sobrenadante.
0,25	6,70	7,07	2,80	21,45	49,00	29,55	Zn ₂ Ac(OH) ₃ · 1,5 H ₂ O		
0,50	6,75	6,25	1,47	21,43	49,00	29,57	"		
0,60	6,82	6,12	0,94	21,37	49,00	29,63	"		
0,65	6,90	5,87	0,56	21,31	48,50	30,19	"		
0,70	7,02	5,72	0,34	18,29	50,00	31,71	Zn ₂ Ac(OH) ₃ · 1,5 H ₂ O + Zn(OH) ₂ + H ₂ O		El mismo diagrama de Rayos X que el anterior para el sobrenadante, mezclado con el del Diagrama del Zn(OH) ₂ con line de ZnO
0,75	7,16	5,60	0,14	18,27	50,00	31,73	"		
0,80	7,52	6,04	0,08	11,89	54,00	34,11	"		
0,90	11,70	6,65	0,01	0,86	74,00	25,14	Zn(OH) ₂ + ZnO + H ₂ O		
1,00	11,80	7,30	--	0,68	78,00	21,32	"		

GRAFICO 3 - 14

HIDROLISIS DE UNA DISOLUCION DE $Zn\ Ac_2$ 0,125 N A TEMPERATURA AMBIENTE, TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO 30 DIAS, VOLUMEN FIJO, AGENTE HIDROLIZANTE: $NaOH$

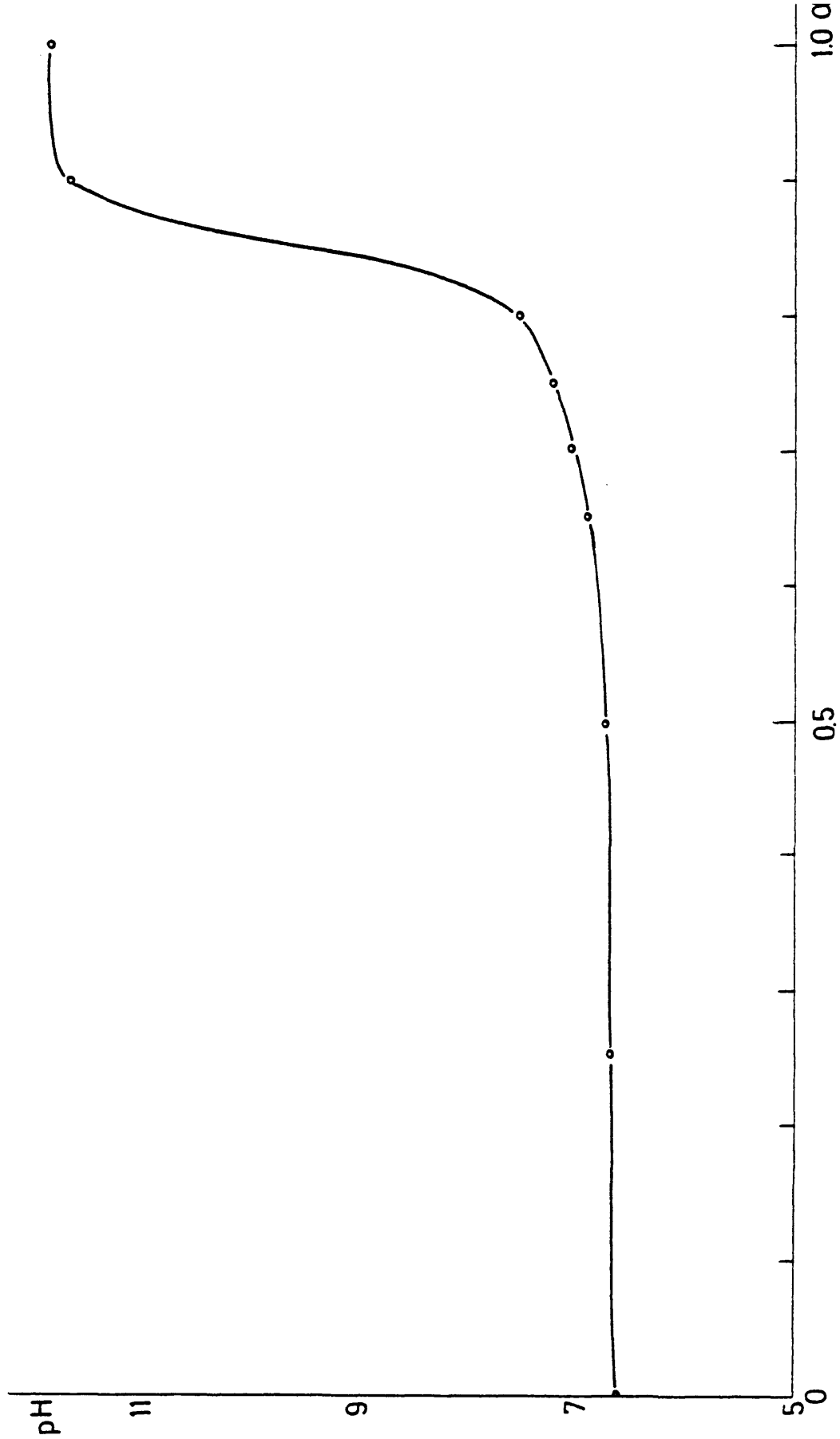




Fig. 3-16. Diagrama de Rayos X del Hidroxiacetato
de Cinc.

las aguas madres.

e) Influencia de la temperatura.

La curva obtenida practicando el envejecimiento a 60° no presenta la inflexión característica que tenía para $\alpha = 0,75$ al tiempo que muestra incluso para valores de $\alpha < 0,75$ las líneas del hidróxido y algunas del óxido.

Para encontrar la influencia de la temperatura sobre esta formación anticipada del hidróxido y del óxido de Zn se realizaron las experiencias adicionales que figuran en la tabla III-13. Puede verse en ellas como aumentos de temperatura y mayores tiempos de envejecimiento conducen a la formación del hidróxido y del óxido de Zn. Asimismo se presentan otros fenómenos -ya detectados en el hidróxiacetato de Cobre- como son una disminución del pH y un desprendimiento perceptible de acético al ser abiertos los recipientes donde se habían realizado los envejecimientos.

f) Análisis de aguas madres

Los análisis químicos de las aguas madres figuran en la tabla III - 12. El Zn ha sido determinado por absorción atómica y el acetato mediante un Strohlein. En la tabla III - 14 se comparan concentraciones experimentales y concentraciones teóricamente calculadas, conforme se ha visto en el apartado 3.2 para $\lambda = 0$ en el tramo B I.

g) Formación de complejos

Las constantes de equilibrio de los complejos formados entre el Zn^{++} y el Ac^- así como entre el Cu^{++} y los AH^- han sido tomadas, las primeras, del Sillen y Martell(III-1)y, las segundas, del Baes y Mesmer(III-2). En definitiva se adoptaron:

TABLA III - 13

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA HIDROLISIS ALCALINA DE DISOLUCIONES 0,5 N DE ACETATO DE CINC. VALORES DEL pH A 25°C. EN TODOS LOS CASOS. ENVEJECIMIENTOS A LAS TEMPERATURAS Y DURANTE LOS TIEMPOS INDICADOS.

(S = "precipitado" ligero, sobrenadante; F = precipitado normal, en el fondo del matraz).

α	25° C 2 dias	25° C 7 dias	40° C 2 dias	40° C 7 dias	60° C 2 dias	60° C 7 dias	80° C 2 dias	100° C 2 dias
0,00	6,30 (S)	6,25 (S)	6,30 (S)	6,20 (S)	6,15 (S)	6,10 (F)	6,06 (F)	6,00 (F)
0,25	6,58 (S)	6,55 (S)	6,60 (S)	6,55 (S)	6,42 (S)	6,40 (F)	6,36 (F)	6,08 (F)
0,50	6,80 (S)	6,80 (S)	6,70 (S)	6,65 (S)	6,70 (F)	6,60 (F)	6,42 (F)	6,10 (F)
0,75	7,37 (S)	7,35 (S)	7,30 (S)	7,25 (S)	7,35 (F)	7,20 (F)	6,55 (F)	6,20 (F)

TABLA III - 14

COMPARACION ENTRE LAS CONCENTRACIONES TOTALES, C_M Y C_A , TEORICAS Y EXPERIMENTALES EN LAS AGUAS MADRES DE LA HIDROLISIS ALCALINA DEL $Zn\ Ac_2$ 0,125 N.
METODO DEL VOLUMEN FIJO.

α	C_M		C_A	
	calculado (iones gr/l)	experimental (iones gr/l)	calculado (iones gr/l)	experimental (iones gr/l)
0,00	0,0625	0,0626	0,1250	0,1249
0,25	0,0412	0,0428	0,1146	0,1198
0,50	0,0208	0,0225	0,1041	0,1059
0,60	0,0125	0,0144	0,1000	0,1037
0,65	0,0083	0,0086	0,0979	0,0995
0,70	0,0042	0,0052	0,0958	0,0969
0,75	-- 0	0,0021	0,0938	0,0949
0,80	-- 0	0,0012	0,1000	0,1023
0,90	-- 0	0,0002	0,1125	0,1127
1,00	-- 0	--	0,1250	0,1237

a) para los complejos con Ac^-

$$\beta_{11} = \frac{[\text{Zn Ac}^-]}{[\text{Ac}^-][\text{Zn}^{++}]} = 10^{1,28}$$

$$\beta_{12} = \frac{[\text{Zn Ac}_2]}{[\text{Ac}^-]^2[\text{Zn}^{++}]} = 10^{2,09}$$

b) para los complejos con OH^-

$$K_{11} = \frac{[\text{Zn(OH)}^+][\text{H}^+]}{[\text{Zn}^{++}]} = 10^{-8,96}$$

$$K_{12} = \frac{[\text{Zn(OH)}_2][\text{H}^+]^2}{[\text{Zn}^{++}]} = 10^{-16,9}$$

$$K_{13} = \frac{[\text{Zn(OH)}_3][\text{H}^+]^3}{[\text{Zn}^{++}]} = 10^{-28,4}$$

$$K_{14} = \frac{[\text{Zn(OH)}_4][\text{H}^+]^4}{[\text{Zn}^{++}]} = 10^{-41,2}$$

$$K_{16} = \frac{[\text{Zn(OH)}_6][\text{H}^+]^6}{[\text{Zn}^{++}]} = 10^{-57,8}$$

$$K_{21} = \frac{[\text{Zn}_2(\text{OH})_3][\text{H}^+]^3}{[\text{Zn}^{++}]^2} = 10^{-9}$$

c) para el ácido acético

$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}^+]}{[\text{AcH}]} = 10^{-4,75}$$

Con los valores anteriores se planteó, para su resolución por ordenador, el siguiente sistema de ecuaciones:

$$C_A = \left(\frac{10^{4,75}}{h} + 1 \right) x + 10^{1,28} x y + 2 \cdot 10^{2,09} x^2 y$$

$$C_M = (1 + 10^{-8,96} h + 10^{-16,9} h^2 + 10^{-21,4} h^3 + 10^{-41,2} h^4 + 10^{-57,8} h^6) y + 2 \cdot 10^{-9} y^2 h + 10^{1,28} x y + 10^{2,09} x^2 y$$

en donde:

$$h = 10^{\text{pH}}$$

C_A y C_M son los valores experimentales de la tabla III-14

Las incognitas adoptadas son:

$$x = [Ac^-]$$

$$y = [Zn^{++}]$$

Con los valores de x e y para cada α se han calculado los valores de la tabla III-15. En ella se observa:

- 1º) Los complejos Zn - Ac tienden a disminuir a medida que aumenta α
- 2º) Las especies complejas $Zn(OH)^+$ y $Zn(OH)_2$, disueltas en las aguas madres, tienden a **disminuir** mientras que los demás complejos del Zn con los OH^- tienden a aumentar a medida que progresa la hidrólisis. De todas formas sus valores son pequeños, incluso cuando se inicia **dicho proceso**.
- 3º) El acético tiende a disociarse al crecer α . Para $\alpha = 0,75$, con $pH = 7,16$, dicha disociación se aproxima al 96%.
- 4º) Se hace preciso tener en cuenta para el cálculo del producto de solubilidad las complejaciones del Zn^{++} con los Ac^- , **sobre todo para valores pequeños de α** .
- h) Ensayos para obtener otros hidroxiacetatos de zinc por hidrólisis alcalina.

Se operó con $\lambda = 0,5$ en mezcla hidroalcohólica al 80% v/v ya que la disolución acuosa saturada no era manejable. La curva de hidrólisis obtenida (gráfica 3 - 15) tampoco presenta inflexiones definidas, excepto para $\alpha = 0,75$; los análisis químicos así como los difractogramas de los sobrenadantes fueron idénticos a los obtenidos en disoluciones acuosas.

TABLA III - 15

DISTRIBUCION DE LAS ESPECIES QUIMICAS EN LAS AGUAS MADRES RESULTANTES DE LA HIDROLISIS ALCAN

DEL Zn Ac₂ 0,125 N. METODO DEL VOLUMEN FIJO, 25° C.

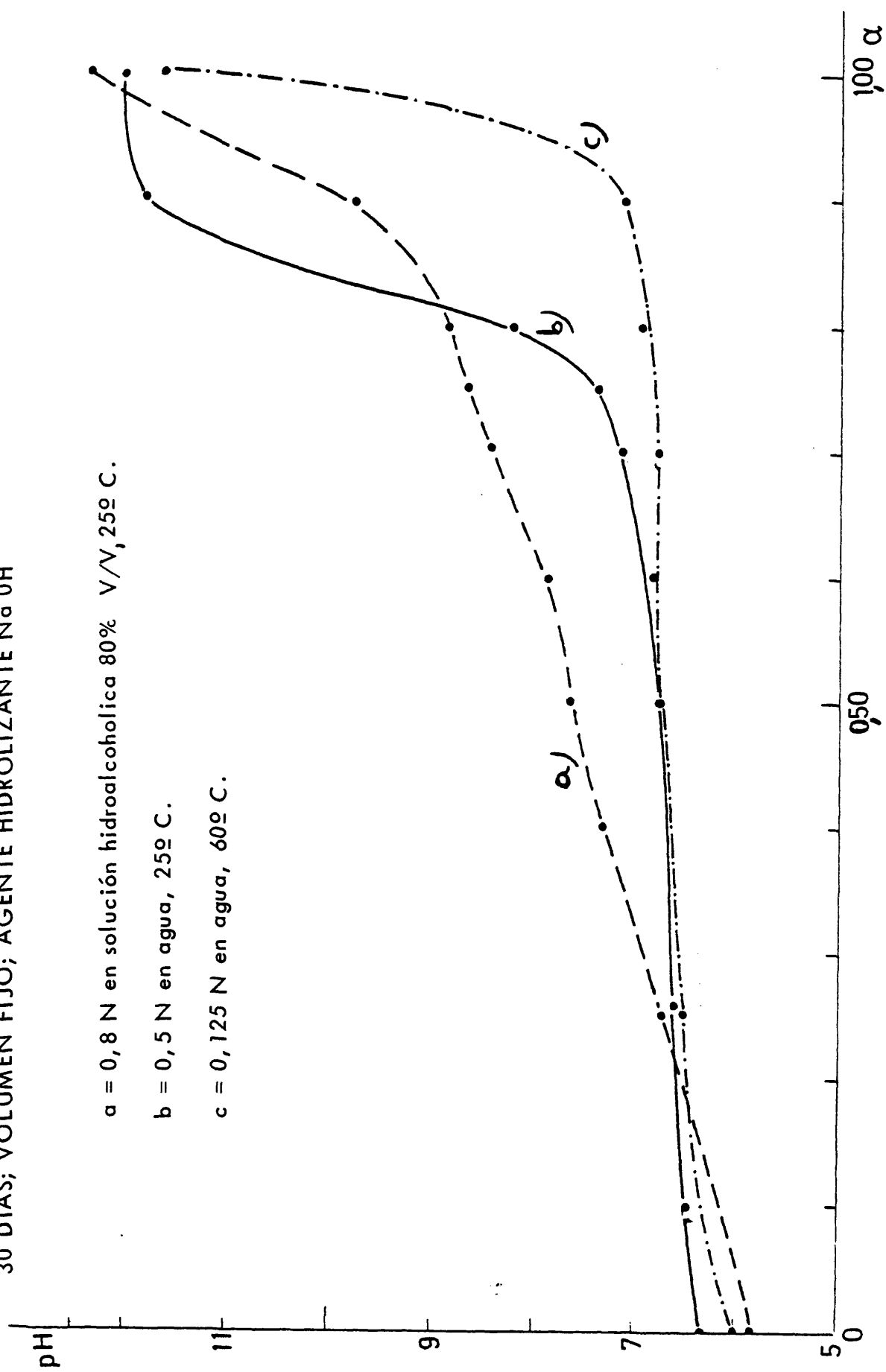
α	Na	Ac ⁻	AcH	AcZn ⁺	Ac ₂ Zn	Zn ⁺⁺	Zn(OH) ⁺	Zn(OH) ₂	Zn(OH) ₃ ⁻	Zn(OH) ₄ ⁼	Zn(OH) ₅ ⁴⁻	Zn ₂ (OH) ₆
0,00	0,0000	0,07051	8,8767.10 ⁻⁴	0,02803	0,01276	0,02170	1,0631.10 ⁻⁴	5,4522.10 ⁻⁶	7,7016.10 ⁻¹¹	5,4523.10 ⁻¹⁷	2,7326.10 ⁻²⁰	2,1045.1
0,25	0,0313	0,07961	8,9324.10 ⁻⁴	0,01940	9,9725.10 ⁻³	0,01335	7,3343.10 ⁻⁵	4,2205.10 ⁻⁶	6,6890.10 ⁻¹¹	5,3133.10 ⁻¹⁷	3,3525.10 ⁻²⁰	8,9274.1
0,50	0,0625	0,08382	8,3820.10 ⁻⁴	0,01023	5,5319.10 ⁻³	0,00640	3,9462.10 ⁻⁵	2,5479.10 ⁻⁶	4,5309.10 ⁻¹¹	4,0381.10 ⁻¹⁷	3,2076.10 ⁻²⁰	2,3034.1
0,60	0,0750	0,08892	7,5683.10 ⁻⁴	6,5401.10 ⁻³	3,7548.10 ⁻³	0,00386	2,7963.10 ⁻⁵	2,1212.10 ⁻⁶	4,4319.10 ⁻¹¹	4,6407.10 ⁻¹⁷	5,0885.10 ⁻²⁰	9,8441.1
0,65	0,0813	0,09044	6,4027.10 ⁻⁴	3,8946.10 ⁻³	2,2742.10 ⁻³	0,00226	1,9604.10 ⁻⁵	1,7952.10 ⁻⁶	4,5093.10 ⁻¹¹	5,6769.10 ⁻¹⁷	8,9973.10 ⁻²⁰	4,0571.1
0,70	0,0875	0,09132	4,9042.10 ⁻⁴	2,3317.10 ⁻³	1,4452.10 ⁻³	0,00134	1,5385.10 ⁻⁵	1,8497.10 ⁻⁶	6,1250.10 ⁻¹¹	1,0165.10 ⁻¹⁶	2,7161.10 ⁻¹⁹	1,8802.1
0,75	0,0938	0,09249	3,5983.10 ⁻⁴	9,3405.10 ⁻⁴	5,7008.10 ⁻⁴	0,00053	8,3999.10 ⁻⁶	1,3940.10 ⁻⁶	6,3720.10 ⁻¹¹	1,4597.10 ⁻¹⁶	7,6608.10 ⁻¹⁹	4,0602.1

HIDROLISIS DE DISOLUCIONES DE $Zn\ Ac_2$ A DIFERENTES TEMPERATURAS . TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO 30 DIAS; VOLUMEN FIJO; AGENTE HIDROLIZANTE $Na\ OH$

a = 0,8 N en solución hidroalcohólica 80% V/V , 25º C.

b = 0,5 N en agua, 25º C.

c = 0,125 N en agua, 60º C.



i) Algunas propiedades del $\text{Zn}_2 \text{Ac}(\text{OH})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$

(1) Cristalográficas

El compuesto presenta un diagrama de rayos X bastante nitido. Los índices de Miller se han calculado por el método Ito, obteniéndose una malla monoclinica; posteriormente se refinó por medio del programa L-Sucre (III - 4).

En la tabla III-16 tenemos las principales líneas con sus características y los índices correspondientes.

La densidad, medida por el método del picnómetro, dió un valor medio de 1,47. Con este dato se calculó el número de moléculas por celdilla unidad que resultó ser aproximadamente 4.

En la tabla III-17 se recopilan las principales características cristalográficas del $\text{Zn}_2\text{Ac}(\text{OH})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$

(2) Térmicas

Se estudió la descomposición térmica del producto en un aparato Deltaherm. Los ensayos se hicieron al aire y en atmósfera de N_2 ; en ambos casos se obtuvieron resultados análogos. La (a) está hecha al aire y la (b) en N_2 .

Asimismo se realizaron estudios parciales de los tramos mas significativos y la identificación de los residuos por rayos X e infrarrojos.

En el gráfico 3 - 17 puede apreciarse:

1º) Entre la temperatura inicial y 175° se presentan dos picos endotérmicos. El primero corresponde a la pérdida del agua contenida en la hidroxisal, ya que los diagramas muestran que el residuo obtenido a 130° posee las mismas características que el producto de partida.

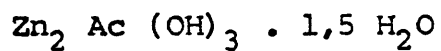
TABLA III - 16

PRINCIPALES LINEAS QUE PRESENTA EL DIFRACTOGRAMA

DEL $\text{Zn}_2 \text{Ac} (\text{OH})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$

θ	d	I/I_0	$h\ k\ l$
6,60	13,380	100	1 0 0
8,70	10,155	50	$\bar{1}$ 1 0
13,05	6,778	50	$\bar{1}$ 2 0
14,40	6,145	25	$\bar{2}$ 1 0
16,55	5,351	15	1 1 1
17,40	5,092	15	$\bar{2}$ 2 0
19,90	4,457	30	$\bar{3}$ 0 0
21,55	4,120	28	$\bar{2}$ 3 0
27,10	3,287	10	$\bar{3}$ 0 1
28,35	3,145	10	4 0 1
29,40	3,035	5	$\bar{3}$ 2 1
33,00	2,712	75	$\bar{4}$ 0 1
33,60	2,664	20	$\bar{1}$ 5 1
34,90	2,568	10	$\bar{4}$ 2 1
35,90	2,499	28	2 3 2
40,00	2,252	20	$\bar{1}$ 4 2
47,90	1,897	15	7 1 0
59,00	1,564	18	2 6 3

TABLA III - 17



Sistema: monoclinico

Parámetros cristalinos:

$$a = 13,57 \pm 0,0074$$

$$b = 15,67 \pm 0,0120$$

$$c = 5,90 \pm 0,0039$$

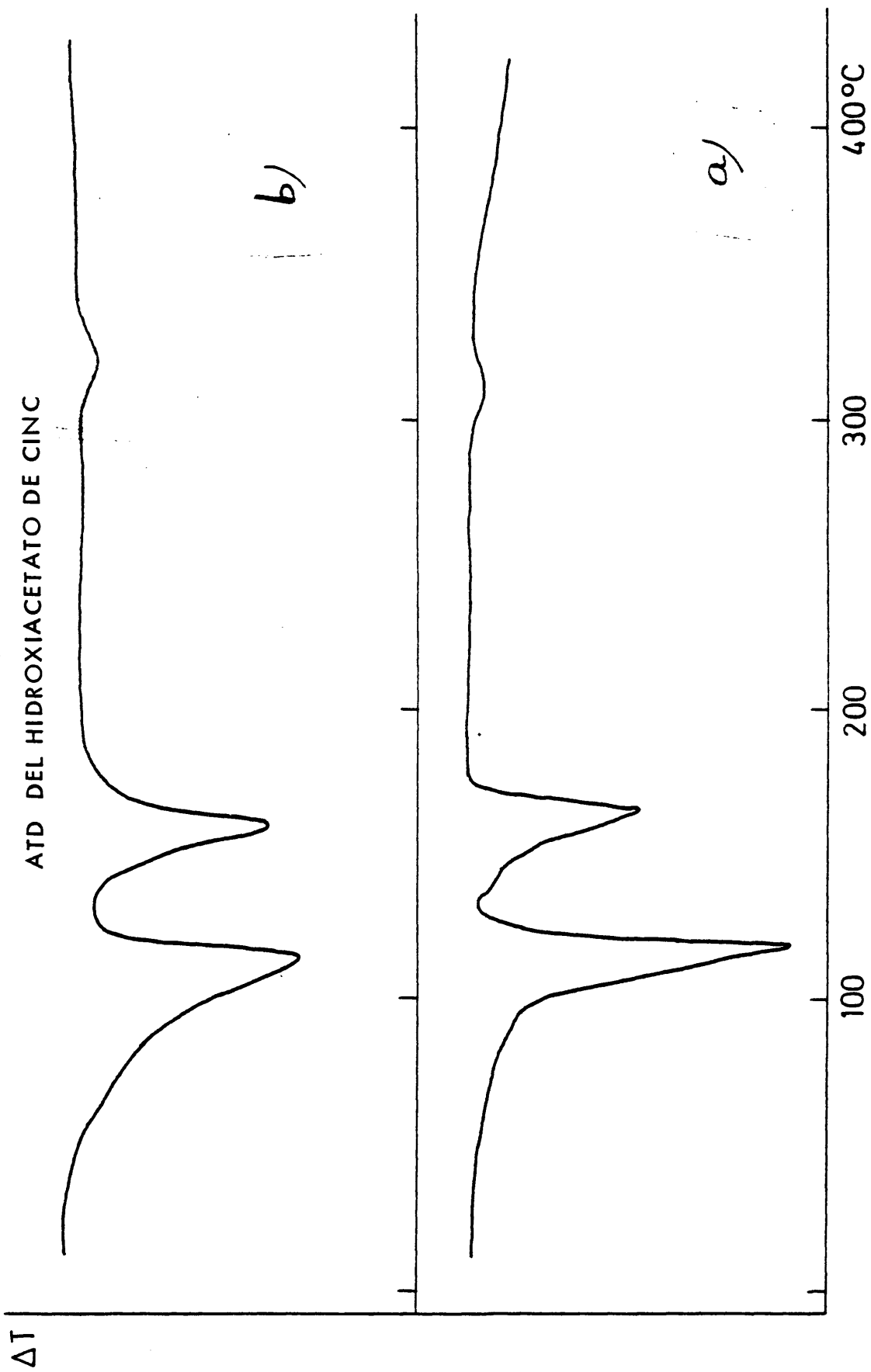
$$\alpha = 90^\circ$$

$$\beta = 80^\circ 18,132' \pm 2,686$$

Volumen de la celdilla:

$$V = 1237,35 \pm 0,93 \text{ \AA}^3$$

ATD DEL HIDROXIACETATO DE CINCO



En cambio, los diagramas del residuo obtenido interrumpiendo el ATD a 175° (es decir, después del segundo pico) muestran:

En el infrarrojo las bandas correspondientes a los enlaces carbono-oxígeno de acetato o más bien de carbonato, y del cinc-oxígeno.

- En el diagrama de rayos X se encuentran las líneas del ZnO y las de un nuevo compuesto distinto de la hidroxisal.

Esto nos lleva a pensar que la hidroxisal de partida al descomponerse nos dá una mezcla de óxido y de oxisal de Zn, al tiempo que elimina nuevas cantidades de agua a partir de sus OH^- .

2º) Desde los 175° hasta los 400° el ATD se ajusta a la línea base y únicamente se aparecía un ligero efecto endotérmico alrededor de los 300° que debe corresponderse con la eliminación del ión Ac^- . En efecto, a partir de dicha temperatura el residuo se compone exclusivamente de óxido de Zn. Como pudimos comprobar - identificándolo por IR y rayos X (gráficas, 3-18 y 3-19, tabla III-16).

(3) Cálculo del producto de solubilidad

De manera análoga al hidroxiacetato de cobre, en la tabla III - 18 se presentan los factores de actividad calculados así como los productos de solubilidad correspondientes para cada α .

El resultado promedio es:

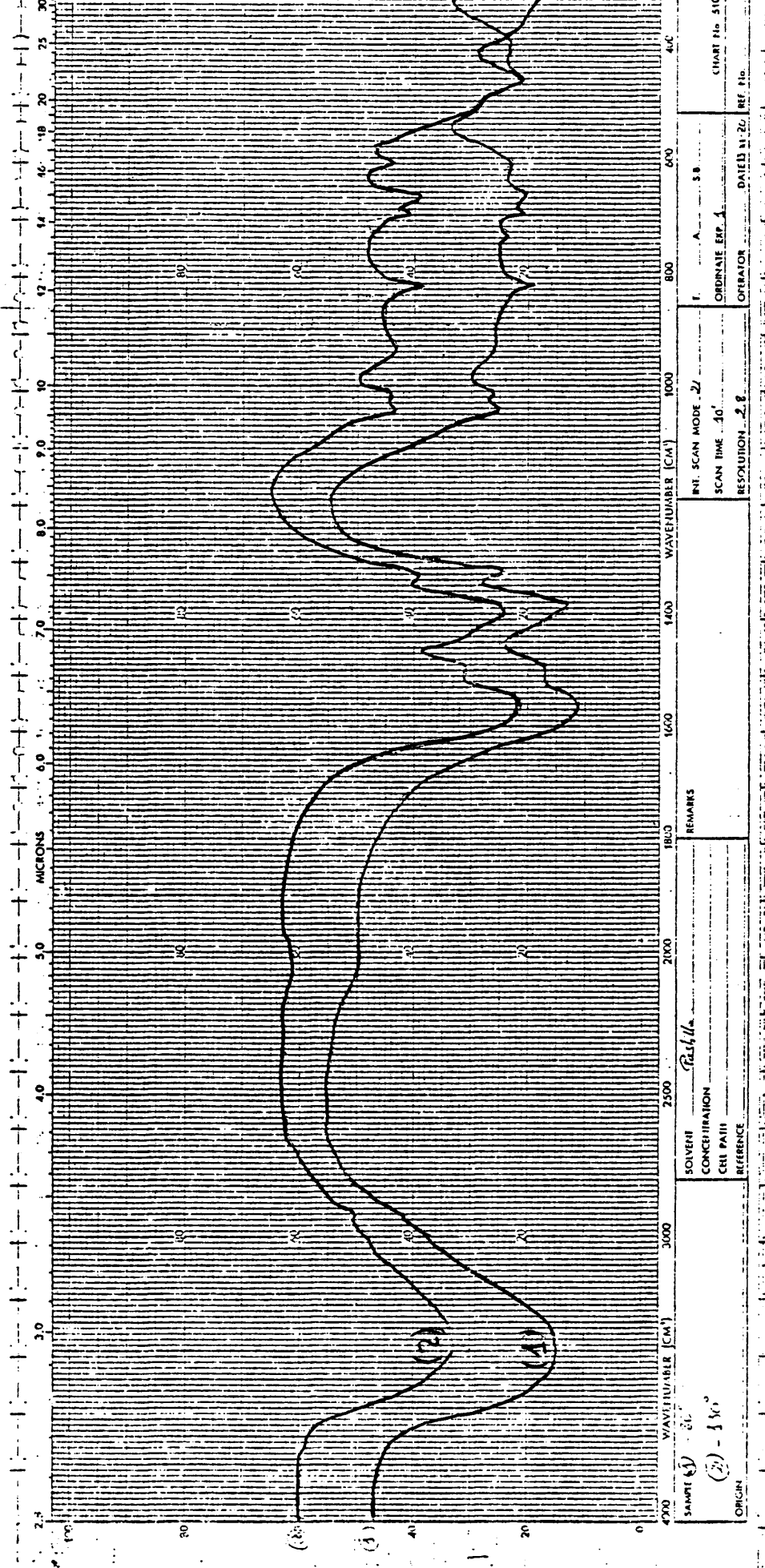
$$P_s = 7,40 \cdot 10^{-15}$$

que está referido a $\text{Zn Ac}_{1/2} (\text{OH})_{3/2} \cdot \frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$

(4) Funciones termodinámicas

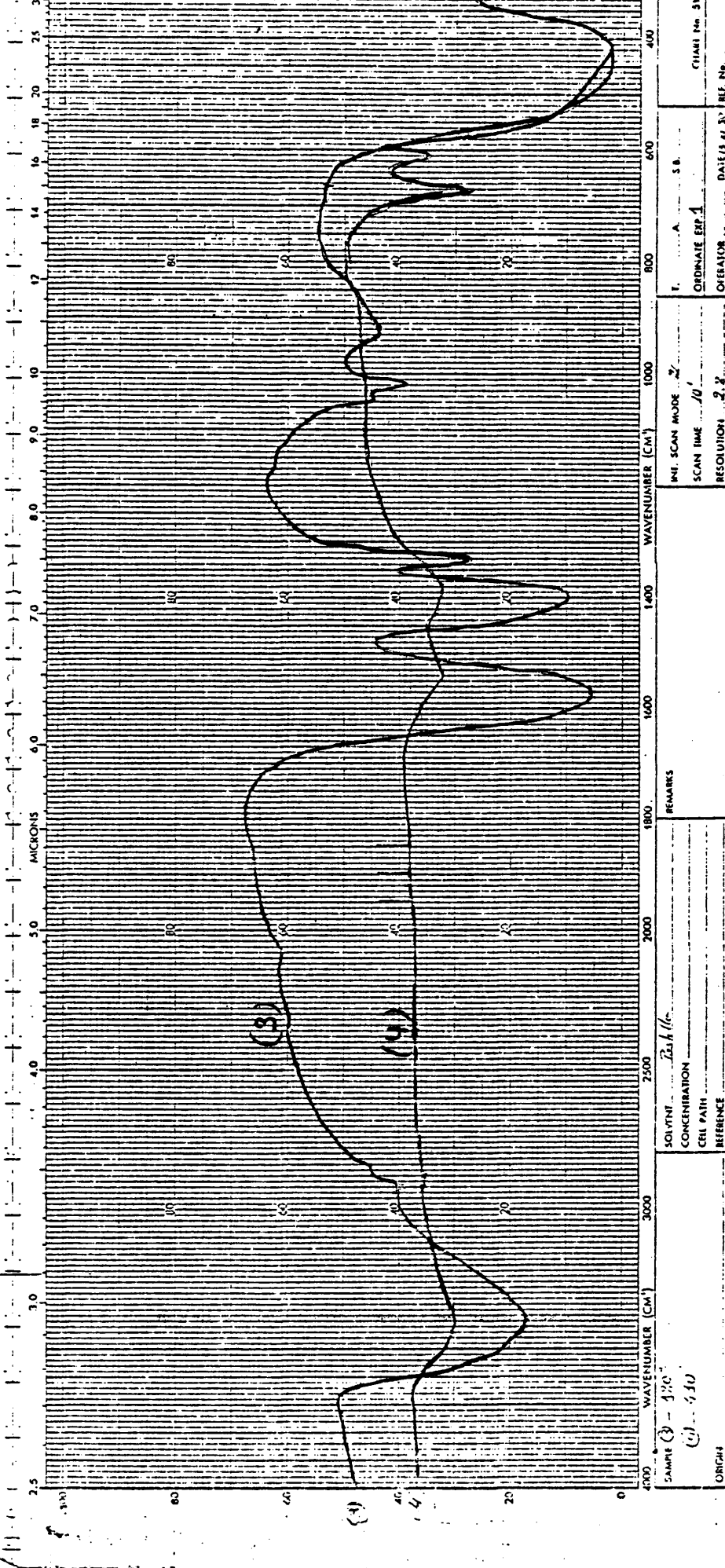
Dado que la fórmula del hidroxiacetato de cinc es similar a la del hidroxiacetato de cobre, el cálculo de las principales funciones termodinámicas se ha realizado con la misma metodología

GRAFICO 3 - 18



- (1) Residuo de ATD a 86° C.
- (2) Residuo de ATD a 130° C.

GRAFICO 3 - 19



- (3) Residuo de ATD a 180° C.
- (4) Residuo de ATD a 410° C.

TABLA III - 18

CALCULO DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD DEL $Zn\ Ac_{1/2}$ (OH) $_{3/2}$ 1,5 H_2O a 25° C.

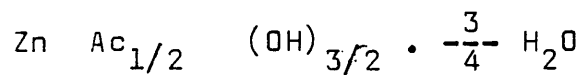
DISOLUCION ACUOSA.

α	I	$\sqrt{I}$	Ac	$f_{(Ac)}$	Zn^{++}	$f_{(Zn)}$	$OH^{-\ 3/2}$	Ps
0,25	0,18378	0,42869	0,07961	0,73447	0,01335	0,29101	$1,12 \cdot 10^{-11}$	1,050.10
0,50	0,18218	0,42682	0,08382	0,73499	0,00640	0,29183	$1,33 \cdot 10^{-11}$	0,618.10
0,60	0,18593	0,43119	0,08892	0,73379	0,00386	0,28993	$1,88 \cdot 10^{-11}$	0,520.10
0,65	0,18533	0,43050	0,9044	0,73398	0,00226	0,29023	$2,23 \cdot 10^{-11}$	0,755.10
							MEDIO -----	7,400.10

(utilizando los valores de la tabla III-9 que se incluye en el apartado 3.3.1) , habiéndose obtenido los siguientes valores:

TABLA III-19

PRINCIPALES FUNCIONES TERMODINAMICAS DEL



$$\Delta H^{\circ} = 7,99 \text{ Kc/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{F}} = -231,98 \text{ Kc/mol}$$

$$\Delta G^{\circ} = 19,28 \text{ Kc/mol}$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{F}} = -197,88 \text{ Kc/mol}$$

$$\Delta S^{\circ} = - 37,83 \text{ cal/grado}$$

$$S^{\circ} = 34,20 \text{ cal/grado.}$$

3.2.3.- APLICACION AL HIDROXIACETATO DE PLOMO

a) Solubilidad del Acetato de Plomo trihidratado

En la tabla **III-20** figuran las concentraciones y los pH que se obtienen al disolver en agua cantidades crecientes de acetato de plomo.

b) Curvas de hidrolisis rápida

En la gráfica **3 - 20** tenemos la hidrolisis rápida (sin envejecimiento) de una disolución 0,5 N de Ac_2Pb . La inflexión se inicia para $\alpha = 0,5$ por lo que aplicando las ecuaciones deducidas en 3.2-cabe pensar que la hidroxisal formada tiene de fórmula $\text{Pb Ac}(\text{OH})$.

c) Principales ensayos realizados

Se preparó la serie de experiencias que figura en la tabla **III-21**. La curva de hidrolisis correspondiente es la que aparece en el gráfico **3 - 21**.

d) Identificación de precipitados

Los difractogramas desde $\alpha = 0,25$ hasta 0,55 coinciden con la ficha ASTM 14-737 (**III-7**) que se corresponde con el $\text{Pb}_2\text{Ac}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Desde $\alpha = 0,60$ hasta 0,80 hay mezcla de líneas con las del $\text{PbO} \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$, estudiado por Ostwald, (**III-8**) cuya ficha de ASTM es la 21-474 (**III-7**) Para $\alpha = 0,90$ y $\alpha = 1,00$ se obtienen exclusivamente líneas de dicho óxido hidratado.

e) Otros ensayos

Como quiera que, por analogía con la hidrolisis alcalina del Cl_2Pb (**I-17**) se esperaba obtener mas de una hidroxisal, preparamos una serie de disoluciones saturadas 0,5 N de Ac_2Pb en medio hidroalcohólico al 80% v/v (que equivale aproximadamente a $\lambda = 0,5$). Los precipitados mostraron, desde $\alpha = 0,25$ hasta

$\alpha = 0,80$ la misma composición química: $\text{Pb}_2\text{Ac}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ progresivamente mezclado con $\text{PbO} - \frac{1}{3} - \text{H}_2\text{O}$ y dieron los mismos difractogramas de rayos X que en la serie acuosa. Asimismo la curva de hidrolisis presentó una inflexión para $\alpha \approx 0,50$.

En definitiva solo se pudo obtener la hidroxisal 1:1 siguiendo la técnica del volumen fijo, operando a temperatura ordinaria.

TABLA III - 20

CANTIDADES DISUELTAS DE ACETATO DE PLOMO TRIHIDRATADO Y pH
DE LAS RESPECTIVAS DISOLUCIONES A 25° C.

Cantidades disueltas g/l	Normalidad correspondiente	pH de la disolución
20	0,11	7,25
40	0,21	7,22
60	0,32	7,18
80	0,43	7,12
100	0,53	7,08
150	0,79	6,92
200	1,05	6,83
250	1,32	6,76
300	1,58	6,70
400	2,10	6,60
500	2,63	6,50
600	3,17	6,45
700 (sat.)	3,71	6,40
800	4,25	6,40
900	4,76	6,40
1000	5,26	6,40

TABLA III-21

ANALISIS DE PRECIPITADOS EN LA HIDROLISIS ALCALINA DEL ACETATO DE PLOMO 0,5 N.
METODO DE VOLUMEN FIJO. TEMPERATURA AMBIENTE. NaOH COMO AGENTE HIDROLIZANTE.

α	pH	% Ac ⁻	% Pb	% OH ⁻ , 0 y H ₂ O	Posible formula	Observaciones
0,25	7,45	20,1	70,0	9,9	Pb Ac(OH) . $\frac{1}{2}$ H ₂ O	Coincide con la ficha
0,50	8,60	19,2	71,0	9,8	"	ASTM 14-737
0,55	9,30	19,0	72,0	9,0	"	
0,60	9,70	18,0	74,2	8,8	Pb Ac(OH) . $\frac{1}{2}$ H ₂ O + PbO $\frac{1}{3}$ H ₂ O	mezcla de líneas de
0,65	10,30	17,3	74,6	9,1	"	ASTM 14-737 y
0,70	11,20	15,4	75,3	9,3	"	21-474
0,75	11,30	11,0	80,0	9,0	"	
0,80	11,35	10,5	80,8	8,7	"	
0,90	11,40	1,0	89,6	9,4	PbO . $\frac{1}{3}$ H ₂ O	coincide con la ficha
1,00	11,50	-	90,4	9,6	"	ASTM 21-474

HIDROLISIS RAPIDA DEL Ac_2Pb 0,5 N con NaOH 1N. METODO DE DISOLUCION
CON NORMALIDAD VARIABLE

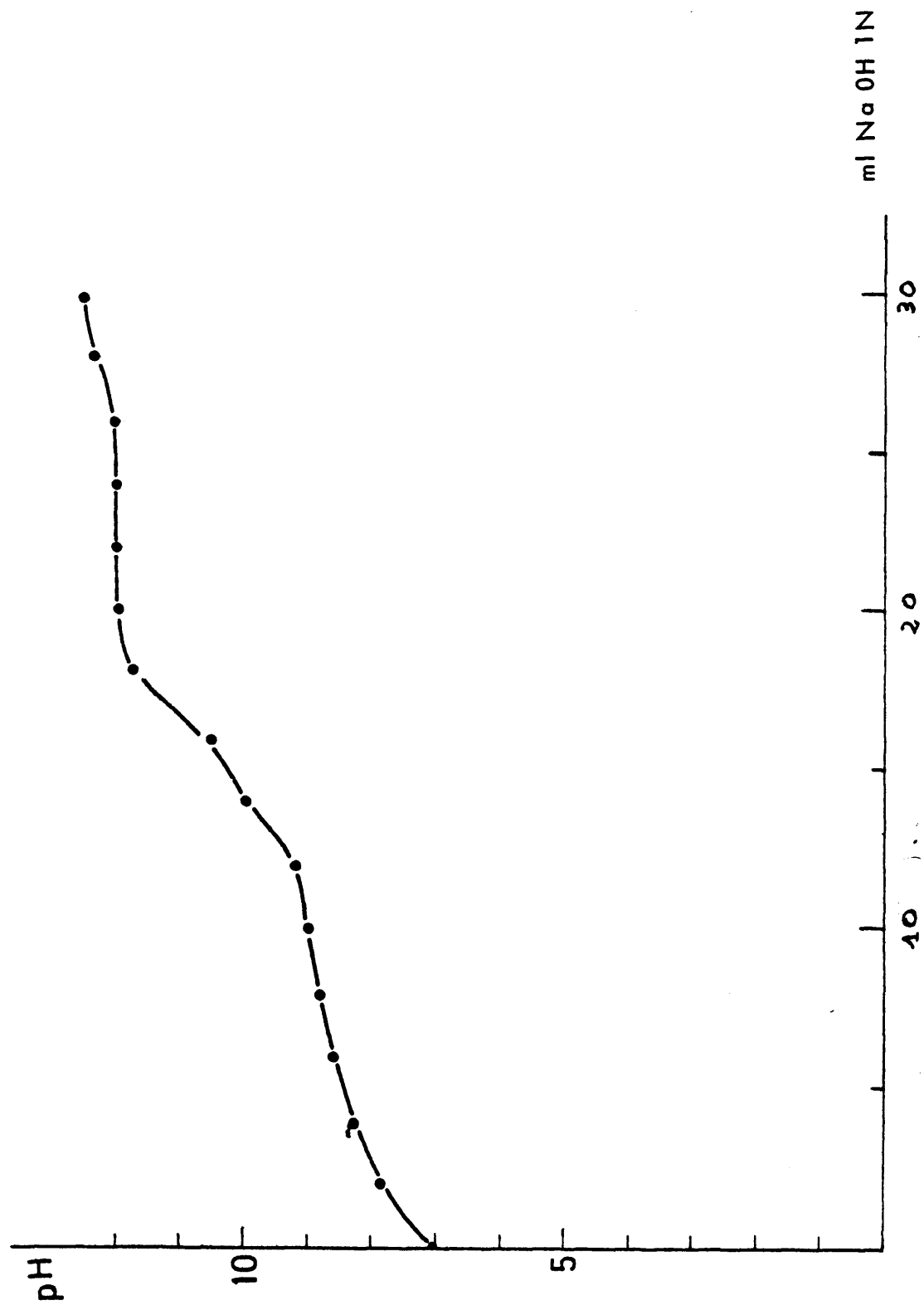
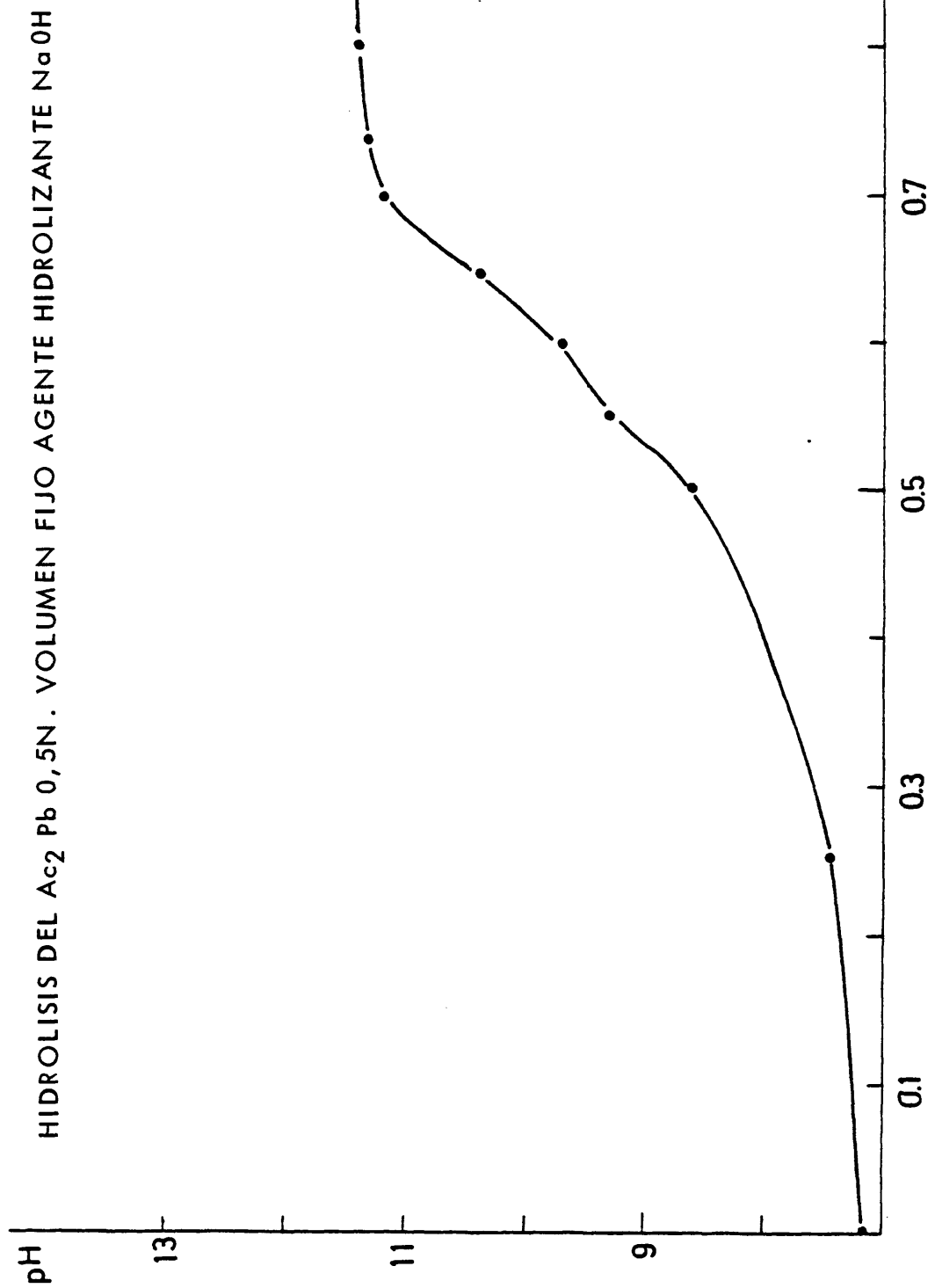


GRAFICO 3 - 21



3.3. SALES NEUTRAS QUE DAN MAS DE UNA HIDROXISAL. ECUACIONALES GENERALES.

Existen sales neutras que pueden engendrar mas de una hidroxisal, a medida que progresa su hidrólisis. Estas hidroxisales aparecen sucesivamente, conforme se va añadiendo el alcali. En el gráfico 3 - 22 se ha esquematizado una hidrólisis de esta tipo en la que se distinguen netamente tres escalones, correspondientes a dos hidroxisales y al hidróxido. El razonamiento puede hacerse, sin embargo, general para un número cualquiera de hidroxisales intermedias entre la sal neutra de partida y el hidróxido final; es decir, el que se obtiene como último precipitado de la alcalinización. Hasta llegar al punto I las ecuaciones que definen el proceso son identicas a las que ya hemos obtenido para el caso de una sola hidroxisal intermedia en el apartado 3.2. Como también ocurre que al llegar al punto de inflexión I las ecuaciones obtenidas para $\lambda = 0$ y para $\lambda > 0$ son coincidentes, vamos a estudiar todo el proceso mediante un caso único, partiendo de I.

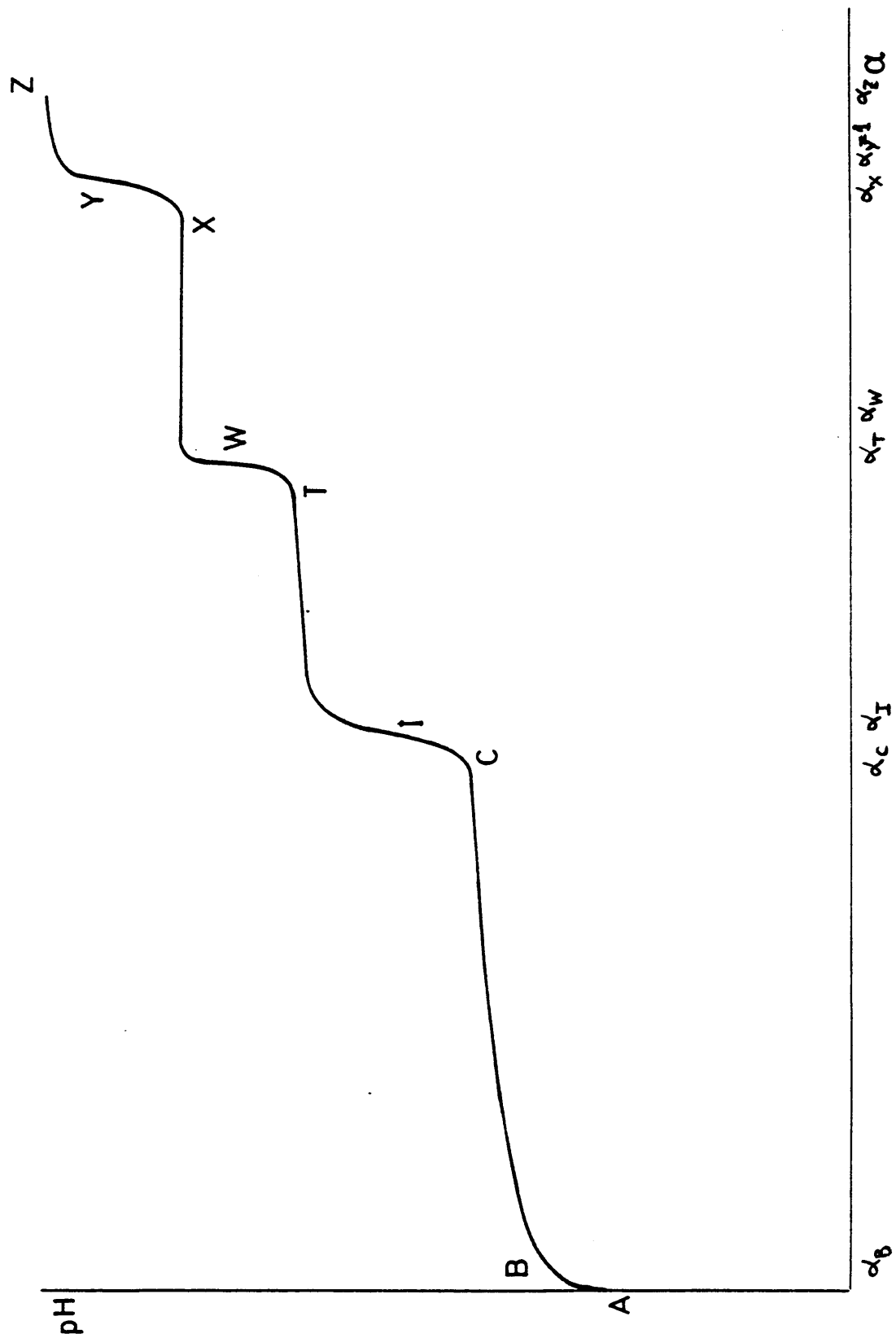
Llamaremos $P_1 = [M^{++}] [A^-]^{q_1/p_1} [OH^-]^{r_1/p_1}$ al producto de solubilidad "convencional" de la primera hidroxisal formada y $P_2 = [M^{++}] [A^-]^{q_2/p_2} [OH^-]^{r_2/p_2}$ al de la segunda. Como a partir de I, por la acción de los iones OH^- , se va a transformar la primera hidroxisal en la segunda ha de cumplirse que

$$\Delta G_1^0 < \Delta G_2^0, \text{ lo que equivale a } P_1 > P_2.$$

Estudio del punto I (gráfico 3 - 22).

En I ha dejado de satisfacerse P_0 (siempre que hayamos operado con una disolución saturada; caso contrario P_0 no se habría cumplido antes); se cumple P_1 (se ha venido cumpliendo desde

GRAFICO 3 - 22



B)) y comienza a cumplirse P_2 . El precipitado está compuesto exclusivamente por $n'_0/2$ moles de la hidroxisal $MA_{q_1/p_1}^{(OH)_{r_1/p_1}}$

y va a empezar la precipitación de $MA_{q_2/p_2}^{(OH)_{r_2/p_2}}$. Se satisfacen simultáneamente:

$$\begin{aligned} \left[M^{++} \right]_I \left[A^- \right]_I^{q_1/p_1} \left[OH^- \right]_I^{r_1/p_1} &= P_1 \\ \left[M^{++} \right]_I \left[A^- \right]_I^{q_2/p_2} \left[OH^- \right]_I^{r_2/p_2} &= P_2 \end{aligned}$$

de donde se deduce:

$$\frac{\left[A^- \right]_I^{q_1/p_1 - q_2/p_2}}{\left[OH^- \right]_I^{r_2/p_2 - r_1/p_1}} = \frac{P_1}{P_2}$$

expresión equivalente a:

$$\frac{\left[A^- \right]_I}{\left[OH^- \right]_I} = \left[\frac{P_1}{P_2} \right]^{\frac{1}{q_1/r_1 - q_2/p_2}}$$

Ahora bien, dado que $P_1 > P_2$ y siempre que $\left[A^- \right]_I > \left[OH^- \right]_I$, puede inferirse que $\frac{q_1}{p_1} > \frac{q_2}{p_2}$, lo cual equivale a decir que la hidroxisal precipitada en primer lugar es la menos básica. La condición $\left[A^- \right]_I > \left[OH^- \right]_I$ se cumple fácilmente ya que $\left[OH^- \right]_I < 10^{-4}$ y

$$\left[A^- \right]_I = n'_0 \frac{r_1}{2p_1}, \text{ siendo } \frac{r_1}{p_1} \text{ una fracción sencilla y } n'_0$$

la concentración inicial (en la que se incluye también la sal neutra no disuelta), concentración que puede hacerse tan grande como se desee.

En I tendremos estas concentraciones:

$$[A^-]_I = n'_o \frac{r_1}{2p_1} \frac{1}{\frac{q_1}{p_1} - \frac{q_2}{p_2}}$$

$$[OH^-]_I = n'_o \frac{r_1}{2p_1} \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \frac{1}{\frac{q_1}{p_1} - \frac{q_2}{p_2}}$$

$$[M^{++}]_I = \frac{p_1}{[A^-]_I^{q_1/p_1} [OH^-]_I^{r_1/p_1}} =$$

$$= \frac{4p_1^2}{n_o^2 r_1^2} \left(\frac{p_1 r_2/p_2}{p_2 r_1/p_2} \right) \frac{1}{\frac{q_1}{p_1} - \frac{q_2}{p_2}}$$

Esta última expresión cuando $\lambda \gg 1$ ó cuando p_2 es pequeño tiende lógicamente a cero.

Los moles precipitados de $M A_{q_1/p_1} (OH)_{r_1/p_1}$ serán, en I, aproximadamente iguales a $n'_o/2$. No hay sal neutra ni ha comenzado a precipitar de manera sensible la segunda hidroxisal.

Estudio del tramo IT (gráfico 3 - 22)

La hidroxisal $M A_{q_1/p_1} (OH)_{r_1/p_1}$ se transforma en la $M A_{q_2/p_2} (OH)_{r_2/p_2}$.

Los OH^- aportados por el alcali se emplean de la siguiente manera (en orden prioritario de utilización):

a) para aumentar el pH. Mientras éste se mantenga por debajo de 10 u 11 se podrá considerar $\gamma \rightarrow 1$

b) para precipitar directamente la segunda hidroxisal, ya que ha de satisfacerse $[M^{++}] [A^-]^{q_2/p_2} [OH^-]^{r_2/p_2} = p_2$. Por tanto ha de seguir disminuyendo $[M^{++}]$ a medida que aumente el pH

c) para que la hidroxisal primera se transforme en la segunda,

fenómeno que se produce a través de la solución.

Este último apartado es, pese a ser el último, el de mayor importancia ya que $[M^{++}] < [M^{++}]_I$ y, por tanto, los moles de la segunda hidroxisal que pueden precipitar según (b) suelen resultar despreciables frente a los que evolucionan según (c).

El balance de los OH^- aportados será:

$$n'_o \left(\alpha - \frac{r_1}{2p_1} \right) = \left(\frac{r_2}{p_2} - \frac{r_1}{p_1} \right) \pi'_e + \frac{r_2}{p_1} \pi'$$

Siendo M' el número de moles que precipitan de la segunda hidroxisal, por efecto del aumento del pH, y π'_e los moles que evolucionan.

$$[A^-] = n'_o - \frac{r_1}{2p_1} + \left(\frac{q_1}{p_1} - \frac{q_2}{p_2} \right) \pi'_e - \frac{q_2}{p_2} \pi'$$

eliminando en $[A^-]$ la variable π'_e , con ayuda de la ecuación del balance, resulta:

$$[A^-] = n'_o \alpha - 2\pi'$$

pero como existe la limitación

$$n' < [M^{++}]_I$$

esto hace que para $[M^{++}]_I \rightarrow 0$ pueda decirse que $[A^-] \approx n'_o \alpha$

Durante todo el tramo IT se cumplirá:

$$[OH^-] = [A^-] \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1}{\frac{q_1}{p_1} - \frac{q_2}{p_2}}}$$

y

$$[M^{++}] = \frac{p_1}{[A^-]^{q_1/p_1} [OH^-]^{r_1/p_1}} =$$

$$\frac{1}{n'_o \alpha^2} \left(\frac{p_1^{r_2/p_2}}{p_2^{r_1/p_1}} \right) \frac{1}{\frac{q_1}{p_1} - \frac{q_2}{p_2}}$$

Los moles precipitados de ambas hidroxisales para cada α , serán:

$$\text{De } M A_{q_1/p_1} (OH)_{r_1/p_1} : \frac{n'_o}{2} - n'_o \frac{\alpha - \frac{r_1}{2p_1}}{\frac{r_2}{p_2} - \frac{r_1}{p_1}} = \frac{n'_o (\frac{r_2}{2p_2} - \alpha)}{\frac{r_2}{p_2} - \frac{r_1}{p_2}}$$

$$\text{De } M A_{q_2/p_2} (OH)_{r_2/p_2} : n'_o \frac{\alpha - \frac{r_1}{2p_1}}{\frac{r_2}{p_2} - \frac{r_1}{p_1}}$$

Estudio del punto T (gráfico 3 - 22)

En T ya no queda precipitado alguno de la hidroxisal primera, lo cual implica que $\alpha_T = -\frac{r_2}{2p_2}$. Todo el precipitado,

$\frac{n'_o}{2}$ moles, estará constituido exclusivamente por la hidroxisal segunda

$$[A^-]_T = n'_o \frac{r_2}{2p_2}$$

$$[OH^-]_T = n'_0 \frac{r_2}{2p_2} \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1}{\frac{q_1}{p_1} - \frac{q_2}{p_2}}}$$

$$[M^{++}]_T = \frac{4p_2^2}{n'_0 r_2} \left(\frac{p_1 \frac{r_2}{p_2}}{p_2 \frac{r_1}{p_1}} \right)^{\frac{1}{\frac{q_1}{p_1} - \frac{q_2}{p_2}}}$$

Estudio del tramo TW (gráfico 3-22)

La adición de alcali continúa incrementando el pH y precipita ahora una pequeña cantidad π'' de la hidroxisal segunda, - como consecuencia del referido aumento de la $[OH^-]$. Ya no se cumple p_1

$$[A^-] = n'_0 \frac{r_2}{2p_2} - \frac{q_2}{p_2} \pi''$$

$$[OH^-] = \text{libre, con las limitaciones habituales}$$

$$[M^{++}] = [M^{++}]_T - \pi'' = \frac{p_2}{[A^-]^{q_2/p_2} [OH^-]^{r_2/p_2}}$$

Si π'' es despreciable frente a $\frac{n'_0}{2} \frac{r_2}{p_2}$ para todo el tramo TW:

$$[A^-] = n'_0 \frac{r_2}{2p_2}$$

$$[OH^-] = \text{libre, con las limitaciones habituales}$$

$$[M^{++}] = \frac{p_2}{[A^-]^{q_2/p_2} [OH^-]^{r_2/p_2}}$$

Estudio del punto W (gráfico 3 - 22 -)

En W se satisface ya el producto de solubilidad P_x del hidróxido. Si esto no fuera así se produciría la disminución de $[M^{++}]$ hasta su completa anulación y los $[OH^-]$ crecerían hasta hacerse ∞ ; ocurre en cambio, que la formación del hidróxido determina la aparición del punto de inflexión W.

$$\text{Tendremos para } \alpha = -\frac{r_2}{2p_2}$$

$$[A^-]_W = n'_0 - \frac{r_2}{2p_2}$$

$$\frac{[A^-]_W}{[OH^-]_W} = \left(\frac{p_2}{p_x} \right)^{p_2/q_2} \text{ y } [OH^-]_W = [A^-]_W \left(\frac{p_x}{p_2} \right)^{p_2/q_2}$$

$$[M^{++}]_W = \frac{p_x}{[OH^-]_W^2} = \frac{4p_2^2}{n'^2_0 r_2^2} \frac{p_2^{\frac{2p_2}{q_2}}}{p_x^{\frac{p_2}{q_2}}}$$

Existen $\frac{n'_0}{2}$ moles precipitados, todos de $M A_{q_2} (OH)_{r_2}$

Estudio del Tramo WX (gráfico 3 - 22 -)

La Hidroxisal segunda se transforma en el hidróxido a medida que se añaden nuevos OH^- al medio. Se cumple el siguiente balance para los OH^- añadidos:

$$n'_0 \left(\alpha - \frac{r_2}{2p_2} \right) = \left(2 - \frac{r_2}{p_2} \right) \pi'''_e + 2 \pi'''$$

Siendo π'''_e los moles que evolucionan de la hidroxisal para dar origen al precipitado de hidróxido y π''' los moles de hidróxido que precipitan directamente, como consecuencia del aumento del

pH.

$$[A^-] = n'_0 \frac{r_2}{2p_2} + \frac{q_2}{r_2} \pi'''$$

eliminando π''' resulta:

$$[A^-] = n'_0 \frac{r_2}{2p_2} + n'_0 \left(\alpha - \frac{r_2}{2p_2} \right) - 2 \pi''' = n'_0 \alpha - 2 \pi'''$$

y dado que $\pi''' \rightarrow 0$ tendremos:

$$[A^-] = n'_0 \alpha$$

Durante todo el tramo serán:

$$[OH^-] = [A^-] \left(\frac{p_x}{p_2} \right) p_2 / q_2$$

$$y [M^{++}] = \frac{1}{n'_0 \alpha^2} - \frac{p_2 \frac{2p_2}{q_2}}{p_x \frac{r_2}{q_2}}$$

Los moles precipitados de la segunda hidroxisal y del hidróxido, para cada α , son:

$$De M A_{q_2/p_2} (OH)_{r_2/p_2} = \frac{n'_0}{2} - n'_0 \frac{\alpha - \frac{r_2}{2p_2}}{2 - \frac{r_2}{p_2}} = \frac{n'_0 (1 - \alpha)}{2 - \frac{r_2}{p_2}}$$

$$De M(OH)_2 = \frac{n'_0 \left(\alpha - \frac{r_2}{2p_2} \right)}{2 - \frac{r_2}{p_2}}$$

Estudio del punto X (gráfico 3 - 22)

Acaba la evolución del precipitado. Toda la hidroxisal

segunda se ha transformado en hidróxido. Esto implica que $\alpha = 1$

$$[A^-]_x = n'_0$$

$$[OH^-]_x = n'_0 \left(\frac{p_x}{p_2} \right)^{p_2/q_2}$$

$$[M^{++}]_x = \frac{1}{n'_0} p_2^{\frac{2p_2}{q_2}} p_x^{\frac{r_2}{q_2}}$$

Los moles precipitados, $\frac{n'_0}{2}$, serán ahora todos de hidróxido.

Estudio del tramo XY (gráfico 3 - 22)

Siguen precipitando pequeñas cantidades de hidróxido en tanto aumenta $[OH^-]$. En todo momento se satisface p_x . Como (OH^-) ha aumentado sensiblemente, al igual que las concentraciones del catión B^+ del alcali añadido, el aumento del pH viene ahora limitado por las características del agente hidrolizante.

Evolución de las concentraciones

En el gráfico 3 - 23 pueden seguirse la evolución de las concentraciones para $\lambda = 0$ y en el gráfico 3 - 24 para $\lambda > 0$ (se ha hecho, por comodidad, $\lambda \neq 1$)

Valen las mismas observaciones que se hicieron para el caso de una sola hidroxisal intermedia.

Resumen de la evolución del precipitado

A continuación se resume, en el cuadro adjunto, el comportamiento de las concentraciones de las distintas especies químicas a medida que se añade el alcali (gráficos 3-23 y 3-24). Si las concentraciones satisfacen un determinado producto de so-

Tramo o punto	Observaciones previas respecto a la disolución de partida	M^{++}	A^{-}	OH^{-}	P_0	P_1	P_2	P_x	Observaciones respecto al precipitado
A	insaturada = 0	$\frac{n'_0}{2}$	n'_0	(X)	N	N	N	N	no hay precipitado
	saturada 0	$\frac{n'_{os}}{2}$	n'_{os}	(X)	S	N	N	N	s.n.
AB	insaturada	K	K	C	N	N	N	N	no hay precipitado
	saturada	K	K	C	S	N	N	N	s.n.
B	insaturada	$\frac{n'_0}{2}$	n'_0	(X)	N	S	N	N	no hay precipitado, se inicia Hx ₁
	saturada	$\frac{n'_{os}}{2}$	n'_{os}	(X)	S	S	N	N	s.n., se inicia Hx ₁
BC	insaturada	D	D	C	N	S	N	N	Hx ₁
	saturada	D	K ó C	C	S	S	N	N	s.n. + Hx ₁
C	saturada	(X)	$\frac{F_1}{n'_0 2p_1}$	(X)	N	S	N	N	Hx ₁ exclusivamente
	insaturada	(X)	$-\frac{F_1}{n'_0 2p_1}$	(X)	N	S	N	N	Hx ₁ exclusivamente
CI	ambas	D	$D'_0 K$	C	N	S	N	N	Hx ₁ exclusivamente
I	ambas	(X)	$-\frac{F_1}{n'_0 2p_1}$	(X)	N	S	S	N	Hx ₁ , se inicia Hx ₂
IT	ambas	D	C	C	N	S	S	N	Hx ₁ + Hx ₂
T	ambas	(X)	$\frac{F_2}{n'_0 2p_2}$	(X)	N	N	S	N	Hx ₂ exclusivamente
TW	ambas	D	D ó K	C	N	N	S	N	Hx ₂ exclusivamente
W	ambas	(X)	$-\frac{F_2}{n'_0 2p_2}$	(X)	N	N	S	S	Hx ₂ , se inicia Hxdo
WX	ambas	D	C	C	N	N	S	S	Hx ₂ + hxdo
X	ambas	(X)	n'_0	(X)	N	N	N	S	Hxdo exclusivamente
XY	ambas	D	K	C	N	N	N	S	Hxdo exclusivamente
Y	ambas	(X)	n'_0	(X)	N	N	N	S	Hxdo exclusivamente
YZ	ambas	D	K	C	N	N	N	S	Hxdo exclusivamente

GRAFICO 3 - 23

$\lambda = 0$

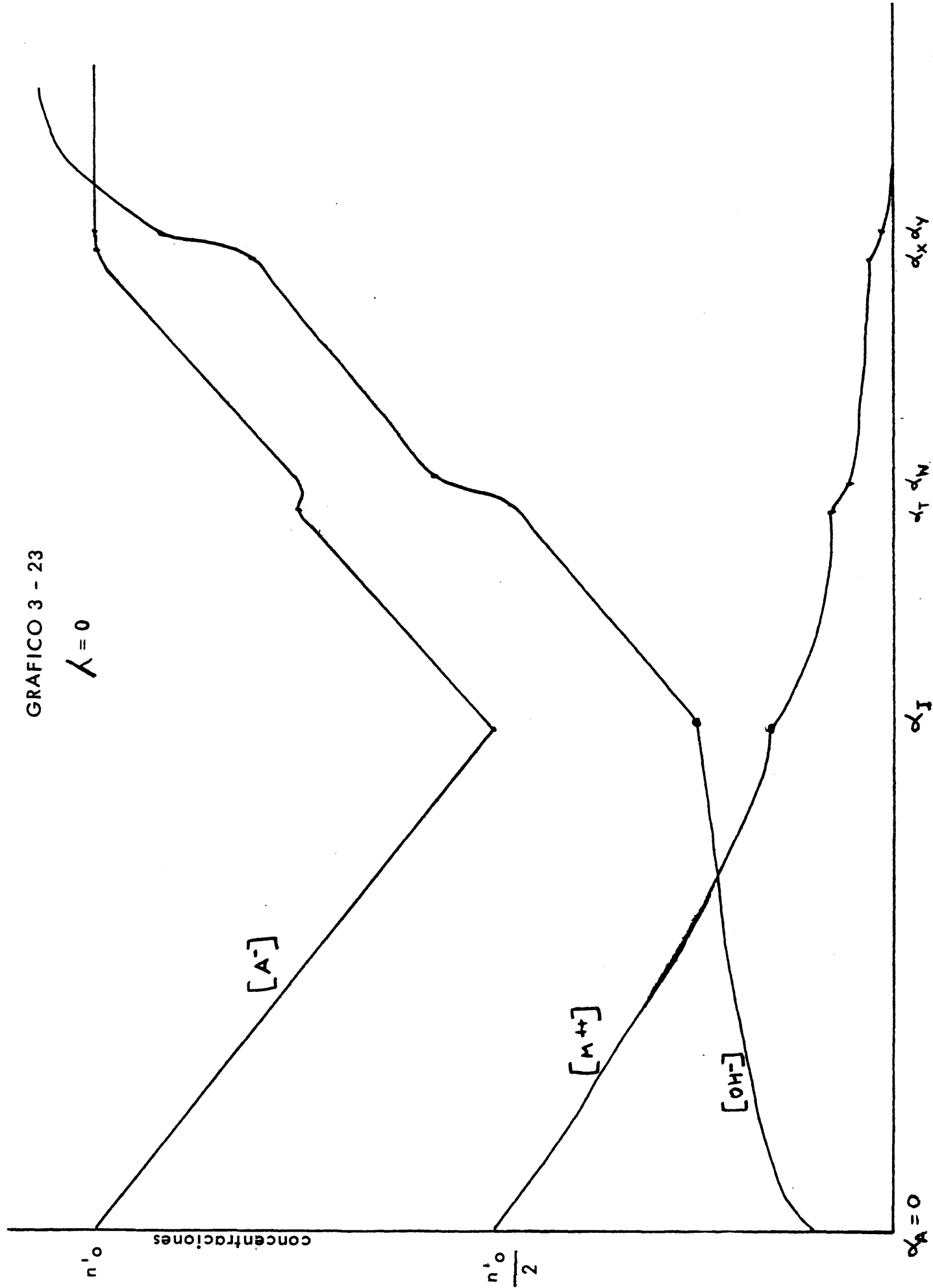
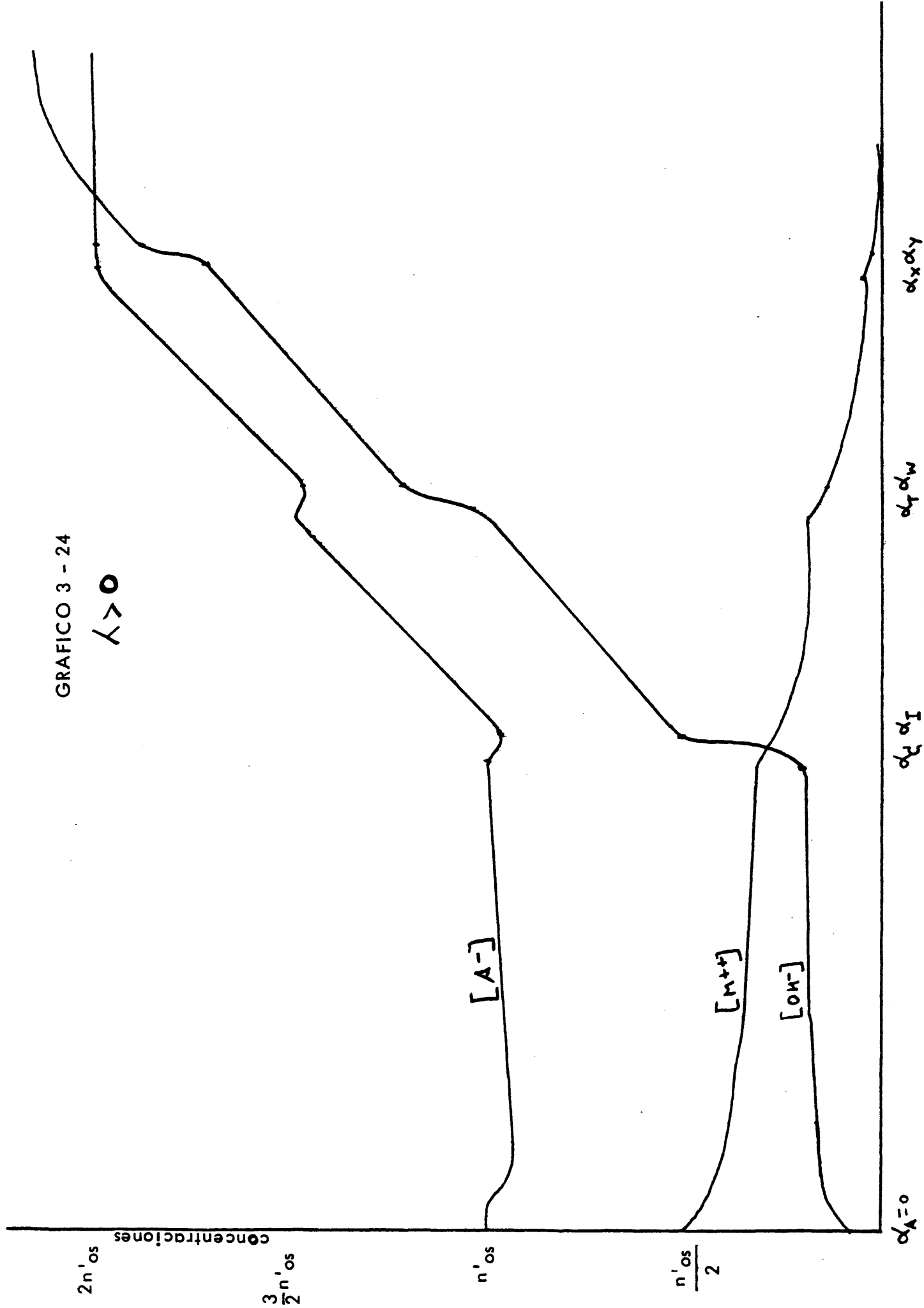


GRAFICO 3 - 24

$\lambda > 0$



lubilidad se utiliza el símbolo S ; si no lo satisfacen, N.
 Una concentración creciente es simbolizada por C; otra decreciente, por D, y si es constante, por K. El asterisco * indica que el valor correspondiente ha sido obtenido en el razonamiento anterior y no se coloca en el cuadro por no ser un valor calculable, o por tener una expresión algo complicada. Hx_1 = hidroxisal primera, Hx_2 = hidroxisal segunda, Sn = sal neutra, y $Hxdo$ = hidróxido.

Condiciones de formación

Para que existan dos hidroxisales cuyos productos de solubilidad P_1 y P_2 cumplen por separado la condición particular de formación, ya encontrada en 3.2, $P < P_o^{q/2p} P_x^{r/2p}$, deberán satisfacerse entre ambos las siguientes relaciones:

1ª) En el tramo BC de la disolución saturada se cumple:

$$\frac{[A^-]^{r_1/p_1}}{[OH^-]^{r_1/p_1}} = \frac{P_o}{P_1} \Rightarrow \frac{[A^-]}{[OH^-]} = \left(\frac{P_o}{P_1} \right)^{p_1/r_1}$$

como todavía no se cumple P_2 tendremos:

$$[M^{+q}] [A^-]^{q_2/p_2} [A^-]^{r_2/p_2} \left(\frac{P_1}{P_o} \right)^{p_1/r_1 \cdot r_2/p_2} < P_2$$

condición que equivale a:

$$P_o^{r_1/p_1} P_1^{r_2/p_2} < P_2^{r_1/p_1} P_o^{r_2/p_2} \quad (I)$$

la cual para $\frac{r_2}{p_2} = 2$, $\frac{r_1}{p_1} = \frac{r}{p}$ y $P_2 = P_x$ se reduce a $P_1 < P_o^{q/2p} P_x^{r/2p}$, ya conocida.

2ª) En el tramo IT se cumplen P_1 y P_2 pero ya no se cumple P_o y no ha empezado a satisfacerse P_x . Puede escribirse entonces:

$$\frac{[A^-]}{[OH^-]} \frac{q_1/p_1 - q_2/p_2}{q_1/p_1 - q_2/p_2} = \frac{p_1}{p_2} \implies \frac{[A^-]}{[OH^-]} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1}{q_1/p_1 - q_2/p_2}}$$

que llevados a P_0 y a P_2 dan origen a las desigualdades ya conocidas:

$$p_1 < p_0^{q_1/2p_1} p_x^{r_1/2p_1} \text{ y } p_2 < p_0^{q_2/2p_2} p_x^{r_2/2p_2}$$

3a) En el tramo WX se cumplen P_2 y P_x habiendo dejado de satisfacerse P_0 y P_1 . Se deduce:

$$\frac{[A^-]}{[OH^-]} \frac{q_2/p_2}{q_2/p_2} = \frac{p_2}{p_x} \implies \frac{[A^-]}{[OH^-]} = \left(\frac{p_2}{p_x} \right)^{p_2/q_2}$$

que llevado a P_1 nos dá:

$$p_x^{q_2/p_2} p_2^{q_1/p_1} < p_1^{q_2/p_2} p_x^{q_1/p_1} \quad (II)$$

la cual para $\frac{q_1}{p_1} = 2$, y $\frac{q_2}{p_2} = \frac{q}{p}$ se transforma en:

$$p_2 < p_0^{q/2p} p_x^{r/2p}, \text{ ya conocida.}$$

4a) Si sustituimos las condiciones particulares

$$p_1 < p_0^{q_1/2p_1} p_x^{r_1/2p_1}$$

$$\text{y}$$

$$p_2 < p_0^{q_2/2p_2} p_x^{r_2/2p_2}$$

en las generales (I) y (II),

se obtienen otra vez estas mismas condiciones particulares, lo que nos indica que I y II son condiciones más restrictivas que las referidas condiciones particulares.

3.3.1. APLICACIONES A LOS HIDROXICLORUROS E HIDROXITIOCIANATOS

DE PLOMO

El hidroxiacetato (1:1) de plomo resultó ser la única hidroxisal obtenida por hidrólisis alcalina del $\text{Ac}_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ siguiendo la técnica del volumen fijo y en las condiciones operatorias antes descritas. Dada la analogía de comportamientos de algunos acetatos con los cloruros hubiera sido de esperar la formación progresiva de dos o más hidroxiacetatos de plomo. No se obtuvo, sin embargo, tal resultado lo cual no puede ser debido al mayor volumen del ión acetato respecto al Cl^- o al OH^- ya que justamente se esperaban hidroxisales más básicas. La explicación del fenómeno quizás resida en la tendencia del plomo a formar un óxido hidratado en vez de un hidróxido y en que el acetato de plomo parece presentar menos resistencia que los cloruros a la formación de plumbitos, lo que también se conecta con la forma de la curva de hidrólisis para valores de α próximos a 1. Todo ello quizás implique la eliminación de una hidroxisal intermedia entre la 1:1 y el $\text{PbO} \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$.

En vista de que el Ac_2Pb no había respondido a nuestras expectativas, para comprobar la validez de las ecuaciones deducidas en 3.3. se procedió de la siguiente forma:

- 1º) Se repitieron las experiencias descritas por Kiyama, Murakami y Takada (I-17) con Cl_2Pb 0,02 M a volumen variable preparando, posteriormente, una serie 0,5N en la que ya se operó a volumen fijo.
- 2º) Se aprovechó parte de un trabajo -todavía no publicado- realizado por G. Zurano, A. Ramirez y A. Guerrero (III-9) sobre evolución del tiocianato de plomo tratado con los alcali, para interpretarlo a la luz del planteamiento teórico descrito en 3.3.

Los resultados obtenidos fueron estos:

a) Hidroxiclорuros de Plomo

En el gráfico nº 3-25 tenemos la curva de hidrólisis correspondiente a una disolución 0,5 N de Cl_2Pb . Pueden verse en ella dos inflexiones, para $\alpha = 0,50$ y para $\alpha = 0,75$. En el primer tramo horizontal se produce la precipitación del PbCl(OH) mientras que en el segundo esta hidroxisal evoluciona y pasa a $\text{Pb Cl}_{1/2}(\text{OH})_{3/2}$; finalmente a partir de $\alpha = 0,75$ se plantean ciertas dudas. Kiyama et al. consideran que se forma una hidroxisal de fórmula $\text{PbO} \cdot \text{Cl}_2\text{Pb} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pero bien pudiera tratarse de una mezcla de la hidroxisal 3:1 con el óxido de plomo hidratado. En la curva de hidrólisis no aparece una inflexión marcada y los análisis químicos no son concluyentes ya que para $\alpha = 0,90$ lo mismo puede tratarse de una hidroxisal con dicha fórmula que una mezcla al 60% de la 3:1 con el $\text{PbO} - \frac{1}{3} - \text{H}_2\text{O}$.

En definitiva hay solamente dos hidroxisales claras, con fórmula definida: la 1:1 y la 3:1.

En la tabla nº III-22 se presentan los resultados de los ensayos realizados con disoluciones 0,5N de Cl_2Pb .

b) Hidroxitiocianatos de plomo

El tiocianato de plomo es un producto poco soluble. Al operar con 0,4 equivalentes por litro, dada la concentración de Pb^{++} disuelto que G. Zurano, A. Ramirez y A. Guerrero (III-9) encuentran para $\alpha = 0$, queda garantizado $\lambda = 0,25$. En el gráfico nº 3-26 tenemos representada la curva de hidrólisis.

En la tabla nº III-23 se han calculado los productos de solubilidad "convencionales" en función de las concentraciones para las dos posibles hidroxisales. Es de advertir que mientras los valores del pH están comprendidos entre 5 y 6, las com-

pH

GRAFICO 3 - 25

HIDROLISIS DEL Cl_2 Pb 0,5N. TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO 30 DIAS
A 25° C. AGENTE HIDROLIZANTE : NaOH

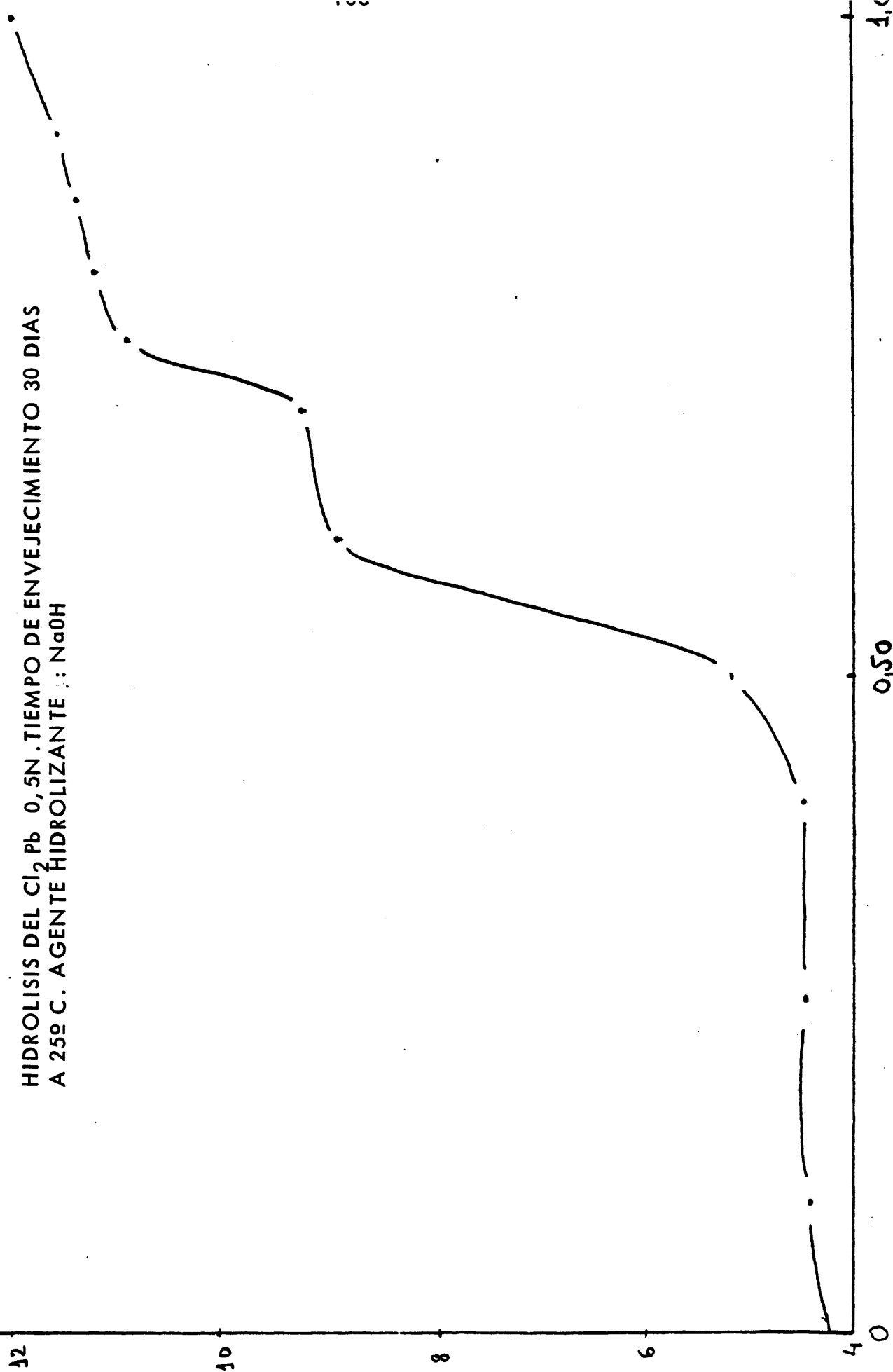


TABLA nº III-22

OBTENCION DE HIDROXICLORUROS DE PLOMO A PARTIR DE Cl_2Pb .
METODO DEL VOLUMEN FIJO. ENVEJECIMIENTO A 25°C DURANTE 30 DIAS

α	PH	ANALISIS QUIMICOS		POSIBLE FORMULA	OBSERVACIONES
		Pb^{++}	Cl^-		
0,00	4,25	---	---	-----	no hay precipitado
0,10	4,45	80,0	13,4	Pb Cl(OH)	
0,25	4,50	80,0	13,3	Pb Cl(OH)	ficha 6-268 de ASTM
0,40	4,53	80,2	13,2	Pb Cl(OH)	
0,50	5,20	80,2	13,3	Pb Cl(OH)	
0,60	0,60	83,0	10,4	$\text{PbClOH} + \text{PbCl}_{1/2}(\text{OH})_{3/2}$	mezcla de ambas líneas
0,70	9,20	84,5	7,1	$\text{PbCl}_{1/2}(\text{OH})_{3/2}^+$ PbCl(OH)	ficha 6-404 de ASTM
0,75	10,90	86,2	6,7	$\text{PbCl}_{1/2}(\text{OH})_{3/2}$	
0,80	11,15	86,9	5,2	$\text{PbCl}_{1/2}(\text{OH})_{3/2}^+$ $\text{PbO} \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$	ficha 12-542 de ASTM
0,86	11,35	87,8	4,1	$\text{PbCl}_{1/2}(\text{OH})_{3/2}^+$ $\text{PbO} \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$	mezcla de 6-404 con $\text{PbO} \cdot$
0,90	11,50	86,5	4,0	$\text{PbCl}_{1/2}(\text{OH})_{3/2}^+$ $\text{PbO} \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{3}\text{H}_2\text{O} ?$
1,00	12,40	86,4	3,9	$\text{PbCl}_{1/2}(\text{OH})_{3/2}^+$ $\text{PbO} \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$	

GRAFICO 3 - 26

HIDROLISIS DEL $Pb(SCN)_2$ 0,4 EQUIVALENTES POR LITRO A 25°C. TIEMPO DE
ENVEJECIMIENTO SUPERIOR A 30 DIAS. METODO DEL VOLUMEN FIJO. AGEN
TE HIDROLIZANTE : $NaOH$

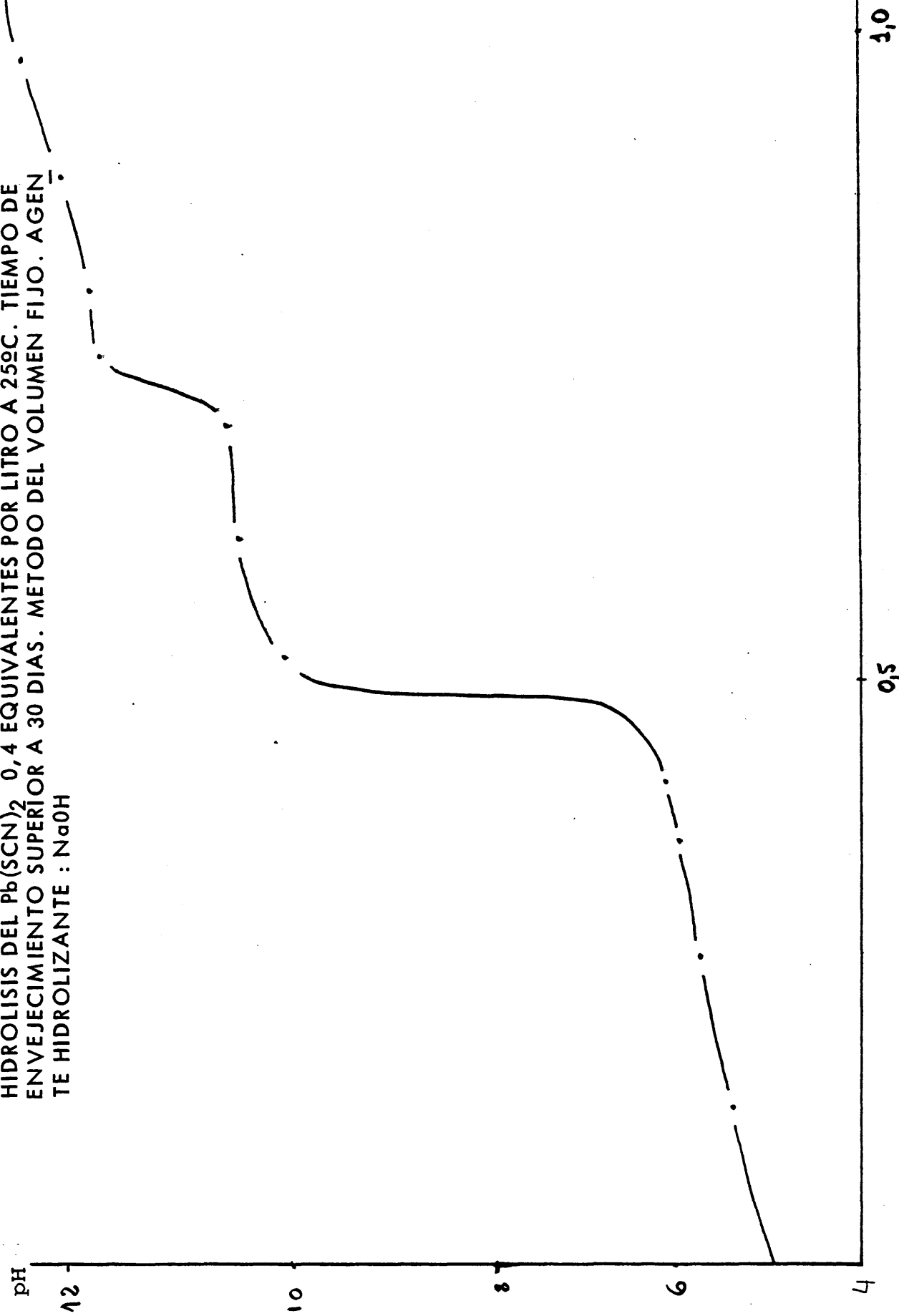


TABLA III-23

VALORES DEL pH Y DE LAS CONCENTRACIONES EN LAS AGUAS MADRES. HIDROLISIS ALCALINA DEL TIOCIANATO DE PLOMO 0,4 N. TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO SUPERIOR A UN MES. TEMPERATURA 25°C (DE A. Ramirez y G. Zuzano(); trabajo en publicación). CALCULO DE LOS PRODUCTOS DE SOLUBILIDAD.

α	pH	$[Na^+]$	$[SCN^-]$	$[Pb^{++}]$	PRODUCTOS DE SOLUBILIDAD	
0,00	4,9	0	0,0318	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$P_0 = 1,6 \cdot 10^{-5}$	
0,125	5,3	0,05	0,0490	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$P_0 = 1,6 \cdot 10^{-5}$	$P_1 = 6,3 \cdot 10^{-13}$
0,25	5,7	0,10	0,0938	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$P_0 = 1,2 \cdot 10^{-5}$	$P_1 = 6,5 \cdot 10^{-13}$
0,35	5,9	0,14	0,1386	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$P_0 = 1,1 \cdot 10^{-5}$	$P_1 = 6,4 \cdot 10^{-13}$
0,40	6,0	0,16	0,1532	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$P_0 = 0,9 \cdot 10^{-5}$	$P_1 = 6,0 \cdot 10^{-13}$
0,50	9,9	0,20	0,1963	$(4,0 \cdot 10^{-8})$	$P_1 = 6,3 \cdot 10^{-13}$	
0,60	10,4	0,24	0,2339	$(1,1 \cdot 10^{-8})$	$P_1 = 6,3 \cdot 10^{-13}$	$(P_2 = 2,1 \cdot 10^{-14})$
0,70	10,5	0,28	0,2786	$(7,3 \cdot 10^{-9})$	$P_1 = 6,3 \cdot 10^{-13}$	$(P_2 = 2,2 \cdot 10^{-14})$
0,75	11,9	0,30	0,2841	$(5,5 \cdot 10^{-11})$	$(P_2 = 2,1 \cdot 10^{-14})$	

plejaciones pueden llegar a suponer entre un 10 y un 30% del $[Pb^{++}]$ real; posteriormente disminuyen. Pese a ello se ha tomado la concentración de Pb total existente en las aguas madres como si fuera dicha $[Pb^{++}]$ real. También conviene tener presente que para valores del pH superiores a 12 se produce una redisolución del precipitado y comienzan a formarse pumbitos, lo cual determina un aumento de la concentración del plomo total en las aguas madres.

En el primer tramo de la curva de hidrólisis se produce una evolución del $Pb(SCN)_2$ no disuelto que se va transformando en $Pb(SCN)(OH)$. Al llegar a $\alpha = 0,50$ los análisis químicos y los difractogramas indican que todo el tiocianato se ha transformado en la hidroxisal 1:1. Entre $\alpha = 0,5$ y $0,75$ va apareciendo en el precipitado la hidroxisal 3:1, mezclada con la 1:1; al llegar a $\alpha = 0,75$ predomina en el mismo la $Pb(SCN)_{1/2}(OH)_{3/2}$. Posteriormente aparecen en la fase sólida, diversos compuestos, cada vez más ricos en plomo y más pobres en tiocianato, al tiempo que se redisuelve parcialmente el precipitado.

La evolución anterior se ajusta bastante bien a la previsión técnica realizada en 3.3.1. Por lo cual hemos podido calcular P_0 ("convencional", función de las concentraciones) y P_1 (también "convencional"). Sin embargo los valores de $[Pb^{++}]$ para $\alpha > 0,60$ son sumamente bajos. Ahora bien, aquí han demostrado su utilidad las ecuaciones deducidas en 3.3 puesto que hemos podido, gracias a ellas, obtener: 1º) valores teóricos de $[Pb^{++}]$ (entre paréntesis en la tabla III-23). 2º) Deducir a partir de ellos unos valores aproximados de P_2 (también entre parentesis). Tanto P_1 como P_2 satisfacen lo que hemos denominado condiciones de formación teniendo en cuenta que el producto de solubilidad generalmente admitido para el $Pb(OH)_2$ es $4 \cdot 10^{-15}$.

3.4. SALES NEUTRAS QUE NO DAN HIDROXISALES

Al operar, siguiendo el método del volumen fijo, con una disolución saturada de la sal neutra siempre tendremos la garantía de que - caso de que exista una hidroxisal intermedia - la $[OH^-]$ puede llegar a tener un valor tal que se satisfaga

$$\frac{[A^-]}{[OH^-]} = \left(\frac{p_0}{p} \right)^{p/r}$$
 Análogamente, si existen varias hidrólisis intermedias entre la sal neutra y el hidróxido, el hecho de haber obtenido la primera nos garantiza la obtención de las sucesivas ya que a partir de $\alpha = -\frac{r_1}{2p_1}$ la disolución se comporta como saturada con respecto a la primera hidroxisal; entonces siempre se podrán obtener - por evolución del precipitado - no solo la segunda sino todas las sucesivas hidroxisales.

Sin embargo, cuando se opera con disoluciones no saturadas, cabe siempre la duda respecto a si se satisfacen ambas condiciones generales de existencia; condiciones que, como se demostró en 3.2, son para una sola hidroxisal intermedia las siguientes:

$$p' < p_0^{q/2p} p_x^{r/2p}$$

$$n'_0 > \sqrt[3]{\frac{p_x^{2p/q}}{2 p_x^{r/q}}}$$

y

Ahora bien, el valor de P no es conocido hasta que se determinen las actividades de los iones presentes en las aguas madres y hasta tanto no se establezca la formula del precipitado; es decir, que el valor mínimo de n'_0 solo puede fijarse "a posteriori", tras haber determinado P .

Análogamente, si se ha obtenido e identificado una hidroxisal $MA_{q/p}(OH)_{r/p}$ tendremos la certeza de que (por este mé-

'todo operatorio) no se va a obtener - antes que ella - otra hidroxisal menos básica $M A_{q/p} (OH)_{r/p}$, solamente cuando hayamos partido de una disolución saturada de la sal neutra.

En este último caso, además de:

$$p_o r'/p'' > p'' r/p$$

y

$$p_x q/r < p'' q/p_x$$

se ha de cumplir la condición mas complicada:

$$n'_o > \sqrt[3]{2 \left(\frac{p'' r/p}{p r'/p''} \right) \frac{1}{\frac{r}{p} - \frac{r'}{p''}}}$$

Que se deduce de eliminar α entre:

$$-\frac{1}{2} n'_o^3 \alpha r'/p'' = p''$$

$$-\frac{1}{2} n'_o^3 \alpha r/p = p$$

y

Estas ecuaciones, a su vez, expresan las condiciones de existencia de la hidroxisal $M A_{q/p''} (OH)_{r'/p''}$ antes de que precipite la $M A_{q/p} (OH)_{r/p}$.

En definitiva, una hidroxisal menos básica (o la única hidroxisal intermedia) solo podrán obtenerse de una disolución - saturada o de una no saturada siempre que se cumplan los requisitos antes expuestos. Recíprocamente si pese a cumplirse dichos requisitos al hidrolizar paulatinamente la sal neutra tan solo - aparecen las hidroxisales antes endontradas (o directamente el hidróxido) puede concluirse que la sal neutra en cuestión no es capaz de darnos una hidroxisal menos básica (o no da hidroxisal alguna), al menos siguiendo el método operatorio por nosotros - adoptado.

Gráficamente se observaría, en las curvas de hidrólisis, que no se forma el escalón correspondiente a partir de un valor $0 < \alpha_c < -\frac{r}{2p}$.

3.4.1. Dificultades que se presentan para conseguir la precipitación de algunas hidroxisales.

Algunas sales neutras de cationes divalentes (y trivalentes) poseen solubilidad elevada; por ejemplo: $P_0 > 1$ y, en ocasiones, $P_0 \gg 1$. Esto implica, en el plano experimental, que sus correspondientes soluciones saturadas son poco manejables. Basta una ligera alcalinización para que se obtenga un precipitado amorfo, difícilmente separable de las aguas madres. En estas condiciones no se pueden tener garantías respecto a la naturaleza, composición e identidad del precipitado. Por otra parte, al no conocerse el producto de solubilidad de la hidroxisal tampoco se puede asegurar que hayamos cubierto todas las posibilidades de obtención.

En definitiva para estas sales neutras muy solubles, si utilizamos disoluciones saturadas, estas no son manejables y si usamos disoluciones diluidas no queda garantizada la obtención de todas las posibles hidroxisales.

3.4.2.- Cambio de disolvente.

Para resolver el problema anterior hemos recurrido al cambio de disolvente, si bien ha habido que elegir uno en el que existan OH^- libres y en donde la escala de pH no quedase excesivamente alterada. Se ensayaron distintos disolventes pero los mejores resultaron ser las mezclas hidroalcohólicas. Las sales neutras con las que hemos operado (principalmente acetatos) se muestran menos solubles en alcohol que en agua y en las mezclas hi-

droalcoholicas presentan solubilidades intermedias. Asimismo, como el pK_a del ácido acético vale 10,4 en etanol puro y 4,8 en agua, presentará un valor intermedio en una mezcla hidroalcohólica al 80% (V/V) que puede ser estimado (teniendo en cuenta las respectivas constantes dieléctricas) en $pK_a = 7,2$.

3.4.3. ALGUNAS APLICACIONES DEL CAMBIO DE DISOLVENTE

Las hidrólisis alcalinas de los acetatos neutros de Cd, Co y Ni, conducen a los hidróxidos u óxidos correspondientes sin que - a concentraciones iguales ó inferiores a la 1N - aparezcan las respectivas hidroxisales posibles. Concentraciones superiores a la 1N ya no resultan, en estos casos, manejables, ni garantizan el equilibrio entre el precipitado y las aguas madres.

En el gráfico 3- 27 se presentan las correspondientes curvas de hidrólisis de disoluciones 0,5 N , a volumen fijo, con envejecimiento a temperatura ambiente durante 30 días. En dichas curvas no se aprecian inflexiones marcadas, al menos para valores de α inferiores a 0,9. Los difractogramas de rayos X de los precipitados obtenidos muestran claramente líneas del $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y de los óxidos de Ni y Co.

Se operó, entonces, con soluciones $\lambda = 0,5$ en medio hidroalcoholico 80 % , v/v , obteniéndose los siguientes resultados:

(a) Cd

La curva de hidrólisis correspondiente aparece en el gráfico 3 - 28 . Como puede verse no se presenta la inflexión hasta las proximidades de $\alpha = 0,9$ lo que es un síntoma de formación del hidróxido. En los puntos intermedios se han analizado $\alpha = 0,4$; $\alpha = 0,5$ y $\alpha = 0,6$ que contienen Ac^- no transformado pero cuyos difractogramas de rayos X dan claramente $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y $\text{Ac}_2 \text{ Cd}$.

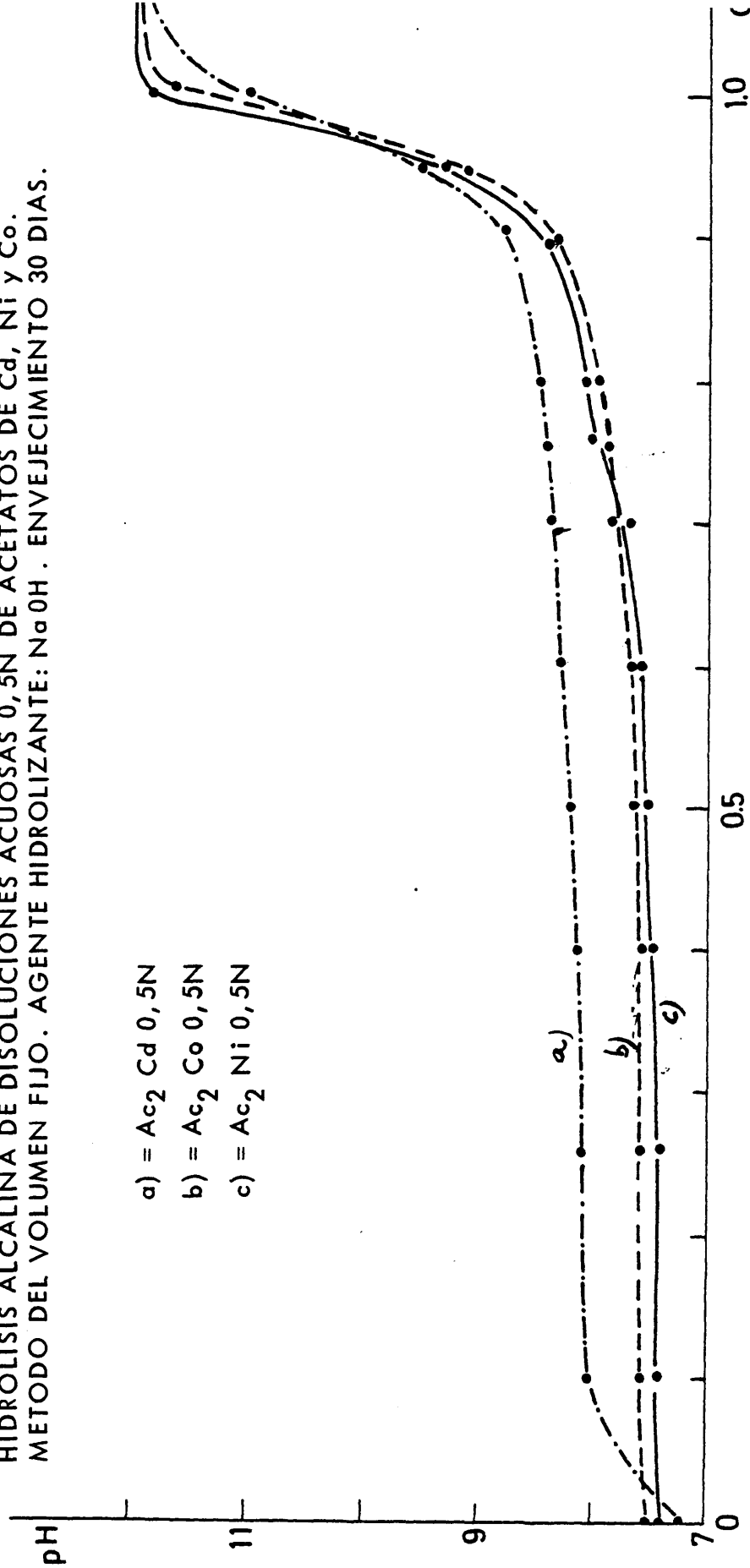
(b) Ni y Co

Sus curvas de hidrólisis -muy similares- se representan en la gráfica 3-28 .

La inflexión tiene lugar pasado $\alpha = 0,8$. Los análisis indican la presencia de Ac^- para valores de $\alpha < 0,8$ pero los difractogramas dan desde el principio las líneas de los respectivos óxidos mezclados con las de los acetatos neutros.

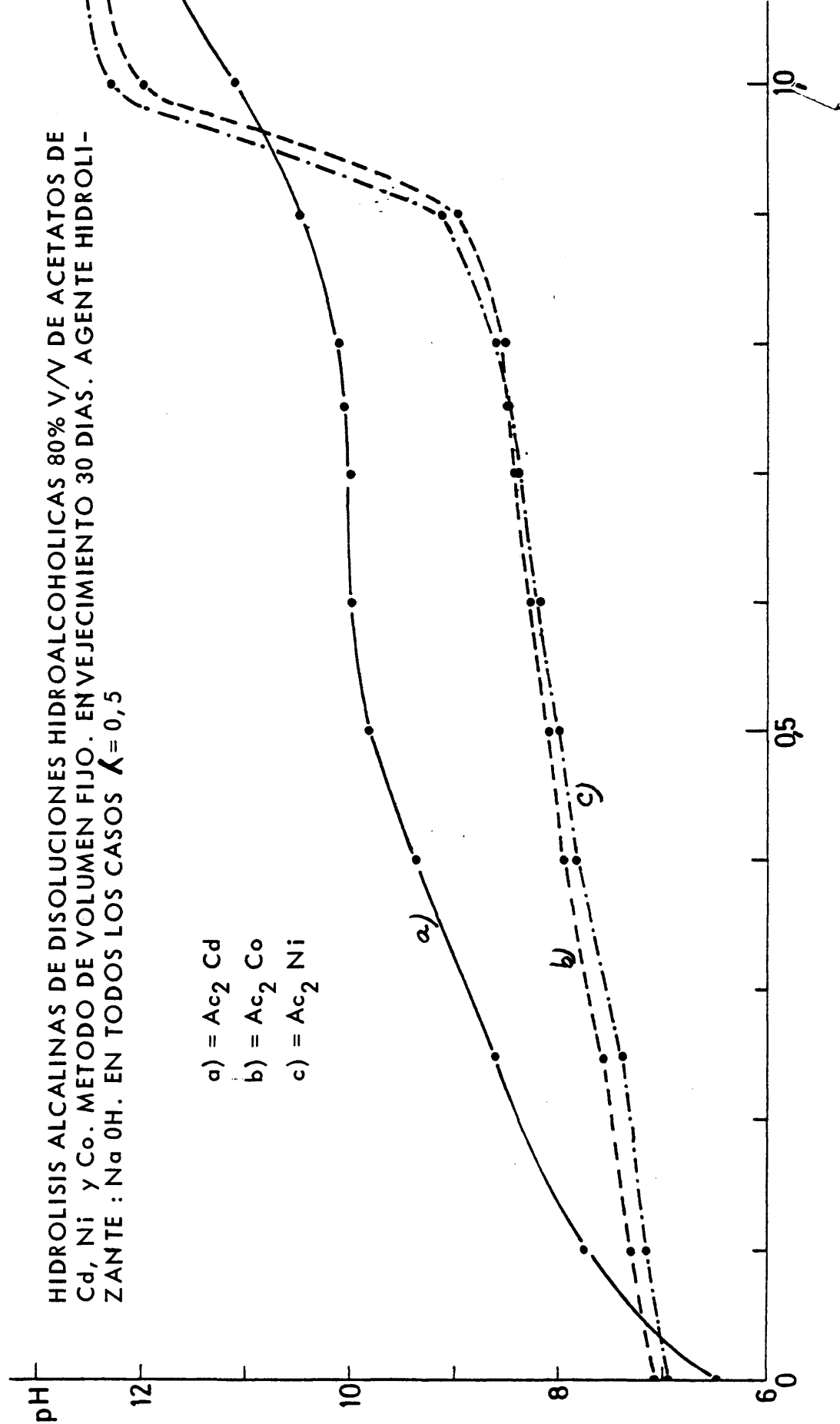
GRAFICO 3 - 27

HIDROLISIS ALCALINA DE DISOLUCIONES ACUOSAS 0,5N DE ACETATOS DE Cd, Ni y Co.
METODO DEL VOLUMEN FIJO. AGENTE HIDROLIZANTE: NaOH. ENVEJECIMIENTO 30 DIAS.



HIDROLISIS ALCALINAS DE DISOLUCIONES HIDROALCOHOLICAS 80% V/V DE ACETATOS DE Cd, Ni y Co. METODO DE VOLUMEN FIJO. EN VEJECIMIENTO 30 DIAS. AGENTE HIDROLIZANTE : Na OH. EN TODOS LOS CASOS $K = 0,5$

- a) = Ac_2 Cd
- b) = Ac_2 Co
- c) = Ac_2 Ni



B) CATIONES TRIVALENTES

3.5 ECUACIONES GENERALES

Las ecuaciones que nos dan las concentraciones de las distintas especies químicas en las aguas madres, para el método del volumen fijo, son análogas a las ya obtenidas para las cationes divalentes. $M_p A_q(OH)_r$, equivalente a $MA_{q/p}(OH)_{r/p}$, es la fórmula general de la hidroxisal obtenida, siendo aquí $-\frac{q}{p} + \frac{r}{p} = 3$. Aparte de que se formen una o varias hidroxisales distinguiremos dos casos

$$\lambda = 0 \quad \text{y} \quad \lambda > 0.$$

En primer lugar estudiaremos las ecuaciones correspondientes a la obtención de una sola hidroxisal.

SE OBTIENE UNA SOLA HIDROXISAL

1 ^{er} caso	$\lambda = 0$
----------------------	---------------

En el gráfico 3 - 29 se representa la evolución del pH en función de las cantidades de alcali que se adicionan a la solución no saturada.

En A

$$[M^{3+}]_A = -\frac{n'_0}{3}$$

$$[A^-]_A = n'_0$$

$$[OH^-]_A = \text{el que corresponda}$$

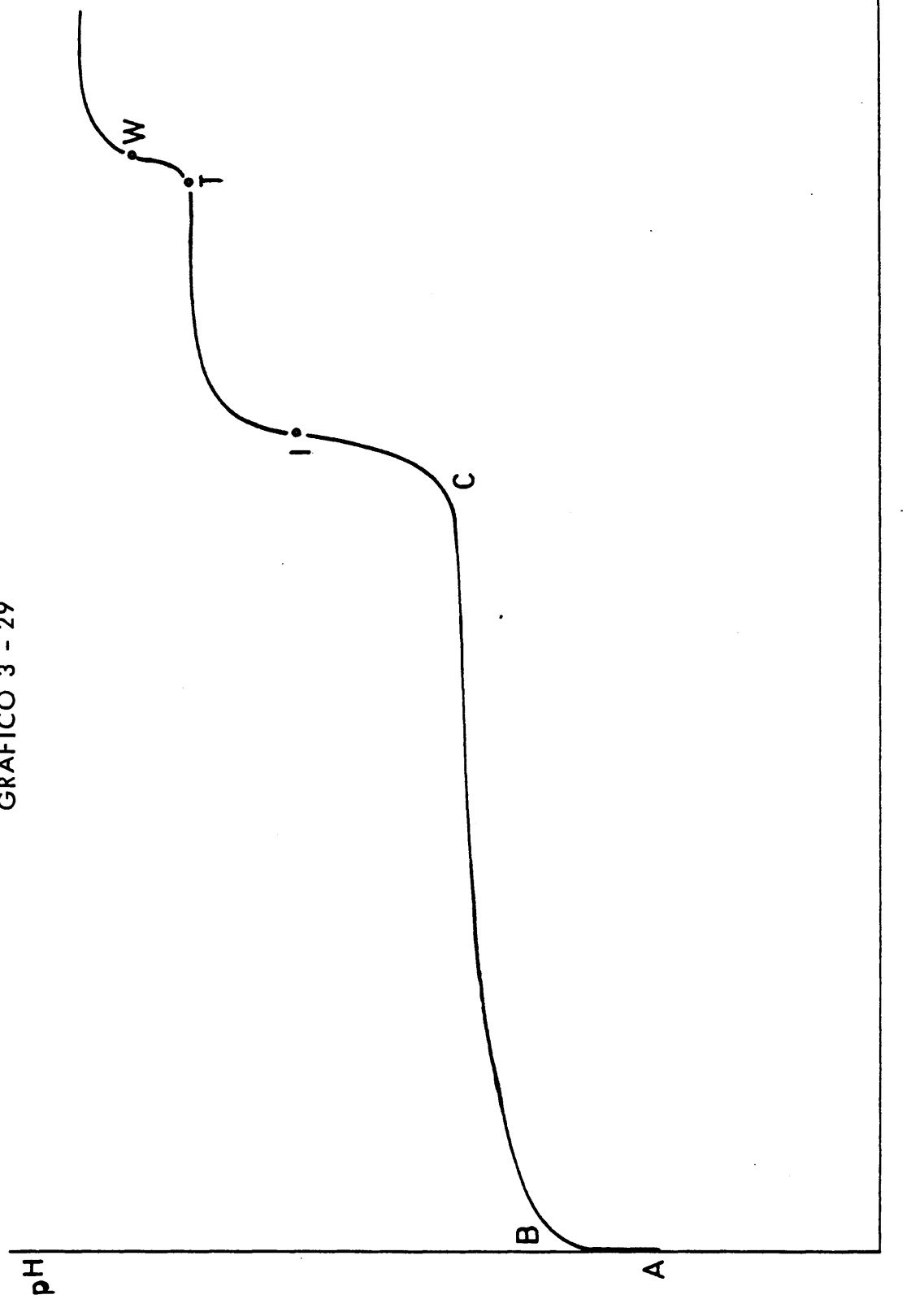
En AB

$$[M^{3+}] = -\frac{n'_0}{3}$$

$$[A^-] = n'_0$$

$$[OH^-] \simeq n'_0 \alpha$$

GRAFICO 3 - 29



En B

$$[M^{3+}]_B = \frac{n'_0}{3}$$

$$[A^-]_B = n'_0$$

$$[OH^-]_B = n'_0 \alpha_B$$

se cumple: $[M^{3+}] [A^-]^{q/p} [OH^-]^{r/p} = P$

En BI

$$[M^{3+}] = \frac{n'_0}{3} \left(1 - \gamma \alpha \frac{3p}{r} \right)$$

$$[A^-] = n'_0 \left(1 - \gamma \alpha \frac{q}{r} \right)$$

$$[OH^-] = \frac{3P}{n'_0^{1+q/p} \left(1 - \gamma \alpha \frac{3p}{r} \right) \left(1 - \gamma \alpha \frac{q}{r} \right)^{r/p}}$$

El número de moles precipitados de $MA_{q/p}(OH)_{r/p}$ será

$$n'_0 \gamma \frac{p}{r}$$

Generalmente $\gamma \rightarrow 1$ para valores bajos del pH, con la correspondiente simplificación de las ecuaciones.

En I

La curva muestra en I una inflexión. Ahora se satisfacen simultáneamente P y P_x

$$[A^-]_I = n'_0 \frac{r}{3p}$$

y como $[OH^-]_I = [A^-]_I \left(\frac{p}{p_x} \right)^{p/q}$ resulta:

$$[OH^-]_I = n'_0 \frac{r}{3p} \left(\frac{p_x}{p} \right)^{p/q}$$

$[M^{3+}]$ puede obtenerse de:

$$[M^{3+}] = \frac{27 p^3 p_x}{n'_0 3 r^3} \frac{p^{3p/q}}{p_x^{3p/q}} = \frac{27 p^3 p^{3p/q}}{n'_0 3 r^3 p_x^{r/q}}$$

De $M_{A_q/p} (OH)_{r/p}$ existen ahora precipitados $-\frac{n'_0}{3}$ moles

En IT

Se cumple para todo el tramo:

$$\frac{[A^-]}{[OH^-]} = \left(\frac{p}{p_x} \right)^{p/q}$$

$$[A^-] = n'_0 \alpha$$

$$[OH^-] = n'_0 \alpha \left(\frac{p_x}{p} \right)^{p/q}$$

$$[M^{3+}] = \frac{p_x}{n'_0 \alpha^3 \left(\frac{p_x}{p} \right)^{3p/q}} = \frac{1}{n'_0 \alpha^3} \frac{p^{3p/q}}{p_x^{r/q}}$$

De $M(OH)_3$ se forman $n'_0 \frac{p}{q} \left(\alpha - \frac{r}{3p} \right)$ moles y de

$M_{A_q/p} (OH)_{r/p}$ quedan $-\frac{n'_0}{q} (1 - \alpha)$.

En IT

$$[A^-]_T = n'_0$$

$$[OH^-]_T = n'_0 \left(\frac{p_x}{p} \right)^{p/q}$$

$$[M^{3+}]_T = \frac{1}{n'_0 \alpha^3} \frac{p^{3p/q}}{p_x^{r/q}}$$

De $M(OH)_3$ hay, aproximadamente, $-\frac{n'_0}{3}$ moles y ha desaparecido la hidroxial precipitada.

En TW

$$[A^-] = n'_0$$

$[OH^-]$ = libre, con los condicionantes habituales

$$[M^{3+}] = \frac{p_x}{n'_0 [OH^-]^3}$$

Hay = $-\frac{n'_0}{3}$ moles de hidróxido

En W

$$[A^-]_W = n'_0$$

$$[OH^-]_W = \text{libre}$$

$$[M^{3+}]_W = \frac{P}{[OH^-]_W^3}$$

Hay $\frac{n'_0}{3}$ moles de hidróxido.

2º caso $\lambda > 0$

En el gráfico 3-29 tenemos la evolución del pH. Existen $\frac{n'_{os}}{3}$ moles disueltos y $\frac{n'_{os}}{3}$ moles precipitados. Se cum-

ple desde $P_0 = [M^{3+}][A^-]^3$

En A

$$[M^{3+}]_A = \frac{n'_{os}}{3}$$

$$[A^-]_A = n'_{os}$$

$$[OH^-]_A = \text{el que corresponda, según } \lambda$$

En AB

$$[M^{3+}] = \frac{n'_{os}}{3}$$

$$[A^-] = n'_{os}$$

$$[OH^-] = n'_0 \alpha$$

En B

$$[M^{3+}]_B = \frac{n'_{os}}{3}$$

$$[A^-]_B = n'_{os}$$

$$[OH^-]_B = n'_0 \alpha_B$$

Se cumple, además de P_0 , la igualdad:

$$P = [M^{3+}][A^-]^{q/p} [OH^-]^{r/p}$$

En BC

Se pueden hacer el siguiente balance de los OH^- aportados:

$$n'_o \alpha \gamma = -\frac{r}{p} \pi_e + \frac{r}{p} \pi$$

siendo π_e los moles que evolucionan y π los que precipitan; queda:

$$[M^{3+}] = -\frac{n'_{os}}{3} - \pi$$

$$[A^-] = n'_{os} + \frac{r}{p} \pi_e - \frac{q}{p} \pi = n'_o + 3 [M^{3+}]$$

debiendo cumplirse:

$$[M^{3+}] (n'_o \alpha \gamma + 3 [M^{3+}])^3 = p_o$$

de donde se puede despejar el valor $[M^{3+}]$, resolviendo la ecuación de cuarto grado en $[M^{3+}]$ que se obtiene para cada α

$$[\text{OH}^-] = [A^-] \left(\frac{p}{p - \alpha} \right)^{p/q}$$

Los moles formados de la hidroxisal serán

$$\pi_e + \pi = -\frac{p}{r} n'_o \alpha \gamma$$

y quedarán de la sal neutra:

$$-\frac{n'_{os} \lambda}{3} - \frac{p}{r} n'_o \alpha \gamma \quad \text{moles}$$

En C

Acaba la evolución de la sal neutra, luego:

$$-\frac{n'_{os} \lambda}{3} - \frac{p}{r} n'_o \alpha \gamma = 0 \text{ lo que equivale a } \alpha_c = -\frac{p}{3r} \gamma \frac{1+\lambda}{\lambda}$$

Si como es frecuente $\gamma \rightarrow 1$ y $\lambda \gg 1$ tendremos: $\alpha_c = \frac{p}{3r}$

Caso contrario se puede deducir α_c de la correspondiente ecuación cuártica:

$$[M^{3+}] \left(-\frac{n'_{os} \lambda}{3p} + 3 [M^{3+}] \right)^3 = p_o$$

Generalmente $[M^{3+}]$ suele ser pequeño frente a $[A^-]$

y $\gamma \implies 1$, entonces:

$$[A^-]_c = n'_o \alpha_c$$

$$[M^{3+}]_c = \frac{p_o}{n'_o} \frac{1}{3} \frac{1}{\alpha_c^3}$$

$$[OH^-]_c = n'_o \alpha_c \left(\frac{p}{p_o} \right)^{p/q}$$

De la hidroxisal $M A_{q/p} (OH)_{r/p}$ existen $\frac{p}{r} n'_o \alpha_c$ moles precipitados.

En CI

$$[M^{3+}] = [M^{3+}]_c - \pi$$

$$[A^-] = n'_o \alpha - \frac{q}{p} \pi$$

$[OH^-]$ = libre, con las limitaciones habituales. Como generalmente $\pi \rightarrow 0$ y $[M^{3+}] \rightarrow 0$, los moles de hidroxisal serán $\frac{n'_o}{3}$

En I

$$[A^-]_I = n'_o \frac{p}{3r}$$

$$[OH^-]_I = [A^-]_I \left(\frac{p_x}{p} \right)^{p/r} = n'_o \frac{p}{3r} \left(\frac{p_x}{p} \right)^{p/r}$$

$$[M^{3+}]_I = \frac{p_x}{\left(n'_o \frac{p}{3r} \right)^3 \left(\frac{p_x}{p} \right)^{3p/r}} = \frac{27r^3}{n'_o p^3} \frac{p^{3p/r}}{p_x^{q/r}}$$

habrá $\frac{n'_o}{3}$ moles de $M A_{q/p} (OH)_{r/p}$

En los tramos IT y TW así como en los puntos T y W son válidos los razonamientos antes realizados para $\lambda = 0$.

SE OBTIENEN VARIAS HIDROXISALES

Salvo que aquí $p_1 = \frac{[M^{3+}][A^-]^{q_1/p_1}}{[OH^-]^{r_1/p_1}}$
 y $p_2 = \frac{[M^{3+}][A^-]^{q_2/p_2}}{[OH^-]^{r_2/p_2}}$, los razonamientos y
 las ecuaciones antes obtenidas para los cationes divalentes con-
 servan su validez. Tan solo ha de tenerse presente que $-\frac{q}{p} + -\frac{r}{p} = 3$
 para la interpretación y aplicación correcta de dichas ecuaciones

Condiciones de formación

Quedan $p < p_o$ $q/3p$ $r/3p$
 p_x
 y $n'_o > \sqrt[4]{3 \frac{p^{3p/q}}{p_x^{r/q}}}$ para una hidroxisal y
 $p_o^{r_1/p_1} p_1^{r_2/p_2} < p_2^{r_1/p_1} p_o^{r_2/p_2}$
 $p_x^{q_2/p_2} p_2^{q_1/p_1} < p_1^{q_2/p_2} p_x^{r_2/p_2}$

para dos hidroxisales.

A su vez las condiciones para que, dada una hidroxisal

$M A_{q/p} (OH)_{r/p}$, exista otra menos básica $M A_{q'/p'} (OH)_{r'/p'}$ serán.

$p_o^{r'/p'} p^{r/p} < p^{r'/p'} p_o^{r/p}$
 $p_x^{q/p} p^{q'/p'} < p^{q/p} p_x^{q'/p'}$

y $n'_o > \sqrt[4]{3 \left(\frac{p^{r/p}}{p^{r'/p'}} \right) \frac{p_x^{r/p}}{p_x^{r'/p'}}}$

3.5.1. APLICACION AL HIDROXIACETATO de aluminio

Tratando hidróxido de aluminio por medio de ácido acético se obtiene en la industria un hidroxiacetato de aluminio - cuya fórmula es $\text{Al Ac}(\text{OH})_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$. Hemos trabajado con producto puro Merck al cual se le han realizado análisis de C por el método Strohlein y de Al por absorción atómica. Contiene 10,2 % C y 12,0 % de Al, lo que nos da como fórmula probable del mismo $\text{Al Ac}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

A partir de esta hidroxisal se han tratado de obtener otras mas básicas por hidrólisis alcalina controlada de una disolución 0,25 N y otras menos básicas por medio de su acidulación con acético.

En el primer caso se obtuvo la curva de hidrólisis del gráfico 3 - 30 , en la que no hay inflexiones definidas lo cual parece corroborar la no existencia de otras hidroxisales intermedias.

Mediante la acidulación con AcH se obtuvo la curva del gráfico 3 - 31 .

$\alpha = \frac{\text{n}^\circ \text{ equivalentes de AcH}}{\text{n}^\circ \text{ equivalentes de Al Ac}(\text{OH})_2}$ Tampoco aquí se presentan inflexiones aunque se llega a un tramo prácticamente horizontal para $\alpha = 4$ y $\text{pH} = 3,75$. Este fenómeno de tamponamiento tiene lugar porque en dicho punto el acético se encuentra disociado solamente en un 9% y cantidades crecientes del mismo no consiguen hacer bajar el pH.

La conclusión que se obtiene a la vista del comportamiento del $\text{Al Ac}(\text{OH})_2$ es que se trata de la única hidroxisal que puede obtenerse siguiendo este procedimiento, aunque esto no excluye la posibilidad de que por otros procedimientos distintos se consigan sales básicas de mayor o menor proporción de OH^- . Asimismo la gráfica 3 - 31 explica la dificultad existente en la industria para obtener el Al Ac_3 y el que algunas pequeñas cantidades obtenidas en laboratorio se hidrolicen rápidamente.

GRAFICO 3 - 30

HIDROLISIS ALCALINA DEL $\text{Al}(\text{OH})_3$ 0,25 N .METODO DE VOLUMEN FIJO.
ENVEJECIMIENTO 30 DIAS. NaOH COMO AGENTE HIDROLIZANTE

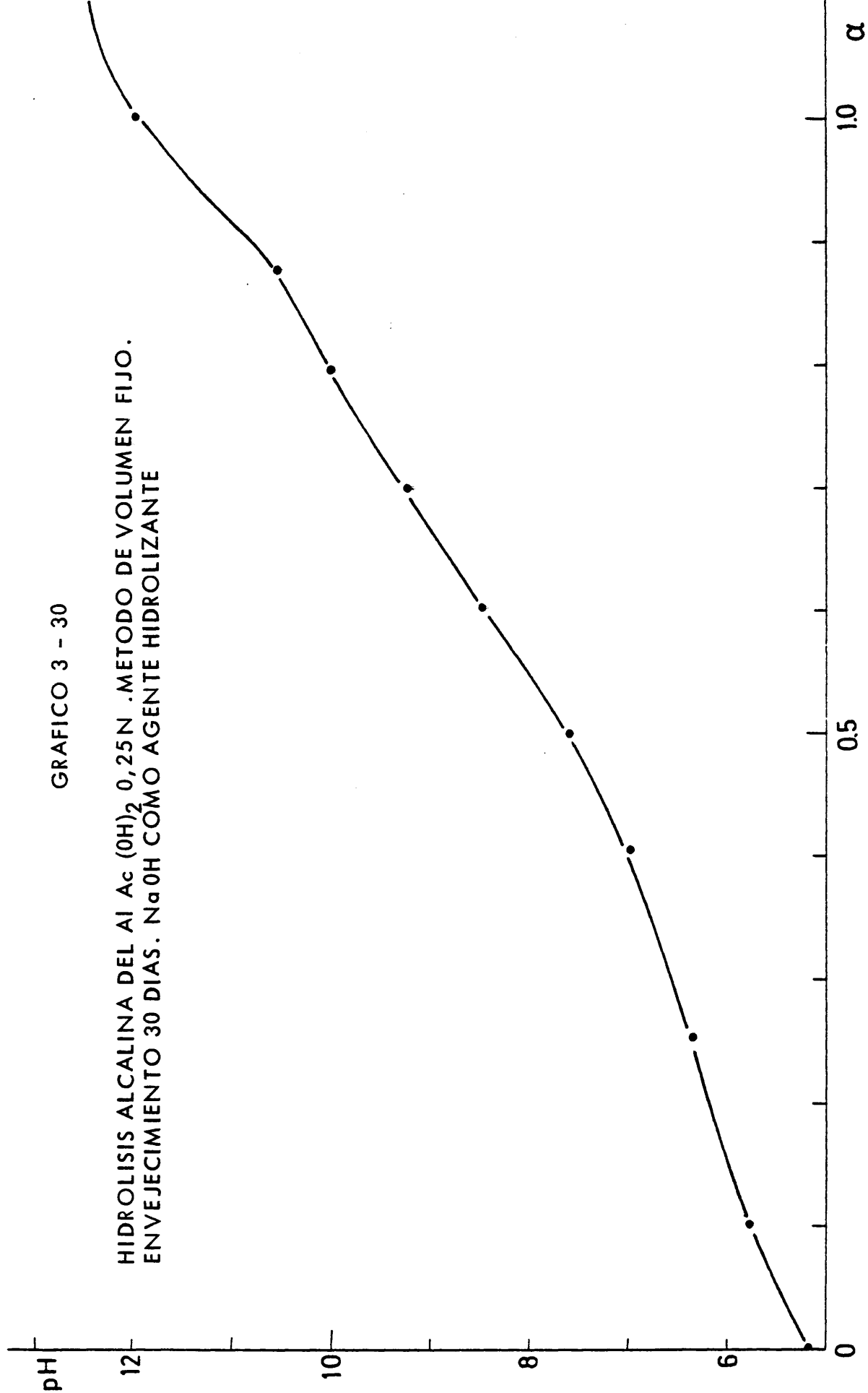
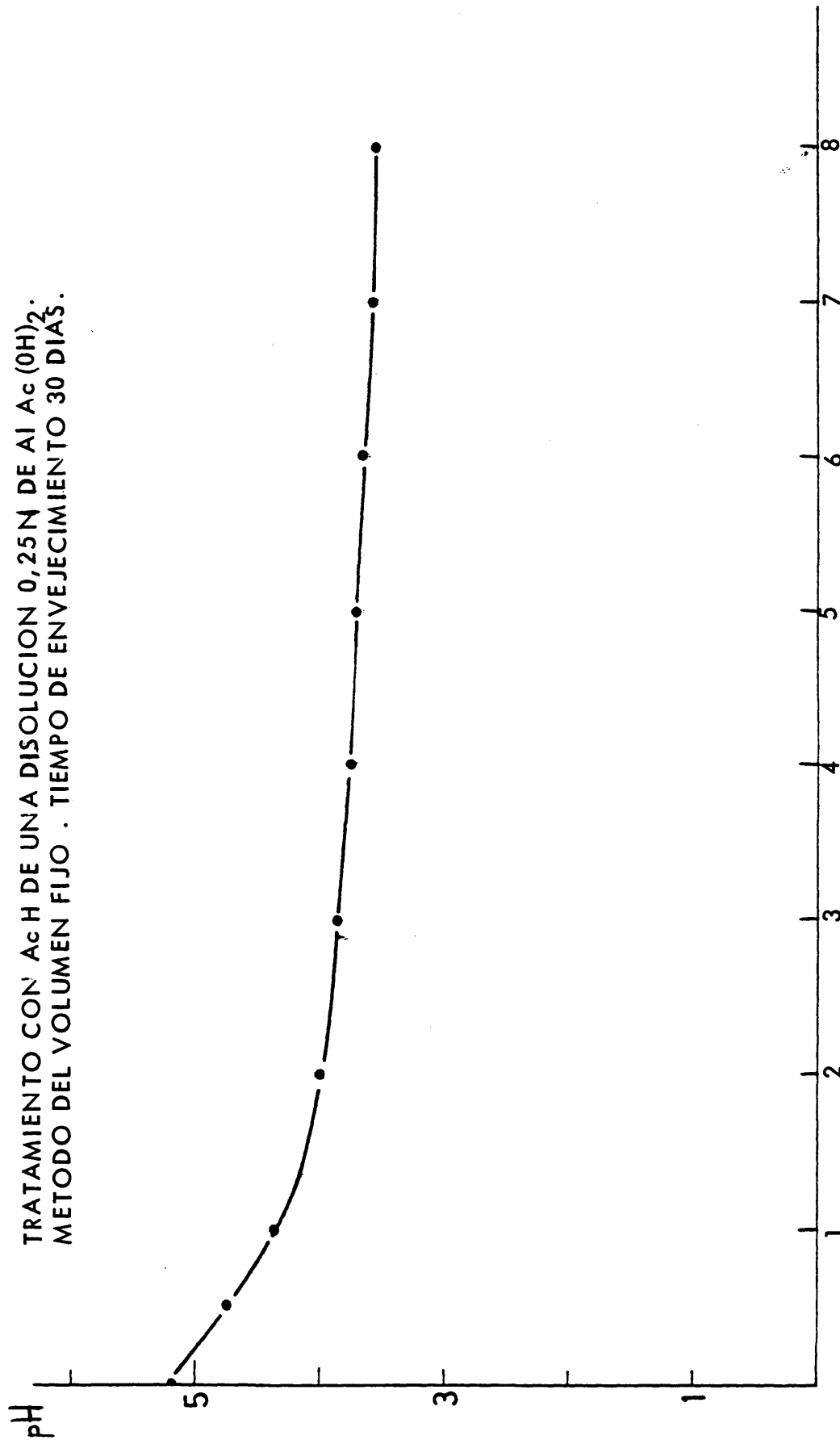


GRAFICO 3 - 31

TRATAMIENTO CON AcH DE UNA DISOLUCION 0,25 N DE $\text{Al}(\text{OH})_3$.
METODO DEL VOLUMEN FIJO . TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO 30 DIAS.



4.- OBTENCION DE HIDROXISALES SIMPLES
A PARTIR DE OXIDOS E HIDROXIDOS.

4. OBTENCION DE HIDROXISALES SIMPLES A PARTIR DE OXIDOS E HIDROXIDOS

4.1. CONSIDERACIONES PREVIAS

Algunas hidroxisales pueden ser obtenidas tratando óxidos e hidróxidos con el ácido correspondiente. Esta obtención - a la que denominamos inversa - tiene, lógicamente, sus limitaciones. En primer lugar (como hemos visto en el caso del acetato - neutro de aluminio) cuando se opera con un ácido débil puede ocurrir que no sea fácil el alcanzar concentraciones suficientes de dicho ácido, capaces de lograr la sustitución de determinados OH^- del hidróxido por aniones A^- . En segundo lugar, es necesario partir de cantidades adecuadas del hidróxido (sustancia que generalmente es poco soluble) para obtener la hidroxisal prevista. En efecto, si se parte de una cantidad demasiado pequeña de hidróxido, éste pudiera evolucionar, dando directamente iones $[\text{M}^{n+}]$ y $[\text{A}^-]$ los cuales quedarían disueltos en el medio sin llegar a precipitar en la hidroxisal correspondiente.

Utilizaremos una notación análoga a la empleada en las obtenciones directas. Se sobreentiende que todo lo que se diga de hidroxidos es aplicable también a óxidos anhidros e hidratados

$$\alpha = \frac{\text{número de equivalentes añadidos de ácido}}{\text{número de equivalentes iniciales del hidróxido}}$$

n''_{os} = nº de equivalentes de hidróxido que están solubilizados.

n''_{oi} = nº de equivalentes de hidróxido insolubilizados.

n''_0 = nº total de equivalentes de hidróxido

Llamando $\mu = \frac{n''_{\text{oi}}}{n''_{\text{os}}}$ tendremos:

$$n''_o = n''_{os} + n''_{oi} = n''_{os} (1 + \mu)$$

Supondremos, también, que se opera a volumen fijo, en las mismas condiciones de presión y temperatura estipuladas para las obtenciones directas y que ni el catión ni los iones A^- forman complejos entre si o con los iones H^+ y OH^- del medio.

A) CATIONES DIVALENTES

Al igual que en las obtenciones directas se debe tener presente que al decir hidróxidos (u óxidos) que dan una hidroxisal, que dan varias o que no dan hidroxisal alguna, estamos condicionando dichas afirmaciones a que se opera según el método y en las condiciones antes indicadas.

4.2. CASOS EN QUE SE OBTIENE UNA SOLA HIDROXISAL. ECUACIONES GENERALES.

Al tratar con un ácido AH una cierta cantidad de hidróxido $M(OH)_2$, los pH siguen una curva, la cual lógicamente no coincide con la de hidrólisis de la sal neutra correspondiente porque aquí no existen los iones B^+ del alcali, iones que allí se iban añadiendo a la par que los OH^- . Entonces, la condición de electroneutralidad queda reducida a:

$$2[M^{++}] + [H^+] = [A^-] + [OH^-]$$

Además, como hemos visto, el hidróxido suele ser mas in soluble que la sal neutra y que las hidroxisales intermedias; en consecuencia solo vamos a considerar el caso $\mu > 0$

En el gráfico 4-1 puede seguirse la evolución del pH del medio al irse incrementando la cantidad de ácido añadido. Estudiaremos los siguientes puntos y tramos de la curva:

Estudio del punto J



Se cumple P_x pero no P . Las concentraciones serán:

$$[M^{++}]_J = -\frac{n''_{os}}{2}$$

$$[A^-]_J = 0$$

$$[OH^-]_J = \frac{2P_x}{n''_{os}}$$

Hay precipitados $-\frac{n''_{os}}{2}$ moles del hidróxido $M(OH)_2$ (o en su caso del óxido)

Tramo JK

Los AH aportados se emplean:

- para bajar el pH
- para aumentar la concentración de iones $[A^-]$ hasta que se cumple el producto de solubilidad P .

Como $[M^{++}]$ es muy pequeña al principio del tramo, - puede deducirse que los n''_{os} equivalentes de H^+ añadidos se emplean en neutralizar sendos equivalentes OH^- que, a su vez, salen de la solubilización paulatina del precipitado.

$$[A^-] = n''_{os}$$

$$[M^{++}] = -\frac{n''_{os}}{2} + \frac{n''_{os}}{2} \alpha$$

Lo que nos permite escribir:

$$2 [M^{++}] = n''_{os} + [A^-]$$

igualdad que equivale a la condición de electroneutralidad si n''_{os} es suficientemente pequeño y $[H^+]$ y $[OH^-]$ resultan despreciables frente a $[M^{++}]$ y $[A^-]$.

$[OH^-]$ vendrá dada por:

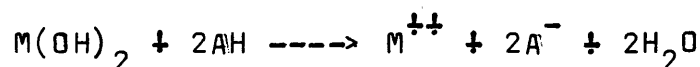
$$\left[\text{OH}^- \right] = \sqrt{\frac{p_x}{\left[\text{M}^{++} \right]}} = \sqrt{\frac{2p_x}{n''_o \alpha + n''_{os}}} \approx \sqrt{\frac{2p_x}{n''_o \alpha}} \quad \text{cuya}$$

curvatura es la que aparece esquematizada en el gráfico 4 - 1 bis

El número de moles de $\text{M}(\text{OH})_2$ todavía sin disolver será:

$$-\frac{n''_o}{2} - \frac{n''_o}{2} \alpha = -\frac{n''_o}{2} (1 - \alpha)$$

La reacción que aquí ha tenido lugar puede esquematizarse así:



Punto K

Se cumple P, además de p_x ; entonces tendremos:

$$\left[\text{M}^{++} \right]_K \left[\text{OH}^- \right]_K^2 = p_x$$

$$\left[\text{M}^{++} \right]_K \left[\text{A}^- \right]_K^{q/p} \left[\text{OH}^- \right]_K^{r/p} = p$$

de donde:

$$\frac{\left[\text{OH}^- \right]_K}{\left[\text{A}^- \right]_K} = \left(\frac{p_x}{p} \right)^{p/q}$$

$$\text{Como } \left[\text{A}^- \right]_K = n''_o \alpha_K$$

$$\left[\text{M}^{++} \right]_K = -\frac{1}{2} n''_o \alpha_K$$

$$\text{y } \left[\text{OH}^- \right]_K = \sqrt{\frac{2p_x}{n''_o \alpha_K}}$$

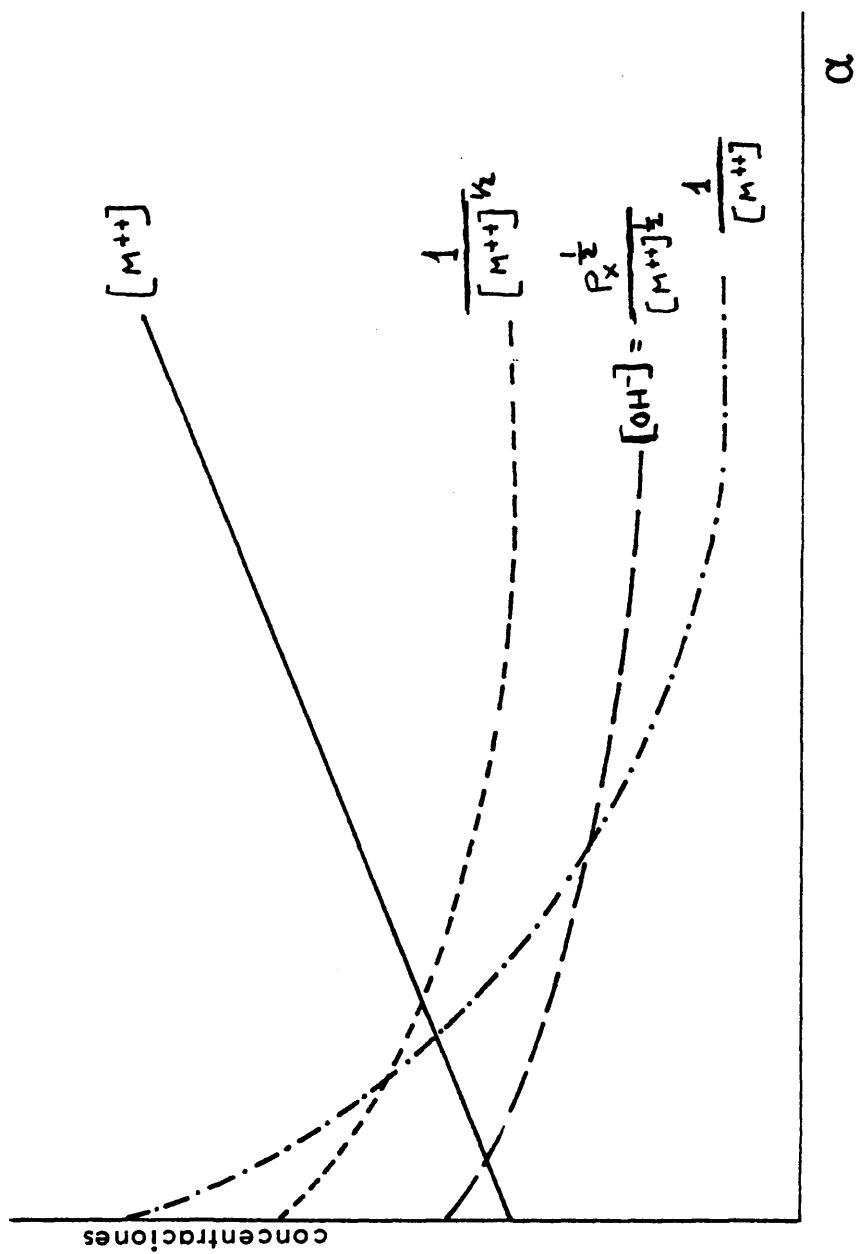
El valor α_K puede deducirse de:

$$-\frac{1}{2} n''_o \alpha_K \left(n''_o \alpha_K \right)^{q/p} \left(\frac{2p_x}{n''_o \alpha_K} \right)^{r/2p} = p$$

despejado resulta:

GRAFICO 4 - 1 bis

FORMA DE LA CURVA $[\text{OH}^-]$ EN EL TRAMO JK



$$\alpha_K = \frac{1}{n'_0} \sqrt[3]{\frac{(2p)^{p/q}}{(2p_x)^{r/2q}}} = \frac{1}{n''_0} \sqrt[3]{2 \frac{p^{2p/q}}{p_x^{r/q}}}$$

De aquí se obtiene:

$$[A^-]_K = \sqrt[3]{2 \frac{p^{2p/q}}{p_x^{r/q}}}$$

$$[M^{++}] = -\frac{1}{2} \sqrt[3]{2 \frac{p^{2p/q}}{p_x^{r/q}}}$$

$$y [OH^-] = \sqrt[3]{2 \frac{p_x^{p/q} + 1}{p^{p/q}}}$$

Los moles de hidróxido precipitados serán

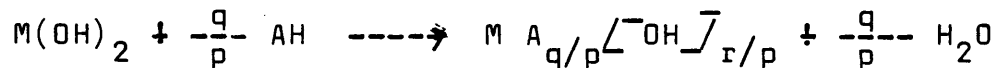
$$-\frac{n''_{os} \mu}{2} - \frac{n''_0}{2} \alpha_K = -\frac{n''_0}{2} (1 - \alpha_K)$$

Tramo KL

Se cumplen simultáneamente P_x y P . Para todo el tramo tenemos:

$$\frac{[OH^-]}{[A^-]} = \left(\frac{p_x}{p} \right)^{p/q}$$

El hidróxido se transforma en la hidroxisal $M A_{q/p}$ $[OH^-]_{r/p}$ a medida que va siendo atacado por el ácido AH. La reacción será:



Los OH^- liberados se neutralizan exactamente con los H^+ aportados. No cambian ni $[M^{++}]$, ni $[A^-]$ y dada la relación entre $[A^-]$ y $[OH^-]$ tampoco cambia esta última concentración.

Queda:

$$\overline{[M^{++}]} = \overline{[M^{++}]}_K = \frac{1}{2} \sqrt[3]{2 \frac{p^{2p/q}}{p_x \frac{r}{q}}}$$

$$\overline{[A^-]} = \overline{[A^-]}_K = \sqrt[3]{2 \frac{p^{2p/q}}{p_x \frac{r}{q}}}$$

$$\overline{[OH^-]} = \overline{[OH^-]}_K = \sqrt[3]{2 \frac{p^{p/q} + 1}{p_x \frac{r}{q}}}$$

Los moles de hidroxisal precipitada serán: $-\frac{p}{q} n''_o (\alpha - \alpha_K)$

y los de hidróxido:

$$-\frac{n''_o}{2} (1 - \alpha_K) - \frac{p}{q} n''_o (\alpha - \alpha_K) = -\frac{n''_o}{2} (1 - \frac{2p}{q} \alpha + \frac{r}{q} \alpha_K)$$

Punto L

Acaba en este punto la evolución del hidróxido, luego se cumplirá que:

$$1 - \frac{2p}{q} \alpha_L + \frac{r}{q} \alpha_K = 0; \text{ y de aquí se deduce:}$$

$$\alpha_L = \frac{q + r \alpha_K}{2p}$$

para este valor concreto de α tendremos:

$$\overline{[A^-]}_L = \overline{[A^-]}_K$$

$$\overline{[M^{++}]}_L = \overline{[M^{++}]}_K$$

$$\overline{[OH^-]}_L = \overline{[OH^-]}_K$$

y los moles de $M A_{q/p} (OH)_{r/p}$ precipitada serán:

$$-\frac{n''_o}{2} (1 - \alpha_K)$$

Tramo LM

Se cumple P pero ya no se cumple P_x ; respecto a P_o se cumplirá o no, según la cantidad de hidróxido (solubilizado y no solubilizado) que se haya puesto inicialmente. Consideremos dos casos que se corresponden con las dos ramas del gráfico 4 - 1 .

1º) No precipita la sal neutra (rama 1)

La reacción será:



El número de moles precipitados de la hidroxisal, en función de α , quedará así:

$$\frac{n''_o}{2} (1 - \alpha_K) - n''_o (\alpha - \alpha_L) \frac{p}{r} = \frac{n''_o}{2} (1 - \alpha \frac{2p}{r} - \alpha_K + \alpha_L \frac{2p}{r}) = n''_o \frac{p}{r} (1 - \alpha)$$

Las concentraciones serán

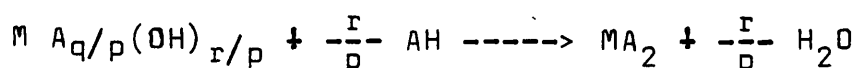
$$[M^{++}] = n''_o \frac{p}{r} \alpha - n''_o \frac{q}{2r}$$

$$[A^{-}] = n''_o \alpha - n''_o \frac{q}{r} (1 - \alpha) = n''_o \frac{2p}{r} \alpha - n''_o \frac{q}{r}$$

$$[OH^{-}] = \text{libre, dentro de los límites usuales.}$$

2º) Precipita la sal neutra (rama 2)

La reacción será:



Se cumplen simultáneamente P y P_o luego

$$\frac{[OH^{-}]}{[A^{-}]} = \left(\frac{p}{p_o} \right)^{p/r}$$

El número de moles precipitados de la hidroxisal será:

$$n''_o \frac{p}{r} (1 - \alpha)$$

El número de moles precipitado de MA_2 :

$$n''_o - \frac{p}{r} \alpha = n''_o - \frac{q}{2r} = -\frac{n'_{os}}{2} \quad \text{siendo}$$

$$n'_{os} = 2S \quad (S = \text{solubilidad en moles/litro})$$

$$[M^{++}] = -\frac{n'_{os}}{2}$$

$$[A^-] = n'_{os}$$

Dentro de este tramo resulta de interés conocer el punto H que es aquel donde comienza a cumplirse P_o .

$$\text{Tenemos: } n''_o - \frac{p}{r} \alpha_H = n''_o - \frac{q}{2r} = -\frac{n'_{os}}{2}$$

$$\text{es decir: } \alpha_H = \frac{n''_o q + n'_{os} r}{2 p n''_o}$$

Como, lógicamente, $\alpha_H < 1$ resulta como condición necesaria para que se produzca la precipitación de la sal neutra

$$\frac{n''_o q + n'_{os} r}{2p} < 1, \text{ condición, que puede reducirse a la mas sencilla: } n''_o > n'_{os}$$

Antes de llegar al punto H tendremos: $[OH^-] = \text{libre}$, con las limitaciones usuales

y pasado dicho punto:

$$[OH^-] = n'_{os} \left(-\frac{p}{p_o} \right)^{p/r}$$

Punto M

En M ya no existe hidroxisal, lo que equivale a decir que $\alpha = 1$; entonces, según que hayamos operado sin o con precipitado de sal neutra tendremos:

1º) No hay precipitado de sal neutra

$$[M^{++}]_M = -\frac{n''_o}{2}$$

$$[A^-]_M = n'_o$$

$[OH^-]_M$ = libre, dentro de los límites usuales. La concentración $n''_o < n''_{os}$ y $[OH^-]_M$ tendrá el valor que le corresponde en la curva que se obtiene representando el pH frente a las concentraciones de sal neutra.

2º) Precipita la sal neutra

$$[M^{++}]_M = -\frac{n'_{os}}{2}$$

$$[A^-]_M = n'_{os}$$

$$[OH^-]_M = n'_{os} \left(\frac{p}{p_o} \right)^{p/r}$$

y existen precipitados $\frac{n'_o - n'_{os}}{2}$ moles de sal neutra.

Tramo MN

1º) No hay precipitado de sal neutra

$$[M^{++}] = -\frac{n'_o}{2}$$

$$[A^-] = n'_o \alpha \quad (\alpha > 1)$$

$$[OH^-] = \text{libre, dentro de los límites usuales.}$$

2º) Precipita la sal neutra

$$[M^{++}] \text{ y } [A^-] \text{ satisfacen } P_o$$

y los moles de sal neutra precipitados serán:

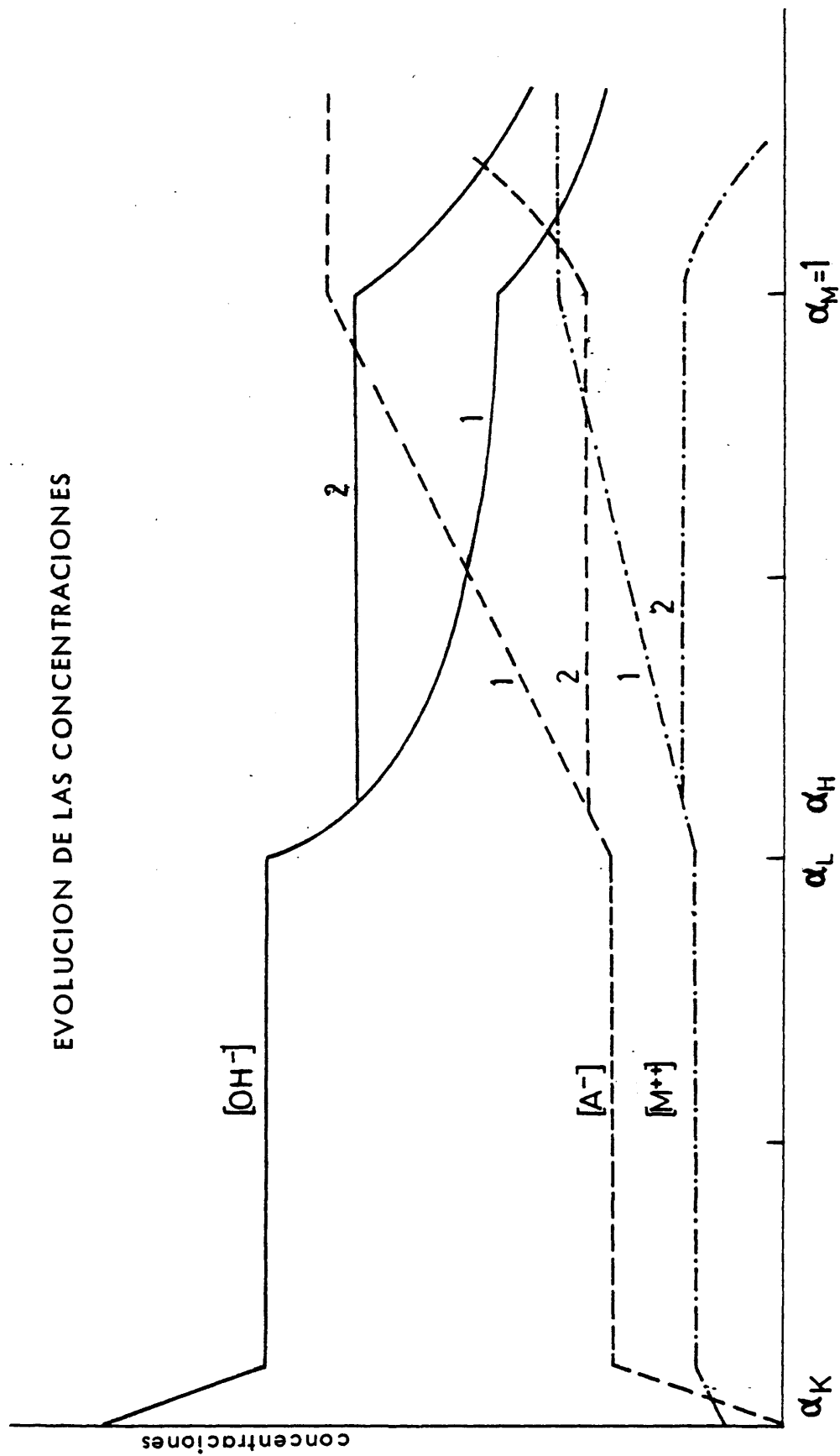
$$-\frac{n''_o}{2} - [M^{++}]$$

Evolución de las concentraciones

En el gráfico 4 -2 pueden seguirse las evoluciones de las distintas especies químicas al progresar α . También en él

GRAFICO 4 - 2

EVOLUCION DE LAS CONCENTRACIONES



se han representado dos posibles variantes según precipite (rama 2) o no precipite (rama 1) la sal neutra. Las escalas adoptadas, son arbitrarias.

Condiciones de formación

Para que exista una hidroxisal $M A_{q/p}(OH)_{r/p}$ es condición necesaria y suficiente el que en la curva de evolución del pH se presente un escalón como el KL y que éste no corresponda a la formación del hidróxido. Tenemos, entonces, que existe un P y se cumple además:

$$[A^-] < \left(\frac{p_o}{[M^{+1}]} \right)^{1/2}$$

$$[OH^-] = \left(\frac{p_x}{[M^{+1}]} \right)^{1/2}$$

Sustituyendo en p queda

$p_o^{q/2p} p_x^{r/2p} > p$ o bien $p < p_o^{q/2p} p_x^{r/2p}$ que es la misma condición encontrada para la hidrólisis alcalina.

Por otra parte para que se produzca válidamente la inflexión en K es necesario que $\alpha_K < 1$, lo cual equivale a decir:

$$\frac{1}{n_o'''} \sqrt[3]{2 \frac{p^{2p/q}}{p_x^{r/q}}} = \alpha_K < 1$$

y también:

$$n_o''' > \sqrt[3]{2 \frac{p^{2p/q}}{p_x^{r/q}}}$$

condición análoga a la encontrada en 3.2 ya que n_o''' desempeña en la obtención -a partir del hidróxido con los ácidos- el mismo papel que n_o' en la obtención a partir de la sal neutra con las bases.

4.2.1. OBTENCION INVERSA DEL HIDROXIACETATO DE COBRE

Al tratar el Cu(OH)_2 por medio de ácido acético se produce una evolución del precipitado que se adapta a las ecuaciones obtenidas en 4.1. Se ha seguido el método del volumen fijo. El precipitado se identificó, en todos los ensayos, por análisis químico y rayos X. Se partió de 0,5 equivalentes de Cu(OH)_2 por cada litro de volumen final; dichos equivalentes, dada su baja solubilidad, quedaron en su mayor parte como precipitado inicial.

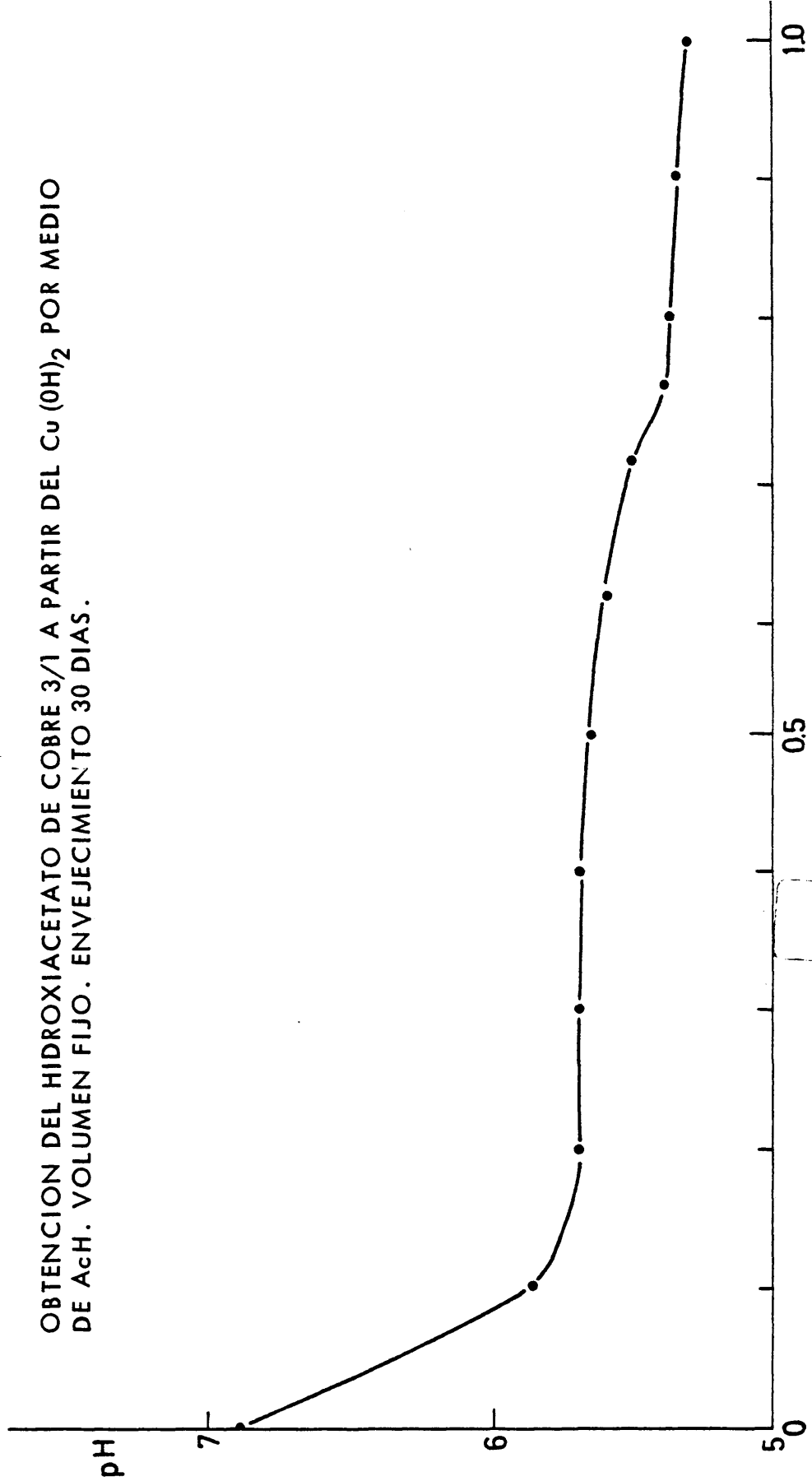
En el gráfico 4 - 3 tenemos los pH finales que se consiguieron en cada ensayo después de 30 días de envejecimiento; la curva obtenida es muy semejante a la que se había deducido teóricamente (en 4.1) para el fenómeno. En la tabla IV - 1 tenemos los valores de α , los pH, los análisis de los precipitados, las formulas de éstos y algunas observaciones respecto a la coloración que presentan y a los difractogramas obtenidos. Destacaremos que el pH final para $\alpha = 1,00$ es el que le habría correspondido, en la tabla sobre ensayos de solubilidad, a una disolución 0,5 N de Ac_2Cu .

TABLA nº IV - 1

OBTENCION DEL HIDROXIACETATO DE COBRE 3:1 A PARTIR DE $\text{Cu}(\text{OH})_2$
 TRATANDOLO CON AcH . METODO DEL VOLUMEN FICO. TEMPERATURA 25°C . TIEM
 PO DE ENVEJECIMIENTO 30 DIAS

α	pH	ANALISIS DEL PRECI PITADO		FORMULA DEL PRECIPITADO	OBSERVACIONES
		%Cu	%Ac ⁻		
0,00	6,90	65,2	-	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	Color azul celes- te; difractograma característico
0,10	5,85	64,5	2,9	$\text{Cu}(\text{OH})_2 +$ $\text{Cu}_2\text{Ac}(\text{OH})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	color azul verdoso líneas de $\text{Cu}(\text{OH})_2$
0,20	5,70	59,8	8,6	$\text{Cu}(\text{OH})_2 +$ $\text{Cu}_2\text{Ac}(\text{OH})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	y de $\text{Cu}_2\text{Ac}(\text{OH})_3$ en el difractogra- ma de rayos X
0,30	5,68	56,1	16,8	$\text{Cu}(\text{OH})_2 +$ $\text{Cu}_2\text{Ac}(\text{OH})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	
0,40	5,66	50,5	20,9	$\text{Cu}_2\text{Ac}(\text{OH})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	color azul verdo- so. No hay líneas de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. El
0,50	5,65	50,3	20,5	$\text{Cu}_2\text{Ac}(\text{OH})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	mismo diffractogra- ma de rayos X que en el método di- recto.
0,60	5,60	49,8	21,0	$\text{Cu}_2\text{Ac}(\text{OH})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	El precipitado se va redisolvien- do
0,70	5,50	48,7	21,2	$\text{Cu}_2\text{Ac}(\text{OH})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	
0,75	5,40	48,6	21,4	$\text{Cu}_2\text{Ac}(\text{OH})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	
0,80	5,38	48,7	21,3	$\text{Cu}_2\text{Ac}(\text{OH})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	
0,90	5,32	48,5	21,6	$\text{Cu}_2\text{Ac}(\text{OH})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	
1,00	5,30	---	---	- - - -	Totalmente so- lubilizado.

OBTENCION DEL HIDROXIACETATO DE COBRE 3/1 A PARTIR DEL $\text{Cu}(\text{OH})_2$ POR MEDIO DE AcH . VOLUMEN FIJO. ENVEJECIMIENTO 30 DIAS.



4.2.2. OBTENCION INVERSA DEL HIDROXIACETATO DE CINCO

Se partió de óxido de cinc y siguiendo el método del volumen fijo se preparó la serie cuyas principales características figuran en la tabla IV - 2 . El precipitado se identificó en todos los casos por análisis químico y rayos X. El óxido de cinc presenta una mayor resistencia a formar el hidroxiacetato de cinc que el que el hidróxido de cobre presenta para formar el hidroxiacetato de cobre. La cantidad de ZnO utilizada en cada ensayo fué la suficiente para que pudiera darnos 0,5 equivalentes de Zn^{++} por litro.

En el gráfico 4 - 4 se representan los pH frente a α ; la curva obtenida es muy similar a la que se preveía teóricamente para el proceso de formación del hidroxiacetato de cinc a partir de su óxido. Las características principales de los precipitados figuran en la referida tabla IV-2 . Observense que, al igual que ocurría con el hidroxiacetato de cobre, para $\alpha = 1,00$ se obtiene un valor del pH muy similar al que le corresponde a una concentración 0,5 N de Ac_2Zn en la curva de solubilidad.

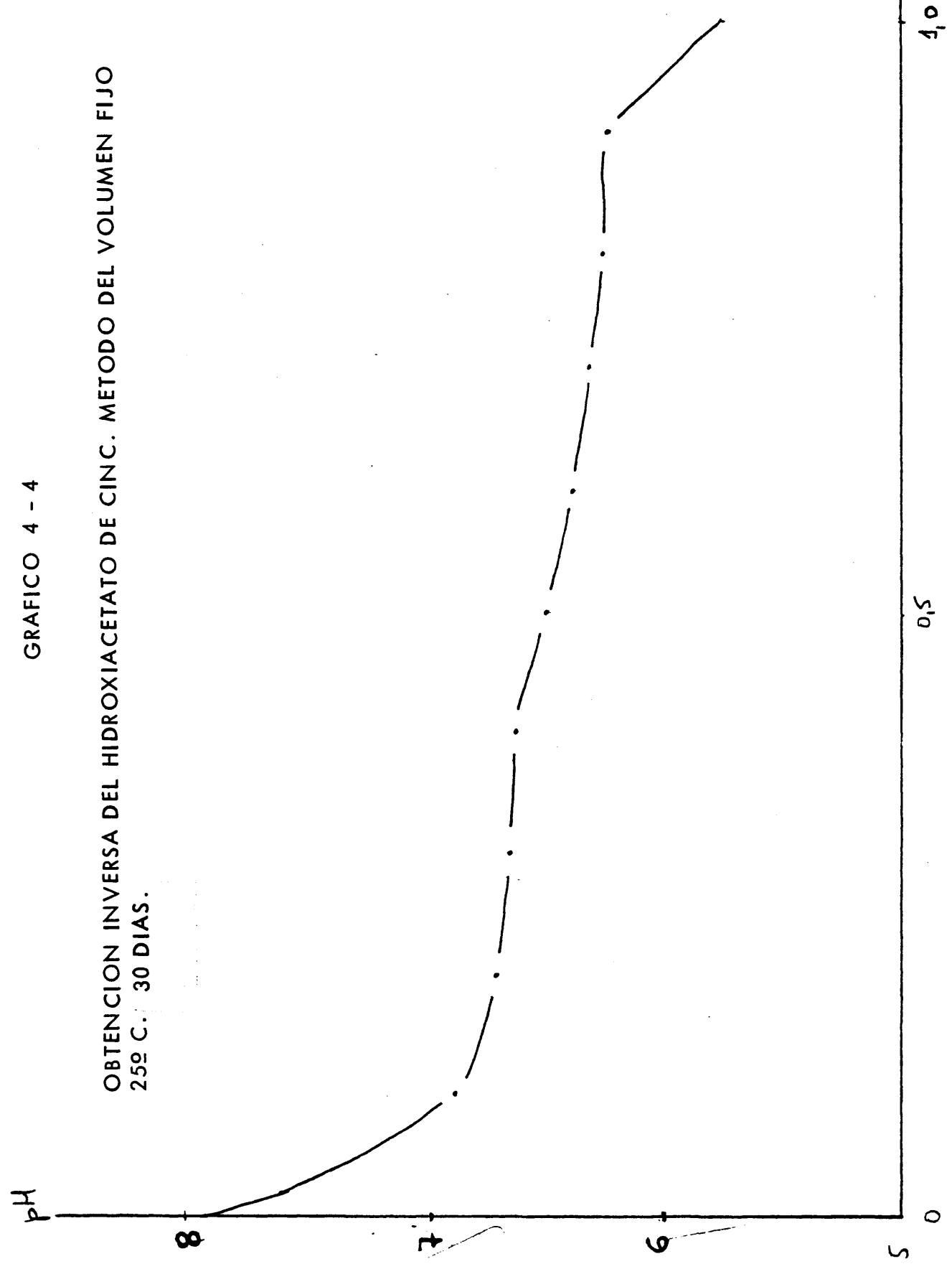
TABLA IV - 2

OBTENCION DEL HIDROXIACETATO DE CINC 3:1 A PARTIR DEL ZnO CON
AcH. METODO DEL VOLUMEN FIJO. TEMPERATURA 25°C TIEMPO DE ENVEJECI-
MIENTO: 30 DIAS.

α	pH	ANALISIS DEL PRECI- PITADO, UNIDO AL SO BRENADANTE Zn^{+2} Ac^-		FORMULA DEL PRECIPITADO UNIDO AL SO BRENADANTE	OBSERVACIONES
0,00	7,90	81,2	--	ZnO	apenas se disuel- ve el precipitado;
0,10	6,82	80,7	--	ZnO	todas las líneas, del ZnO
0,20	6,67	72,3	5,3	$\text{ZnO} + \text{Zn}_2\text{Ac}(\text{OH}) \cdot 1,5(\text{H}_2\text{O})$	mezcla de líneas de ambos produc- tos .
0,30	6,62	65,8	10,5	$\text{ZnO} + \text{Zn}_2\text{Ac}(\text{OH})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	aparecen algunas porciones sobre- nadantes
0,40	6,60	57,9	16,7	$\text{Zn}_2\text{Ac}(\text{OH})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} +$ $+ \text{ZnO}$	
0,50	6,48	50,3	21,2	$\text{Zn}_2\text{Ac}(\text{OH})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} +$ $+ \text{trazas de ZnO}$	
0,60	6,36	49,8	20,7	$\text{Zn}_2\text{Ac}(\text{OH})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	aparece el so- brenadante ca- racterístico del
0,70	6,30	49,9	20,8	$\text{Zn}_2\text{Ac}(\text{OH})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnAc}(\text{OH})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$
0,80	6,24	48,7	20,2	$\text{Zn}_2\text{Ac}(\text{OH})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	
0,90	6,12	47,6	21,3	$\text{Zn}_2\text{Ac}(\text{OH})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	
1,00	5,70	---	---	- - -	Totalmente solu- bilizado.

GRAFICO 4 - 4

OBTENCION INVERSA DEL HIDROXIACETATO DE CINCO. METODO DEL VOLUMEN FIJO
25° C. 30 DIAS.



4.2.3. OBTENCION INVERSA DEL HIDROXIACETATO DE PLOMO

Partimos del $\text{PbO} \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$, producto que previamente se había obtenido a partir de acetato de plomo, llevando el pH hasta 13; se lavó y secó el precipitado identificándolo luego por análisis químico; también se comprobó que las líneas de su difractograma coincidían con las de la ficha ASTM- 21-474. El $\text{PbO} \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$ obtenido nos sirvió para preparar posteriormente con acetico una serie a volumen fijo con los valores de α , del pH, composición del precipitado y las observaciones que figuran en la tabla IV-3. La evolución del pH frente a α puede seguirse - en el gráfico 4 - 5.

Conforme hemos visto en 4.2 se va produciendo la evolución del óxido de plomo hidratado hacia el hidroxiacetato de plomo. A partir de $\alpha' \approx 0,60$ predomina esta última especie química. Para $\alpha = 1,00$ se produce la redisolución del precipitado; si la disolución transparente obtenida se enfria suficientemente o se concentra por evaporación se obtienen los cristales característicos del $\text{Ac}_2 \text{Pb}$.

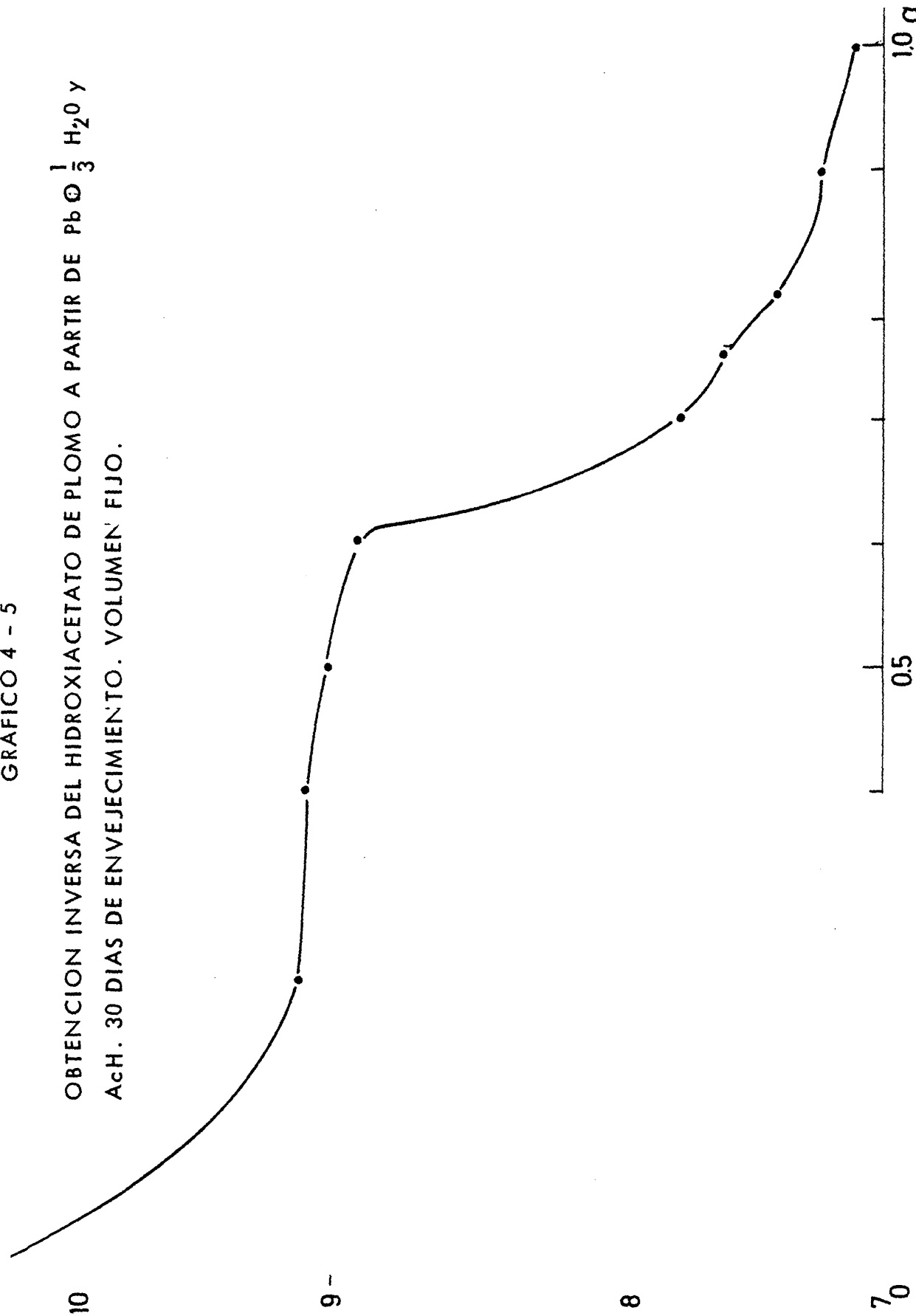
TABLA IV - 3

OBTENCION INVERSA DEL HIDROXIACETATO DE PLOMO. METODO DEL
VOLUMEN FIJO. 25°C. TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO 30 DIAS

α	pH	ANALISIS QUIMICO DEL PRECIPITADO Pb ⁺⁺ Ac ⁻		POSIBLE FORMULA	OBSERVACIONES
0,00	10,60	90,4	0	PbO. $\frac{1}{3}$ H ₂ O	Líneas del
0,25	9,12	84,2	6,4	PbO. $\frac{1}{3}$ H ₂ O + PbAc(OH) $-\frac{1}{2}$ H ₂ O	óxido de plo- mo hidratado
0,40	9,10	79,0	12,3	PbO $\frac{1}{3}$ H ₂ O + Pb Ac(OH) $-\frac{1}{2}$ H ₂ O	y del PbAc(OH)
0,50	9,00	74,1	15,8	PbO $-\frac{1}{3}$ H ₂ O + Pb Ac(OH) $\frac{1}{2}$ H ₂ O	
0,60	8,90	70,8	19,3	PbAc(OH) $-\frac{1}{2}$ H ₂ O	Coincide con el difracto- grama del PbAc(OH)
0,70	7,90	70,4	19,6	PbAc(OH) $-\frac{1}{2}$ H ₂ O	
0,75	7,65	70,2	19,6	PbAc(OH) $-\frac{1}{2}$ H ₂ O	
0,80	7,40	70,3	19,8	PbAc(OH) $-\frac{1}{2}$ H ₂ O	
0,90	7,25	70,1	20,1	PbAc(OH) $-\frac{1}{2}$ H ₂ O	
1,00	7,10	---	---		Se disuelve completamente

GRAFICO 4 - 5

OBTENCION INVERSA DEL HIDROXIACETATO DE PLOMO A PARTIR DE $Pb \odot \frac{1}{3} H_2O$ Y
AcH. 30 DIAS DE ENVEJECIMIENTO. VOLUMEN FIJO.



4.3. CASOS EN QUE SE OBTIENE MAS DE UNA HIDROXISAL. ECUACIONES

GENERALES

Podemos suponer sin pérdida de generalidad, que se han formado dos hidroxisales intermedias $M A_{q_2/p_2} (OH)_{r_2/p_2}$ y $M A_{q_1/p_1} (OH)_{r_1/p_1}$, en orden decreciente de basicidad. La evolución del pH puede seguirse en el gráfico 4 - 6. En los distintos tramos y puntos concretos del gráfico se cumplen las siguientes ecuaciones:

Punto J

$$[M^{++}]_J = -\frac{n''_{os}}{2}$$

$$[A^-]_J = 0$$

$$[OH^-]_J = \sqrt{2 \frac{p_x}{n''_{os}}}$$

$$\approx -\frac{n''_{os}}{2} \text{ moles precipitados del hidróxido}$$

Tramo JK

$$[A^-] = n''_o \alpha$$

$$[M^{++}] \approx -\frac{n''_o}{2} \alpha$$

$$[OH^-] \approx \sqrt{\frac{2p_x}{n''_o \alpha}}$$

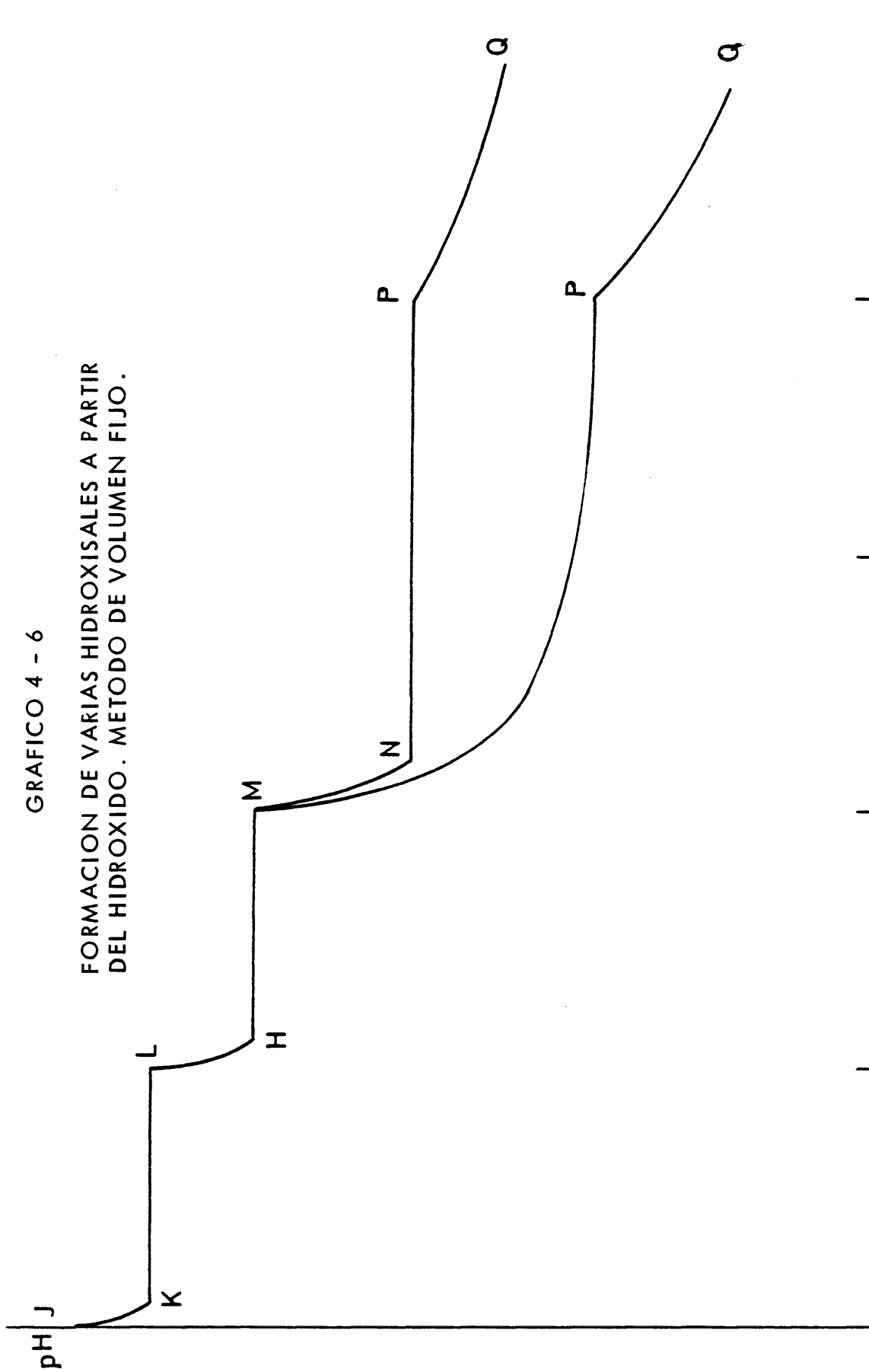
$$-\frac{n''_o}{2} (1 - \alpha) \text{ moles precipitados del hidróxido}$$

Punto K

$$\text{Se cumple } p_2; \alpha_K = \frac{1}{n''_o} \sqrt{2 \frac{p_2^{2p_2/q_2}}{p_x^{r_2/q_2}}}$$

GRAFICO 4 - 6

FORMACION DE VARIAS HIDROXISALES A PARTIR
DEL HIDROXIDO . METODO DE VOLUMEN FIJO .



$$[A^-]_K = \sqrt[3]{\frac{p_2^{2p_2/q_2}}{p_x^{r_2/q_2}}}$$

$$[M^{++}]_K = -\frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{p_2^{2p_2/q_2}}{p_x^{r_2/q_2}}}$$

$$[OH^-]_K = \sqrt[3]{\frac{p_x^{p/q+1}}{p^{p/q}}}$$

$$\text{moles precipitados de hidróxido} = -\frac{n''_0}{2} (1 - \alpha_K)$$

Tramo KL

$$[A^-] = [A^-]_K$$

$$[M^{++}] = [M^{++}]_K$$

$$[OH^-] = [OH^-]_K$$

$$\text{moles de hidróxido} = -\frac{n''_0}{2} \left(1 - \frac{2p_2}{q_2} \alpha + \frac{r_2}{q_2} \alpha_K \right)$$

$$\text{moles de } MA_{q_2/p_2}(OH)_{r_2/p_2} = -\frac{p_2}{q_2} n''_0 (\alpha - \alpha_K)$$

Punto L

$$\alpha_L = \frac{q_2 + r_2 \alpha_K}{2p_2}$$

$$[A^-]_L = [A^-]_K$$

$$[M^{++}]_L = [M^{++}]_K$$

$$[OH^-]_L = [OH^-]_K$$

$$\text{moles de hidróxido} = 0$$

$$\text{moles de } MA_{q_2/p_2}(OH)_{r_2/p_2} = -\frac{n''_0}{2} (1 - \alpha_K)$$

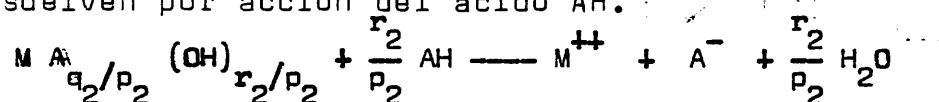
$$\text{moles de } M A_{q_1/p_1}(\text{OH})_{r_1/p_1} = 0$$

Tramo LH

Se satisface P_2 pero ya no se cumple P_x porque el pH ha disminuido y el aumento de M^{++} no es compensado por los menores OH^- existentes; tanto $[M^{++}]$ como $[A^-]$ siguen aumentando hasta que se alcanza P_1 en H. Para todo α comprendido en el intervalo se cumple:

$$[M^{++}] = -\frac{n''_0}{2} \alpha_K + \frac{p_2}{r_2} n''_0 (\alpha - \alpha_L) = -\frac{n''_0}{2} \left[\frac{2p_2}{r_2} \alpha - \frac{q_2}{r_2} \right]$$

siendo $-\frac{p_2}{r_2} n''_0 (\alpha - \alpha_L)$ los moles de $M A_{q_2/p_2}(\text{OH})_{r_2/p_2}$ que se disuelven por acción del ácido AH.



$$[A^-] = n''_0 \alpha_K + \frac{q_2}{r_2} n''_0 (\alpha - \alpha_L) + n''_0 (\alpha - \alpha_L) =$$

$$= n''_0 \alpha_K + \frac{2p_2}{r_2} n''_0 (\alpha - \alpha_L) = n''_0 \left[\frac{2p_2}{r_2} \alpha - \frac{q_2}{r_2} \right] \text{ cum-}$$

pliéndose que $2[M^{++}] = [A^-]$

$[\text{OH}^-]$ = libre, con las limitaciones usuales.

$$\text{Existen } -\frac{n''_0}{2} (1 - \alpha_K) - \frac{p_2}{r_2} n''_0 (\alpha - \alpha_L) = n''_0 \frac{p_2}{r_2} (1 - \alpha)$$

moles de la hidroxisal $M A_{q_2/p_2}(\text{OH})_{r_2/p_2}$.

Punto H

Se cumplen P_1 y P_2 ; tendremos:

$$\frac{[\text{OH}^-]_H \frac{r_2/p_2 - r_1/p_1}{r_2/p_2 - r_1/p_1}}{[A^-]_H} = \frac{p_2}{p_1} \quad [\text{OH}^-]_H = [A^-]_H \left(-\frac{p_2}{p_1} \right) \frac{1}{-\frac{r_2}{p_2} - \frac{r_1}{p_1}}$$

$$\overline{[M^{++}]_H} = \frac{n''_o}{r_2} \left[\frac{2p_2}{r_2} \alpha_H - \frac{q_2}{r_2} \right]$$

$$\overline{[A^-]_H} = n''_o \left[\frac{2p_2}{r_2} \alpha_H - \frac{q_2}{r_2} \right]$$

$$\overline{[OH^-]_H} = n''_o \left[\frac{2p_2}{r_2} \alpha_H - \frac{q_2}{r_2} \right] \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \frac{1}{\frac{r_2}{p_2} - \frac{r_1}{p_1}}$$

existen todavía de la primera hidroxisal:

$$n''_o \frac{p_2}{r_2} (1 - \alpha_H) \text{ moles.}$$

Como ya en H comienza a satisfacerse p_1 tendremos:

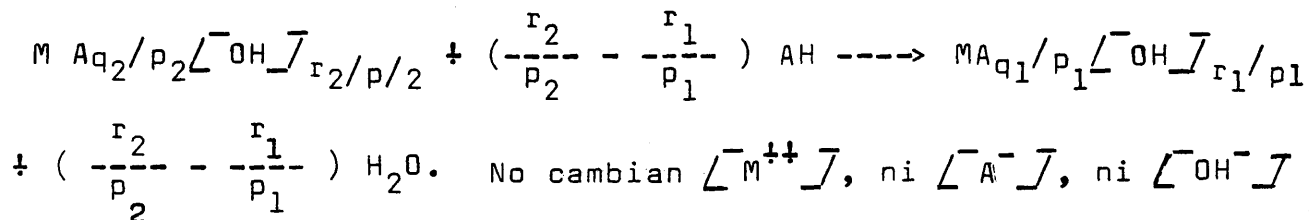
$$\frac{2p_2}{r_2} \alpha_H - \frac{q_2}{r_2} = \frac{1}{n''_o} \sqrt[3]{2 \left(\frac{p_1 r_2 / p_2}{p_2 r_1 / p_1} \right) \frac{1}{\frac{r_2}{p_2} - \frac{r_1}{p_1}}}$$

$$\text{y entonces: } \alpha_H = \frac{q_2}{2p_2} + \frac{r_2}{2p_2} \frac{1}{n''_o} \sqrt[3]{2 \left(\frac{p_1 r_2 / p_2}{p_2 r_1 / p_1} \right) \frac{1}{\frac{r_2}{p_2} - \frac{r_1}{p_1}}}$$

de donde se deducen los valores correspondientes de $\overline{[M^{++}]_H}$, $\overline{[A^-]_H}$ y $\overline{[OH^-]_H}$.

Tramo HM

La hidroxisal mas básica se transforma en la menos básica según la reacción:



No cambian $\overline{[M^{++}]}$, ni $\overline{[A^-]}$, ni $\overline{[OH^-]}$ a lo largo de todo el tramo.

De la primera hidroxisal quedan:

$$n''_o \frac{p_2}{r_2} (1 - \alpha_H) - \frac{n''_o p_1 p_2}{r_2 p_1 - r_1 p_2} (\alpha - \alpha_H)$$

$$= n''_o \frac{p_2}{r_2} [1 + \frac{r_1 p_2}{r_2 p_1 - r_1 p_2} \alpha_H] - \frac{n''_o p_1 p_2}{r_2 p_1 - r_1 p_2} \alpha$$

y de la segunda $n''_o \frac{p_1 p_2}{r_2 p_1 - r_1 p_2} (\alpha - \alpha_H)$

Punto M

Al haber desaparecido toda la hidroxisal MA_{q2}/p_2

$[OH^-]_{r2/p2}$, α_M valdrá:

$$\alpha_M = 1 - \frac{r_1 p_2}{p_1 r_2} + \frac{r_1 p_2}{p_1 r_2} \alpha_H = 1 - \frac{r_1 p_2}{p_1 r_2} (1 - \alpha_H)$$

De la hidroxisal MA_{q1}/p_1 $[OH^-]_{r1/p1}$ existiran ahora:

$$n''_o \frac{p_1 p_2}{r_2 p_1 - r_1 p_2} (\alpha_M - \alpha_H) = n''_o \frac{p_2}{r_2} (1 - \alpha_H) \text{ moles}$$

Las concentraciones $[M^{++}]_M$, $[A^-]_M$ y $[OH^-]_M$ son iguales a las encontradas en el punto H.

Tramo MP

Distinguiremos dos casos, de manera similar a como hicimos en 4.2.

1º) No precipita la sal neutra (rama inferior del gráfico 4 - 6)

El número de moles precipitados irá disminuyendo ya que el ácido AH solubiliza la hidroxisal. Valdrá

$$n''_o \frac{p_2}{r_2} (1 - \alpha_H) - n''_o (\alpha - \alpha_M) \frac{p_1}{r_1} = n''_o \frac{p_1}{r_1} (1 - \alpha)$$

Las concentraciones serán:

$$\left[M^{++} \right] = n'_o \frac{p_1}{r_1} \alpha - n'_o \frac{q_1}{2r_1} = \frac{n''_o}{2} \left[-\frac{2p_1}{r_1} \alpha - \frac{q_1}{r_1} \right]$$

$$\left[A^- \right] = n'_o \left[-\frac{2p_1}{r_1} \alpha - \frac{q_1}{r_1} \right]$$

$$\left[OH^- \right] = \text{libre, dentro de los límites usuales}$$

2ª) Precipita la sal neutra (rama superior)

Se cumplen simultáneamente p_1 y p_o

$$\frac{\left[OH^- \right]}{\left[A^- \right]} = \left(\frac{p_1}{p_o} \right)^{p_1/r_1}$$

El número de moles precipitados de la hidroxisal será :

$$n'_o \frac{p_1}{r_1} (1 - \alpha)$$

Y el de moles precipitados de la sal neutra :

$$n'_o \frac{p_1}{r_1} \alpha - n'_o \frac{q_1}{2r_1} = \frac{n'_{os}}{2} \text{ siendo } n'_{os} = 2S \text{ (S=solubilidad en moles/litro)}$$

$$\left[M^{++} \right] = \frac{n'_{os}}{2}$$

$$\left[A^- \right] = n'_{os}$$

El punto N puede calcularse a partir:

$$n'_o \frac{p_1}{r_1} \alpha - n'_o \frac{q_1}{2r_1} - \frac{n'_{os}}{2} = 0$$

$$\text{lo que nos dá: } \alpha_N = \frac{n'_o q_1 + n'_{os} r_1}{2p_1 n'_o}$$

Al igual que en 4.2., se deduce:

$$\frac{n'_o q_1 + n'_{os} r_1}{2p_1} < 1 \Leftrightarrow n'_o > n'_{os}$$

Antes de llegar a N tendremos:

$[OH^-] =$ libre, con las limitaciones usuales y pasado dicho punto:

$$[OH^-] = n'_{os} \left(\frac{p_1}{p_\alpha} \right)^{p_1/r_1}$$

Punto P y Tramo P.Q

Análogo al 4.2

Evolución de las concentraciones

En el gráfico 4 - 7 se pueden seguir las evoluciones de $[M^{++}]$, $[A^-]$ y $[OH^-]$ habiéndose adoptado una escala arbitra_{ria}; para mayor sencillez solo se ha representado el caso en que precipita la sal neutra.

Condiciones de existencia

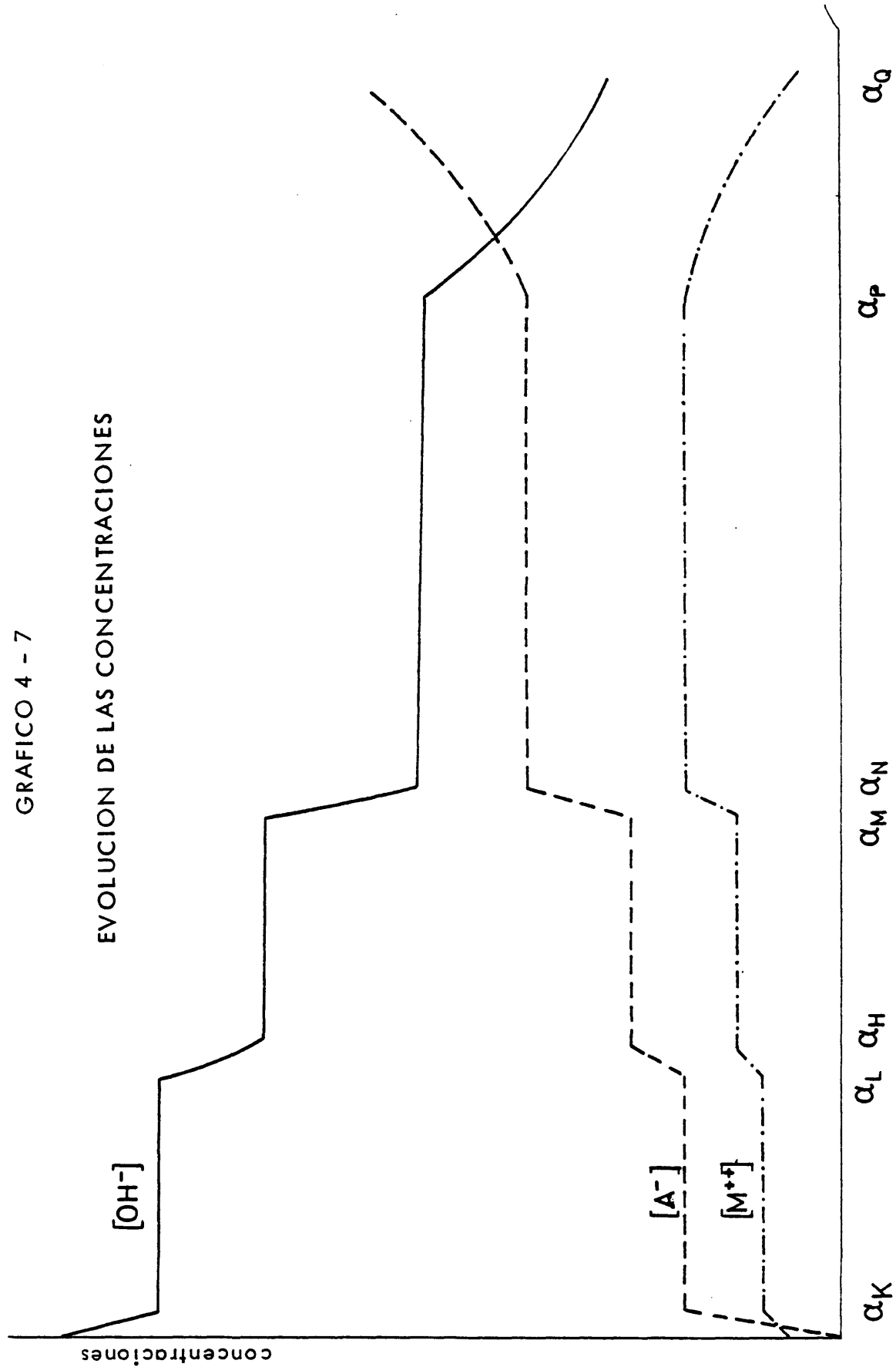
Al partir de un hidróxido, que suele ser bastante insoluble, no existe problema de que pudiera dejar de obtenerse la hidroxisal mas básica; sin embargo puede ocurrir que la hidroxisal $M A_{q_1/p_1} (OH)_{r_1/p_1}$ deje de obtenerse porque la concentración inicial n'_0 fuese insuficiente para satisfacer p_1 . Esta circunstancia sería detectada fácilmente en la gráfica ya que se presentaría un solo escalón. Esto nos condiciona la aparición de la hidroxisal $M A_{q_1/p_1} [OH^-]_{r_1/p_1}$ a que exista además de un α_K , un valor $\alpha_H < 1$ y eventualmente un valor $\alpha_N < 1$ (caso de que se quiera obtener también la sal neutra como última fase del precipitado).

En todo el tramo KL se cumple:

$$\frac{[OH^-]}{[A^-]} = \left(\frac{p_x}{p_2} \right)^{p_2/q_2}$$

GRAFICO 4 - 7

EVOLUCION DE LAS CONCENTRACIONES



y como todavía no se cumple P_1 , tendremos:

$$\frac{[M^{++}][OH^-]^{q_1/p_1}}{[A^-]^{r_1/p_1}} \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{P_2 q_1}{q_2 p_1}} < P_1$$

condición equivalente a:

$$P_2^{q_1/p_1} P_x^{q_2/p_2} < P_1^{q_2/p_2} P_x^{q_1/p_1} \quad (II)$$

En el tramo HM se cumple:

$$\frac{[OH^-]}{[A^-]} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{r_2}{P_2} - \frac{r_1}{P_1}}$$

y como todavía no se satisface P_o , tendremos:

$$\frac{[M^{++}][A^-]^{q_1/p_1}}{[A^-]^{r_1/p_1}} \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{r_2}{P_2} - \frac{r_1}{P_1}} = P_1$$

condición equivalente a

$$P_o \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{r_2}{P_2} - \frac{r_1}{P_1}} > P_1$$

$$P_o^{r_1/p_1} P_1^{r_2/p_2} < P_o^{r_2/p_2} P_2^{r_1/p_1} \quad (I)$$

Como puede verse, ambas condiciones (I) y (II), son las mismas que habíamos encontrado en la obtención directa, lo que nos indica que por uno y otro método deben obtenerse ordenadamente las mismas hidroxisales.

Asimismo para que precipite la hidroxisal $M A_{q_1/p_1}^{OH^-} r_1/p_1$

debe ocurrir que las concentraciones obtenidas

en H satisfagan P_1 ; luego:

$$\alpha_H = \frac{q_2}{2P_2} + \frac{r_2}{2P_2} \frac{1}{n_o} \sqrt[3]{2 \left(\frac{P_1^{r_2/p_2}}{P_2^{r_1/p_1}} \right)^{\frac{r_2}{P_2} - \frac{r_1}{P_1}}} < 1$$

que equivale a

$$n''_o > \sqrt[3]{2 \left(\frac{p_1 r_2 / p_2}{p_2 r_1 / p_1} \right)} \frac{r_2}{p_2} - \frac{r_1}{p_1}$$

Esta desigualdad condiciona el valor inicial de n''_o para que pueda obtenerse la segunda hidroxisal.

Finalmente añadiremos que para obtener precipitada la sal neutra ha de cumplirse la condición antes expuesta:

$$n''_a > n'_{os}$$

4.3.1. OBTENCION INVERSA DE HIDROXICLORUROS DE PLOMO

La obtención directa de hidroxicloruros de plomo por hidrólisis alcalina a partir de disoluciones diluidas - 0,02M - ha sido estudiado por Kiyama, Murakami y Takada (I-17). La repetición realizada por nosotros, de estas experiencias y un estudio similar (operando con mayores concentraciones) han sido expuestos en 3.3.1.

Procedimos, posteriormente, a la obtención inversa de los hidroxicloruros de plomo partiendo del $PbO - \frac{1}{3} - H_2O$ aunque nos hemos limitado - en este caso - a trabajar exclusivamente con aquellos valores de α que podrían darnos especies químicas no mezcladas las cuales se identificaron por sus difractogramas de rayos X.

Los valores teóricos, para los cuales se deberían producir especies químicas no mezclados son: $\alpha = 0,14$ (para el 6:1) $\alpha = 0,25$ (para el 3:1) y $\alpha = 0,50$ (para el 1:1)

Los resultados obtenidos así como las identificaciones con las correspondientes fichas de ASTM figuran en la adjunta tabla IV-4

TABLA IV - 4

OBTENCION DE HIDROXICLORUROS DE PLOMO A PARTIR DE 0,5 EQUI-
 VALNTES/litro de $PbO - \frac{1}{3} - H_2O$ TRATADOS CON ACETICO. VOLUMEN
 FIJO 25°C. 30 DIAS DE ENVEJECIMIENTO.

α	pH	Producto obtenido	Identificación
0,00	9,5	$PbO - \frac{1}{3} - H_2O$	ASTM -21-474
0,14	8,2	$6PbO. Pb Cl_{1/2}. 2H_2O (*)$	ASTM -12.542 ?
0,25	7,6	$Pb Cl_{1/2} (OH)_{3/2}$	ASTM - 6-404
0,50	4,2	$Pb Cl(OH)$	ASTM - 6-268

(*) Podría tratarse de una mezcla de PbO 1/1 H_2O y $Pb Cl_{1/2}(OH)_{3/2}$

4.4. CASO EN QUE NO SE OBTIENEN HIDROXISALES. CONDICIONES GENERALES.

Cuando se opera con un óxido o un hidróxido y se le trata con un ácido deben obtenerse las hidroxisales en orden inverso al que se obtuvieron mediante la hidrolisis alcalina. Sin embargo puede ocurrir que la concentración n''_0 utilizada sea insuficiente o que las cantidades disueltas de anión A^- y catión M^{+} en el tramo JK hayan sido tan grandes que se produzcan interferencias y complejaciones entre dichos iones con los H^+ y OH^- del medio. El problema se acrecienta si AH es un ácido débil y la concentración necesaria excede a la solubilidad del propio ácido en el medio. En general, puede decirse que los problemas de manejo de las disoluciones en las obtenciones inversas suelen ser muy similares a los que también se presentan en la obtención directa de una hidroxisal dada.

Las condiciones de formación antes encontradas en 4.2 y 4.3 son las que determinan la posibilidad de existencia de una o varias hidroxisales intermedias entre el hidróxido y la sal neutra.

4.4.1. DIFICULTADES OPERATORIAS QUE SE PRESENTAN EN ALGUNAS OBTENCIONES INVERSAS.

La técnica del cambio de disolvente no parece que pueda ser de mucha utilidad en el caso de algunos ácidos débiles ya que existen disolventes, como ocurre con las mezclas hidroalcohólicas, en las cuales el ácido resulta debilitado. Así, el ácido acético cuyo $pK_a = 4,75$ en agua tiene en etanol un $pK'_a = 10,40$ y en la mezcla hidroalcohólica 80% v/v un pK''_a de 7,15; calculado este valor a partir de las respectivas constantes dieléctricas ($\epsilon_{H_2O} = 78,5$ y $\epsilon_{etanol} = 24,3$).

Con un $pK'_a = 7,15$ el conseguir valores del pH iguales ó inferiores a .6 exige concentraciones del ácido débil quince veces superiores a las que se necesitarían operando con un ácido fuerte en medio acuoso. Esto nos conduce -aunque el acético sea soluble en la mezcla hidroalcoholica en cualquier proporción - a un aumento de volumen que desvirtúa las características del medio utilizado. En consecuencia la única forma de garantizar el que se cubran todos los posibles escalones de la obtención inversa sería mediante la utilización de un disolvente en el cuál el hidróxido fuese poco soluble y el ácido no quedase debilitado. Esto obligaría a numerosos tanteos que, por otra parte, no tienen por que conducir a resultados positivos.

B) CACIONES TRIVALENTES

Los cationes trivalentes se comportan de manera similar y responden en las obtenciones inversas a ecuaciones generales análogas a los divalentes, por lo que solo vamos a reseñar brevemente estas.

4.5. ECUACIONES GENERALES

(a) UNA SOLA HIDROXISAL

Se cumple:

$$\frac{q}{p} + \frac{r}{p} = 3 \quad \text{y} \quad 3[M^{3+}] + [H^+] = [A^-] + [OH^-]$$

El mismo gráfico 4-1 puede servirnos para seguir la evolución del pH, al añadir cantidades crecientes de ácido.

Punto J

$$[M^{3+}]_J = \frac{n''_o}{3}$$

$$[A^-]_J = 0$$

$$[OH^-]_J = \sqrt[3]{\frac{3p_x}{n''_{os}}}$$

$$\frac{n''_{os}}{3} \mu \approx \frac{n''_o}{3} \text{ moles del hidróxido. } M[OH^-]_J$$

Tramo JK

$$[A^-] = n''_o \alpha$$

$$[M^{3+}] = \frac{n''_o}{3} \alpha$$

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{3p_x}{n''_o \alpha}}$$

$$\frac{n''_o}{3} (1 - \alpha) \text{ moles de hidróxido}$$

Punto K

$$\frac{[\text{OH}^-]_K}{[\text{A}^-]_K} = \left(\frac{p_x}{p} \right)^{p/q}$$

$$[\text{A}^-]_K = n''_o \alpha_K$$

$$[\text{M}^{3+}]_K = \frac{n''_o \alpha_K}{3}$$

$$[\text{OH}^-]_K = \sqrt[3]{\frac{3p_x}{n''_o \alpha_K}}$$

$$\alpha_K = \frac{1}{n''_o} \sqrt[4]{\frac{(3p)^{3p/q}}{(3p_x)^{r/q}}} = \frac{1}{n''_o} \sqrt[4]{3 \frac{p^{3p/q}}{p_x^{r/q}}}$$

$$[\text{A}^-]_K = \sqrt[4]{3 \frac{p^{3p/q}}{p_x^{r/q}}}$$

$$[\text{M}^{3+}]_K = \frac{1}{3} \sqrt[4]{3 \frac{p^{3p/q}}{p_x^{r/q}}}$$

$$[\text{OH}^-]_K = \sqrt[4]{3 \frac{p^{p/q} x}{p^{p/q}}}$$

$$\frac{n''_o}{3} (1 - \alpha_K) \text{ moles de hidróxido}$$

Tramo KL

$$[\text{M}^{3+}] = [\text{M}^{3+}]_K$$

$$[\text{A}^-] = [\text{A}^-]_K$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_K$$

existen $\frac{p}{q} n''_o (\alpha - \alpha_K)$ moles de hidroxisal y

$$\frac{n''_o}{3} \left(1 - \frac{3p}{q} \alpha + \frac{r}{q} \alpha_K \right) \text{ de hidróxido}$$

Punto L

$$\alpha_L = \frac{q + r \alpha_K}{3p n_o''}$$

existen $\frac{n_o''}{3} (1 - \alpha_K)$ moles de hidroxisal

Tramo LM

(1) No precipita la sal neutra

Hay $n_o'' \frac{p}{r} (1 - \alpha)$ moles de hidroxisal

$$[M^{3+}] = n_o'' \frac{p}{r} \alpha - n_o'' \frac{q}{3r}$$

$$[A^-] = n_o'' \frac{3p}{r} \alpha - n_o'' \frac{q}{r}$$

(2) Precipita la sal neutra

$$[M^{3+}] = \frac{n'_{os}}{3}$$

$$[A^-] = n'_{os}$$

número de moles precipitados de la hidroxisal = $n_o'' \frac{p}{r} (1 - \alpha)$

número de moles precipitados de $MA_3 = n_o'' \frac{p}{r} \alpha - n_o'' \frac{q}{3r} - \frac{n'_{os}}{3}$

$$\alpha_H = \frac{n_o'' q + n'_{os} r}{3 p n_o''}$$

pasado dicho punto:

$$[OH^-] = n'_{os} \left(\frac{p}{p - \alpha} \right)^{p/r}$$

Punto M

(1) No precipita la sal neutra

$$[M^{3+}]_M = \frac{n_o''}{3}$$

$$[A^-]_M = n_o''$$

(2) Precipita la sal neutra

$$[M^{3+}]_M = -\frac{n'_{os}}{3}$$

$$[A^-]_M = n'_{os}$$

$$[OH^-]_M = n'_{os} \left(-\frac{p}{p_o} \right)^{p/r}$$

existen $\frac{n'_o - n'_{os}}{3}$ moles precipitados de sal neutra

Tramo MN

(1) No precipita la sal neutra

$$[M^{3+}] = -\frac{n''_o}{3}$$

$$[A^-] = n''_o \alpha \quad \alpha > 1$$

$$[OH^-] = \text{libre, dentro de los límites usuales.}$$

(2) Precipita la sal neutra

$$[M^{3+}] \text{ y } [A^-] \text{ satisfacen } p_o$$

Las moles de sal neutra precipitados serán: $\frac{n''_o}{3} - [M^{3+}]$

Condiciones de formación

$$p < p_o \quad q/3p \quad p \quad r/3p$$

$$\text{y } n''_o > \sqrt[4]{3 \frac{p^{3p/q}}{p_x^{r/q}}}$$

(b) VARIAS HIDROXISALES (gráfico 4 - 6)

Punto J

$$[M^{3+}]_J = -\frac{n''_o}{3}$$

$$[A^-]_J = 0$$

$$[OH^-]_J = \sqrt[3]{\frac{3p_x}{n''_o}}$$

$$= -\frac{n''_O}{3} \text{ moles precipitados del hidróxido}$$

Tramo JK

$$[A^-] = n''_O \alpha$$

$$[M^{3+}] = -\frac{n''_O}{3}$$

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{3p_x}{n''_O}}$$

$$-\frac{n''_O}{3} (1 - \alpha) \text{ moles precipitados del hidróxido.}$$

Punto K

$$\alpha_K = \frac{1}{n''_O} \sqrt[4]{\frac{p_2^{3p_2/q_2}}{p_x^{r_2/q_2}}}$$

$$[A^-]_K = \sqrt[4]{\frac{p_2^{3p_2/q_2}}{p_x^{r_2/q_2}}}$$

$$[M^{3+}]_K = -\frac{1}{3} \sqrt[4]{\frac{p_2^{3p_2/q_2}}{p_x^{r_2/q_2}}}$$

$$[OH^-]_K = \sqrt[4]{\frac{p_x p_2/q_2 + 1}{p^{p_2/q_2}}}$$

$$\text{moles precipitados de hidróxido} = -\frac{n''_O}{3} (1 - \alpha_K)$$

Tramo KL

$$[A^-] = [A^-]_K$$

$$[M^{3+}] = [M^{3+}]_K ; \quad OH^- = OH^-_K$$

$$\text{moles de hidróxido} = -\frac{n''_O}{3} \left(1 - \frac{3p_2}{q_2} \alpha' + \frac{r_2}{q_2} \alpha_K \right)$$

$$\text{moles de hidroxisal} = -\frac{p_2}{q_2} n''_O (\alpha - \alpha_K)$$

Punto L

$$\alpha_L = \frac{q_2 + r_2 \alpha_K}{3p_2}$$

existen $\frac{n''_o}{3} (1 - \alpha_K)$ moles de la hidroxisal

Tramo LH

$$[M^{3+}] = \frac{n''_o}{3} \left[\frac{3p_2}{r_2} \alpha - \frac{q_2}{r_2} \right]$$

$$[A^-] = n''_o \left[\frac{3p_2}{r_2} \alpha - \frac{q_2}{r_2} \right]$$

$$[OH^-] = \text{libre, con las limitaciones usuales}$$

Punto H

$$[OH^-]_H = [A^-]_H \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \frac{\frac{r_2}{p_2} - \frac{r_1}{p_1}}{\frac{r_2}{p_2} - \frac{r_1}{p_1}} = n''_o \left[\frac{3p_2}{r_2} \alpha_H - \frac{q_2}{r_2} \right]$$

$$\left(\frac{p_2}{p_1} \right) \frac{\frac{r_2}{p_2} - \frac{r_1}{p_1}}{\frac{r_2}{p_2} - \frac{r_1}{p_1}}$$

hay $n''_o \frac{p_2}{r_2} (1 - \alpha_H)$ moles de la primera hidroxisal

$$\frac{3p_2}{r_2} \alpha_H - \frac{q_2}{r_2} = \frac{1}{n''_o} \sqrt[4]{3 \left(\frac{p_1 r_2 / p_2}{p_2 r_1 / p_1} \right) \frac{\frac{r_2}{p_2} - \frac{r_1}{p_1}}{\frac{r_2}{p_2} - \frac{r_1}{p_1}}}$$

$$\alpha_H = \frac{q_2}{3p_2} + \frac{r_2}{3p_2} \frac{1}{n''_o} \sqrt[4]{3 \left(\frac{p_1 r_1 / p_2}{p_2 r_1 / p_1} \right) \frac{\frac{r_2}{p_2} - \frac{r_1}{p_1}}{\frac{r_2}{p_2} - \frac{r_1}{p_1}}}$$

Tramo HM

De la primera hidroxisal quedan:

$$n''_o \frac{p_2}{r_2} (1 - \alpha_H) = n''_o \frac{p_1}{r_2 p_1 - r_1 p_2} (\alpha - \alpha_H)$$

y de la segunda:

$$n''_o \frac{p_1}{r_2 p_1 - r_1 p_2} (\alpha - \alpha_H)$$

Punto M

$$\alpha_M = 1 - \frac{r_1 p_2}{p_1 r_2} (1 - \alpha_H)$$

De $MA_{q_1/p_1} \text{ } \overline{[OH^-]}_{r_1/p_1}$ quedan $n''_o \frac{p_2}{r_2} (1 - \alpha_H)$ moles; comien-
za a precipitar la $MA_{q_2/p_2} \text{ } \overline{[OH^-]}_{r_2/p_2}$

Trazo MP

(1) No precipita la sal neutra

$$\overline{[M^{3+}]} = \frac{n''_o}{3} \left[\frac{3p_1}{r_1} \alpha - \frac{q_1}{r_1} \right]$$

$$\overline{[A^-]} = n''_o \left[\frac{3p_1}{r_1} \alpha - \frac{q_1}{r_1} \right]$$

$$\overline{[OH^-]} = \text{libre}$$

hay $n''_o \frac{p_1}{r_1} (1 - \alpha)$ moles de la última hidroxisal

(2) Precipita la sal neutra

$$\frac{\overline{[OH^-]}}{\overline{[A^-]}} = \left(\frac{p_1}{p_0} \right)^{p_1/r_1}$$

de la hidroxisal habrá $n''_o \frac{p_1}{r_1} (1 - \alpha)$ moles

de la sal neutra $n''_o \frac{p_1}{r_1} \alpha = n''_o \frac{p_1}{3r_1} = \frac{n''_{os}}{3}$

$$[M^{3+}] = -\frac{n'_{os}}{3}$$

$$[A^-] = n'_{os}$$

$$\alpha_N = \frac{n''_{\alpha} q_1 + n'_{os} r_1}{3p_1 n''_{\alpha}}$$

pasado dicho punto

$$[OH^-] = n'_{os} \left(-\frac{p_1}{p_o} \right)^{p_1/r_1}$$

Punto P y Tramo PQ

Análogo al caso de una sola hidroxisal

Condiciones de formación

$$p_2 q_1/p_1 \quad p_x q_2/2 < p_1 q_2/p_2 \quad p_x q_1/p_1$$

$$p_o r_1/p_1 \quad p_1 r_2/p_2 < p_o r_2/p_2 \quad p_2 r_1/p_1$$

$$y \quad n''_{\alpha} > \sqrt[4]{3 \left(\frac{p_1 r_2/p_2}{p_2 r_1/p_1} \right) \frac{r_2}{p_2} - \frac{r_1}{p_1}}$$

5.- OBTENCION DE HIDROXISALES SIMPLES A PARTIR DE
SAL NEUTRA CON OXIDOS E HIDROXISALES DE SU MISMO
CATION.

5.- OBTENCION DE HIDROXISALES SIMPLES A PARTIR DE SAL NEUTRA CON OXIDOS E HIDROXIDOS DEL MISMO CATION

5.1. CONSIDERACIONES PREVIAS

La obtención de hidroxisales tratando la sal neutra con oxidos e hidróxidos del mismo catión tiene la ventaja de que no se aportan a las aguas madres iones extraños que pudieran tener sus propios problemas de solubilidad o de complejación. En este sentido dicha técnica de obtención se asemeja a la que partiendo de oxidos e hidróxidos obtiene las hidroxisales gracias a la adición del ácido correspondiente. Las curvas de hidrólisis que se encuentran son coincidentes con las de dicha última técnica. Por ello, lo más cómodo es adaptar las ecuaciones generales obtenidas en 4.2., 3.3, 4.4 y 4.5.

5.2 ADAPTACION DE ECUACIONES GENERALES

Definimos:

$$\alpha = \frac{\text{n}^{\circ} \text{ equivalentes de la sal neutra}}{\text{n}^{\circ} \text{ equivalentes de sal neutra} + \text{n}''_{\text{od}}}$$

Siendo n''_{od} el número de equivalentes iniciales, directamente aportados, del hidróxido.

Comparando con la obtención a partir del hidróxido tratado exclusivamente con ácido, tenemos:

$$\text{n}''_{\text{o}} = \text{n}''_{\text{od}} + \text{n}^{\circ} \text{ equivalentes de sal neutra}$$

$$\text{n}^{\circ} \text{ equivalentes de ácido} = \text{n}^{\circ} \text{ equivalentes de sal neutra}$$

Hecha esta salvedad, son de aplicación todas aquellas ecuaciones -deducidas en 4.2, 4.3, 4.4 y 4.5 - para cationes di y trivalentes.

5.3 APLICACION A LOS HIDROXIACETATOS DE COBRE, CINC Y PLOMO

Se realizaron para cada uno de los tres cationes citados diversos ensayos, concebidos de tal manera que siempre existieran 0,5 equivalentes por litro del catión, repartidos entre la fase disuelta y el precipitado. Se operó a volumen fijo, con envejecimientos de 30 días a 25° C. Los ensayos proyectados y los resultados obtenidos aparecen en las tablas V-1 (cobre) V-2 (Cinc) y V-3 (Plomo).

En líneas generales puede afirmarse que los óxidos presentan, como es previsible, una mayor resistencia a formar hidroxisales que los hidróxidos.

TABLA V - 1

OBTENCION DEL HIDROXIACETATO DE COBRE A PARTIR DE $\text{Cu}(\text{OH})_2$
y $\text{Ac}_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$. 0,5 EQUIVALENTES DE COBRE POR LITRO. 25°C. ENVEJE-
CIMIENTO 30 DIAS.

Proporción inicial <u>EqCu(Acetato)</u> Eq Cu(Hidróxido)	pH final	Identificación del precipi- tado por rayos X.
3/1	5,50	$\text{Cu}_2\text{Ac}(\text{OH})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$
1/1	5,65	$\text{Cu}_2 \text{Ac}(\text{OH})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$
1/3	5,80	$\text{Cu}_2\text{Ac}(\text{OH})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ y al- gunas líneas de $\text{Cu}(\text{OH})_2$

TABLA V - 2

OBTENCION DEL HIDROXIACETATO DE CINC A PARTIR DE ZnO y $\text{Ac}_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,5 EQUIVALENTES DE Zn POR LITRO. 25°C ENVEJECIMIENTO 30 DIAS.

Proporción inicial	pH final	Identificación del precipitado por rayos X
$\frac{E_{\text{Zn(Acetato)}}}{E_{\text{Zn (Oxido)}}}$		
3/1	6,50	$\text{Zn}_2\text{Ac(OH)}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$
1/1	6,59	$\text{Zn}_2\text{Ac(OH)}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ y algunas líneas de óxido.
1/3	6,65	$\text{Zn}_2\text{Ac(OH)}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}^+$ líneas del óxido.

TABLA V - 3

OBTENCION DEL HIDROXIACETATO DE PLOMO A PARTIR DE $PbO - \frac{1}{3}H_2O$
 y $Ac_2 Pb \cdot 3H_2O$ 0,5 EQUIVALENTES DE Pb(II) por LITRO. 25°C. ENVE-
 JECIMIENTO 30 DIAS.

Proporción inicial Eq Pb (Acetato) Eq Pb (óxido hidratado)	pH final	Identificación del pre- cipitado por rayos X
9/1	7,12	Pb Ac(OH)
8/2	7,22	Pb Ac(OH)
7/3	7,84	Pb Ac(OH)
6/4	8,70	Pb Ac(OH)
5/5	8,93	Pb Ac(OH)
4/6	9,13	Pb Ac(OH) + líneas de $PbO \frac{1}{3} H_2O$
3/7	9,20	Pb Ac(OH) + $PbO \frac{1}{3} H_2O$
2/8	10,30	$PbO \frac{1}{3} H_2O$ + líneas de Pb Ac(OH)
9/1	10,50	$PbO \frac{1}{3} H_2O$

6.- HIDROXISALES CONSTITUIDAS POR MAS DE UN CATION
O MAS DE UN ANION (DISTINTO DEL OH^-).

6.- HIDROXISALES CONSTITUIDAS POR MAS DE UN CATION O MAS DE UN ANION (DISTINTO DEL OH⁻)

6.1 CONSIDERACIONES PREVIAS

Cuando a una disolución que contiene dos sales neutras susceptibles de dar por separado hidroxisales- se añade una base, puede producirse la precipitación sucesiva (o fraccionada) de las hidroxisales (empezando por aquella para la cual se satisface primero su producto de solubilidad) o una precipitación simultánea de hidroxisales simples si se cumplen determinadas condiciones, pero también pueden obtenerse especies químicas nuevas, hidroxisales constituidas por más de un catión o mas de un anión (este último distinto del OH⁻). Dentro de estas nuevas especies químicas cabe distinguir;

- A) Hidroxisales de fórmula variable
- B) Hidroxisales con fórmula definida

Se sobreentiende que, tras la precipitación, existe un proceso suficiente largo de envejecimiento ya que las hidroxisales, sobre todo del primer tipo, pueden ir cambiando sensiblemente su composición con el tiempo, hasta alcanzar una fórmula definitiva.

En estos cambios de composición influye sobremanera la posibilidad de que entre las aguas madres y el precipitado se produzca un intercambio libre y constante de iones hasta llegar a un equilibrio. La sustitución isomórfica, que dicho intercambio puede engendrar en el precipitado, termina también por llegar a un equilibrio estable y, a partir de entonces es cuando, el precipitado alcanza una composición definitiva y determinada.

A) HIDROXISALES DE FORMULA VARIABLE

6.2 ECUACIONES GENERALES DE UNA PRECIPITACION REGIDA POR LOS PRODUCTOS DE SOLUBILIDAD. PRECIPITACION FRACCIONADA Y PRECIPITACION SIMULTANEA.

1º) PRECIPITACION SIMULTANEA

Supondremos, para simplificar que operamos a volumen fijo, que no existe sustitución isomórfica y que las hidroxisales simples (las que se obtendrían por separado) tienen ambas la misma fórmula. Se supone también que no hay complejaciones y que $\gamma \rightarrow 1$. Consideraremos dos posibles variantes:

1ª) Hidroxisales $(M_1)A_{q/p}(OH)_{r/p}$ y $(M_2)A_{q/p}(OH)_{r/p}$ que difieren en el catión.

2ª) Hidroxisales $M(A_1)_{q/p}(OH)_{r/p}$ y $M(A_2)_{q/p}(OH)_{r/p}$ que difieren en el anión.

1ª) Las dos hidroxisales posibles difieren en el catión

Llamamos:

n_o = normalidad total (suma de las normalidades de ambas sales neutras)

$b_1 n_o$ = normalidad de la primera sal neutra

$b_2 n_o$ = normalidad de la segunda sal neutra

$b_1 + b_2 = 1$

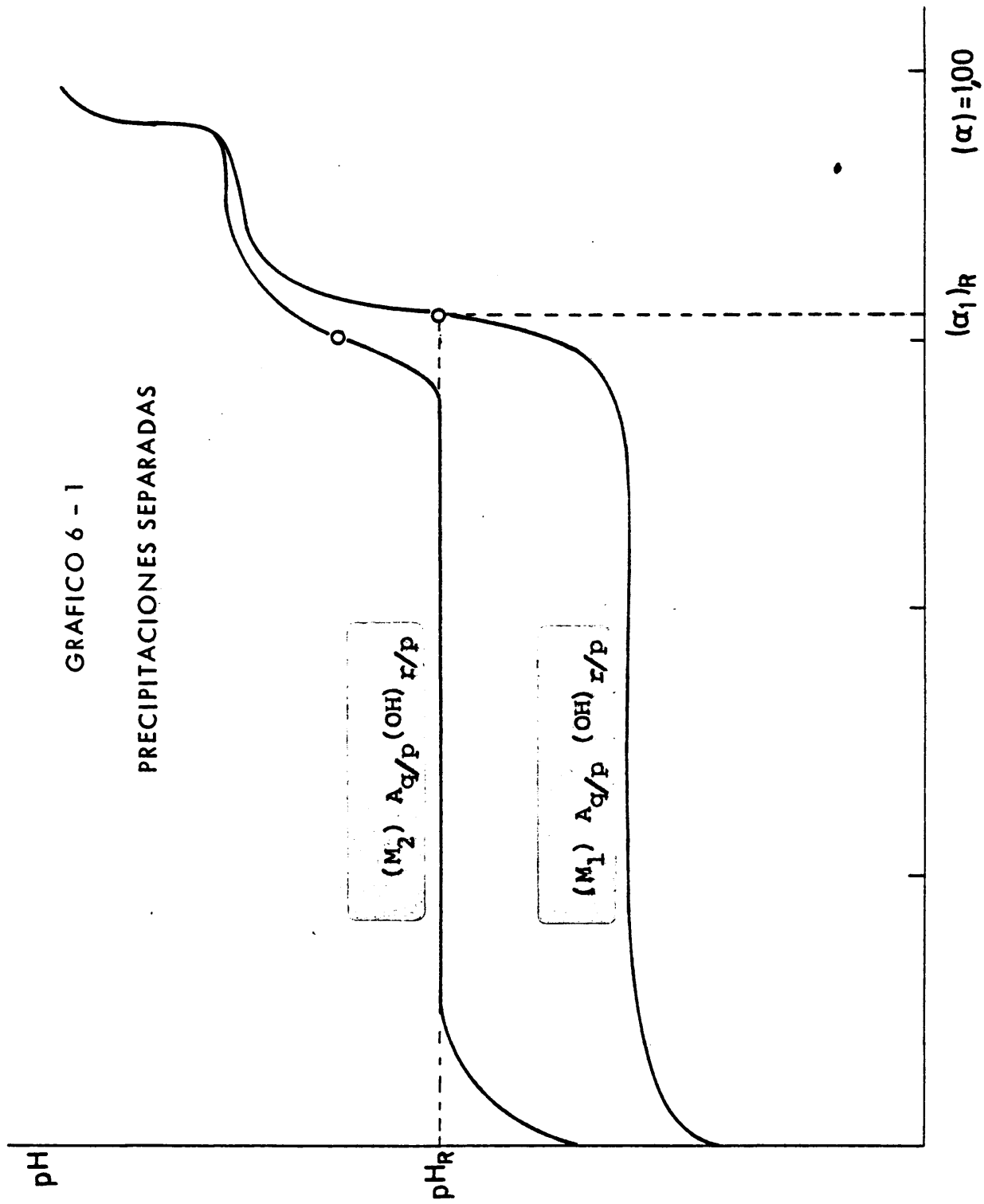
Si cada hidroxisal precipitase por separado con

$[A^-] = n_o$, seguirían las correspondientes curvas de hidrólisis que vemos en el gráfico 6 - 1.

Sin embargo, si ambas sales neutras se encuentran en la misma disolución, también con $[A^-] = n_o$, se iniciará la precipitación de la hidroxisal $(M_1)A_{q/p}(OH)_{r/p}$ (para lo cual se

GRAFICO 6 - 1

PRECIPITACIONES SEPARADAS



satisface antes el producto de solubilidad), e incluso podrá esbozarse la inflexión correspondiente, al final de la precipitación de la primera hidroxisal; pero, en llegándose a un punto R se alcanza un $\text{pH} = \text{pH}_R$ a partir del cual comienza la precipitación de $(M_2)A_{q/p}(OH)_{r/p}$. En el gráfico anterior los valores de (α) son valores particulares; es decir, los que tendrían las aportaciones de la base para unas concentraciones iniciales $b_1 n_0$ y $b_2 n_0$ de las respectivas sales neutras con $[A^-] = n_0$. Si representamos el desarrollo conjunto de ambas precipitaciones frente al valor de α general se obtiene el gráfico 8-2 en donde:

1º) Desde E hasta I_1 precipita la hidroxisal $(M_1)A_{q/p}(OH)_{r/p}$, exclusivamente.

2º) Desde I_1 hasta R aumenta el pH sin llegar a alcanzar un valor adecuado, para que comience la transformación de $(M_1)A_{q/p}(OH)_{r/p}$ en su hidróxido correspondiente. El tramo $I_1 R$ suele ser muy corto $\alpha_{I_1} \approx \alpha_R$. Para simplificar se ha supuesto R posterior a I_1 , pero el razonamiento sería análogo si R antecediese a I_1 .

3º) Desde R hasta I_2 precipita la hidroxisal $(M_2)A_{q/p}(OH)_{r/p}$; la $(M_1)A_{q/p}(OH)_{r/p}$ todavía no ha empezado a transformarse en su hidróxido correspondiente.

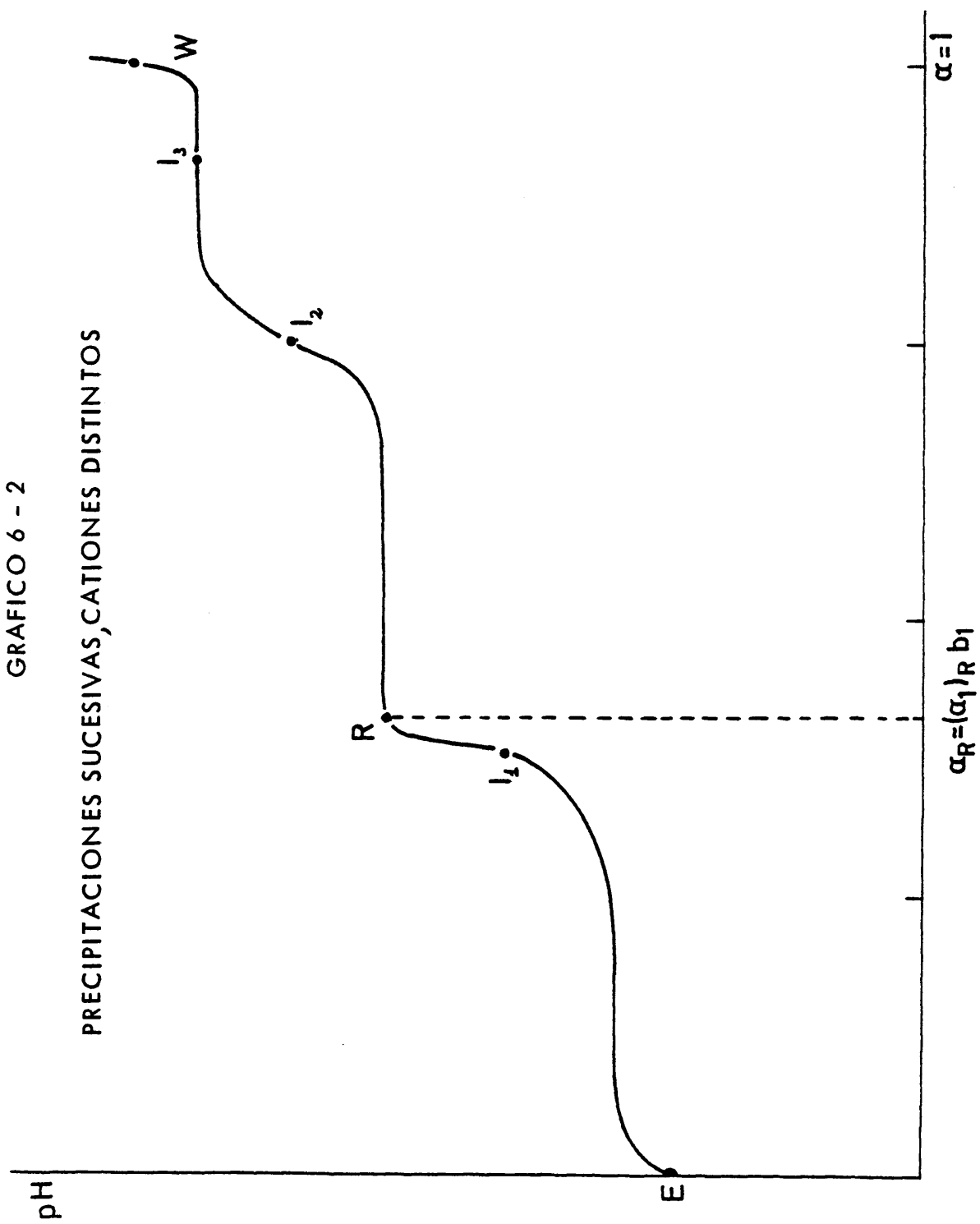
4º) En I_2 finaliza la precipitación de la segunda hidroxisal.

5º) Desde I_2 hasta W ambas hidroxisales precipitadas evolucionan hacia sus respectivos hidróxidos.

Vamos a deducir las ecuaciones del proceso, limitándonos a estudiar, para mayor sencillez, el caso de cationes divalentes y aniones monovalentes; sin pérdida de generalidad el ra-

GRAFICO 6 - 2

PRECIPITACIONES SUCEсивAS, CATIONES DISTINTOS



zonamiento que sigue puede extenderse a otros iones con otras valencias.

P_1 y P_2 son aquí los respectivos productos de solubilidad de las hidroxisales consideradas.

1º) En el Punto E

$$[M_1^{++}] = \frac{b_1 n_o}{2}$$

$$[M_2^{++}] = \frac{b_2 n_o}{2}$$

$$[A^-] = n_o$$

$$[OH^-] = 1\alpha \text{ que espontáneamente se produzca.}$$

No se cumplen P_1 ni P_2 ; se supone -también para una mayor simplificación- que tampoco se satisfacen los productos de solubilidad de ninguna de las dos sales neutras.

Tramo E I₁

Precipita $(M_1)A_{q/p}(OH)_{r/p}$; se satisface P_1 pero no P_2 .

$$[A^-] = n_o - \frac{q}{r} n_o \alpha = n_o (1 - \frac{q}{r} \alpha)$$

$$[M_1^{++}] = \frac{n_o}{2} (b_1 - \frac{2p}{r} \alpha)$$

$$[M_2^{++}] = \frac{n_2 b_2}{2}$$

$$[OH^-] = \frac{(2 P_1)^{p/r}}{n_o^{p/r + q/r} (b_1 - \frac{2p}{r} \alpha)^{p/r} (1 - \frac{q}{r} \alpha)^{q/r}}$$

Hay precipitados $n_o - \frac{p}{r} \alpha$ moles de $(M_1)A_{q/p}(OH)_{r/p}$

Punto I₁

Ha precipitado toda la primera hidroxisal luego:

$$[M_1^{++}] \rightarrow 0 \text{ y } \alpha_{I_1} = \frac{rb_1}{2p}$$

$[OH^-]_{I_1}$ = el que corresponde, en la inflexión.

$$[A^-]_{I_1} = n_o \left(1 - \frac{q}{2p} b_1 \right)$$

$$[M_1^{++}]_{I_1} \rightarrow 0; \text{ puede calcularse como: } [M_1^{++}]_{I_1} =$$

$$= \frac{P_1}{n_o^{q/p} \left(1 - \frac{q}{2p} b_1 \right)^{q/p} [OH^-]_{I_1}^{r/p}}$$

$$[M_2^{++}]_{I_1} = \frac{n_o b_2}{2}$$

Hay precipitados $= \frac{n_o b_2}{2}$ moles de la primera hidroxisal.

Tramo I_1R

La adición de mayores cantidades de la base hace que aumente el pH; si no existiera la segunda sal neutra el aumento de $[OH^-]$ seguiría hasta que se cumpliera P_{1x} (producto de solubilidad del hidróxido correspondiente). Pero antes de que esto ocurra las concentraciones van a llegar a satisfacer P_2 . En todo el tramo tendremos:

$$[A^-] = n_o \left(1 - \frac{q}{2p} b_1 \right)$$

$$[M_1^{++}] = \frac{P_1}{n_o^{q/p} \left(1 - \frac{q}{2p} b_1 \right)^{q/p} [OH^-]^{r/p}}$$

$$\left[M_2^{++} \right] = \frac{n_o b_2}{2}$$

$\left[OH^- \right]$ libre, pero menor que $\left[OH^- \right]_R$

Existen $\frac{n_o b_1}{2}$ moles precipitados de la hidroxisal

$$(M_1)_A q/p (OH)_{r/p}$$

Punto R

Se cumplen simultáneamente P_1 y P_2

$$\left[M_1^{++} \right]_R \left[A^- \right]_R^{q/p} \left[OH^- \right]_R^{r/p} = P_1$$

$$\left[M_2^{++} \right]_R \left[A^- \right]_R^{q/p} \left[OH^- \right]_R^{r/p} = P_2$$

de donde:

$$\frac{\left[M_1^{++} \right]_R}{\left[M_2^{++} \right]_R} = \frac{P_1}{P_2}$$

como $\left[M_1^{++} \right]_R \rightarrow 0$ y $\left[M_2^{++} \right]_R = \frac{n_o b_2}{2}$ deberá cumplirse

que: $\frac{n_o b_2}{2} \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \rightarrow 0$; entonces tendremos que $P_1 \ll P_2$

Esta relación implica, a su vez, que entre ambos tramos horizontales de las curvas del gráfico 6-2 debe existir una diferencia sensible del pH pero no superior a la que existe entre la primera hidroxisal y su hidróxido; caso contrario, se iniciaría la precipitación de la segunda hidroxisal antes de haber finalizado la de la primera o la del hidróxido de la primera antes que el hidroxisal segunda.

$$\left[A^- \right]_R = n_a \left(1 - \frac{q}{2p} b_1 \right)$$

$$\left[M_1^{++} \right]_R = \frac{n_o b_2}{2}$$

$$\overline{M_2^{++}}_R = -\frac{n_o b_2}{2}$$

$\overline{OH^-}_R$ es superior al valor $\overline{OH^-}_R$ obtenido en el gráfico 6-1, ya que se ha perdido concentración de A^- ; concretamente:

$$\overline{OH^-}_R = \frac{\overline{OH^-}_{(R)}}{(1 - \frac{q}{2p} b_1)^{q/r}}$$

Existen $-\frac{n_o b_1}{2}$ moles precipitadas de la primera hidroxisal.

Tramo RI₂

Se cumplen P_1 y P_2

$$\overline{M_2^{++}} = -\frac{n_o}{2} (1 - \frac{2p}{r} \alpha)$$

$$\overline{M_1^{++}} = -\frac{n_o}{2} (1 - \frac{2p}{r} \alpha) - \frac{p_1}{p_2}$$

$$\overline{A^-} = n_o (1 - \frac{q}{r} \alpha)$$

$$[OH^-] = \frac{(2p_2)^{p/r}}{n_o^{p/r + q/r} (1 - \frac{2p}{r} \alpha)^{p/r} (1 - \frac{q}{r} \alpha)^{q/r}}$$

Hay precipitados $-\frac{n_o b_1}{2}$ de la hidroxisal primera y

$-\frac{p}{r} n_o (-\frac{rb_1}{2p})$ moles de la hidroxisal segunda.

Punto I₂

Ha precipitado toda la segunda hidroxisal luego

$\overline{M_2^{++}} \rightarrow 0$ y $\alpha_{I_2} = -\frac{r}{2p}$; $\overline{OH^-}_{I_2}$ = el que corresponde a la inflexión; $\overline{A^-}_{I_2} = -\frac{n_o r}{2p}$

$$\frac{[M_1^{++}]_{I_2}}{(-\frac{n_o}{2p})^{q/p} [OH^-]_{I_2}^{r/p}} = \frac{p_1}{p_2}$$

$$\frac{[M_2^{++}]_{I_2}}{(-\frac{n_o}{2p})^{q/p} [OH^-]_{I_2}^{r/p}} = \frac{p_2}{p_1}$$

obviamente también se cumple $\frac{[M_1^{++}]_{I_1}}{[M_2^{++}]_{I_2}} = \frac{p_1}{p_2}$

Hay precipitados:

$$\frac{n_o}{2} b_1 \text{ moles de la hidroxisal primera}$$

$$\frac{n_o}{2} b_2 \text{ moles de la hidroxisal segunda.}$$

Tramo I_2W

Normalmente casi todos los hidróxidos de metales divalentes tienen la parte horizontal del tramo I_2W a niveles similares del pH. Esto hace que sea difícil captar cualquier posible inflexión que nos marque el fin de la evolución de una hidroxisal en su hidróxido correspondiente y el comienzo de la otra transformación. No obstante puede determinarse el valor teórico de α para el que tiene lugar I_3 . No necesariamente ha de formarse primero el hidróxido de la primera hidroxisal y, posteriormente, el de la segunda; el fenómeno puede tener lugar en un orden inverso. Sin pérdida de generalidad vamos a suponer que los hidróxidos se forman ordenadamente.

A partir de αI_2 los OH^- añadidos se emplean en transformar la primera hidroxisal.

Tendremos:

$$\text{número de moles de } (M_1)(OH)_2 = \frac{p}{q} n_o \left(\alpha - \frac{r}{2p} \right)$$

$$\text{número de moles de } (M_1)A_{q/p}(OH)_{r/p} = \frac{n_o}{2} \left(b_1 + \frac{r}{q} - \frac{2p}{q} \alpha \right)$$

$$\text{número de moles de } (M_2)A_{q/p}(OH)_{r/p} = \frac{n_o b_2}{2}$$

$$[A^-] = n_o \alpha$$

$$[M_1^{++}] = \frac{p_{1x}}{[OH^-]^2}$$

$$[M_2^{++}] = \frac{p_2}{\left(-\frac{n_o r}{2p} \right)^{q/p} [OH^-]^{r/p}}$$

y como $\frac{[A^-]}{[OH^-]} = \left(-\frac{p_1}{p_{1x}} \right)^{p/r}$

$$[OH^-] = [A^-] \left(-\frac{p_{1x}}{p_1} \right)^{p/r}$$

La posible inflexión I_3 se produciría para $\alpha_{I_3} = \frac{b_1 q + r}{2p}$

En este punto tendríamos:

$$\text{moles de } (M_1)(OH)_2 = \frac{n_o b_1}{2}$$

$$\text{moles de } (M_2)A_{q/p}(OH)_{r/p} = \frac{n_o b_2}{2}$$

$$[A^-]_{I_3} = n_o \frac{b_1 q + r}{2p} \quad [OH^-] = n_o \frac{b_1 q + r}{2p} \left(-\frac{p_{1x}}{p_1} \right)^{p/r}$$

$$[M_1^{++}]_{I_3} = \frac{p_{1x}}{(OH^-)_{I_3}^2}$$

$$[M_2^{++}]_{I_3} = \frac{p_2}{\left(-\frac{n_o r}{2p} \right)^{q/p} (OH^-)_{I_3}^{r/p}}$$

Pasado I_3

$$\text{moles de } (M_1)(OH)_2 = \frac{n_o b_1}{2}$$

$$\text{moles de } (M_2)(OH)_2 = \frac{p}{q} n_o \left(\alpha - b_1 \frac{q}{2p} - \frac{r}{2p} \right)$$

$$\text{moles de } (M_2) A_{q/p}(OH)_{r/p} = \frac{n_o}{2} \left(1 - \frac{2p}{q} \alpha + \frac{r}{q} \right) = n_o \frac{2p}{q} (1 - \alpha)$$

$$[A^-] = n_o \alpha$$

$$[OH^-] = [A^-] \left(\frac{p_{2x}}{p} \right)^{p/r}$$

$$[M_1^{++}] = \frac{p_{1x}}{[OH^-]^2}$$

$$[M_2^{++}] = \frac{p_{2x}}{[OH^-]^2}$$

Punto W

Como ya ha evolucionado todo el precipitado de $(M_2) A_{q/p}(OH)_{r/p}$ se cumplirá $\alpha = 1$

Entonces quedan:

$$\text{moles de } (M_1)(OH)_2 = \frac{n_o b_1}{2} ; \text{ moles de } (M_2)(OH)_2 = \frac{n_o b_1}{2}$$

$$[A^-] = n_o$$

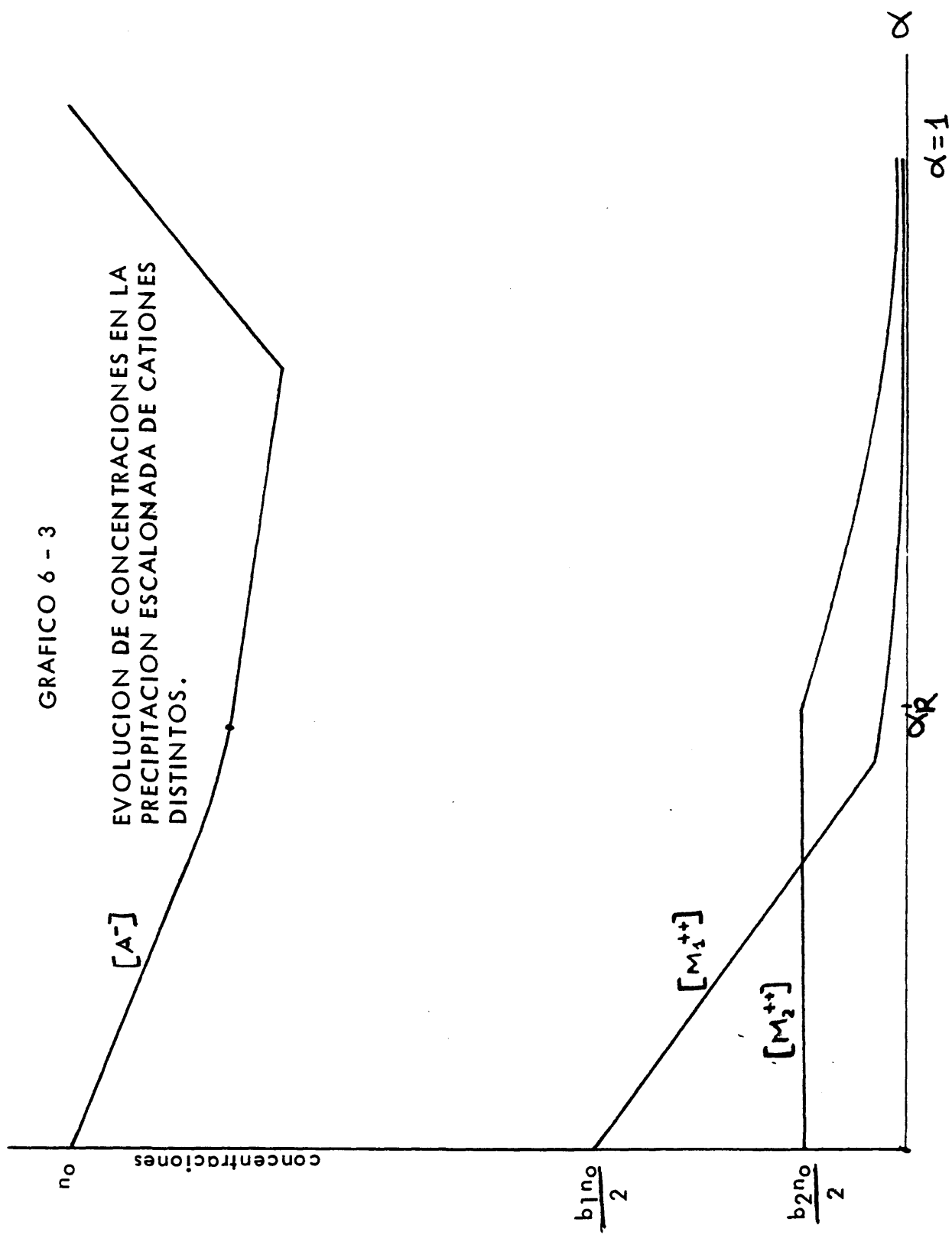
$$[OH^-] = \text{libre, dentro de los límites usuales}$$

$$[M_1^{++}] = \frac{p_{1x}}{[OH^-]^2} ; [M_2^{++}] = \frac{p_{2x}}{[OH^-]^2}$$

En el gráfico 6-3 puede seguirse la evolución de $[M_1^{++}]$, $[M_2^{++}]$ y $[A^-]$.

GRAFICO 6 - 3

EVOLUCION DE CONCENTRACIONES EN LA
PRECIPITACION ESCALONADA DE CATIONES
DISTINTOS.



2º) Las hidroxisales posibles difieren en el anión

Las curvas de hidrólisis particulares de ambas sales neutras, para $\angle M^{++} \angle = -\frac{n_o}{2} \angle$, son similares a las del gráfico 6 - 1 (con la salvedad de que se refieren a $M(A_1)_{q/p} (OH)_{q/p}$ y $M(A_2)_{q/p} (OH)_{q/p}$; pero cuando la precipitación fraccionada se produce en una disolución que contiene ambas sales neutras, la hidrólisis transcurre de manera análoga a como se esquematiza en el gráfico 6 - 4. Se suponen las mismas simplificaciones que en la variante anterior y se definen:

- $a_1 n_o$ = normalidad de la primera sal neutra
- $a_2 n_o$ = normalidad de la segunda sal neutra
- $a_1 + a_2 = 1$.

Punto E

$$\angle M^{++} \angle = -\frac{n_o}{2} \angle$$

$$\angle A_1^- \angle = a_1 n_o$$

$$\angle A_2^- \angle = a_2 n_o$$

$$\angle OH^- \angle = \text{la que espontáneamente se produzca}$$

Tramo EI₁

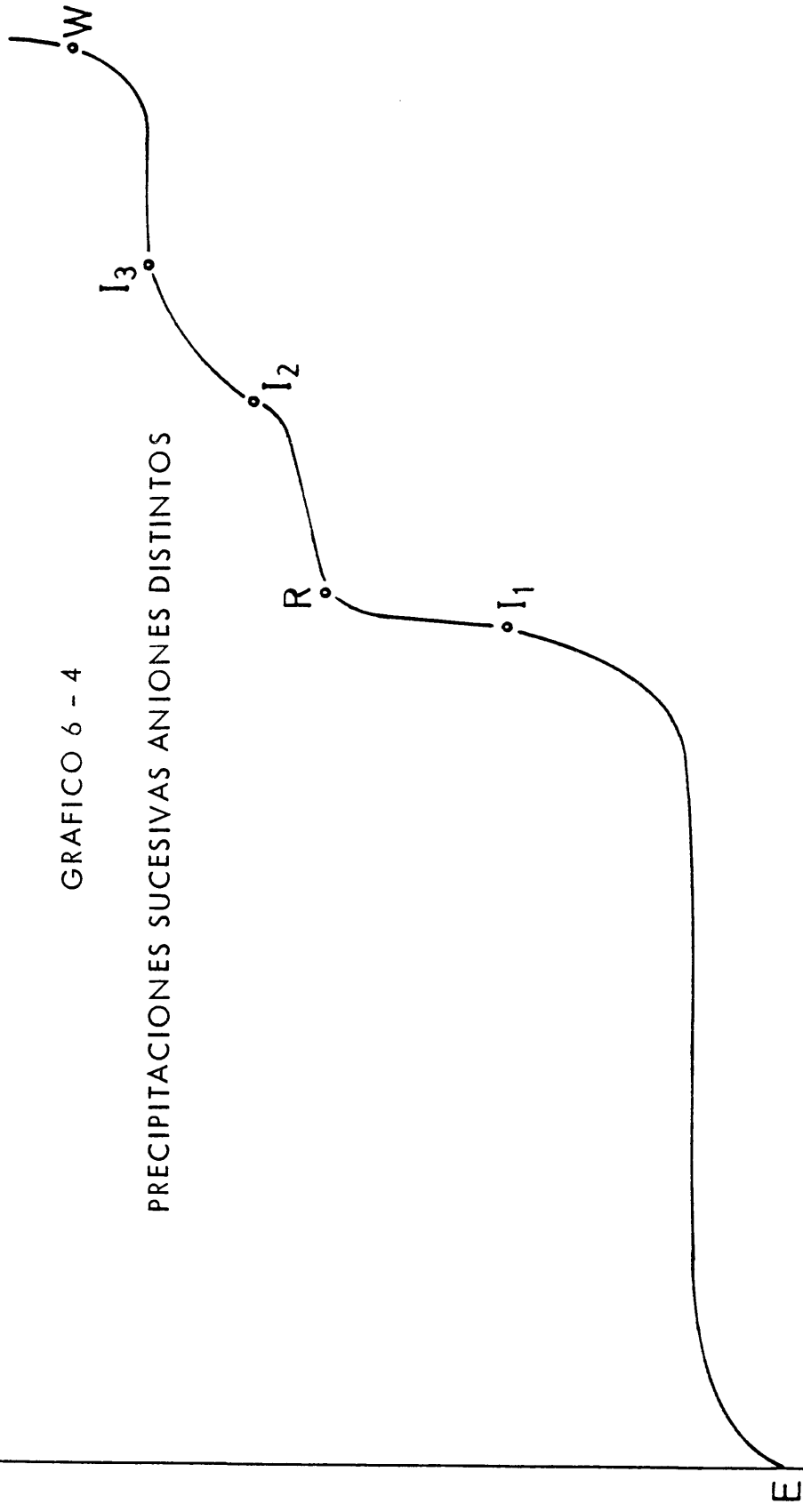
precipita $M(A_1)_{q/p} (OH)_{r/r}$; se satisface

p'_1 y no p'_2

pH

GRAFICO 6 - 4

PRECIPITACIONES SUCEсивAS ANIONES DISTINTOS



1,0 α

$$[M^{++}] = -\frac{n_0}{2} \left(1 - \frac{2p}{r} \alpha \right)$$

$$[A_1^-] = n_0 \left(a_1 - \frac{q}{r} \alpha \right)$$

$$[A_2^-] = n_0 a_2$$

$$[OH^-] = \frac{(2 p_1')^{p/r}}{n_0^{p/r+q/r} \left(1 - \frac{2p}{r} \alpha \right) \left(a_1 - \frac{q}{r} \alpha \right)}$$

Hay precipitados $n_0 - \frac{p}{r} \alpha$ moles de $M(A_1)_{q/p}(OH)_{r/p}$

Punto I_1

$$\alpha_{I_1} = \frac{r a_1}{q}$$

Esta variante exige una discusión distinta de la primera porque en ella $\alpha_{I_1} = \frac{r b_1}{2p}$ es siempre menor que 1 pero en esta puede ocurrir que $a_1 > \frac{q}{r}$ lo que implicaría $\alpha_{I_1} > 1$, aunque lógicamente esta condición no podría cumplirse ya que antes de hacerlo hubiéramos agotado $[M^{++}]$.

Pueden presentarse dos posibilidades:

- 1º) $a_1 \geq \frac{q}{r}$. Entonces precipitaría la primera hidroxisal y no lo haría la segunda.
- 2º) $a_1 < \frac{q}{r} \implies \alpha_{I_1} > 1$ que es la que continuaremos estudiando.

Tendremos que

$$[M^{++}]_{I_1} = -\frac{n_0}{2} \left(1 - \frac{2p}{q} a_1 \right)$$

$$[A_1^-]_{I_1} \rightarrow 0 \text{ puede deducirse de } [A^-]_{I_1} = \frac{p_1' q/p}{[M^{++}]_{I_1}^{p/q} [OH^-]_{I_1}^{r/p}}$$

$$\overline{A_2} \overline{J}_{I_1} = n_0 a_2$$

$\overline{OH} \overline{J}_{I_1} =$ el que corresponda en la inflexión; hay precipitados $\approx \left| -\frac{p}{q} \right| n_0 a_1$ moles de $M(A_1)_{q/p} (OH)_{r/p}$.

Tramo $I_1 R$

El pH aumenta hasta alcanzar un valor tal que permita la precipitación de la segunda hidroxisal, este tramo es generalmente muy corto, lo único que en él cambia es $\overline{OH} \overline{J}$, que lo hace libremente.

Punto R

Se cumplen al mismo tiempo P y P' luego:

$$\frac{\overline{A_1} \overline{J}_R}{\overline{A_2} \overline{J}_R} = \left(\frac{P_1'}{P_2'} \right)^{p/q} \quad \text{y como } \overline{A_1} \overline{J} \rightarrow 0 \text{ obtenemos}$$

la condición de que $P_1' \ll P_2'$, con la consabida diferencia de pH. Generalmente ocurre que: $\alpha_R \approx \alpha_{I_1}$

$$\overline{M^{++}} \overline{J}_R \approx -\frac{n_0}{2} \left(1 - \frac{2p}{q} a_1 \right)$$

$$\overline{A_1} \overline{J}_R = n_0 a_2 \left(\frac{P_1'}{P_2'} \right)^{p/q}$$

$$\overline{A_2} \overline{J}_R = n_0 a_2$$

$\overline{OH} \overline{J}_R$ es mayor que $\overline{OH} \overline{J}_{(R)}$; su valor puede deducirse de este último.

$$\overline{OH} \overline{J}_R = \frac{\overline{OH} \overline{J}_{(R)}}{\left(1 - \frac{2p}{q} a_1 \right)^{p/r}}$$

Existen $-\frac{p}{q} n_0 a_1$ moles de la primera hidroxisal

Tramo RI₂

Precipita la hidroxisal $M(A_2)_{q/p}(OH)_{r/p}$ pero para ello es preciso que exista todavía una concentración suficiente de M^{++} lo que constituye una condición adicional que estudiaremos en I₂

$$[M^{++}] = \frac{n_o}{2} \left(1 - \frac{2p}{r} \alpha \right)$$

$$[A_2^-] = n_o \left(1 - \frac{q}{r} \alpha \right)$$

$$[A_1^-] = n_o \left(1 - \frac{q}{r} \alpha \right) \left(\frac{p'_1}{p'_2} \right)^{p/q}$$

$$[OH^-] = \frac{(2p'_2)^{p/r}}{n_o^{p/r + q/r} \left(1 - \frac{2p}{r} \alpha \right)^{p/r} \left(1 - \frac{q}{r} \alpha \right)^{q/r}}$$

Hay precipitados $\frac{p}{q} n_o a_1$ de la hidroxisal primera y

$\frac{p}{r} n_o \left(\alpha - \frac{r}{q} a_1 \right)$ de la segunda

Punto I₂

$$[M^{++}]_{I_2} \rightarrow 0 \text{ lo que implica } \alpha = \frac{r}{2p}$$

$$[OH^-]_{I_2} = \text{el que corresponda en la inflexión}$$

$$[A_2^-]_{I_2} = n_o \frac{r}{2p}$$

$$[A_1^-]_{I_2} = n_o \frac{r}{2p} \left(\frac{p'_1}{p'_2} \right)^{p/q}$$

Hay precipitados $\frac{p}{q} n_o a_1$ de la hidroxisal primera y $\frac{n_o}{2} \left(1 - \frac{2p}{q} a_1 \right)$ de la segunda.

Para que exista el punto I₂ se debe cumplir que:

$$1^a) \quad \overline{[A_2^-]}_{I_2} < n_o a_2 \text{ que equivale } a_2 > -\frac{r}{2p}$$

2^a) Los moles precipitados de la segunda hidroxisal deben ser una cantidad sensible, lo que equivale a $1 - \frac{2p}{q} a_1 > 0$

$$\text{o bien } a_1 < -\frac{q}{2p} \text{ que coincide con la anterior } a_2 > -\frac{r}{2p}.$$

El tramo I_2R será tanto más alargado y detectable en tanto sea mayor la diferencia $-\frac{r}{2p} - \frac{r}{q} a_1$.

Tramo I_2W

Se forma un hidróxido único, el cual sin pérdida de generalidad, podemos suponer que se produce primero por evolución de la primera **la hidroxisal** y luego por la de la segunda. Antes de llegar a I_3 (valor teórico, generalmente no detectable) Tendremos:

$$\text{moles de } M(OH)_2 = \frac{p}{q} n_o \left(\alpha - \frac{r}{2p} \right)$$

$$\text{moles de } M(A_1)_{q/p}(OH)_{r/p} = -\frac{p}{q} n_o \left(a_1 - \alpha + \frac{r}{2p} \right)$$

$$\text{moles de } M(A_2)_{q/p}(OH)_{r/p} = -\frac{n_o}{2} \left(1 - \frac{2p}{r} a_1 \right)$$

$$\overline{[A_1^-]} = n_o \left(\alpha - \frac{r}{2p} \right)$$

$$\overline{[A_2^-]} = n_o - \frac{r}{2p}$$

$$\overline{[OH^-]} = \left(\alpha - \frac{r}{2p} \right) \left(\frac{p' x}{p' I} \right)^{p/q}$$

y de aquí se puede obtener $\overline{[M^{++}]}$ como:

$$\overline{[M^{++}]} = \frac{p' x}{\overline{[OH^-]}^2}$$

Al llegar a I_3 no debe quedar en el precipitado nada de la primera hidroxisal luego

$$\alpha_{I_3} = a_1 + \frac{r}{2p}$$

y entonces hay:

$$\text{moles de } M(OH)_2 = -\frac{p}{q} n_o a_1$$

$$\text{moles de } M(A)_{q/p}(OH)_{r/p} = -\frac{n_o}{2} (1 - \frac{2p}{q} a_1)$$

$$\int_{I_3} A_1^- = n_o a_1$$

$$\int_{I_3} A_2^- = n_o \frac{r}{2p}$$

$$\int_{I_3} OH^- = n_o a_1 \left(\frac{p'_x}{p'_I} \right)^{p/q}$$

$$y \int_{I_3} M^{++} = \frac{p'_x}{\int_{I_3} OH^-^2}$$

A partir de I_3 la segunda hidroxisal se transforma en el hidróxido.

Tendremos:

$$\text{moles de } M(OH)_2 = -\frac{p}{q} n_o \left(\alpha - \frac{r}{2p} \right)$$

$$\text{moles de } M(A_2)_{q/p}(OH)_{r/p} = -\frac{p}{q} n_o (1 - \alpha)$$

$$\int A_1^- = n_o a_1$$

$$\int A_2^- = n_o \left(\alpha - \frac{r}{2p} \right)$$

$$\int OH^- = n_o \left(\alpha - \frac{r}{2p} \right) \left(\frac{p'_x}{p'_2} \right)^{p/q}$$

$$y \int M^{++} = \frac{p'_x}{\int OH^-^2}$$

hasta el final del tramo.

Tramo W

Termina la evolución de $M(A_2)_{q/p}(OH)_{r/p}$ lo cual implica

$$\alpha = 1.$$

Entonces quedan

$$\text{moles de } M(OH)_2 = -\frac{n_o}{2}$$

$$[A_1^-] = n_o a_1$$

$$[A_2^-] = n_o a_2$$

$$[OH^-] = \text{libre, con las limitaciones usuales}$$

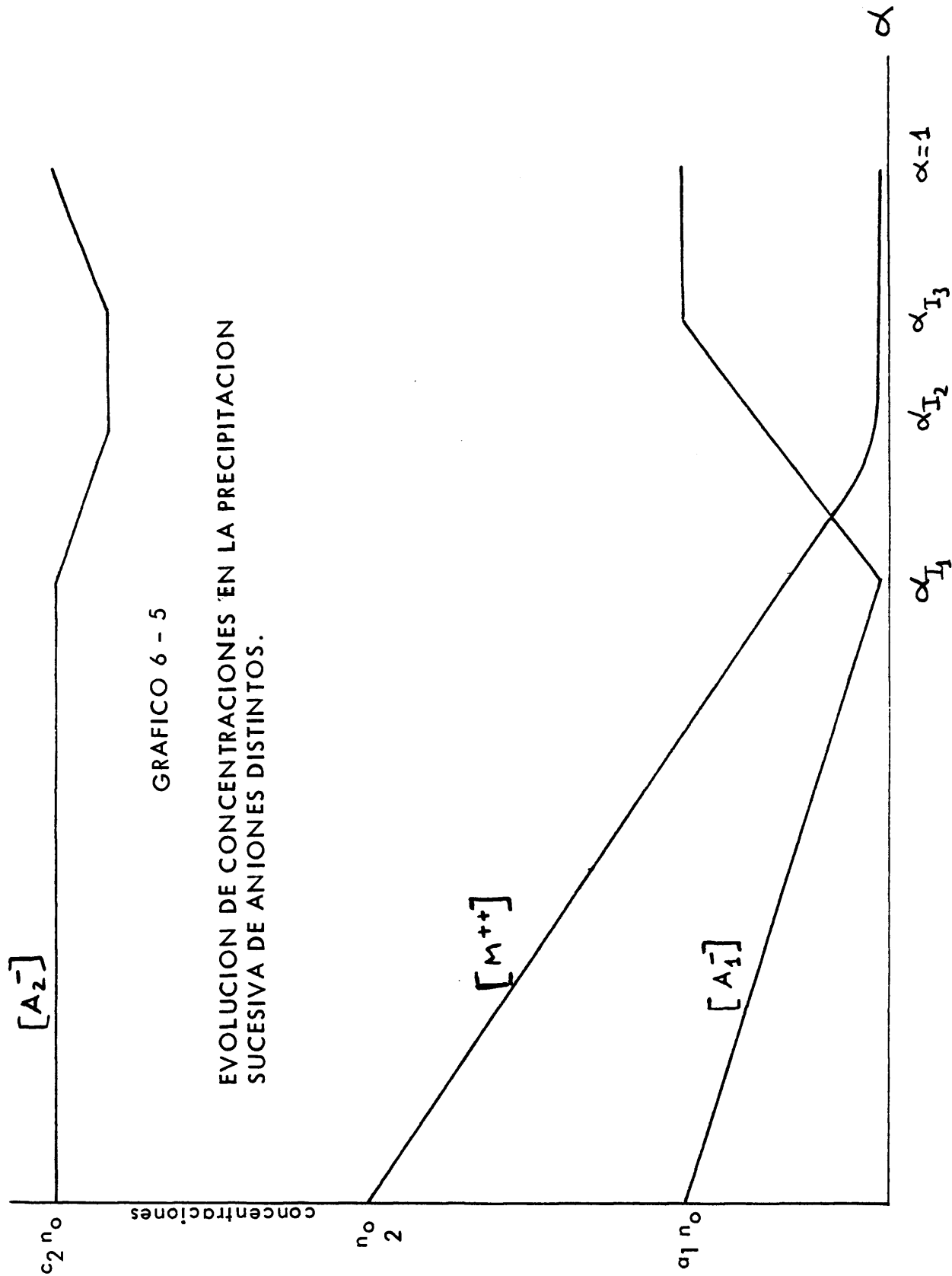
$$[M^{++}] = \frac{p' x}{[OH^-]^2}$$

La evolución de $[M^{++}]$, $[A_1^-]$ y $[A_2^-]$ puede seguirse en el gráfico 6 - 5.

29) PRECIPITACION SIMULTANEA

En una precipitación exclusivamente regida por los productos de solubilidad, donde suponemos que no se producen sustituciones isomórficas, puede conseguirse desde el principio (gracias a valores corrientes en las concentraciones) la precipitación simultánea de ambas hidroxisales. Para ello basta observar que - para $[A^-] = n_o$, en el caso de las hidroxisales que difieren en el catión, o para $[M^{++}] = -\frac{n_o}{2}$, en el de las hidroxisales que difieren en el anión, las posiciones relativas de ambas curvas pueden acercarse o separarse dependiendo de los valores de b_1 y b_2 , de a_1 y a_2 . Por ello vamos a estudiar previamente el desplazamiento vertical de una de esas líneas tampón (durante toda la precipitación de la hidroxisal se produce un tamponamiento del pH y entonces, por comodidad, llamaremos a este tramo de la curva línea tampón).

Desplazamiento de la línea tampón cuando cambian b_1 ó a_1



Tenemos en el gráfico 6 - 6 las líneas tampón correspondientes a las precipitaciones de una misma Hidroxisal cuando $\angle A^- \angle_o = \text{constante} = n_o$. En dicho gráfico $\angle M_1^{++} \angle$ vale $-\frac{n_o}{2}$ (en la de abajo) y $-\frac{n_o b_1}{2}$ (en la de arriba). Supuesto α suficientemente pequeño para que no haya precipitado una cantidad sensible de dicha hidroxisal, se puede establecer en la curva inferior:

$$\angle M_1^{++} \angle_o \angle A^- \angle_o^{q/p} \angle OH^- \angle_{(o)1}^{r/p} = p_1$$

y en la superior

$$b_1 \angle M_1^{++} \angle_o \angle A^- \angle_o^{q/p} \angle OH^- \angle_{o1}^{r/p} = p_1$$

de donde:

$$b_1 \angle OH^- \angle_{o1}^{r/p} = \angle OH^- \angle_{(o)1}^{r/p}$$

$$\text{o bien: } pH_{o1} = (pH_o)_1 - \frac{p}{r} \log b_1$$

pH_{o1} es el pH de tamponamiento para la situación o curva superior, lógicamente mayor que $(pH_o)_1$, que es el de la curva inferior correspondiente a una concentración $\angle M_1^{++} \angle = -\frac{n_o}{2}$

Análogamente para una $\angle M^{++} \angle = \text{constante} = -\frac{n_o}{2}$ y dos

aniones A_1^- y A_2^- tendremos:

$$a_1 \angle OH^- \angle_{o1}'^{r/p} = \angle OH^- \angle_{(o)1}'^{r/q}$$

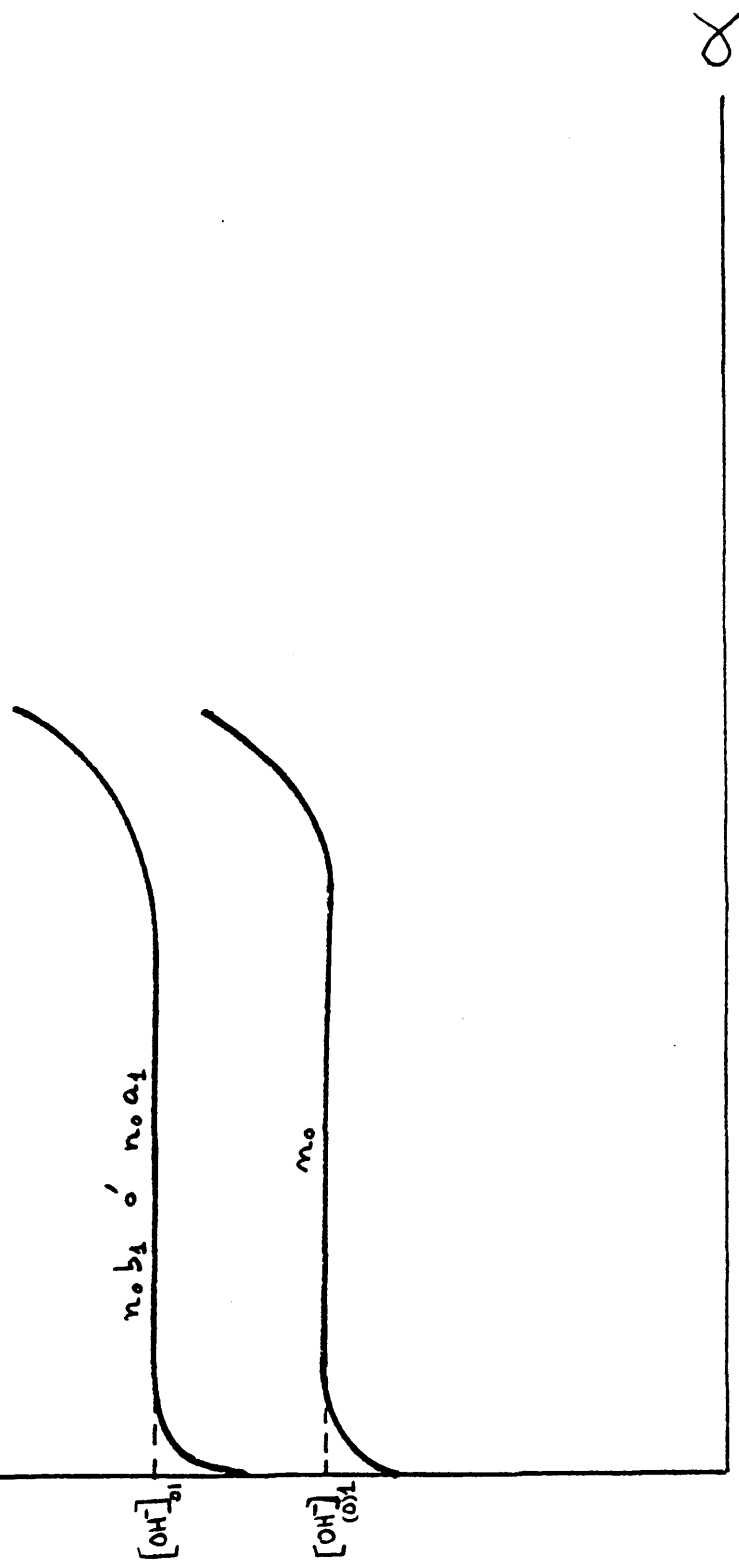
o bien

$$pH_{o1}' = (pH_o)_1' - \frac{q}{r} \log a_1$$

y también $pH_{o1}' > (pH_o)_1'$

Coincidencia de líneas tampones de ambos procesos de precipitación.

GRAFICO 6 - 6
 DESPLAZAMIENTO DE LA LINEA TAMPON



En el caso de $\sum A^- = \text{constante}$ y supuesto que las dos hidroxisales tienen fórmulas análogas tendremos que:

$$b_1 \sum_{o1}^{-OH^-} r/p = \sum_{(o)1}^{-OH^-} r/p$$

$$b_2 \sum_{o1}^{-OH^-} r/p = \sum_{(o)2}^{-OH^-} r/p$$

$$\text{de donde } \frac{b_1}{b_2} = \frac{\sum_{(o)1}^{-OH^-} r/p}{\sum_{(o)2}^{-OH^-} r/p} = \frac{p_1}{p_2}$$

análogamente para $\sum M^{++} = \text{constante}$ y dos aniones distintos, cuya suma de concentraciones también es constante:

$$a_1 \sum_{o1}^{-OH^-} r/q = \sum_{(o)1}^{-OH^-} r/q$$

$$a_2 \sum_{(o)2}^{-OH^-} r/q = \sum_{(o)2}^{-OH^-} r/q$$

y de aquí:

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{\sum_{(o)1}^{-OH^-} r/q}{\sum_{(o)2}^{-OH^-} r/q} = \frac{p'_1 p/q}{p'_2 q/p}$$

Dado que generalmente $p_1 \ll p_2$ y que $p'_1 \ll p'_2$, para conseguir igualar las líneas tampones se necesitará que $b_1 \ll b_2$ o que $a_1 \ll a_2$, con los inconvenientes que esto engendra para la detección de los tramos $I_1 I_2$ que quedarían muy reducidos en las correspondientes curvas de hidrólisis.

Mecanismo de la precipitación simultánea de dos hidroxisales

Si ambas hidroxisales $(M_1)A_{q/p}(OH)_{r/p}$ y $(M_2)A_{q/p}(OH)_{r/p}$ y se ha partido de concentraciones $\frac{b_1 n_0}{2}$ y $\frac{b_2 n_0}{2}$, que hacen coincidir las líneas tampón, llamando x e y a los tantos por uno de M_1 y M_2 respecto a la suma de ambos cationes ($x + y = 1$) tendremos:

$$[M_1^{++}] = -\frac{n_o}{2} (b_1 - \frac{2p}{r} \alpha x)$$

$$[M_2^{++}] = -\frac{n_o}{2} (b_2 - \frac{2p}{r} \alpha y)$$

$$[A^-] = n_o (1 - \frac{q}{r} \alpha)$$

$$[OH^-] = [OH^-]_c ; \text{ es decir, el que corresponda en la curva } \underline{\text{única de precipitación.}}$$

Entonces:

$$-\frac{1}{2} n_o^{1+q/p} (b_1 - \frac{2p}{r} \alpha x) (1 - \frac{q}{r} \alpha)^{q/p} [OH^-]_i^{r/p} = p_1$$

$$-\frac{1}{2} n_o^{1+q/p} (b_2 - \frac{2p}{r} \alpha y) (1 - \frac{q}{r} \alpha)^{q/p} [OH^-]_i^{r/p} = p_2$$

de donde:

$$\frac{b_1 - \frac{2p}{r} \alpha x}{b_2 - \frac{2p}{r} \alpha y} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{b_1}{b_2}$$

$$\text{y de aquí } \frac{x}{y} = \frac{b_1}{b_2} \text{ o lo que es lo mismo } x = b_1 \text{ e } y = b_2. \text{ Esto}$$

nos indica que ambas hidroxisales se forman en la misma proporción en que inicialmente entraban los cationes en las sales neutras correspondiente o lo que es lo mismo la proporción inicial de M_1 respecto a M_2 se mantiene tanto en las aguas madres como en el precipitado.

Análogamente si ambas hidroxisales son $M(A_1)_{q/p}(OH)_{r/p}$

y $M(A_2)_{q/p}(OH)_{r/p}$ se puede demostrar que:

$$\frac{a_1 - \frac{q}{r} \alpha x'}{a_2 - \frac{q}{r} \alpha y'} = \left(\frac{p'_1}{p'_2} \right)^{p/q} = \frac{a_1}{a_2}$$

y de aquí $x' = a_1$ e $y' = a_2$ con las mismas observaciones que se hicieron para la variante anterior.

6.2.1. LINEAS TAMPON

En la tabla VI-1 aparecen diversas líneas tampón las cuales han sido calculados de la siguiente manera:

Se ha operado siempre a volumen fijo. En una serie de matraces cerrados se ha puesto la disolución de la sal neutra con el agente hidrolizante incorporado. Para determinar cada líneas tampón se han usado cuatro valores $\alpha = 0,20$, $\alpha = 0,30$, $\alpha = 0,40$ y $\alpha = 0,50$ cuando la hidroxisal prevista era 3:1 y $\alpha = 0,10$, $\alpha = 0,20$, $\alpha = 0,30$ y $\alpha = 0,40$ cuando era 1:1. Se han mantenido los matraces a temperatura ambiente con agitación continuada durante dos horas y se ha medido el pH. Los cuatro valores obtenidos se han promediado comprobando previamente que estaban en una línea recta. Estos valores son muy acordes con los que se obtiene envejeciendo durante tiempos mayores si bien el precipitado no alcanza la cristalización adecuada para posibles estudios roentgenográficos.

Esta tabla constituye solamente una primera aproximación de las líneas tampon , pero que resulta de utilidad para estudiar hidroxisales mixtas.

TABLA VI - 1

PRIMERA APROXIMACION DE LINEAS TAMPON (VALORES INMEDIATOS, SIN ENVEJECIMIENTO). METODO DEL VOLUMEN FIJO DISOLUCIONES 0,5 N A 25° C

Hidroxisal	TAMPONAMIENTO A: PH
HxC1Cu	3,80
HxC1Pb (1:1)	4,50
HxAcCu	5,80
HxC1Zn	6,15
HxAcZn	6,60
HxC1Cd	6,80
HxC1Co	7,25
HxC1Ni	7,35
HxAcPb (1:1)	7,50

6.2.2. APLICACION A LOS HIDROXIACETATOS DE COBRE Y CINC.

Se prepararon siete series de disoluciones con las concentraciones siguientes:

1ª serie	Ac_2Cu	0,5 N	exclusivamente
2ª serie	ac_2Cu	0,4 N	y Ac_2Zn 0,1 N
3ª serie	Ac_2Cu	0,3 N	y Ac_2Zn 0,2N
4ª serie	Ac_2Cu	0,25N	y Ac_2Zn 0,25N
5ª serie	Ac_2Cu	0,2 N	y Ac_2Zn 0,3 N
6ª serie	Ac_2Cu	0,1 N	y Ac_2Zn 0,4 N
7ª serie	Ac_2Zn	0,5 N	exclusivamente

Cada serie se componía de 5 ensayos con $\alpha = 0,1$, $\alpha = 0,25$
 $\alpha = 0,50$, $\alpha = 0,70$ y $\alpha = 0,75$.

En la primera y septima se obtuvieron los siguientes valores del pH, tras un mes de envejecimiento:

α	HxAcCu	HxAc Zn
0,10	5,50	6,48
0,25	5,75	6,58
0,50	6,02	6,80
0,70	6,52	7,15
0,75	7,15	7,37

Una nueva estimación -ya con envejecimiento- de las líneas tampón de ambos hidroxisales nos dá para el HxAcCu 5,83 (5,80, anteriormente) y para el HxAcZn 6,69 (6,60). En definitiva ambas líneas estan separadas por 0,86 unidades de pH.

Los resultados obtenidos para las series 2ª a 6ª, ambas inclusives, se detallan en las tablas VI-2 a VI-6. Como puede verse en la que contiene cuatro veces mas cation cobre que cinc se prog

duce un agotamiento previo del cobre y tan sólo cuando ya ha disminuido la proporción de dicho catión en las aguas madres comienza a precipitar el cinc observese que esto se consigue para valores de $\text{pH} > 6,20$ que ya se aproximan a la líneas tampón del HxAcZn . La proporción de Zn precipitado es tan bajo que no se acusa en los difractogramas.

En la tabla (VI- 3) correspondiente a una proporción Cu:Zn 3:2 vemos como se inicia antes la precipitación del HxAcZn y que las líneas de este último compuesto salen ya (aunque débilmente) desde $\alpha = 0,5$.

Cuando Cu y Zn son equinormales (tabla VI- 4) se produce la precipitación del hidroxiacetato de Zn entre $\alpha = 0,25$ y $\alpha = 0,50$, lo cual se detecta en el difractograma del precipitado $\alpha = 0,50$ pero no en $\alpha = 0,25$.

En la tabla (VI- 5) observamos que pese a existir una mayor cantidad de Zn^{++} que de Cu^{++} (3:2) en la disolución de partida precipita antes el HxAcCu y luego, cuando ya se está agotando el Cu^{++} , se inicia la precipitación del HxAcZn . A partir de $\alpha = 0,25$ se detectan en el difractograma otras líneas distintas a las del HxAcCu y desde $\alpha = 0,5$ hay ya mezcla de ambas sustancias mientras en el difractograma aparecen las líneas correspondientes a ambas especies puras.

Finalmente para una proporción del 20% de Cu^{++} y del 80% de Zn^{++} se agota primero el catión menos abundante y luego se produce la precipitación del HxAcZn .

En definitiva esta precipitación se adapta bien al modelo diseñado en 6.2 para la precipitación escalonada de dos hidroxisales, por lo que podemos concluir que cada Hidroxisal precipita por separado y en caso de que existiera sustitución isomórfica esta no sería demasiado importante.

TABLA VI - 2

HIDROLISIS DE UNA DISOLUCION SIMULTANEAMENTE 0,4N RESPECTO AL Ac_2Cu Y 0,1 N RESPECTO AL Ac_2Zn . TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO 30 DIAS A 25° C. AGENTE HIDROLIZANTE: Na OH.

α	pH	ANALISIS AGUAS MADRES		ANALISIS PRECIPITADO		DIFRACTOGRAMA
		Cu^{++} g/l	Zn^{++} g/l	Cu (%)	Zn (%)	
0,00	5,40	12,7	3,2	-	-	-
0,10	5,68	10,4	3,1	49,1	-	HxAcCu
0,25	5,87	7,2	3,1	49,0	-	
0,50	6,20	2,5	2,7	47,8	1,0	HxAcCu líneas
0,70	6,58	0,5	0,6	40,1	7,2	
0,75	7,21	--	--	39,0	8,9	

TABLA VI - 3

HIDROLISIS DE UNA DISOLUCION SIMULTANEAMENTE 0,3N RESPECTO AL Ac_2Cu y 0,2 N RESPECTO AL Ac_2Zn . TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO 30 DIAS A 25°C , AGENTE HIDROLIZANTE. NaOH

α	pH	ANALISIS AGUAS MADRES		ANALISIS PRECIPITADO		DIFRACTOGRAMAS
		Cu^{++} (g/l)	Zn^{++} (g/l)	Cu %	Zn %	
0,00	5,42	9,5	6,3	-	-	
0,10	5,80	7,2	6,3	49,2	-	HxAcCu
0,25	5,98	4,6	5,6	43,1	5,6	
0,50	5,64	2,2	3,1	35,1	15,2	HxAcCu+líneas
0,70	7,15	0,5	0,6	29,6	18,6	} HxAcCu + HxAcZn
0,75	7,69	--	--	29,0	19,0	

TABLA .VI - 4

HIDROLISIS DE UNA DISOLUCION SIMULTANEAMENTE 0,25 N RESPECTO AL Ac_2Cu y 0,25 N RESPECTO AL Ac_2Zn . TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO 30 DIAS A 25°C. AGENTE HIDROLIZANTE : NaOH.

X	pH	ANALISIS AGUAS MADRES		ANALISIS PRECIPITADO		DIFRACTOGRAMA
		Cu^{++} (g/l)	Zn^{++} (g/l)	Cu(%)	Zn%	
0,00	5,43	8,0	7,9	-	-	-
0,10	5,65	5,6	7,9	49,5	-	} HxAcCu
0,25	5,70	3,4	7,2	40,5	7,5	
0,50	6,21	1,5	3,6	28,0	20,0	} HxAcCu + HxAcZn
0,70	6,94	0,3	0,7	25,0	23,5	
0,75	7,60	--	--	24,7	24,6	

TABLA VI - 5

HIDROLISIS DE UNA DISOLUCION SIMULTANEAMENTE 0,2N RESPECTO AL Ac_2Cu y 0,3 N RESPECTO AL Ac_2Zn . TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO 30 DIAS A 25°C . AGENTE HIDROLIZANTE: NaOH

α	pH	ANALISIS AGUAS MADRES		ANALISIS PRECIPITADO		DIFRACTOGRAMAS
		Cu^{++} (g/l)	Zn^{++} (g/l)	Cu(%)	Zn%	
0,00	5,48	6,4	9,6	-	-	-
0,10	5,55	4,3	9,6	49,8	-	HxAcCu
0,25	5,60	1,9	8,6	39,4	9,0	← HxAcCu + otras líneas
0,50	5,90	0,9	4,2	24,7	24,2	} HxAcCu + Hx AcZn.
0,70	7,00	0,2	0,9	19,0	30,0	
0,75	7,51	--	--	19,5	30,5	

TABLA VI - 6

HIDROLISIS DE UNA DISOLUCION SIMULTANEAMENTE 0,1 N RESPECTO AL Ac_2Cu y 0,45 N RESPECTO AL Ac_2Zn . TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO 30 DIAS A 25°C. AGENTE HIDROLIZANTE: NaOH

α	pH	ANALISIS AGUAS MADRES		ANALISIS PRECIPITADO		DIFRACTOGRAMAS
		Cu^{++} g/l	Zn^{++} g/l	$\% \text{Cu}^{++}$	$\% \text{Zn}$	
0,00	6,04	3,1	12,7	-	-	-
0,10	6,13	1,0	12,6	49,2	-	HxAcCu
0,25	6,50	9,7	9,9	21,3	25,8	} $\text{HxAcCu} + \text{HxAcZn}$
0,50	6,90	0,5	4,8	11,5	35,4	
0,70	7,33	0,1	1,0	9,5	39,5	
0,75	7,61	--	--	9,6	40,1	

6.2.3. APLICACION A DISOLUCIONES DE ACETATOS Y CLORUROS DE COBRE Y CINCO.

Con objeto de estudiar el proceso de precipitación en disoluciones que contenían simultáneamente acetatos y cloruros se han realizado cuatro series de experiencias, las dos primeras con el catión cobre y las dos últimas con el cinc.

a) Cloruros y acetatos de cobre

En la tabla VI-7 figuran las principales características de la primera serie de experiencias, en la que se había establecido una proporción 1:1 entre cloruros y acetatos de cobre. El precipitado contiene para $\alpha = 0,75$ un porcentaje pequeño de Ac^- que incluso puede atribuirse retenciones de dicho anión en la hidroxisal; en todo caso si existiera sustitución isomórfica esta parece que ha sido de poca entidad. Los difractogramas corresponden en todos los casos al Hidroxicloruro de Cobre y no se aprecian líneas de acetato.

En la tabla VI-8 tenemos otra serie en la cual la $[\text{Ac}^-]$ respecto a la del $[\text{Cl}^-]$ ha aumentado, intencionadamente, hasta ser de 7:1. La elección de esta proporción se debe a que - según las ecuaciones deducidas en 6.2. para $\alpha = 0,375$ debe casi agotarse el anión Cl^- para entonces iniciarse la precipitación del hidroxiacetato. Esto ocurre con cierta aproximación (ya que los cloruros persisten en pequeña cantidad hasta

$\alpha = 0,50$) y los difractogramas y análisis muestran de la existencia de Ac^- a partir de $\alpha = 0,50$; valores mayores de α ya dan cantidades sensibles de HxAcCu . Uno de los ensayos, 0,75(E) se hizo en dos etapas, llevando primero la hidrólisis hasta

$\alpha = 0,60$, separando el precipitado y luego se añadió el álcali que faltaba hasta $\alpha = 0,75$; tras 15 días de envejecimiento el precipitado que se obtuvo en esta segunda precipitación se con-

ponía exclusivamente de $HxAcCu$.

b) Cloruros y acetatos de Cinc

Se operó de igual manera que antes se había hecho con el cobre; los resultados para la proporción 1:1 figuran en la tabla VI-9. Los que se obtuvieron para la 7:1 aparecen en la tabla VI-10. Los difractogramas muestran para el Cinc un comportamiento análogo al que ya se había observado para el Cobre. En relación con los análisis químicos solo se pudo observar una ligera mayor concentración de cloruros en las aguas madres, lo que se traduce en unos porcentajes ligeramente inferiores en el precipitado. También para el Zn^{++} se hizo la precipitación por etapas en el ensayo $\alpha = 0,75$ y se encontró que el segundo precipitado se componía exclusivamente de $HxAcZn$.

TABLA VI-7

HIDROLISIS DE UNA DISOLUCION SIMULTANEAMENTE 0,25 N RESPECTO AL Cl_2Cu Y 0,25 N RESPECTO AL Ac_2Cu (PROPORCION 1:1) TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO 30 DIAS A 25°C. AGENTE HIDROLIZANTE: Na OH

α	pH	ANALISIS AGUAS MADRES			ANALISIS DEL PRECIPITADO			DIFRACTOGRAMAS
		Cu^{++} g/l	Ac^- g/l	Cl^- g/l				
0,00	3,90	15,9	14,7	8,9	---	---	---	
0,10	4,00	13,9	14,6	8,3	59,0	---	16,4	} HxC1Cu en todos los casos
0,25	4,25	10,5	14,5	7,2	58,5	---	16,3	
0,50	5,00	5,4	14,5	5,8	56,4	1,5	16,1	
0,75	6,60	--	14,4	4,3	55,9	2,5	16,0	

TABLA nº VI-8

HIDROLISIS DE UNA DISOLUCION SIMULTANEAMENTE 0,0625 N RESPECTO AL Cl_2Cu y 0,4375 M RESPECTO AL Ac_2Cu (PROPORCION 1:7). TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO 30 DIAS A 25°C. AGENTE HIDROLIZANTE NaOH

α	pH	ANALISIS AGUAS MADRES			ANALISIS DEL PRECIPITADO			DIFRACTOGRAMAS
		Cu^{++} g/l	Ac^- g/l	Cl^- g/l	Cu %	Ac %	Cl %	
0,00	4,80	15,9	25,8	2,3	---	---	---	
0,10	4,90	13,7	25,7	1,1	59,0	---	16,5	} HxCuCl
0,25	5,25	10,6	25,6	0,7	59,0	---	16,4	
0,50	6,02	5,4	24,4	0,1	56,6	5,0	12,0	} HxCuCl + HxAcCu
0,75(D)	6,78	---	22,2	---	54,0	9,8	8,1	
0,75(E)	6,30	---	---	---	53,0	19,9	---	← HxAcCu

TABLA VI-9

HIDROLISIS DE UNA DISOLUCION SIMULTANEAMENTE 0,25 N RESPECTO AL Cl_2Zn y 0,25 N RESPECTO AL Ac_2Zn (PROPORCION 1:1). TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO 30 DIAS A 25°C . AGENTE HIDROLIZANTE NaOH .

α	pH	ANALISIS AGUAS MADRES			ANALISIS DEL PRECIPITADO			DIFRACTOGRAMA
		Zn^{++} g/l	Ac^- g/l	Cl^- g/l	Zn %	Ac %	Cl %	
0,00	6,15	15,8	14,7	9,0	---	---	---	} HxClZn en to- dos los casos.
0,10	6,26	13,7	14,6	8,2	60,0	----	16,5	
0,25	6,39	10,4	14,4	7,2	59,8	1,0	16,4	
0,50	6,59	5,5	14,2	5,9	57,9	2,0	16,2	
0,75	7,11	---	14,0	4,5	57,7	3,0	15,8	

TABLA V-10

HIDROLISIS DE UNA DISOLUCION SIMULTANEAMENTE 0,0625 N RESPECTO AL Cl_2Zn y 0,4375 N RESPECTO AL Ac_2Zn (PROPORCION 1:7) TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO 30 DIAS A 25°C. AGENTE HIDROLIZANTE: NaOH

	ANALISIS AGUAS MADRES				ANALISIS DEL PRECIPITADO			DIFRACTOGRAMA
α	pH	Zn ⁺⁺ g/l	Ac ⁻ g/l	Cl ⁻ g/l	Zn %	Ac %	Cl %	
0,00	6,40	15,8	25,8	2,3	---	---	---	
0,10	6,42	13,8	24,9	1,4	60,0		16,6	HxClZn
0,25	6,54	10,7	23,8	0,9	52,0	2,0	15,2	} HxAcZn +HxClZn
0,50	6,58	5,1	22,7	0,3	55,0	7,0	11,0	
0,74	6,86	---	21,9	0,1	53,0	10,0	7,1	
0,75	---	---	---	---	50,1	20,0	---	HxAcZn

6.3. ECUACIONES GENERALES DE UNA PRECIPITACION EN LA QUE EXISTE

SUSTITUCION ISOMORFICA

Estudiaremos aquí solamente aquella variante en la cual la sustitución isomórfica tiene lugar entre dos cationes divalentes, aunque el estudio es generalizable para la sustitución isomórfica de cationes y aniones de otras valencias. El precipitado ha alcanzado su correspondiente equilibrio con las aguas madres. X_1 = tanto por uno de M_1^{++} respecto al total de cationes precipitados; X_2 = tanto por uno de M_2^{++} existente en el precipitado. Se cumple $X_1 + X_2 = 1$. Suponemos que precipita inicialmente $(M_1)_{Aq/p}(OH)_{r/p}$ y que los cationes M_2^{++} se acoplen a la estructura inicial mediante una sustitución isomórfica del mismo número de cationes M_1^{++} .

$n_0 b_1$ y $n_0 b_2$ son las concentraciones iniciales (normalidades) de $(M_1)_{A_2}$ y $(M_2)_{A_2}$.

Tras la precipitación y tras haberse producido la sustitución isomórfica, habiéndose llegado al equilibrio, quedan en las aguas madres las siguientes concentraciones:

$$\overline{[M_1^{++}]} = -\frac{n_0}{2} \left(b_1 - \frac{2p}{r} - \alpha x_1 \right)$$

$$\overline{[M_2^{++}]} = -\frac{n_0}{2} \left(b_2 - \frac{2p}{r} - \alpha x_2 \right)$$

$$\overline{[M_1^{++}]} + \overline{[M_2^{++}]} = -\frac{n_0}{2} \left(1 - \frac{2p}{r} - \alpha \right)$$

$$\overline{[A^-]} = n_0 \left(1 - \frac{q}{r} - \alpha \right)$$

La fórmula del precipitado será $(M_1)_{x_1} (M_2)_{x_2} A_{q/p}(OH)_{r/p}$; de este compuesto hay, precipitados, $-\frac{p}{r} n_0 \alpha$ moles.

Entre el precipitado y las aguas madres se establece un equilibrio dinámico, de tal manera que en cada unidad de tiempo considerado el número de cationes M_1^{++} que entran es igual al de los que salen; e igualmente ocurre con M_2^{++} .

Para cada unidad de tiempo tendremos el siguiente balance de cationes en el precipitado:

1º) M_1^{++}

nº de cationes M_1^{++} que entran = $\theta_1 [M_1^{++}]$

nº de cationes que, en consecuencia, salen:

$\theta_1 [M_1^{++}] x_1$ de M_1^{++}

$\theta_1 [M_1^{++}] x_2$ de M_2^{++}

2º) M_2^{++}

nº de cationes M_2^{++} que entran = $\theta_2 [M_2^{++}]$

nº de cationes que, en consecuencia, salen

$\theta_2 [M_2^{++}] x_1$ de M_1^{++}

$\theta_2 [M_2^{++}] x_2$ de M_2^{++}

θ_1 y θ_2 son constantes características de cada catión, M_1^{++} y M_2^{++} , que dependen -entre otras magnitudes- de la movilidad y del tamaño de las mismas. Se supone que hay siempre electroneutralidad en el precipitado; es decir que el número de cationes totales que entran es igual al de los que salen.

En definitiva, tenemos:

Balance de M_1^{++} (salidas -, entradas +)

$$\theta_1 [M_1^{++}] - \theta_1 [M_1^{++}] x_1 - \theta_2 [M_2^{++}] x_1 = 0$$

de donde

$$\theta_1 \overline{\overline{M_1}} (1 - x_1) = \theta_2 \overline{\overline{M_2}} x_1$$

o bien:

$$\theta_1 \overline{\overline{M_1}} x_2 = \theta_2 \overline{\overline{M_2}} x_1$$

Balance de M_2 (salidas -, entradas +)

$$\theta_2 \overline{\overline{M_2}} - \theta_1 \overline{\overline{M_1}} x_2 - \theta_2 \overline{\overline{M_2}} x_2 = 0$$

$$\theta_2 \overline{\overline{M_2}} (1 - x_2) = \theta_1 \overline{\overline{M_1}} x_2$$

o bien:

$\theta_1 \overline{\overline{M_1}} x_2 = \theta_2 \overline{\overline{M_2}} x_1$ que es la misma expresión encontrada anteriormente.

Llamando $\theta = \frac{\theta_2}{\theta_1}$ tenemos la igualdad:

$$\frac{\overline{\overline{M_1}}}{\overline{\overline{M_2}}} = \frac{\theta x_1}{x_2}$$

equivalente a

$$\frac{b_1 - \frac{2p}{r} \propto x_1}{b_2 - \frac{2p}{r} \propto x_2} = \frac{\theta x_1}{x_2}$$

De esta expresión puede deducirse x_1 como función de α desde que se inicia la precipitación de la hidroxisal hasta que termina.

Es interesante observar que para valores de α pequeños, concretamente para $\alpha \rightarrow 0$, se obtiene:

$$x_{10} = \frac{b_1}{b_1 + b_2 \theta}$$

$$x_{20} = \frac{b_2 \theta}{b_1 + b_2 \theta}$$

que son las proporciones respectivas con que inicialmente van a precipitar ambos cationes.

Podemos distinguir cuatro casos según los valores de θ :

$\theta = 0$, no opera la sustitución isomórfica; serán $x_{10} = 1$ y $x_{20} = 0$.

$\theta < 1$ se cumplirá $x_{10} > b_1$ y $x_{20} < b_2$

El primer precipitado presenta un mayor porcentaje de M_1 que el inicialmente existente en la disolución.

$\theta = 1$ conduce a $x_{10} = b_1$ y $x_{20} = b_2$ igualdades que, en cierto modo, implicarían una indiferencia respecto a que precipite la primera hidroxisal y M_1 sea sustituida isomórficamente por M_2 o que precipite la segunda y M_2 sea sustituido por M_1 .

$\theta > 1$ Este último caso conduce a $x_{10} < b_1$ y $x_{20} > b_2$ hay un menor porcentaje precipitado de M_1 que el que existía en la disolución de partida.

Caso $\theta < 1$
=====

Supongamos, provisionalmente, que $\theta < 1$; para cualquier

valor de α comprendido en el intervalo considerado (principio y fin de la precipitación) tendremos:

$$-\frac{2p}{r} - \alpha x_1^2 (1 - \theta) - \left[-\frac{2p}{r} - \alpha (1 - \theta) + b_1 (1 - \theta) + \theta \right] x_1 + b_1 = 0$$

de aquí puede deducirse x_1 como función de α , $x_1 = \phi(\alpha)$. Resulta, entonces, la expresión relativamente complicada:

$$x_1 = \frac{-\frac{2p}{r} - \alpha (1 - \theta) + b_1 (1 - \theta) + \theta \pm \sqrt{\left[-\frac{2p}{r} - \alpha (1 - \theta) + b_1 (1 - \theta) + \theta \right]^2 - 4 b_1 \left[-\frac{2p}{r} - \alpha (1 - \theta) \right]}}{2 \left[-\frac{2p}{r} - \alpha (1 - \theta) \right]}$$

o también, despejando α

$$\alpha = \frac{b_1 x_2 - \theta x_1 b_2}{-\frac{2p}{r} x_1 x_2 (1 - \theta)} = \frac{\left(\frac{b_1}{b_1 + b_2 \theta} - x_1 \right) (b_1 + \theta b_2)}{-\frac{2p}{r} x_1 x_2 (1 - \theta)} = \frac{(x_{10} - x_1) (b_1 + \theta b_2)}{-\frac{2p}{r} x_1 x_2 (1 - \theta)}$$

Esta última expresión nos dice que para $\alpha > 0$ siempre será $x_{10} > x_1$; lo cual, a su vez, nos indica que para $\theta < 1$ el tanto por uno del primer catión va disminuyendo con α mientras aumenta el del segundo.

La representación gráfica de

$\alpha = f(x_1)$ y la de $x_1 = \phi(\alpha)$ aparecen en el gráfico 6 - 7

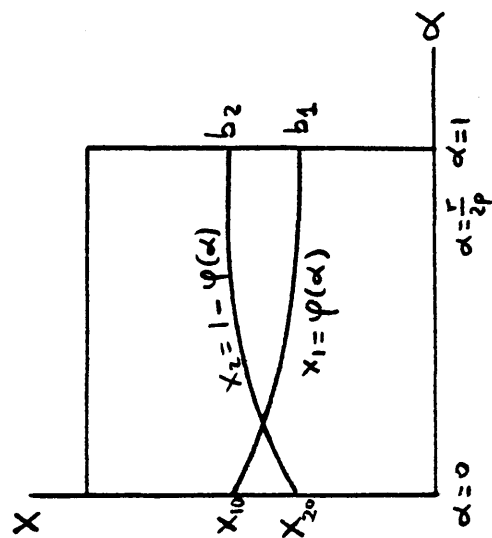
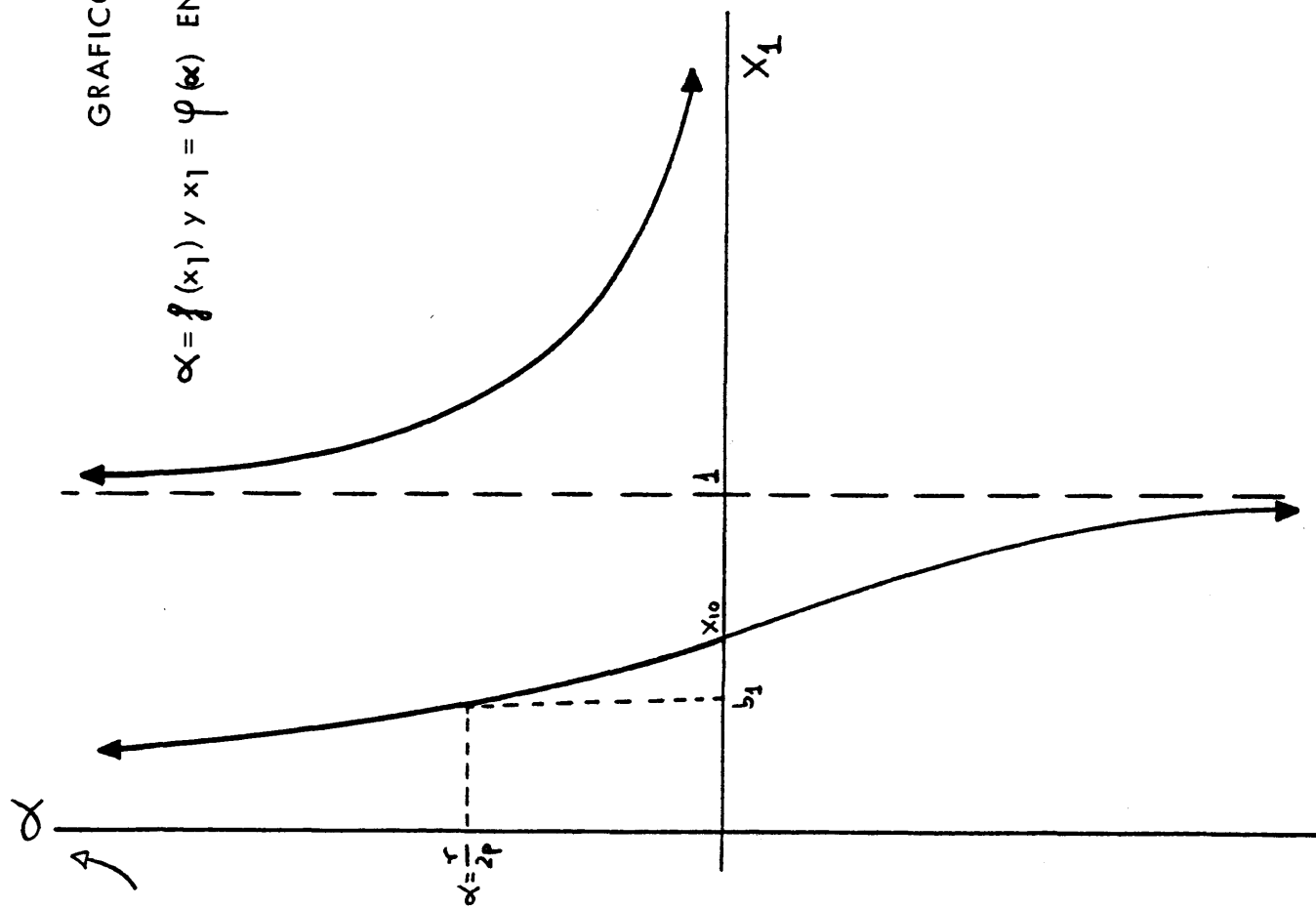
A su vez la forma de $\alpha = f(x_1)$ nos indica que del $\frac{1}{2}$, que antecede a la raíz en $x_1 = \phi(\alpha)$, sólo es válido el signo negativo quedando en definitiva

$$x_1 = \frac{-\frac{2p}{r} - \alpha (1 - \theta) + b_1 (1 - \theta) + \theta - \sqrt{\left[-\frac{2p}{r} - \alpha (1 - \theta) + b_1 (1 - \theta) + \theta \right]^2 - 4 b_1 \left[-\frac{2p}{r} - \alpha (1 - \theta) \right]}}{2 \left[-\frac{2p}{r} - \alpha (1 - \theta) \right]}$$

$$\frac{-4 b_1 \frac{2p}{r} (1 - \theta)}{2 \left[-\frac{2p}{r} - \alpha (1 - \theta) \right]}$$

GRAFICO 6 - 7

$\alpha = f(x_1)$ y $x_1 = \varphi(\alpha)$ EN LA SUSTITUCION ISOMORFICA $\theta < 1$



expresión que para cada α concreto nos dá x_1 .

Es interesante conocer el valor de α para el cual $x_1 = b_1$ ya que del gráfico se deduce que x_1 va disminuyendo, sin discontinuidades, desde su valor inicial $x_{10} > b_1$.

$$\text{Será } \alpha = \frac{b_1 b_2 - \theta b_1 b_2}{\frac{2p}{r} b_1 b_2 (1 - \theta)} = \frac{r}{2p}$$

el que hace $x_1 = b_1$; pero $\alpha = \frac{r}{2p}$ es el valor que anula

$$\left[M_2^{++} \right] \text{ y } \left[M_2^{++} \right] \text{ lo que nos indica que para } \alpha = \frac{r}{2p} \text{ han}$$

terminado precipitando todos los cationes bajo la forma de una única hidroxisal $(M_1)_{b_1} (M_2)_{b_2} A_{q/p} (OH)_{r/p}$. Asimismo se deduce de lo anteriormente expuesto que la sustitución isomórfica con $\theta < 1$, cuando θ tiene valores sensibles, inhibe la precipitación de la segunda especie (la otra hidroxisal) ya que antes de que ésta pueda formarse, ya el precipitado primero ha admitido prácticamente todos los cationes M_2^{++} existentes en el medio.

Caso $\theta = 1$

De:

$$\frac{b_1 - \frac{2p}{r} \alpha x_1}{b_2 - \frac{2p}{r} \alpha x_2} = \frac{x_1}{x_2} \text{ se llega a:}$$

$$\left. \begin{array}{l} x_{10} = x_1 = b_1 \\ x_{20} = x_2 = b_2 \end{array} \right\} \text{ para todo } \alpha$$

Caso $\theta > 1$

Si $\theta > 1$ tendremos que:

$$-\frac{2p}{r} - \alpha x_1^2 (\theta - 1) - \left[-\frac{2p}{r} - \alpha (\theta - 1) + b_1 (\theta - 1) - \theta \right] x_1 - b_1 = 0$$

de aquí puede deducirse x_1 como función de α , quedando:

$$x_1 = \frac{\frac{2p}{r} - \alpha (\theta - 1) + b_1 (\theta - 1) - \theta \pm \sqrt{\left[-\frac{2p}{r} - \alpha (\theta - 1) + b_1 (\theta - 1) - \theta \right]^2 + \frac{8p}{r} \alpha (\theta - 1) b_1}}{2 \left[-\frac{2p}{r} - \alpha (\theta - 1) \right]}$$

o, también despejando α :

$$\alpha = \frac{\theta x_1 b_2 - b_1 x_2}{\frac{2p}{r} x_1 x_2 (\theta - 1)} = \frac{\left(x_1 - \frac{b_1}{b_1 + \theta b_2} \right) (b_1 + \theta b_2)}{\frac{2p}{r} x_1 x_2 (\theta - 1)}$$

Esta última expresión nos dice que para $\alpha > 0$ siempre será $x_1 > x_{10}$; lo cual, a su vez, nos indica que para $\theta > 1$ el tanto por uno del primer catión va aumentando con α mientras disminuye el del segundo.

La representación gráfica de $\alpha = f(x_1)$ y de su función recíproca $x_1 = \phi(\alpha)$ se esquematizan en el gráfico 6-8.

Este gráfico nos confirma que sólo es válido el signo $\pm$ delante de la raíz cuadrada en $x_1 = \phi(\alpha)$; de dicha expresión se puede obtener para cada α concreto los correspondientes valores de x_1 .

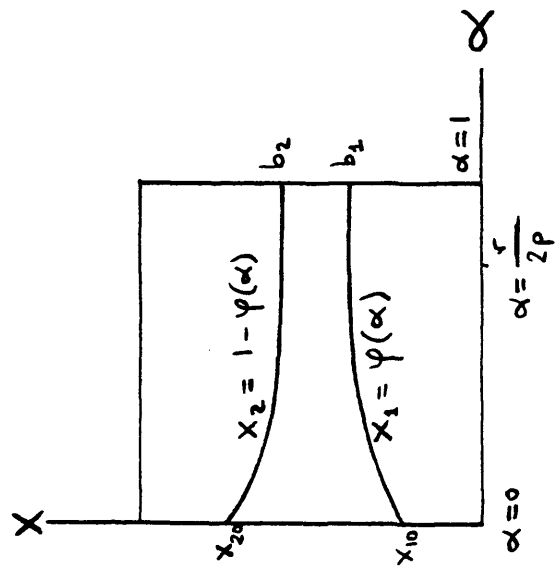
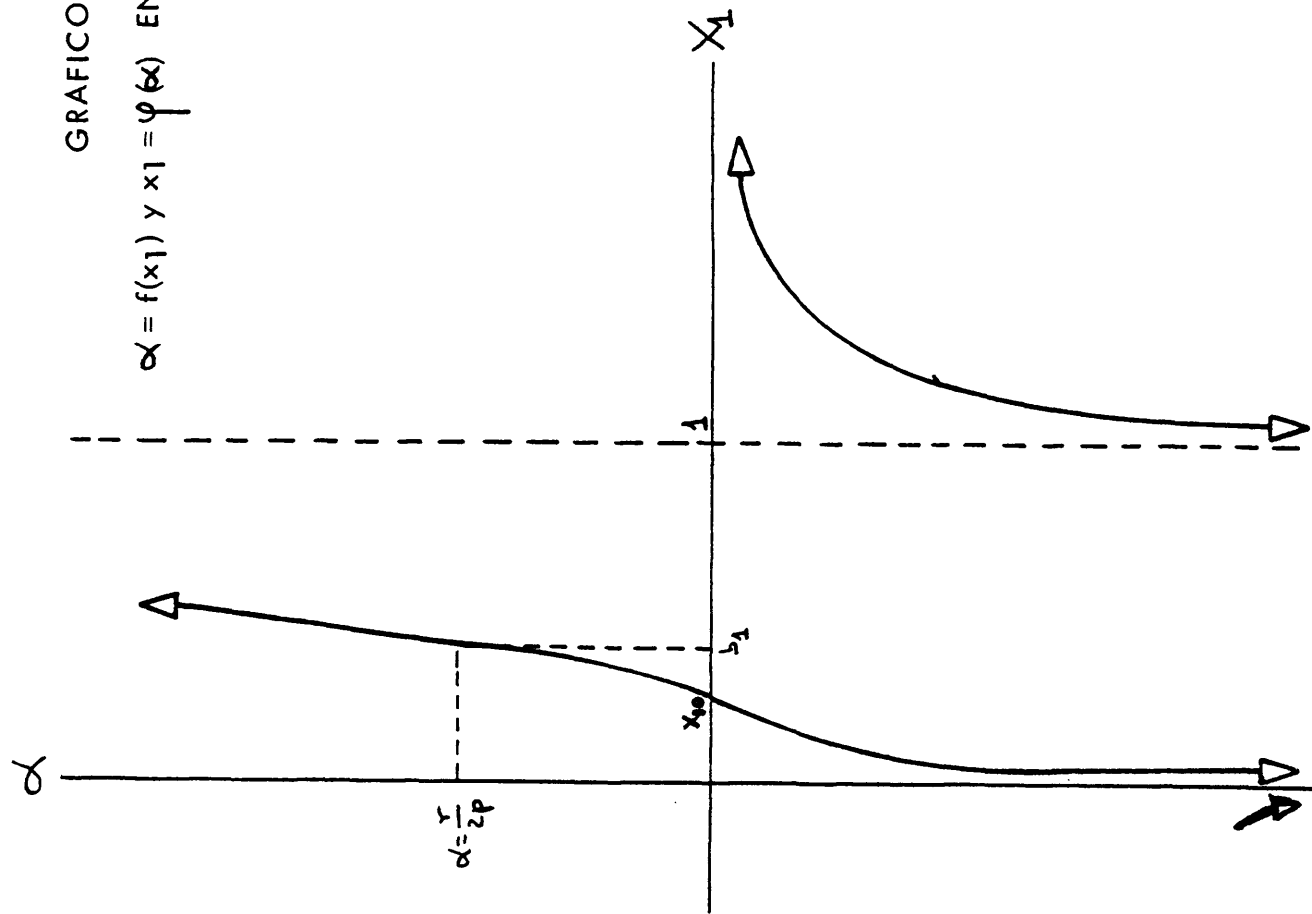
Es interesante el valor de α para el cual x_1 se hace igual a b_1 ; dicho valor se obtiene de $\alpha = \frac{\theta b_1 b_2 - b_1 b_2}{\frac{2p}{r} b_1 b_2 (\theta - 1)} = \frac{r}{2p}$

con las mismas implicaciones que ya se señalaron al estudiar

$\theta < 1$. De la discusión anterior, merecen destacarse los siguientes puntos:

GRAFICO 6 - 8

$\alpha = f(x_1)$ y $x_1 = \varphi(\alpha)$ EN LA SUSTITUCION ISOMORFICA $\theta > 1$



$$\underline{\theta < 1}$$

Cuando $\theta_2 < \theta_1$ (o sea $\theta < 1$) se obtiene inicialmente un precipitado en el cual la proporción de M_1 es superior a la que tenía en la disolución de partida; a medida que progresa la hidrólisis y va precipitando la hidroxisal $M_1 \text{ Aq/p (OH)}_{r/p}$ este va admitiendo en su estructura cationes M_2^{++} que sustituyen a los M_1^{++} los cuales, a su vez, vuelven a precipitar hidroxisal $M_1 \text{ Aq/p (OH)}_{r/p}$ en la que vuelve a producirse la sustitución isomórfica. En definitiva, al llegar a $\alpha = -\frac{r}{2p}$ prácticamente todos los cationes (M_1^{++} y M_2^{++}) han precipitado y no ha lugar a la precipitación de la segunda hidroxisal $M_2 \text{ Aq'/p' (OH)}_{r'/p'}$. En cierta medida puede decirse que la sustitución isomórfica se opone a la precipitación escalonada, basada exclusivamente en los productos de solubilidad, ya que dicha sustitución isomórfica está regulada por los equilibrios que se establecen entre los cationes libres de las aguas madres y de los que ocupan los huecos de la red cristalina de la hidroxisal.

$$\underline{\theta = 1}$$

La sustitución isomórfica opera sobre el precipitado sea cual fuere la extensión de la hidrólisis; la facilidad de M_2 para penetrar en una estructura con cationes M_1^{++} es idéntica a la de los M_2^{++} . Su representación gráfica sería la recta $x_1 = b_1$, independiente de α .

$$\underline{\theta > 1}$$

Inicialmente x_{10} es un valor menor que el que le correspondería al precipitado, dados los porcentajes de la disolución de partida; sin embargo, a medida que progresa la hidrólisis, la proporción de M_1 y M_2 se va acercando a la inicial, lo que se consigue suficientemente para $\alpha = -\frac{r}{2p}$. Para dicho valor no ha

precipitado la segunda hidroxisal. Las mismas observaciones que se formularon para $\theta < 1$.

La sustitución isomórfica disminuye la energía libre del sistema, tanto si $\theta < 1$ como si $\theta > 1$

El comportamiento anterior tiene su justificación en que la sustitución isomórfica determina una disminución de la energía libre del sistema.

En efecto, las concentraciones antes de que se produzca la sustitución isomórfica son

$$\overline{M_1^{++}}_i = -\frac{n_o}{2} \left(b_1 - \frac{2p}{r} \alpha \right)$$

$$\overline{M_2^{++}}_i = -\frac{n_o}{2} b_2$$

y después de la misma:

$$\overline{M_1^{++}}_e = -\frac{n_o}{2} \left(b_1 - \frac{2p}{r} \alpha x_1 \right)$$

$$\overline{M_2^{++}}_e = -\frac{n_o}{2} \left(b_2 - \frac{2p}{r} \alpha x_2 \right)$$

habiéndose transferido $\nu = n_o \frac{p}{r} \alpha x_2$ equivalentes de M_2^{++} de la disolución al precipitado y ν equivalentes de M_1^{++} del precipitado a la disolución. El balance energético del sistema según una isoterma de reacción sería:

$$\Delta G = \nu_{RTL} \frac{\overline{M_2^{++}}_e}{\overline{M_2^{++}}_i} - \nu_{RTL} \frac{\overline{M_1^{++}}_e}{\overline{M_1^{++}}_i} = \nu_{RTL} \frac{\overline{M_2^{++}}_e \overline{M_1^{++}}_i}{\overline{M_2^{++}}_i \overline{M_1^{++}}_e}$$

Se puede demostrar fácilmente (*) que:

$$\frac{\overline{M_2^{++}}_e}{\overline{M_2^{++}}_i} \cdot \frac{\overline{M_1^{++}}_i}{\overline{M_1^{++}}_e} < 1 \text{ lo que equivale a decir que}$$

ΔG del proceso de sustitución será negativo.

De esta forma se justifica el que siempre que sea compatible la sustitución isomórfica, con los huecos existentes en la estructura cristalina de la hidroxisal, la misma se produzca normalmente.

(*) Como $b_2 > b_2 - \frac{2p}{r} \alpha x_2$

$$\frac{1 - \frac{2p}{r} \alpha}{b_2} < \frac{1 - \frac{2p}{r} \alpha}{b_2 - \frac{2p}{r} \alpha x_2}$$

y de aquí:

$$\frac{(b_1 - \frac{2p}{r} \alpha)(b_2 - \frac{p}{r} \alpha x_2)}{b_2 (b_1 - \frac{2p}{r} \alpha x_1)} < 1$$

6.3.1. APLICACION A LOS HIDROXICLORUROS DE COBALTO Y NIQUEL

Los cloruros de cobalto y níquel originan, ambos, hidroxiclорuros de la forma $M Cl_{1/2}(OH)_{3/2}$ para valores de α comprendidos entre 0 y 0,75. Dichos compuestos son isomórficos y sus difractogramas resultan prácticamente idénticos. Las líneas tampón que se obtienen para la hidrólisis de disoluciones 0,5 N de ambos cloruros son paralelos y distanciados entre si tan sólo 0,3 - unidades de pH. O. García Rodríguez ha obtenido (1-1) hidroxiclорuros mixtos de Cobalto y Níquel y M.A. Palacios Vida, hidroxitiocianatos mixtos de estos dos cationes (1-7).

Por tales motivos se escogieron los hidroxiclорuros de cobalto y níquel para tratar de obtener a partir de ellos un primer valor de θ , valor que nos permitiese conocer la mayor o menor capacidad de retención de los iones Co^{++} y Ni^{++} en una estructura cristalina de la hidroxisal mixta.

Se diseñó un conjunto de veinte experiencias distribuido en cinco series:

1ª serie: disolución simultaneamente 0,4 N de Cl_2Co y 0,1N de Cl_2Ni (proporción 4:1) y valores de $\alpha = 0,25; 0,50; 0,70$ y $0,75$.

2ª serie: disolución simultaneamente 0,3N de Cl_2Co y 0,2N de Cl_2Ni (proporción 3:2) y los mismos valores de α .

3ª serie: 0,25 N de Cl_2Co y 0,25 N de Cl_2Ni (1:1) y los mismos valores.

4ª serie : 0,2N y 0,3N (2:3); los mismos valores.

5ª serie : 0,1 y 0,4 N (1:4); los mismos valores

Los analisis químicos de los precipitados obtenidos, así como los porcentajes de Co y Ni, figuran en la tabla VI-11.

Posteriormente se representan gráficamente los valores de dicha tabla y se interpolaron los valores X_{10} y X_{20} (para $\alpha \rightarrow 0$) en cada serie; los resultados figuran en la tabla VI-12. Un valor promedio de θ para las cinco series es $\bar{\theta} = 1,16$, lo cual nos indica que

$$\frac{[Co^{++}] \times_{Ni^{++}}}{[Ni^{++}] \times_{Co^{++}}} = 1,16$$

Este valor de θ puede interpretarse en el sentido de que a igualdad de concentraciones iniciales el Co^{++} tiende a cederle al Ni^{++} su posición en la red ya que la constante de la velocidad de incorporación de los Ni^{++} es un 16% superior a la de los Co^{++} y esto ocurre pese a que el hidroxiclорuro de cobalto precipita a valores del pH mas bajos que el hidroxiclорuro de níquel.

TABLA VI-11

PORCENTAJES ABSOLUTOS Y TANTOS POR UNO RELATIVOS DE COBALTO Y NIQUEL EN LA PRECIPITACION DE HIDROXICLORUROS MIXTOS DE AMBOS CATIONES. METODO DEL VOLUMEN FIJO . ENVEJECIMIENTO 30 DIAS A 25° C.

PROPORCION INICIAL Co/Ni	α	Co %	Ni %	X _{Co}	X _{Ni}
4/1	0,25	43,7	12,5	0,778	0,222
4/1	0,50	45,5	12,1	0,790	0,210
4/1	0,70	45,8	12,0	0,792	0,208
4/1	0,75	46,3	11,7	0,798	0,202
3/2	0,25	32,8	24,6	0,571	0,429
3/2	0,50	33,6	23,9	0,584	0,416
3/2	0,70	34,2	23,8	0,590	0,410
3/2	0,75	34,9	23,1	0,602	0,398
1/1	0,25	26,2	29,5	0,470	0,530
1/1	0,50	28,1	29,8	0,485	0,515
1/1	0,70	28,4	29,3	0,492	0,508
1/1	0,75	29,1	29,2	0,500	0,500
2/3	0,25	21,9	35,0	0,384	0,616
2/3	0,50	22,7	34,7	0,395	0,605
2/3	0,70	22,8	34,5	0,398	0,602
2/3	0,75	23,0	34,6	0,399	0,601
1/4	0,25	10,9	45,2	0,194	0,806
1/4	0,50	11,0	45,0	0,196	0,804
1/4	0,70	11,4	45,2	0,201	0,791
1/4	0,75	11,4	45,1	0,202	0,798

TABLA VI-12

VALORES DE a, b, x_{10} y x_{20} (INTERPOLACION GRAFICA) Y CALCULO

DE

$$\theta = \frac{a \cdot x_{20}}{b \cdot x_{10}}$$

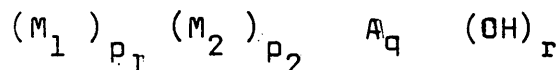
a	b	x_{20}	x_{10}	θ
0,8	0,2	0,234	0,766	1,22
0,6	0,4	0,455	0,545	1,25
0,5	0,5	0,540	0,460	1,17
0,4	0,6	0,623	0,377	1,10
0,2	0,8	0,812	0,188	1,08

$$\bar{\theta} = 1,16$$

6.4 ECUACIONES GENERALES QUE RIGEN EL PROCESO DE OBTENCIÓN DE

UNA HIDROXISAL DOBLE, CON FORMULA DEFINIDA.

Para mayor sencillez del estudio vamos a suponer que la hidroxisal doble se forma con dos cationes, $M_1^{Z_1+}$ (de valencia Z_1) y $M_2^{Z_2+}$, y un solo anión A^{Z_A-} . La formula del precipitado sería:



se cumple

$$p_1 Z_1 + p_2 Z_2 = q Z_A + r.$$

Por otra parte es frecuente que las sales neutras de partida tengan el mismo anión y que uno de los cationes constituyentes (por ejemplo $M_1^{Z_1+}$) sea aportado también por el agente hidrolizante; esta circunstancia será tenida en cuenta -caso de producirse- mediante la expresión encerrada entre llaves. Siguiendo un razonamiento análogo a los anteriormente utilizados se llega a las siguientes expresiones:

$$[M_1^{Z_1+}] = \frac{\left(\frac{n_{o1}}{n_o} + \left\{ \alpha \right\} - Z_1 \frac{p_1}{r} \alpha \gamma \right) n_o}{Z_1}$$

$$[M_2^{Z_2+}] = \frac{\left(\frac{n_{o2}}{n_o} - Z_2 \frac{p_2}{r} \alpha \gamma \right) n_o}{Z_2}$$

$$[A^{Z_A-}] = \frac{n_o \left(1 - Z_A \frac{q}{r} \alpha \gamma \right)}{Z_A}$$

en donde:

n_o es la normalidad total existente antes de la adición del agente hidrolizante; o sea:

$$n_o = n_{o1} + n_{o2}$$

siendo: n_{o1} = normalidad inicial de $A_{Z_1}^{(M_1)} Z_A$

n_{o2} = normalidad inicial de $A_{Z_2}^{(M_2)} Z_A$

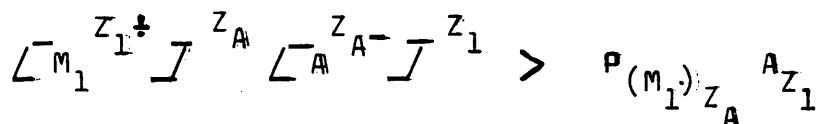
que son las sales neutras de partida; n_o α = normalidad que adopta la disolución, a volumen fijo, respecto al agente hidrolizante $(M_1)(OH)_{Z_1}$ tras la adición de este.

γ es un factor de corrección que tiene en cuenta el cambio del pH y que ha sido ya definido en (3.2); generalmente $\gamma \rightarrow 1$.

De las expresiones anteriores se deduce que la precipitación de la hidroxisal doble finalizará cuando:

$$\alpha = \frac{n_{o2}}{n_o} \cdot \frac{r}{P_2 Z_2}$$

Dicho valor límite de α aparecerá reflejado en la curva de hidrólisis mediante una inflexión. No es previsible que se produzca el agotamiento de $M_1^{Z_1+}$, sobre todo si se utiliza $(M_1)(OH)_{Z_1}$ como agente hidrolizante. Incluso pudieron presentarse problemas de impurificación del precipitado si:



es decir si llega a satisfacerse el producto de solubilidad de una de las sales neutras.

La transformación de la hidroxisal formada en un hidróxido o en una mezcla de hidroxidos para valores de α superiores

a $\frac{n_{o2}}{n_o} \frac{r}{P_2 Z_2}$ tiene lugar de manera análoga a como se ha establecido en el caso de las hidroxisales simples.

6.5. HIDROLISIS ESPONTANEA E HIDROLISIS INDUCIDA

Diversas disoluciones de sales neutras pueden experimentar, con o sin calentamiento, fenómenos de hidrólisis espontánea

(hidrolisis sin adición de agente hidrolizante) que dan origen a una hidroxisal. En esencia se produce un desdoblamiento del agua en H^+ y OH^- , utilizándose este último ión, parcial o totalmente, para formar la hidroxisal; al mismo tiempo aparecen en la disolución iones H^+ o estos se complejan o combinan con otras especies químicas.

Algunas sales neutras, como es el caso de los sulfatos de aluminio, experimentan un descenso paulatino del pH con la temperatura debido a la formación de productos de hidrolisis del Al con los OH^- del medio. El proceso se acelera con la temperatura y el pH quedando estabilizado durante largo tiempo a valores bajos, aunque la disolución vuelva a alcanzar la temperatura ambiente. En el gráfico 6 - 7 se representa la evolución del pH de una disolución 0,15 M de $(SO_4)_3 Al_2$ cuando se calienta hasta los niveles indicados y luego recupera la temperatura ambiente; conviene tener presente que una disolución de $(SO_4)_3 Al_2$ con pH=4 tiene el 10% de su aluminio complejado como $Al(OH)^{++}$ y a pH = 3 tiene el 1 % ; esta diferencia de porcentajes supone una liberación importante de iones OH^- al descender el pH.

Para estudiar la extensión alcanzada por la hidrólisis espontanea que a veces supone valores importantes conviene tener presente que dicho fenómeno puede depender entre otros variables de:

- 1º) α_p = cantidad de agente hidrolizante.
- 2º) temperatura del proceso.
- 3º) tiempo de envejecimiento
- 4º) concentraciones a que se opera

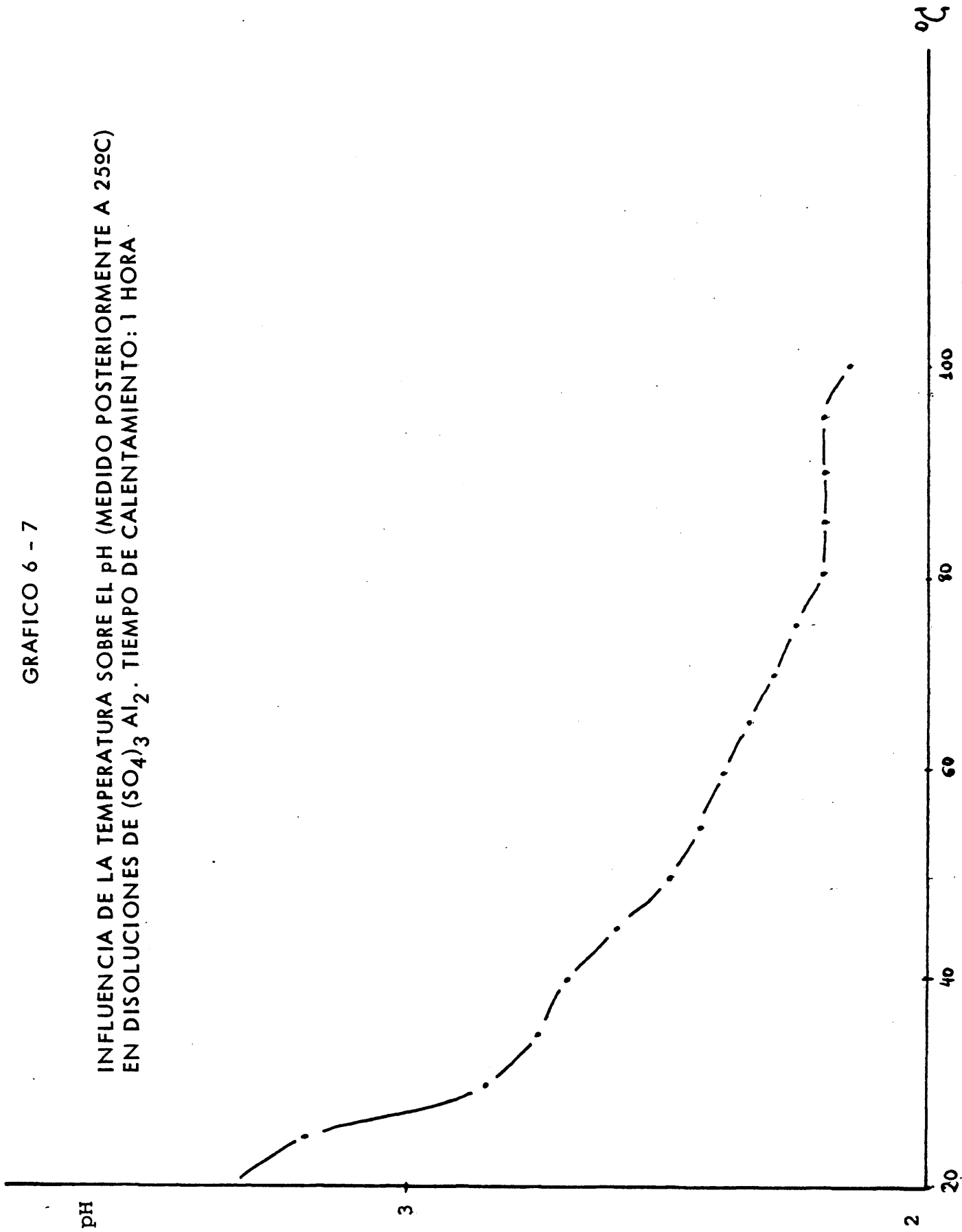
En cualquier caso la hidrolisis total α será:

$$\alpha = \alpha_p + \alpha_e$$

siendo α_e la hidrólisis espontánea y α_p la provocada.

GRAFICO 6 - 7

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE EL pH (MEDIDO POSTERIORMENTE A 25°C)
EN DISOLUCIONES DE $(\text{SO}_4)_3 \text{Al}_2$. TIEMPO DE CALENTAMIENTO: 1 HORA



La acción hidrolítica adicional de α_e produce distintos efectos entre los que cabe destacar:

1º) Aumento del precipitado obtenido por encima del valor correspondiente a α_p .

2º) Disminución de la concentración de $M_1^{Z_1+}$ con respecto a la que le correspondería para α_p .

El primer efecto se traduce en que el precipitado pasa de ser $\frac{n_o}{r} \alpha_p$ moles a $\frac{n_o}{r} \alpha$ con un incremento de $\frac{n_o}{r} \alpha_e$ moles.

El segundo efecto da origen a una concentración menor de $M_1^{Z_1+}$; si no existiera hidrólisis espontánea y todos los $M_1^{Z_1+}$ fuesen aportados por el agente hidrolizante tendríamos:

$$[M_1^{Z_1+}] = \frac{\alpha_p (1 - Z_1 \frac{P_1}{r}) n_o}{Z_1}$$

pero se obtiene:

$$[M_1^{Z_1+}] = \frac{\alpha_p - Z_1 \frac{P_1}{r} \alpha}{Z_1}$$

con un decremento de $[M_1^{Z_1+}]$ que vale exactamente:

$$\Delta [M_1^{Z_1+}] = -\frac{P_1}{r} n_o \alpha_e$$

El valor límite de α para el que se consigue el agotamiento de $M_2^{Z_2+}$ en las aguas madres será: $\alpha = \frac{r}{Z_2 P_2}$

6.6. SUSTITUCIONES ISOMORFICAS EN LAS HIDROXISALES DOBLES

La sustitución isomórfica puede operar en las hidroxisales dobles aunque no necesariamente entre los dos cationes cons-

tituyentes. Mas frecuente es el caso de que $M_1^{Z_1+}$ sea sustituido por $M_1'^{Z_1'+}$ y $M_2^{Z_2+}$ por $M_2'^{Z_2'+}$. Así por ejemplo en el hexahidroxisulfato trialuminico monopotásico el K^+ puede ser sustituido isomórficamente por otros cationes alcalinos, mientras que el Al^{3+} puede serlo por Fe^{3+} , Cr^{3+} (en general por cationes trivalentes).

Las ecuaciones encontradas en 6.3 pueden generalizarse para la sustitución isomórfica de $M_1^{Z_1+}$ por $M_1'^{Z_1'+}$ y de $M_2^{Z_2+}$ por $M_2'^{Z_2'+}$. Asimismo la sustitución isomórfica puede afectar al anión A^{Z-A-} .

También aquí ha de tenerse en cuenta que en la formación de algunas hidroxisales dobles el agente hidrolizante desempeña un doble papel: por un lado aporta iones OH^- y por otro existe una fracción de los cationes aportados que acaban integrándose en la red cristalina de la hidroxisal. Asimismo habrán de tenerse en cuenta para el cálculo de θ los aumentos de concentración de dichos cationes, que aparecen al añadir cantidades crecientes de agente hidrolizante.

6.7 OBTENCION DEL HEXAHIDROXISULFATO TRIALUMINICO MONOPOTASICO Y DEL MONOSODICO. SUSTITUCIONES ISOMORFICAS ENTRE AMBOS CATIONES.

El desarrollo teórico realizado en 6.4, 6.5 y 6.6 ha sido de gran importancia para sintetizar hexahidroxisulfato trialuminico monopotásico, obtención que ha sido objeto de una patente del Dr. Guerrero del Instituto Elhuyar (VI-1). La alumita constituye un claro ejemplo de hidroxisal doble en la que entran dos cationes bien distintos (Al^{3+} y K^{+}) pero cuya composición estequiométrica permanece constante sean cuales sean las concentraciones iniciales de ambos cationes (compatibles con las solubilidades de las sales neutras existentes en las aguas madres).

Se presentan en la tabla VI-13 las concentraciones de Al^{3+} , K^{+} y $\text{SO}_4^{=}$ en las aguas madres de una disolución 1,5 N de $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$ para valores de $\alpha_p = 0,25$, $\alpha_p = 0,40$ y $\alpha_p = 0,55$. Para este último valor se obtuvo un agotamiento del Al equivalente al 98,6% de la cantidad inicial. Esto nos indica que además de la hidrólisis provocada $\alpha_p = 0,55$ debe existir una componente de hidrólisis espontánea. El valor de α para el que se puede esperar el agotamiento del aluminio es $\alpha = 0,57$ y por ello se puede, en primera estimación, considerar que $\alpha_g = 0,12$.

Es de advertir que esta hidrólisis adicional, o espontánea, depende de las sustancias reaccionantes, del producto obtenido y de las condiciones en que se lleva a cabo la reacción. En nuestro caso se trabajó a volumen fijo y todas las muestras estuvieron sometidas a un envejecimiento de 24 horas en ebullición a reflujo. Otros valores de α_p y otras condiciones de partida dan lugar, lógicamente, a valores distintos de α_g .

En la tabla VI-14 aparecen los valores de una experiencia análoga realizada con NaOH en vez de KOH. Puede verse co-

Como el $\text{Na}(\text{OH})$ agota menos la concentración de ión Al^{3+} ; es decir con él se induce menos hidrólisis espontánea que con el KOH . Para $\alpha_p = 0,55$ puede estimarse que esta hidrólisis espontánea (subordinada a las mismas condiciones operatorias que para la obtención del hexahidroxisulfato trialuminico monopotásico), vale $\alpha_e = 0,09$.

La natroalunita sintética obtenida en todas las experiencias anteriores tiene características físicas y químicas muy similares a las de la alunita potásica y por ello cabe esperar entre ambos cationes sustituciones isomórficas.

Parker (VI-2) ha obtenido alunitas y natroalunitas por medio de síntesis hidrotérmica, partiendo de disoluciones diluidas de SO_4Na_2 , SO_4K_2 y $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$. Operó exclusivamente con hidrólisis espontánea y obtuvo diversas proporciones de Na y K en los productos finales. Hemos hecho la hipótesis de que en sus experiencias $\alpha_e \rightarrow 0$ y tomando la fracción $\frac{K}{K + Na}$ en los productos de síntesis, como valor aproximado de X_{10} . De aquí hemos deducido los correspondientes valores de θ que figuran en la tabla VI-15. El valor medio resultó $\bar{\theta} = 0,08$.

Para calcular nuestro propio valor de θ se realizó un conjunto de nueve experiencias distribuidas en las tres series siguientes:

1ª serie Se usó como agente hidrolizante una disolución alcalina 0,25 N respecto al KOH y 0,75 N respecto al NaOH . Valores de $\alpha_p = 0,25$; 0,40 y 0,55.

2ª serie Disolución alcalina 0,5 N respecto al KOH y 0,50 N respecto al KOH . Los mismos valores de α_p .

3ª serie 0,75 N y 0,25 N respectivamente; los mismos valores de α_p .

Los resultados obtenidos se exponen en la tabla VI-16 en la cual también se ha calculado θ . No se ha hecho extrapolaciones para $\alpha \rightarrow 0$ porque al aportar el agente hidrolizante los cationes Na y K, que pasan a formar parte de la hidroxisal, no serían de aplicación las curvas teóricas que aparecen en 6,3. Sin embargo se ha calculado θ por la expresión general $\theta = -\frac{a \times 2\alpha}{b \times 10}$. Los valores medios obtenidos para θ en cada serie son:

$$\bar{\theta}_1 = 0,0874$$

$$\bar{\theta}_2 = 0,0684$$

$$\bar{\theta}_3 = 0,0616.$$

La media general resultó ser $\bar{\theta} = 0,072$, valor bastante concordante con el obtenido para la síntesis hidrotérmica.

TABLA VI-13

OBTENCION DEL HEXAHIDROXISULFATO TRIALUMINICO MONOPOTASICO A PARTIR DE $(SO_4)_3Al_2$ 1,5N POR HIDROLISIS ALCALINA CON KOH.
METODO DE VOLUMEN FIJO

α_p	AGUAS MADRES			PRECIPITADOS			FORMULA
	Al^{3+} g/l	K^{+} g/l	$SO_4^{=}$ g/l	Al %	K %	S %	
0,25	7,7	11,8	55,0	18,1	8,8	14,0	$(SO_4)_2Al_3K(OH)_6$
0,40	4,0	18,5	44,7	18,0	8,9	14,2	"
0,55	0,2	25,5	32,8	17,8	8,7	14,0	"

TABLA V-14

OBTENCION DEL HEXAHIDROXISULFATO TRIALUMINICO MONOSO-
DICO A PARTIR DE $(SO_4)_3 Al_2$ 1,5 N POR HIDROLISIS ALCALINA CON
 $Na(OH)$. METODO DEL VOLUMEN FIJO.

α_p	AGUAS MADRES			PRECIPITADO			POSIBLE FORMULA
	Al^{3+} g/l	Na^+ g/l	$SO_4^{=}$ g/l	Al (%)	Na (%)	S S(%)	
0,25	8,8	7,3	62,0	19,4	5,5	15,3	$(SO_4)_2 Al_3 Na(OH)_6$
0,40	6,0	11,7	56,2	19,2	5,4	15,1	"
0,55	3,1	16,0	50,5	18,8	5,3	14,9	"

TABLA V-15

VALORES DE θ EN LA SINTESIS HIDROTERMICA DE ALUMINI-
TA Y NATROALUNITA (Datos iniciales Parker (VI-2), posteriormen-
te elaborados).

a	b	x_{20}	x_{10}	calculado
0,58	0,42	0,07	0,93	0,10
0,50	0,50	0,09	0,91	0,10
0,37	0,63	0,11	0,89	0,07
0,14	0,86	0,26	0,74	0,06

TABLA V-16

CONCENTRACIONES DE K^+ y Na^+ EN LAS AGUAS MADRES Y POR-
CENTAJES DE AMBOS CATIONES EN LOS PRECIPITADOS OBTENIDOS POR -
HIDROLISIS DE $(SO_4)_3 Al_2$ 1,5N CON LAS PROPORCIONES ALCALINAS QUE
SE INDICAN. METODO DEL VOLUMEN FIJO. CALCULO DE θ

Disolución	α	AGUAS MADRES			PRECIPITADO			θ
		Al^{3+} g/l	K^{3+} g/l	Na^+ g/l	K %	Na %	Na/K	
25%KOH	0,25	8,0	1,9	5,9	4,98	1,35	0,271	0,0870
75%NaOH	0,40	4,7	3,1	8,6	5,16	1,03	0,200	0,0720
	0,55	1,4	4,5	12,9	4,66	1,38	0,296	0,1033
50%KOH	0,25	7,8	4,8	4,2	6,76	0,34	0,050	0,0570
50%NaOH	0,40	4,3	7,8	6,6	6,9	0,28	0,040	0,0480
	0,55	0,9	10,4	9,0	6,45	0,56	0,086	0,1003
75% KOH	0,25	7,9	8,3	2,1	7,91	0,10	0,013	0,0500
25% NaOH	0,40	4,5	13,7	3,4	7,79	0,13	0,017	0,0670
	0,55	0,7	18,4	4,6	7,65	0,13	0,017	0,0680

7.- CONCLUSIONES.

CONCLUSIONES.

1ª.- En esta Memoria hemos pretendido realizar un estudio sistemático del proceso de formación de las hidroxisales; para ello hemos desarrollado una idea ya esbozada en otros trabajos nuestros anteriores. Aunque se han detallado diversas obtenciones y propiedades, correspondientes a nuevas especies de sales básicas, hemos tratado -sobre todo- de poner a punto un instrumento adecuado para interpretar aquellos fenómenos que tienen lugar durante las precipitaciones de las hidroxisales. Con este fin, hemos establecido previamente unos modelos (o esquemas) teóricos generales, capaces de explicarnos -con las obligadas adaptaciones- lo que ocurre en cada caso concreto.

Logicamente los modelos que aquí se presentan son revisables (por razones obvias solo han podido ser contrastados en un corto número de experiencias) , pero creemos que en su forma actual pueden ser válidos para la investigación de este tipo de sustancias.

2ª.- Se ha estudiado la hidrólisis alcalina, distinguiéndose aquellos casos de sales neutras que dan origen a una o varias hidroxisales simples. Además, como el catión de las posibles sales básicas no suele ser aportado por el agente hidrolizante hemos comprobado, previamente, que éste tiene una acción bastante inespecífica, limitándose a proporcionar los iones OH^- necesarios para precipitar la hidroxisal.

3ª.- En el caso de sales neutras que dan origen a una sola hidroxisal, operando por el método del volumen fijo, se han deducido las ecuaciones que expresan $[\text{M}^{++}]$, $[\text{A}^-]$ y $[\text{OH}^-]$ en función del grado α de hidrólisis durante las distintas etapas en que puede subdividirse el proceso. Dichas ecuaciones se han encontrado tanto para sales neutras totalmente disueltas ($\lambda = 0$) como para las parcialmente insolubilizadas ($\lambda > 0$). Asimismo se han deducido para cada valor de α la cantidad y la estequiometría del precipitado que se forma.

4ª.- Hemos llegado a la conclusión de que cuando precipita una hidroxisal intermedia, su producto de solubilidad ha de ser inferior a la media geométrica ponderada de los productos de solubilidad de la sal neutra y del hidróxido correspondiente. Por otra parte, si no se ha partido de una disolución saturada de la sal neutra, la concentración inicial de esta última, n'_0 , ha de tener un valor mínimo $n'_0 > \sqrt[3]{2 \frac{p^2 p/q}{p \times r/q}}$ para que se obtenga dicha hidroxisal y no precipite directamente el hidróxido. En nuestras consideraciones teóricas -para mayor simplificación- se ha supuesto que no existen reacciones secundarias ni se forman complejos, al tiempo que hemos utilizado productos de solubilidad "convencionales".

5ª.- Mientras se está formando una hidroxisal, en la curva de hidrólisis realizada a volúmen fijo, se aprecian tramos de escasa inclinación, lo cual nos indica que durante esta parte del proceso los OH^- aportados se aplican preferentemente a la formación de dicha hidroxisal, y no cambia apenas el pH. Cuando finaliza el fenómeno se observa en la curva de hidrólisis una inflexión, generalmente muy marcada. El valor de α para el que se produce dicha inflexión está relacionado con la fórmula del precipitado, $\text{MA}_{q/p} (\text{OH})_{r/p}$, mediante la expresión:

$$\alpha \approx \frac{r}{2p}.$$

6ª.- Se ha aplicado el modelo anterior a la obtención del hidroxiacetato de cobre. Se ha considerado el AcH sin disociar como uno más de entre los complejos formados durante el proceso.

La hidrólisis alcalina del acetato de cobre, por el método del volúmen fijo, a temperatura ambiente y presión ordinaria, utilizando concentraciones inferiores a las de saturación, conduce siempre al $\text{Cu Ac}_{1/2} (\text{OH})_{3/2} \cdot 3/4 \text{H}_2\text{O}$. Entre las aguas madres y el precipitado se cumplen con bastante aproximación las relaciones previamente deducidas en el modelo teórico.

7ª.- El hidroxiacetato de cobre cristaliza en el sistema monoclinico con parámetros cristalinos: $a=7,54$, $b=9,44$, $c=10,01$ y $\beta=102^{\circ}94'$ con un volumen de la celdilla unidad de $697,14 \text{ \AA}^3$ en la que existen cuatro moléculas de $\text{Cu}_2\text{Ac}(\text{OH})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

Se ha realizado un estudio de la descomposición térmica del producto por medio del A T D, tanto en presencia del aire como en atmósfera inerte de nitrógeno.

El producto de solubilidad en función de las actividades para el $\text{Cu Ac}_{1/2}(\text{OH})_{3/2} \cdot 3/4 \text{H}_2\text{O}$ vale $1,84 \cdot 10^{-16}$. A partir de este valor se han calculado las principales funciones termodinámicas.

8ª.- La hidrólisis alcalina del acetato de cinc, en condiciones análogas a las descritas para el cobre, da siempre $\text{Zn Ac}_{1/2}(\text{OH})_{3/2} \cdot 3/4 \text{H}_2\text{O}$. También aquí se adaptan bien los resultados experimentales a las previsiones teóricas.

El hidroxiacetato de cinc cristaliza en el sistema monoclinico y tiene una celdilla unidad de $1.237,35 \text{ \AA}^3$ en la cual se encuentran **cuatro** moléculas de $\text{Zn}_2\text{Ac}(\text{OH})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$. Los parámetros cristalinos son: $a=13,57$, $b=15,67$, $c=5,90$ y $\beta=99^{\circ}41,8'$.

La descomposición térmica del hidroxiacetato de cinc ha sido estudiada siguiendo la misma metodología que para el hidroxiacetato de cobre.

El producto de solubilidad del $\text{Zn Ac}_{1/2}(\text{OH})_{3/2} \cdot 3/4 \text{H}_2\text{O}$ en función de las actividades de sus iones constituyentes vale $7,40 \cdot 10^{-15}$. A partir de este dato se han calculado las principales funciones termodinámicas del compuesto.

9ª.- Tanto el acetato de cobre como el de cinc tienen un comportamiento hidrolítico muy similar a los respectivos cloruros. En realidad -como se desprende del cálculo de las especies iónicas complejas existentes en las aguas madres- el acético, a los pH de formación de estas hidroxisales, para disoluciones de normalidad comprendida entre 0,1 y 0,5, se comporta como un ácido bastante disociado.

10^a.—Se han aplicado las ecuaciones generales, antes deducidas, al acetato de plomo; este producto al hidrolizarse, a temperatura ambiente y presión ordinaria, utilizando el método del volumen fijo, da lugar a una sola hidroxisal de fórmula $\text{Pb Ac (OH)}_{1/2} \cdot \text{H}_2\text{O}$. En comparación con la hidrólisis del Cl_2Pb se echa en falta otra hidroxisal de fórmula $\text{Pb Ac}_{1/2}(\text{OH})_{3/2}$. La explicación de esta ausencia tal vez estribé en que al pH (11,30) en que debiera producirse la formación de esa hidroxisal, se presenta ya el óxido de plomo hidratado y comienzan a aparecer plumbitos en las aguas madres.

11^a.—En general puede concluirse que los acetatos tienen un comportamiento análogo a los cloruros y tiocianatos de los mismos cationes, salvo que los tramos rectos que aparecen durante la formación de sus respectivas hidroxisales suelen estar en posiciones más elevadas que las de ácidos más fuertes. No parecen existir, por otra parte, impedimentos estéricos.

12^a.—Se han deducido las expresiones de $[\text{M}^{++}]$, $[\text{A}^-]$ y $[\text{OH}^-]$ en función de α cuando al hidrolizarse una sal neutra se obtienen varias hidroxisales. También aquí se han supuesto volumen fijo y las mismas condiciones operatorias.

Cuando una sal neutra da origen por hidrólisis alcalina a varias hidroxisales, éstas aparecen sucesivamente, en orden creciente de basicidad. Los puntos de inflexión de la curva de hidrólisis marcan el fin de la evolución de cada hidroxisal menos básica en la más básica siguiente. Asimismo los valores de α para los que se producen las inflexiones están relacionados con las fórmulas de los precipitados. En el tramo de menos pendiente, que hay entre inflexión e inflexión, puede determinarse, para cada punto, la proporción existente entre las dos hidroxisales o entre la última hidroxisal y el hidróxido correspondiente. Se han deducido relaciones numéricas entre los productos de solubilidad de cada hidroxisal con los de las que le precede y sucede. Asimismo se ha establecido el valor mínimo que ha de tener la concentración inicial

de la sal neutra para que la primera hidroxisal obtenida sea la de menor basicidad posible.

13^a.— También se han aplicado las ecuaciones deducidas para el caso de varias hidroxisales sucesivas a dos sales neutras: el tiocianato de plomo y el cloruro de plomo. Ambos se hidrolizan en varias etapas; primero dan una hidroxisal 1:1 y luego otra 3:1, obteniéndose finalmente el $\text{PbO} \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$. Cabe la duda de si entre la última hidroxisal mencionada y el óxido hidratado existen otras hidroxisales intermedias. Por otra parte, ambos procesos se ajustan bastante bien a los esquemas teóricos previamente deducidos. Esta circunstancia nos ha permitido calcular, pese a dificultades analíticas, un valor aproximado del producto de solubilidad "convencional" para el $\text{Pb}(\text{SCN})_{1/2}(\text{OH})_{3/2}$.

14^a.— Se han estudiado las condiciones generales que han de cumplir las sales neutras para que, a determinadas concentraciones, den origen directamente al hidróxido correspondiente. Como aplicación de este estudio se han tratado de obtener hidroxiacetatos de Cd, Co y Ni; cationes que no han dado —al menos en nuestras condiciones operatorias— los respectivos hidroxiacetatos. Tampoco se han obtenido éstos cuando se partió de disoluciones saturadas, operando en medio hidroalcohólico.

15^a.— Se ha desarrollado un modelo de hidrólisis alcalina para cationes tri-valentes. Las ecuaciones obtenidas son análogas a las de los divalentes aunque, naturalmente, son de una mayor complejidad. También en este caso se ha supuesto volumen fijo y se han desglosado los posibles tramos, al tiempo que se hacían las dos hipótesis habituales ($\lambda = 0$ y $\lambda > 0$). Se han deducido $[\text{M}^{3+}]$, $[\text{A}^-]$ y $[\text{OH}^-]$ en función de α así como las condiciones de formación de una y varias hidroxisales.

16ª.- Como aplicación se estudió el caso del Ac_3Al . Se partió de $\text{Al Ac}(\text{OH})_2$, el cuál evoluciona por adición de $\text{Na}(\text{OH})$ y se transforma en $\text{Al}(\text{OH})_3$; la hidroxisal por medio del acético concentrado da Ac_3Al , pero este producto es inestable y retorna a $\text{Al Ac}(\text{OH})_2$.

17ª.- Como quiera que las hidroxisales pueden obtenerse tanto directamente (a partir de una sal neutra) como a partir del óxido (o hidróxido) correspondiente, se han planteado las ecuaciones generales de este último proceso -de obtención inversa- en función de las cantidades de ácido añadidas. Se ha supuesto -como es el caso más frecuente- que parte del hidróxido (o del óxido) permanecen inicialmente insolubilizados y solo van disolviéndose a medida que progresa la acidulación del medio. También aquí se han distinguido los casos en que se forma una sola hidroxisal y aquellos otros en que varias hidroxisales intermedias aparecen sucesivamente, según un orden decreciente de basicidad. Las condiciones generales de formación son exactamente las mismas que ya se habían deducido para las obtenciones directas. Asimismo se han establecido las condiciones que deben satisfacer concentraciones y constantes de equilibrio para que no se presenten hidroxisales intermedias.

18ª.- Como aplicación inmediata de los modelos anteriores se han obtenido los hidroxiacetatos de Cu , Zn y Pb utilizando óxidos e hidróxidos de dichos metales, los cuales se hicieron reaccionar con acético siguiendo el método del volumen fijo. Los productos conseguidos por medio de estos procesos inversos son idénticos a los del proceso directo.

También se hizo un breve estudio de la obtención inversa de los hidroxiclорuros de plomo habiéndose logrado tanto el 3:1 como el 1:1; se utilizó como producto de partida el $\text{PbO} \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$.

19ª.- Mediante una simple modificación de las ecuaciones generales ya encontradas para las obtenciones inversas se han adaptado éstas a las

hidroxisales conseguidas a partir de sal neutra con óxidos e hidróxidos de su mismo catión. El modificar la proporción de sal neutra e hidróxido equivale a operar con distintos valores de α .

20ª.- Como aplicación de las ecuaciones anteriores también se obtuvieron los hidroxiacetatos de cobre, cinc y plomo.

21ª.- En la precipitación de hidroxisales a partir de disoluciones que contienen más de un anión (distinto del OH^-) o más de un catión hemos estudiado dos tipos: el de las precipitaciones que tienen lugar por separado -simultánea o sucesivamente- y el de las que originan fase única al tiempo que se presentan sustituciones isomórficas.

Las disoluciones que contienen simultáneamente acetato de cobre y acetato de cinc experimentan al hidrolizarse una precipitación escalonada, de tal manera que los respectivos hidroxiacetatos se forman por separado, agotándose primero el cobre y luego el cinc. Esto indica que caso de existir la sustitución isomórfica, ésta tiene lugar en pequeñas proporciones.

Lo mismo ocurre al precipitar disoluciones en las que hay cloruro y acetato de cobre. No parece formarse un hidroxiclороacetato mixto del catión sino que se produce una precipitación fraccionada de ambas hidroxisales, primero del hidroxiclорuro y luego hidroxiacetato. Con mezclas de cloruro y acetato de cinc el proceso transcurre de la misma forma; también aquí el ión halógeno predomina sobre el carboxílico.

22ª.- Para la sustitución isomórfica se han deducido las ecuaciones generales de los intercambios entre el precipitado y las aguas madres, así como la relación θ entre las constantes de velocidad. También se ha considerado el valor límite de θ para $\alpha \rightarrow 0$.

23ª.- Los hidroxiclорuros mixtos de cobalto y níquel constituyen un ejemplo interesante de sustitución isomórfica. Se ha encontrado para este proceso un valor de θ que resultó ser 1,16, lo cual puede interpretarse como un ligero predominio del Ni en los precipitados mientras el Co tiende a quedarse en las aguas madres.

24ª.- Se establecieron las ecuaciones generales para el proceso de precipitación de una hidroxisal doble de fórmula definida. En éste caso se tuvo en cuenta, también, la posibilidad de que se presente hidrólisis espontanea capaz de acumularse a la hidrólisis inducida o provocada. Asimismo se tomó en consideración el hecho, frecuente, de que el agente hidrolizante pueda proporcionar, simultaneamente, uno de los cationes necesarios para formar la hidroxisal doble.

25ª.- Como aplicación del modelo de formación de una hidroxisal doble de fórmula definida, se obtuvo el hexahidroxisulfato trialuminico monopotásico, producto para el cual se ha realizado, además, una estimación de su hidrólisis espontanea en función de la hidrólisis provocada. En todos los casos se encontró la misma formula para el precipitado.

También se obtuvo el hexahidroxisulfato trialuminico monosódico, utilizandose en este caso Na OH como agente hidrolizante y como sustancia capaz de proporcionar el ión Na^+ , uno de los constituyentes de la sal doble.

Entre el sodio y el potasio de los dos productos anteriores cabe una sustitución isomórfica, parcialmente controlable por las proporciones iniciales de ambos cationes. El valor de θ , cociente de las constantes de velocidad de los intercambios de iones Na^+ y K^+ con el precipitado, resultó valer 0,07 lo cual indica una fuerte retención del potasio en el precipitado y una clara tendencia del sodio a pasar a las aguas madres.

26^a.— Finalmente conviene destacar que, en los procesos de obtención de las hidroxisales es posible prever —dadas las curvas de hidrólisis— cuales van a ser las formulas de los precipitados. Los modelos establecidos en este trabajo parecen ser bastante adecuados para explicar parte de los fenómenos que se producen en la formación de hidroxisales simples y mixtas. Tan solo nos falta añadir que según hemos podido comprobar, a lo largo del presente estudio, para un mejor conocimiento de los procesos concretos de hidrólisis es preciso disponer de valores cada vez más fiables de las constantes de formación de complejos, de los productos de solubilidad y de las constantes relativas de velocidad, éstas últimas en el caso de las sustituciones isomórficas. Los valores que aquí hemos encontrado solo han pretendido ser una primera aproximación.

2-1

8.- BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- I-1.- García Martínez O. Tesis. Enero 1865
- I-2.- Cruz Cumplido M. Tesis Febrero 1865
- I-3.- Rasines Linares I. Tesis Marzo 1970
- I-4.- Cantero Alarcón D. Tesis Octubre 1974
- I-5.- Torres Gomez M. Tesis Julio 1975
- I-6.- Zurano Hernández G. Tesis Marzo 1976
- I-7.- Palacios Vida M.A. Tesis Septiembre 1978
-
- I-8.- Parada Cortina C. Tesis. Marzo 1978
- I-9.- Feitknecht W. Cano Ruiz J. Oswald W. Anal. Fis. Quim. LviB, 175, (1958).
- I-10- Cruz Cumplido M. Cano Ruiz J. Gutierrez Rios E, Anal. Fis. Quim. 50B, 839, (1864).
- I-11.- Palacios Vida A. Guerrero Laverat A., Garcia Martínez O. Gutierrez Rios E. An. Quim. 70, 125, (1974).
- I-12.- Zurano Hernández G. García Martínez O. Guerrero Laverat A. Gutierrez Rios E. An. Quim. 70, 135, (1974).
- I-13.- Zurano Hernández G. García Martínez O. Guerrero Laverat A. Ramirez García A. An. Quim. 71, 582 (1975).
- I-14.- Torres Gómez P. García Martínez O. Guerrero Laverat A. An. Quim. 73, 365, (1977).
- I-15.- Torres Gómez P. Garcia martinez O., Guerrero Laverat A. An. Quim. 74, 1214, (1978).
-
- I-16.- Guerrero Laverat Alejandro, Tesis, Marzo 1978
- I-17.- Feitknecht W. Fortsch. Chem. Forsch. 2, 670, (1953)
- I-18.- Kimaya M. Murakami K. Takada T. Chem. Letters, 23-28, (1976).
- II-1.- Guerrero Laverat A. Fálder Rivero A. Gutierrez Rios E. An. Quim. 75, 205, (1869)
- II-2.- Guerrero Laverat A. Fálder Rivero A. Gutierrez Rios E, An. Quim. 75, 209, (1979)
- II-3.- Guerrero Laverat A. Fálder Rivero A. Gutierrez Rios E. An. Quim. 75, 213, (1979).

- III-1.- Sillen L.G. y Martell A.E. "Stability Constants of Metal-ion complexes. Chemical Society, London 1964
- III-2.- Baes C.F. Mesmer R.E. "The hydrolysis of Cations" John Wiley & Son, New York 1976.
- III-3.- Ito T. Nature, 164, 755 (1950)
- III-4.- L. Sucre, "Least. Square unit cell refinement". Friburg University, Febrero 1973.
- III-5.- Butler J.M. "Ionic Equilibrium" Addison Wesley Publishing, Massachussets, 1964.
- III-6.- Latimer W.M. "Oxidations Potentials" 2^a Ed. 1961.
- III-7.- "X-Ray Powder Diffraction file. American Society for Testing Materials, Philadelphia, U.S.A.
- III-8.- Oswald W. Gunter, Stahlin. Helv. Chim. Acta, 51, 1389, (1968).
- III-9.- Zurano H. G., Ramírez García A., Guerrero Laverat A. Comunicación privada.
- VI-1.- Guerrero Laverat A. Patente n^o-490.195, C.S.I.C.
- VI-2.- Parker R.L. The American Miner. 47, 127 (1962)