

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Formación de hidroxisales durante la precipitación de hidróxido de cromo (III) a partir de disoluciones de sulfato de cromo (III), de cloruro de cromo (III) y de nitrato de cromo (III)

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Manuel Abella Suárez

DIRECTOR:

Segundo Jiménez Gómez

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326695524

T1

543

ABE

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

Formación de hidroxisales durante la precipitación de hidróxido de cromo(III) a partir de disoluciones de sulfato de cromo(III), de cloruro de cromo(III) y de nitrato de cromo(III).

MEMORIA que para optar al Grado de Doctor
en CIENCIAS QUIMICAS presenta
MANUEL ABELLA SUAREZ

Madrid, Enero 1979

b16296369
i37390867



Este trabajo ha sido realizado en la Cátedra de Química General y Analítica de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos de Madrid, bajo la dirección del Prof. Dr. D. Segundo Jiménez Gómez, titular de la Cátedra, a quien expreso mi más profundo y sincero agradecimiento por sus valiosas orientaciones y ayuda recibida en todo momento durante el desarrollo experimental y en la elaboración e interpretación de los resultados.

Asimismo, quiero agradecer al Excmo. Sr. Prof. Dr. D. Angel Vián Ortuño la cordial acogida que siempre me ha manifestado, y el que haya aceptado patrocinar esta tesis en la Facultad de Ciencias Químicas.

También deseo expresar mi gratitud al Prof. Dr. D. Juan Miró Chavarría, Catedrático de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Madrid, por haber puesto a mi disposición la utilización del espectrofotómetro de absorción atómica de sus laboratorios, y al Dr. Igea por su ayuda en la realización e interpretación de los difractogramas de Rayos X.

Finalmente, agradezco a todos los colaboradores de la Cátedra de la E.T.S. de Ingenieros Agrónomos, en especial a D. Domingo Machuca, todas las atenciones que me han mostrado durante la realización de este trabajo.

I N D I C E

	<u>Página</u>
I .- INTRODUCCION	1
II .- ANTECEDENTES TEORICOS	6
II.1. <u>Hidróxido de cromo (III)</u>	7
II.2. <u>Hidroxisales</u>	14
III.- PRECIPITACION DEL HIDROXIDO DE CROMO (III) Y DE HIDROXISALES A PARTIR DE SULFATO DE CRO- MO (III)	21
III.1. <u>Parte experimental. Aspectos generales</u> ...	22
III.1.1. Condiciones operativas	22
III.1.2. Métodos de análisis	23
III.2. <u>Precipitación con hidróxido sódico</u>	25
III.2.1. Rendimiento de precipitación	25
III.2.2. Análisis de productos	23
III.2.3. Resultados y discusión	32
III.2.4. Estudio de rayos X	39
III.3. <u>Precipitación con amoníaco acuoso</u>	43
III.3.1. Rendimiento de precipitación	43
III.3.2. Análisis de productos	45
III.3.3. Resultados y discusión	45
III.3.4. Estudio de rayos X y termogravimétrico	54

IV .-	PRECIPITACION DE HIDROXIDO DE CROMO (III) Y DE HIDROXISALES A PARTIR DE CLORURO DE CRO- MO (III)	61
IV.1.	<u>Parte experimental. Aspectos generales</u> ...	62
IV.1.1.	Condiciones operativas	62
IV.1.2.	Métodos de análisis	64
IV.2.	<u>Precipitación con hidróxido sódico</u>	64
IV.2.1.	Rendimiento de precipitación	64
IV.2.2.	Análisis de productos	68
IV.2.3.	Resultados y discusión	68
IV.2.4.	Estudio de rayos X	79
IV.3.	<u>Precipitación con amoniaco acuoso</u>	83
IV.3.1.	Rendimiento de precipitación	83
IV.3.2.	Análisis de productos	85
IV.3.3.	Resultados y discusión	85
IV.3.4.	Estudio de rayos X y termogravimétrico	
V .-	PRECIPITACION DE HIDROXIDO DE CROMO (III) Y DE HIDROXISALES A PARTIR DE NITRATO DE CRO- MO (III)	102
V.I.	<u>Parte experimental. Aspectos generales</u> ...	103
V.1.1.	Condiciones operativas	103
V.1.2.	Métodos de análisis	104
V.2.	<u>Precipitación con hidróxido sódico</u>	105
V.2.1.	Rendimiento de precipitación	105

	<u>Página</u>
V.2.2. Análisis de productos	108
V.2.3. Resultados y discusión	108
V.2.4. Estudios de rayos X	118
V.3. <u>Precipitación con amoniaco</u>	120
V.3.1. Rendimiento de precipitación	120
V.3.2. Analisis de productos	120
V.3.3. Resultados y discusión	125
V.3.4. Estudio de rayos X y termogravimétrico	130
VI .- ESTUDIO COMPARATIVO DEL COMPORTAMIENTO SEGUN LAS DISTINTAS SALES INICIALES	140
VI.1. <u>Hidróxido sódico como precipitante</u>	141
VI.2. <u>Amoniaco acuoso como precipitante</u>	151
VI.3. <u>Algunas observaciones relativas a las caracte- rísticas de los precipitados</u>	160
VI.3.1. Aspecto externo y color	160
VI.3.2. Filtrabilidad	161
VI.3.3. Higroscopicidad	161
VI.3.4. Estructura cristalina	162
VI.3.5. Descomposición térmica	164
VII .- CONCLUSIONES	165
VIII.- BIBLIOGRAFIA	169

INDICE DE TABLAS

Página

I.-	Relación entre la concentración molar de ión cloruro y las distintas especies - iónicas de cromo (III) presentes en la disolución	18
II.-	Resultados analíticos de la precipitación de disoluciones de sulfato de cromo (III) con NaOH	30
III.-	Relación $[SO_4^{2-}] / [Cr^{3+}]$ y proporciones re- lativas de hidroxisulfato al precipitar - con NaOH	34
IV.-	Datos cristalográficos del Cr_2O_3	42
V.-	Resultados analíticos de la precipitación de disoluciones de sulfato de cromo (III) con NH_3 aq.	46
VI.-	Relación $[SO_4^{2-}] / [Cr^{3+}]$ y proporciones re- lativas de hidroxisulfato al precipitar - con NH_3 aq.	48
VII.-	Resultados analíticos de la precipitación de disoluciones de cloruro de cromo (III) con NaOH	69

VIII.-	Relación $[Cl^-]/[Cr^{3+}]$ y proporciones relativas de hidroxiclорuro al precipitar con NaOH	73
IX.-	Situación y altura de los picos en los difractogramas de los productos obtenidos - al precipitar disoluciones de cloruro de cromo (III) con NaOH	81
X.-	Datos cristalográficos del $Cr(OH)_3$	82
XI.-	Resultados analíticos de la precipitación de disoluciones de cloruro de cromo (III) con NH_3 aq.	86
XII.-	Relación $[Cl^-]/[Cr^{3+}]$ y proporciones relativas de hidroxiclорuro al precipitar con NH_3 aq.	89
XIII.-	Situación y altura de los picos en los difractogramas de los productos obtenidos - al precipitar disoluciones de cloruro de cromo (III) con NH_3 aq.	97
XIV.-	Resultados analíticos de la precipitación de disoluciones de nitrato de cromo (III) con NaOH	109

XV.-	Relación $[\text{NO}_3^-]/[\text{Cr}^{3+}]$ y proporciones relativas de hidroxinitrato al precipitar con NaOH	112
XVI.-	Situación y altura de los picos en los difractogramas de los productos obtenidos al precipitar disoluciones de nitrato de cromo (III) con NaOH	119
XVII.-	Resultados analíticos de la precipitación de disoluciones de nitrato de cromo (III) con NH_3 aq.	122
XVIII.-	Relación $[\text{NO}_3^-]/[\text{Cr}^{3+}]$ y proporciones relativas de hidroxinitrato e hidróxido al precipitar con NH_3 aq.	126
XIX.-	Situación y altura de los picos en los difractogramas de los productos obtenidos al precipitar disoluciones de nitrato de cromo (III) con NH_3 aq.	132
XX.-	Rendimientos de precipitación comparados de las tres sales al precipitar con NaOH.....	142
XXI.-	Porcentajes de hidroxisal en función de los aniones presentes al precipitar con NaOH .	148

XXII.- Rendimientos de precipitación comparados de las tres sales al precipitar con NH_3 aq.	152
XXIII.- Porcentajes de hidroxisal en función de - los aniones presentes al precipitar con - NH_3 aq.	157

INDICE DE FIGURAS

	<u>Página</u>
1.- Diagrama de equilibrio de las especies cloro- cromo en función de la concentración de - - cloruros	20
2.- Rendimiento de precipitación con NaOH a par- tir de disoluciones de sulfato de cromo (III)	26
3.- Variación del pH alcanzado en función del - NaOH añadido	29
4.- Precipitación con NaOH. Influencia del pH a diferentes temperaturas	36
5.- Precipitación con NaOH. Influencia de la tem- peratura	38
6.- Difractogramas de un producto obtenido a par- tir de disoluciones de sulfato de cromo (III) precipitado con NaOH	40
7.- Rendimiento de precipitación con NH_3 aq. a - partir de disoluciones de sulfato de cromo (III)	44
8.- Precipitación con NH_3 aq. Influencia del pH a diferentes temperaturas	50

9.- Precipitación con NH_3 aq. Influencia de la temperatura	53
10.- Termograma de un precipitado obtenido a partir de disoluciones de sulfato de cromo (III)	58
11.- Rendimiento de precipitación con NaOH a partir de disoluciones de cloruro de cromo (III)	66
12.- Precipitación con NaOH. Influencia del pH a diferentes temperaturas	76
13.- Precipitación con NaOH. Influencia de la temperatura	78
14.- Rendimiento de precipitación con NH_3 aq. a partir de disoluciones de cloruro de cromo (III)	84
15.- Precipitación con NH_3 aq. Influencia del pH a diferentes temperaturas	92
16.- Precipitación con NH_3 aq. Influencia de la temperatura	95
17.- Termograma de un precipitado obtenido a partir de disoluciones de cloruro de cromo (III)	99
18.- Rendimiento de precipitación con NaOH a partir de disoluciones de nitrato de cromo (III)	107

19.- Precipitación con NaOH. Influencia del pH a diferentes temperaturas	116
20.- Precipitación con NaOH. Influencia de la temperatura.	117
21.- Rendimiento de precipitación con NH_3 aq. a partir de disoluciones de nitrato de cromo (III)	121
22.- Precipitación con NH_3 aq. Influencia del pH a diferentes temperaturas	129
23.- Precipitación con NH_3 aq. Influencia de la temperatura	129 bis
24.- Difractogramas de los productos obtenidos al precipitar disoluciones de nitrato de cromo (III) 0,1 molar con NH_3 aq. a temperatura de 20°C.	133
25.- Difractogramas de los productos obtenidos al precipitar disoluciones de nitrato de cromo (III) 0,2 molar con NH_3 aq. a temperatura de 20°C	134
26.- Difractogramas de los productos obtenidos al precipitar disoluciones de nitrato de cromo (III) 0,3 molar con NH_3 aq. a temperatura de 20°C	135

27.- Termograma de un precipitado obtenido a partir de disoluciones de nitrato de cromo -
(III)

I.- INTRODUCCION

I.- INTRODUCCION

El desarrollo tecnológico actual viene caracterizado por dos connotaciones básicas: por una parte, el aprovechamiento y reciclado de recursos, y por otra evitar vertidos industriales con aporte de contaminantes al medio ambiente, y más en concreto a ríos y cauces acuosos. Ambos factores convergen en la práctica en la necesidad de eliminar los contaminantes de forma previa al vertido, siendo frecuente que, en el caso de los iones metálicos pesados en solución, tal eliminación se realice mediante la precipitación de dichos iones con álcalis.

En el presente trabajo se pretende estudiar la eliminación de sales de cromo de disoluciones acuosas, con objeto de determinar las condiciones que compatibilicen un máximo de rendimiento de recuperación con un mínimo consumo de álcali. Constituye pues este trabajo, en cierto modo, un estudio paralelo a los realizados con anterioridad con objeto de recuperar cinc a partir de disoluciones de cloruro de cinc optimizando rendimientos de precipitación con un mínimo contenido de cloruros en el óxido final, de forma tal que este producto sea adecuado para la electrometalurgia del cinc. (1)

La presencia del cromo en aguas naturales bajo diferentes formas tiene su origen en las descargas indus

triales. En efecto, se utilizan sales de cromo en la industria del curtido de pieles, cuya eficacia suele estar relacionada con la basicidad de la sal empleada (2), - en la industria textil y en general en el acabado de los metales con objeto de disminuir los problemas que plantea la corrosión. Con tales fines se emplean notables cantidades de cromo bajo la forma de cromatos y dicromatos (3). Por otra parte, hay también otros procesos industriales que dan origen a vertidos de sales crómicas en mayor o menor cuantía. Tal es el caso del procedimiento electrolítico propuesto por Mikhina y colaboradores en el que, en un intento de resolver las dificultades que lleva consigo la obtención de cloro por la vía convencional, aborda la producción simultánea de cromo y cloro por electrolisis del cloruro de cromo (III), con la ventaja de una disminución de costas en relación con los métodos aluminotérmicos (4,5), utilizando para ello disoluciones de cloruro de cromo (III) obtenidas a partir del hidróxido de cromo (III) (6).

Además de estos objetivos, de clara implicación industrial, el presente trabajo ofrece una indiscutible vertiente química analítica, pues si bien es cierto que los métodos de absorción atómica vienen desplazando a los procedimientos volumétricos y gravimétricos, la realidad es que siguen manteniendo su vigencia, y no obstante los conocimientos que hoy se tienen sobre el compor--

tamiento termogravimétrico de los hidróxidos de cromo -
(III), todavía son posibles aportaciones que permitan -
perfilar las condiciones operativas en el ámbito analíti-
co derivadas de la composición de la disolución a preci-
pitar e incluso de la concentración de cromo (III) en -
las mismas.

En efecto, la precipitación de hidróxidos metáli-
cos pasa casi siempre a través de la formación de hidro-
xisales de composición muy variable. Conviene advertir,
no obstante, que éste no es el único camino para formar
hidroxisales, sino que éstas pueden aparecer también du-
rante la precipitación de las sales de cationes ácidos,
a pH tan bajos, que sería presumible la formación de sa-
les neutras (7).

Desde el punto de vista de la purificación de ver-
tidos o del reciclado de productos, la formación de hi-
droxisales, aún cuando sea de forma poco controlada, pue-
de tener el resultado práctico de una exigencia de álca-
li inferior a la que correspondería para la formación es-
tequiométrica del hidróxido. Por otra parte, desde el -
plano de la química analítica la formación de hidroxisa-
les puede exigir un tratamiento térmico diferente en su
transformación a óxido según la proporción de hidroxisal
y la naturaleza del anión que forma parte de la misma.

En el presente trabajo no se trata de obtener hi-
droxisales como tales especies químicas, sino de ver en

qué proporción se forman éstas, en función de las condiciones operativas, tales como el pH de precipitación, temperatura, naturaleza del anión salino y agente de precipitación.

Las hidroxisales de los metales bivalentes han sido las más ampliamente estudiadas (8), destacando los trabajos de W. Feitknecht, cuyos antecedentes datan al menos de 1930, (9), así como los realizados a partir del año 1957 en el Instituto de Química Inorgánica del C.S.I.C. por el Prof. Gutiérrez Ríos y su escuela, quienes han publicado numerosos estudios, algunos de los cuales se recogen en la bibliografía (10).

Menos frecuentes son, sin embargo, los estudios realizados sobre hidroxisales de cationes trivalentes (11) y en concreto las que se refieren a la precipitación del ión cromo (III), del que sólo se han encontrado referencias sobre los sulfatos básicos (12), nitratos básicos (13) y acetatos básicos (14), así como un intento de determinar por procedimientos analíticos las fórmulas estructurales de las sales complejas del cromo de tipo básico (15).

II.- ANTECEDENTES TEORICOS.

II.- ANTECEDENTES TEORICOS

II.1.- Hidróxido de cromo (III)

El hidróxido de cromo (III) no aparece en la bibliografía como una especie química claramente definida. Pascal (16) afirma que no se conoce el hidróxido y que a presión normal se obtiene el óxido de cromo más o menos hidratado, sin que a su juicio se pueda dictaminar el número de moléculas de agua de hidratación, dando por válido el hecho de que el hidróxido es una mezcla de hidratos del óxido. Sieewert, ya en 1861, aseguraba precipitar hidróxido de cromo (III) puro mediante gas amoniacó en disoluciones de cromo (III) hirviendo, pero hacía la advertencia de que si la precipitación se hace en frío el precipitado contiene sales de amonio. Partington (17), al recoger los antecedentes anteriores hace notar que, aún en el supuesto anterior, la composición del precipitado depende del grado y forma de desecación, no detectándose en el diagrama de rayos X ninguna estructura cristalina. Estudios posteriores (18) llegan a concluir que el hidróxido de cromo (III) puede considerarse como el producto final de un proceso continuo de polimerización, es decir, de una polimerización que tiene lugar a través de un puente formado por un grupo OH^- .

Estos antecedentes, aunque algunos no sean demasia

do actuales, prueban la complejidad de esta especie química, cuya estequiometría puede variar según el método de preparación. Duval (19), dentro de su excelente aportación al conocimiento termogravimétrico de los precipitados, obtuvo termogramas del hidróxido de cromo (III) preparado por precipitación con anilina (20), con hidroxilamina (21), con cianato (22), con nitrito amónico (23), con una mezcla de ioduro y iodato potásico (24), con amoniaco en exceso (25), e incluso también con una corriente gaseosa formada por amoniaco y aire (26), poniendo de manifiesto que los precipitados obtenidos en cada caso son distintos, aunque afirma que los productos son mezclas de hidróxido de cromo (III) y de diversos hidratos del óxido. Duval, sin embargo, no consideró la posibilidad de que puedan existir coprecipitadas con el hidróxido las hidroxisales.

Pero, incluso operando de una forma análoga, se pueden obtener dos formas distintas de $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. El α -hidróxido obtenido a partir de una disolución de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, y el β -hidróxido que precipita si se parte de la disolución de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$. El primero se disuelve en ácidos diluïdos para formar sales de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, y el segundo produce sales de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ y es insoluble en ácido acético. Como es lógico existirá también el hidróxido e hidroxisales a partir de sales cuyo catión sea $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$. Esta posible complejidad del precipitado -

se aumenta si se tiene en cuenta que la forma $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ puede presentarse bajo los correspondientes isómeros cis y trans (27).

Desde un punto de vista teórico el límite inferior de pH para que se inicie la precipitación de cromo (III), deducido del valor del producto de solubilidad supuestas disoluciones 0,1 molares, será 4,24. En efecto, al ser el producto de solubilidad $10^{-30,3}$ (28) se tiene que:

$$P_s = [\text{Cr}^{3+}] [\text{OH}^-]^3$$

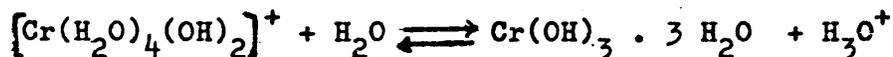
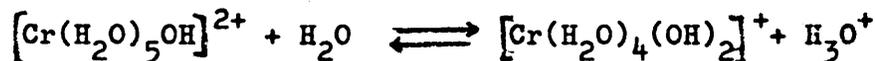
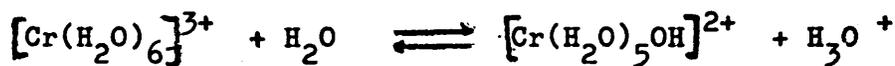
$$10^{-30,3} = 0,1 \cdot [\text{OH}^-]^3$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-9,76}$$

$$p\text{OH} = 9,76 \quad ; \quad \text{luego el } p\text{H} = 4,24 \text{ que será el mí-}$$

nimo necesario para comenzar la precipitación.

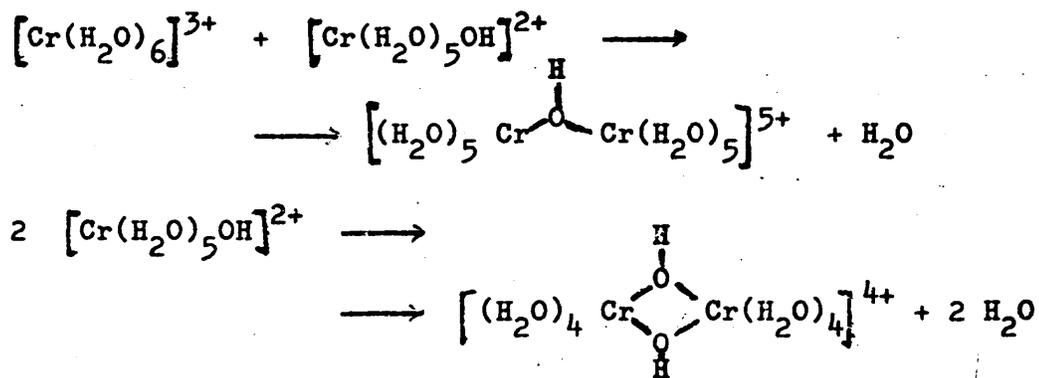
Ahora bien, esto sería sobre la base de considerar la reacción global de precipitación suponiendo un catión cromo (III) en disolución sin hidratar. Sin embargo está claro, según Bjerrum (29), que en disolución existe el ión complejo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ a quien es imputable la identidad de coloración y absorción de los cloruros, nitratos y sulfatos de cromo (III). Este ión, como es bien sabido, es ácido y se hidroliza de la forma siguiente:



Equilibrios que, como es natural, evolucionan hacia

la formación del hidróxido al elevar la temperatura, y por supuesto al neutralizar la acidez mediante la adición de una base. Ahora bien, siendo el valor de $pK_1 = 4$ (30), existe la probabilidad, desde un primer momento, que precipiten conjuntamente las hidroxisales correspondientes.

No obstante, y aún cuando como es lógico después se vuelva sobre el tema, la simple existencia de los iones acuocomplejos ofrecen la posibilidad de que se formen complejos polinucleares enlazados por uniones a través del grupo-OH, en los que incluso pueden aparecer anillos en los que participe el ión cromo. El proceso puede representarse esquemáticamente de la siguiente forma:



El diol cíclico es muy estable por lo que los complejos de uniones sencillas se transforman con facilidad en complejos con dobles uniones (31).

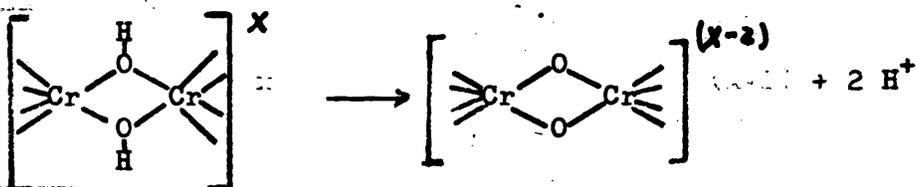
El proceso de polimerización puede dar lugar, así mismo, a largas cadenas llegando a alcanzar partículas de dimensiones coloidales, lo que favorece la precipitación del hidróxido de cromo (III) en la forma de hidrato, - - -

$\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, tridimensional.

Estos complejos polimerizados al mantener la coordinación de las moléculas de agua siguen conservando sus propiedades ácidas, pues continúan con la posibilidad de dejar libres los protones, coordinando consecuentemente los respectivos grupos OH^- .

Esta polimerización puede también tener lugar con otros ligandos como podrían ser el ión acetato y el mismo sulfato, lo que conduce a la coprecipitación de la hidroxisal.

Por acción del calor sobre el producto polimerizado se liberan hidrogeniones realizándose entonces las uniones a través de puentes de O^- :



Estos procesos pueden explicar los cambios de reactividad que se observan en el hidróxido de cromo (III) al envejecer y al ser secado en caliente.

Es un hecho conocido que el hidróxido recién precipitado se disuelve con facilidad en los ácidos minerales, mientras que cuando evoluciona con el tiempo se hace menos soluble, llegando a ser prácticamente insoluble si el hidróxido se ha calentado previamente. La explicación puede estar precisamente en el hecho de que en el hidróxido recién

preparado los grupos OH^- están simplemente coordinados. - Después de un cierto tiempo se va produciendo la polimerización a través de los grupos OH^- , que forman los puentes entre los iones cromo, con lo que pierden reactividad. Tal pérdida de reactividad es más acusada al transformarse por el calor en grupos puente $-\text{O}-$.

La coordinación de las moléculas de agua, de los OH^- , e incluso de los mismos puentes OH^- , puede verse modificada con la presencia en la disolución de aniones que pudieran llegar a desplazar a dos grupos coordinados del complejo. Naturalmente la capacidad relativa de los aniones para desplazar a los grupos coordinados será función de su propia tendencia a la coordinación. Cuando esta sea pequeña, como sucede en los aniones Cl^- , ClO_4^- y NO_3^- , prácticamente no se verificará la sustitución; sin embargo, en presencia de los iones acetato y sulfato cuyo poder de coordinación es notablemente mayor, ha de tener mayor tendencia a producirse.

Los aniones de mayor poder de coordinación llegan a desplazar a las uniones que producen la polimerización dando lugar, incluso, a la desaparición del polímero.

La tendencia de coordinación de los aniones más corrientes es: oxalato > acetato > sulfato > cloruro > nitrato > perclorato. Por lo tanto, si se desea tener una solución que contenga el ión $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ el anión presente en la solución deberá ser, preferiblemente, el perclorato o a lo su-

mo el ión nitrato, puesto que todos los demás se comprue--
ba experimentalmente que podrán desplazar una o más moléculas de agua (32).

La sustitución, pues, de las moléculas de agua coordinadas con el cromo (III) por el grupo OH^- dependerá de diversos factores, entre los que han de figurar la tendencia a la coordinación y las concentraciones de cualquier ligando que pueda estar presente; es decir, el estado de agregación y la composición de las especies químicas que contengan el Cr^{3+} estará determinado por la competencia entre los distintos ligandos posibles - OH incluido - por las posiciones de coordinación del Cr^{3+} . Si, por ejemplo, (33) se añade un álcali a una solución de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ el proceso de hidrólisis y la subsiguiente formación de cadenas unidas por el puente- OH se realizará hasta la precipitación del hidróxido de cromo, puesto que no existe ningún ligando con fuerza suficiente para introducirse en la molécula, pero si tal ligando existiera el proceso de polimerización se impediría y aparecería el complejo con éste.

La utilización de las sales de cromo como curtiente suponen estos procesos descritos anteriormente (34), así como también están implícitos en los procesos biológicos en los que el cromo actúa como principio activo (35).

Resulta interesante considerar que la presencia de estos u otros ligandos, tales como SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_3^- , PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, NO_3^- , aparte de su posible participación -

en la formación del complejo, como hemos indicado, tiene un positivo influjo en la coagulación y precipitación del $\text{Cr}(\text{OH})_3$ coloidal.

Martin Thomas, en el trabajo anteriormente citado (3); afirma la existencia de dos zonas de estabilidad del coloide. Por debajo de un $\text{pH} = 7,5$ en la que el coloide se presenta cargado positivamente, y por encima del $\text{pH} = 10,5$ donde existe el coloide negativo. Estos intervalos de pH son los que pueden ser modificados con la presencia de los aniones al desplazar el punto isoeléctrico hacia pH más ácidos (36).

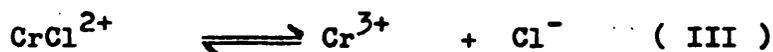
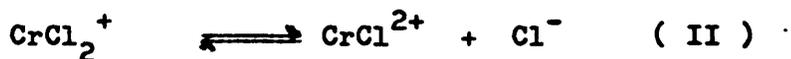
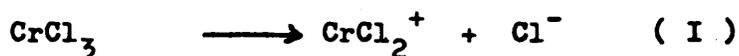
II. 2.- Hidroxisales

Como anteriormente se indicó, la hidrólisis escalonada del catión hexaacuocromo (III) ofrece ya la oportunidad desde el principio de la precipitación de que se formen hidroxisales. La proporción en que aparezcan precipitadas con el hidróxido es función de diferentes variables como son la concentración de la sal, la temperatura y velocidad de precipitación, la agitación, el tiempo de envejecimiento, los procesos de deshidratación, etc. No obstante, como es lógico, uno de los factores fundamentales para la formación de las diversas hidroxisales serán su solubilidad y el tipo de estructura (37). Normalmente las hidroxisales sólo tienen existencia en estado sólido por lo que su estudio, como tales, se suele basar en la -

determinación de sus estructuras cristalinas. En general son compuestos que precipitan de forma floculenta y muy dispersos; suelen ser muy insolubles y de estructura microcristalina. Resulta por ello difícil la preparación de un cristal único, e incluso recurriendo a su estudio mediante difracción de rayos X la información obtenida es con frecuencia insuficiente (38).

En el caso del cromo (III) es lógico esperar que la adición progresiva de álcalis proporcione distintos tipos de compuestos hidroxilados de acuerdo con las ecuaciones de hidrólisis que anteriormente quedan recogidas. Estos compuestos al ser complejos acuosos ofrecen, asimismo, la posibilidad de que algunos de sus ligandos H_2O sean sustituidos por otras bases de Lewis mas fuertes, presentes en la disolución. En efecto, en las disoluciones de cloruro de cromo (III) tetrahidrato existe la especie $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$ (39), lo que evidentemente justifica la formación de $[Cr(H_2O)_4Cl_2]OH$ durante la precipitación del hidróxido, especie que, como ya se ha indicado, ofrece las formas isómeras cis y trans. Igualmente podrá existir otra hidroxisal que se formaría a partir del catión $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$. Más aún, durante el proceso de olación, los aniones de mayor poder de coordinación pueden desplazar a los grupos OH que actúan como puente dando lugar a la demolición del polímero y, consecuentemente, a la aparición de las sales básicas.

Pero es que, además, y aún haciendo abstracción de que los aniones desplacen o no a las moléculas de agua - del grupo complejo, existe otra causa responsable de la formación de hidroxisales, como es la disociación progresiva de las sales de cromo y las especies disociadas predominantes en función de la concentración del anión. En efecto, para el caso concreto del cloruro de cromo (III) su disolución en agua da lugar a los siguientes procesos:



de los cuales el primero está totalmente desplazado por ser una ionización total, mientras que los valores de pK_1 y pK_2 son respectivamente - 0,71 y 0,6 (40).

Un balance de materia conduciría a

$$c = [\text{CrCl}_3]_i = [\text{CrCl}_2^+] + [\text{CrCl}^{2+}] + [\text{Cr}^{3+}]$$

en donde $[\text{CrCl}_3]_i$ es la concentración inicial del cloruro de cromo (III), y $[\text{CrCl}_2^+]$, $[\text{CrCl}^{2+}]$, $[\text{Cr}^{3+}]$ son las respectivas concentraciones de los iones en el equilibrio de disociación.

Las constantes de disociación permiten relacionar los distintos iones de la solución.

$$K_1 = \frac{[\text{CrCl}^{2+}] [\text{Cl}^-]}{[\text{CrCl}_2^+]} = 10^{0,71}$$

$$K_2 = \frac{[\text{Cr}^{3+}] [\text{Cl}^-]}{[\text{CrCl}^{2+}]} = 10^{-0,60}$$

pudiéndose deducir los siguientes valores de

$$[\text{CrCl}^{2+}] = [\text{Cr}^{3+}] \frac{[\text{Cl}^-]}{K_2}$$

$$[\text{CrCl}_2^+] = \frac{[\text{Cl}^-]}{K_1} [\text{CrCl}^{2+}] = [\text{Cr}^{3+}] \frac{[\text{Cl}^-]^2}{K_1 K_2}$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación de balance de materia, ésta permite establecer una relación entre la concentración de las distintas especies iónicas presentes en el equilibrio y la concentración de ión cloruro.

$$c = [\text{Cr}^{3+}] \left(1 + \frac{[\text{Cl}^-]}{K_2} + \frac{[\text{Cl}^-]^2}{K_1 K_2} \right)$$

$$c = [\text{CrCl}_2^+] \left(1 + \frac{K_1}{[\text{Cl}^-]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{Cl}^-]^2} \right)$$

$$c = [\text{CrCl}^{2+}] \left(1 + \frac{[\text{Cl}^-]}{K_1} + \frac{K_2}{[\text{Cl}^-]} \right)$$

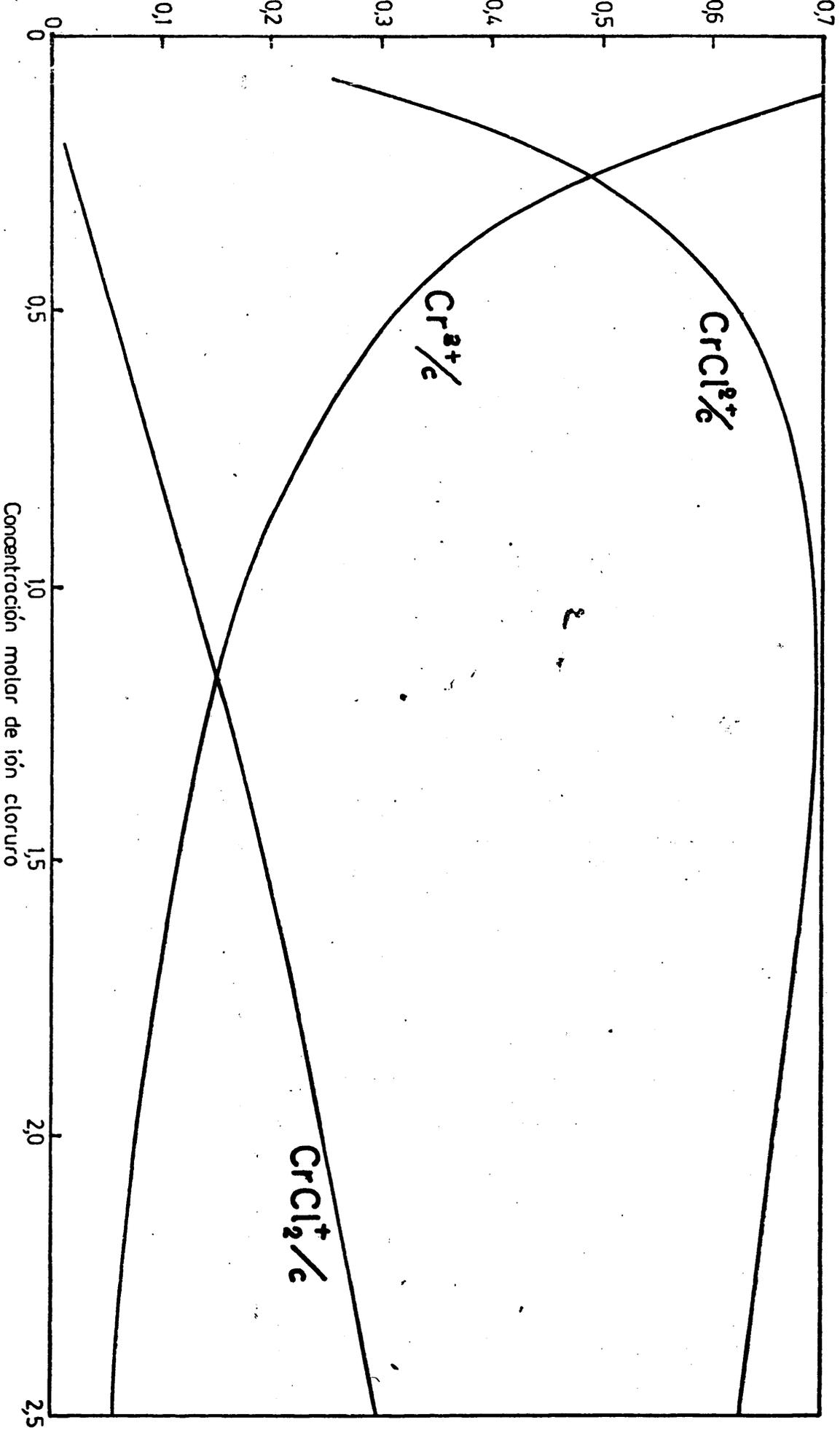
Expresiones matemáticas que permiten hallar los valores de las relaciones: $[\text{Cr}^{3+}]/c$, $[\text{CrCl}^{2+}]/c$ y $[\text{CrCl}_2^+]/c$ que quedan recogidos en la Tabla I

Tabla I.- Relación entre la concentración molar de ion cloruro y las distintas especies iónicas de cromo (III) presentes en la disolución.

$[Cl^-]$	$[Cr^{3+}]_c$	$[CrCl^{2+}]_c$	$[CrCl_2^+]_c$
0,10	0,7113	0,2831	0,0055
0,20	0,5472	0,4357	0,0169
0,25	0,4892	0,4880	0,0239
0,30	0,4416	0,5274	0,0308
0,52	0,3048	0,6311	0,0639
0,60	0,2726	0,6510	0,0761
0,80	0,2135	0,6802	0,1061
1,00	0,1736	0,6914	0,1348
1,10	0,1586	0,6930	0,1486
1,15	0,1514	0,69316	0,1554
1,155	0,1507	0,69315	0,1561
1,16	0,1500	0,69313	0,1567
1,20	0,1450	0,6928	0,1621
1,25	0,1390	0,6921	0,1687
1,30	0,1335	0,6912	0,1752
1,50	0,1147	0,6849	0,2003
2,00	0,0828	0,6598	0,2573
2,50	0,0632	0,6297	0,3069
3,00	0,0501	0,5992	0,3505
5,00	0,0248	0,4937	0,4814
5,10	0,0241	0,4893	0,4865

La representación gráfica, - Figura 1 - permite observar que para concentraciones de iones cloruro superiores a 0,25 molar, siempre aparece en mayor proporción el ión CrCl^{2+} , siendo muy inferiores las concentraciones de los otros dos iones, en especial la del CrCl_2^+ .

La especie iónica CrCl_2^+ aparece en mayor cuantía que la Cr^{3+} para concentraciones de ión cloruro superiores a 1,15 molar, siendo en todo caso bastante inferior a la del CrCl^{2+} . Teniendo en cuenta que, puesto que la primera disociación del CrCl_3 es total, una concentración - 0,3 molar de sal de cromo aporta iones cloruro en concentración aún superior, para la cual el ión predominante es el CrCl^{2+} , lo que permite predecir que la hidroxisal - - $\text{CrCl}(\text{OH})_2$ coprecipitará con el hidróxido $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$. Esta circunstancia es la que ha conducido a operar en este trabajo con disoluciones 0,1, 0,2 y 0,3 molar de ión cromo (III).



III.- PRECIPITACION DEL HIDROXIDO DE CROMO (III)
Y DE HIDROXISALES A PARTIR DE SULFATO DE
CROMO (III)

fluencia que tiene en cuanto a la evolución física e incluso química de todo tipo de precipitados, hasta el punto de que la formación de las sales básicas estables puede demorarse días e incluso semanas. No obstante, y dados los fines prácticos que con este trabajo se pretende, se ha operado siempre con un tiempo constante de veinte minutos contados desde el momento de iniciar la precipitación hasta el comienzo de la filtración, a sabiendas de que el tipo y proporción de hidroxisales que pudieran aparecer podrían ser distintas con tiempos diferentes. El tiempo de veinte minutos se eligió por ser el mínimo en que se podría tener garantía de conseguir en todos los ensayos la separación de fases.

El precipitado filtrado se lavó con agua destilada a la temperatura a que previamente se había realizado la precipitación, extremando el proceso de lavado hasta que el líquido del lavado no da reacción de sulfatos. El precipitado filtrado se secó después en vacío a temperatura ambiente.

Estas condiciones operativas se han mantenido constantes en todos los ensayos, con objeto de asegurar que las variaciones de composición del precipitado no se deben a factores derivados de la filtración, lavado y secado.

III.1.2.- Métodos de análisis.

La determinación cuantitativa de cromo (III) se ha

fluencia que tiene en cuanto a la evolución física e incluso química de todo tipo de precipitados, hasta el punto de que la formación de las sales básicas estables puede demorarse días e incluso semanas. No obstante, y dados los fines prácticos que con este trabajo se pretende, se ha operado siempre con un tiempo constante de veinte minutos contados desde el momento de iniciar la precipitación hasta el comienzo de la filtración, a sabiendas de que el tipo y proporción de hidroxisales que pudieran aparecer podrían ser distintas con tiempos diferentes. El tiempo de veinte minutos se eligió por ser el mínimo en que se podría tener garantía de conseguir en todos los ensayos la separación de fases.

El precipitado filtrado se lavó con agua destilada a la temperatura a que previamente se había realizado la precipitación, extremando el proceso de lavado hasta que el líquido del lavado no da reacción de sulfatos. El precipitado filtrado se secó después en vacío a temperatura ambiente.

Estas condiciones operativas se han mantenido constantes en todos los ensayos, con objeto de asegurar que las variaciones de composición del precipitado no se deben a factores derivados de la filtración, lavado y secado.

III.1.2.- Métodos de análisis.

La determinación cuantitativa de cromo (III) se ha

realizado por absorción atómica, utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica, modelo Perkin Elmer 303. - El cromo (III) se ha determinado tanto en la solución filtrada de precipitación como en los precipitados obtenidos.

Los sulfatos sólo se han determinado en los precipitados realizándose la valoración por gravimetría con cloruro bórico, después de eliminar el cromo bajo la forma de hidróxido mediante la adición de amoníaco. Como es lógico, se han adoptado todas las precauciones que exige esta gravimetría, como son la ebullición de la suspensión de hidróxido para evitar solubilizaciones de cromo en la forma de complejo amoniacal, la reprecipitación del hidróxido para eliminar las pérdidas de sulfato absorbido en el mismo y, finalmente, el mantenimiento en digestión, durante 24 horas, del precipitado de sulfato de bario para inhibir la coprecipitación de sulfato amónico o cloruro bórico.

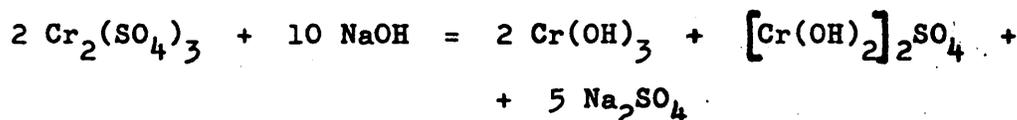
Asimismo, dada la naturaleza del precipitado, a fin de evitar errores derivados de variación de humedad - las muestras se pesaron todas de manera prácticamente simultánea, aunque, como luego se indicará, esta precaución resultó innecesaria ya que el contenido de agua de constitución ó adsorbida es mucho más consecuencia de las condiciones de precipitación que de las diferencias de tiempo que puedan derivarse del momento de hacer la pesada.

III. 2.- Precipitación con hidróxido sódico.

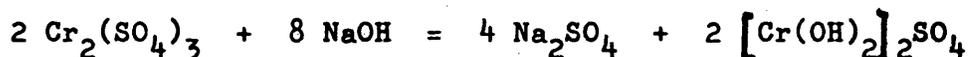
III. 2.1.- Rendimiento de precipitación.

Con los dos tipos de disoluciones de cromo (III) - que anteriormente se indica se realizaron precipitaciones empleando cantidades de hidróxido sódico comprendidas entre el 80 y 120 % de la que teóricamente le corresponde al Cr(OH)_3 . No fué posible emplear cantidades inferiores al 80 % porque el pH que se alcanza es demasiado ácido, con lo que el precipitado se redisuelve.

Obsérvese que la estequiometría de la reacción con el 83 % del álcali teórico sería la siguiente:



mientras que disminuyendo el álcali en 2 mol, lo que equivale a emplear un 66,6 % del teórico, la reacción sería:



De los resultados experimentales se deduce, pues, que el comienzo de la precipitación requiere que una cierta parte de cromo tenga oportunidad de precipitar como hidróxido.

En las gráficas de la figura 2 se representan los rendimientos de precipitación en función del porcentaje de álcali añadido respecto del teórico para el hidróxido, para las tres temperaturas de trabajo indicadas. La gráfica -

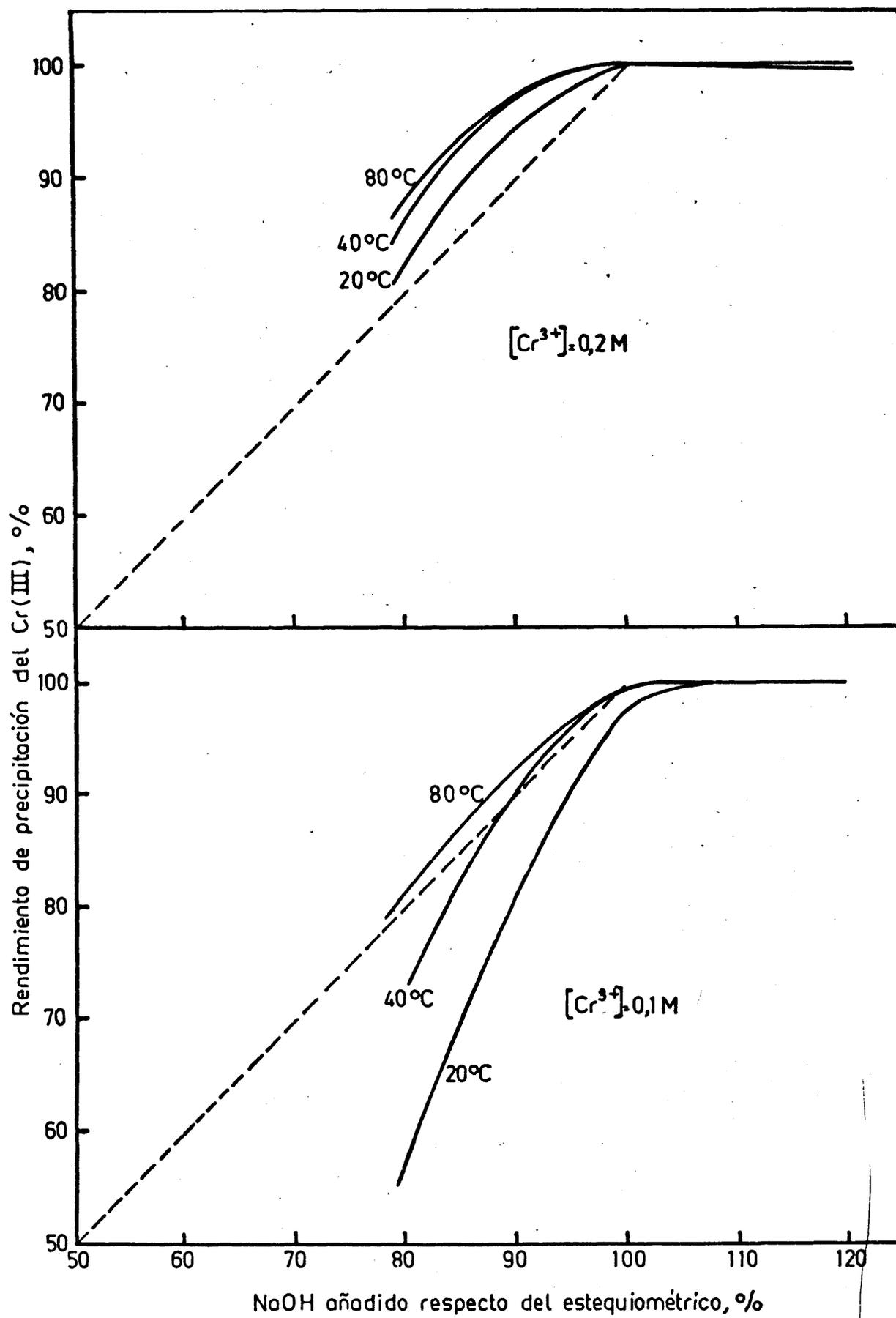


FIG. 2.-RENDIMIENTO DE PRECIPITACION CON NaOH A PARTIR DE DISOLUCIONES DE SULFATO DE CROMO (III).

de puntos correspondería a la línea teórica de precipitación del hidróxido. Se puede observar que con disoluciones de cromo (III) 0,2 molar, los rendimientos de precipitación se encuentran en todos los casos, a partir del momento en que se inicia la precipitación, por encima del teórico favoreciéndose el rendimiento, claramente, con la temperatura. La misma favorable influencia de la temperatura se observa en el caso de las disoluciones de cromo (III) 0,1 molar, hasta el punto de que a temperatura ambiente - 20°C - sólo se alcanza el 100 % de precipitación cuando el álcali añadido se acerca al 110 % del teórico. En cualquier caso, todos los puntos de la curva situados por encima de la línea teórica de precipitación implican la existencia de sales básicas, aún cuando esto no quiere decir que en las situadas por debajo haya que excluir la posibilidad de la existencia de éstas. Por otra parte, la favorable influencia de la temperatura en cuanto al rendimiento de precipitación es un hecho previsible en todos aquellos precipitados que se inician a través de una forma coloidal.

Se puede apreciar también, aunque no parece que sea un fenómeno esencialmente significativo, que en las disoluciones 0,2 molar en cromo (III) hay una ligera pérdida de rendimiento de precipitación como consecuencia de que al utilizarse un menor volumen aumenta la concentración de álcali con posibilidad de formarse el cromito soluble,

o quizá por favorecerse el paso a la forma coloidal (36).

A fin de disponer del mayor número de datos sobre el proceso de precipitación en cada uno de los ensayos se midió el pH alcanzado antes de iniciarse la filtración. En la figura 3 se muestran las curvas de pH en función del porcentaje de álcali añadido, siendo destacable que mientras a temperatura ambiente las curvas se acercan mucho a la de una típica volumetría ácido base, a temperaturas mas elevadas los puntos de inflexión quedan menos definidos, lo que puede indicar una menor estabilidad de la hidroxisal favoreciéndose la velocidad con que ésta evoluciona hacia la forma de hidróxido.

III. 2.2.- Análisis de productos.

La aparición de sales básicas y la influencia de la temperatura sobre las mismas resulta evidente, en términos cualitativos, a partir de la experimentación anterior. Por ello, se estimó necesario hacer un estudio analítico de los precipitados obtenidos en las diferentes series experimentales a fin de poder establecer una posible composición en cada caso. Los resultados de la determinación de cromo y sulfato se recogen en la Tabla II.

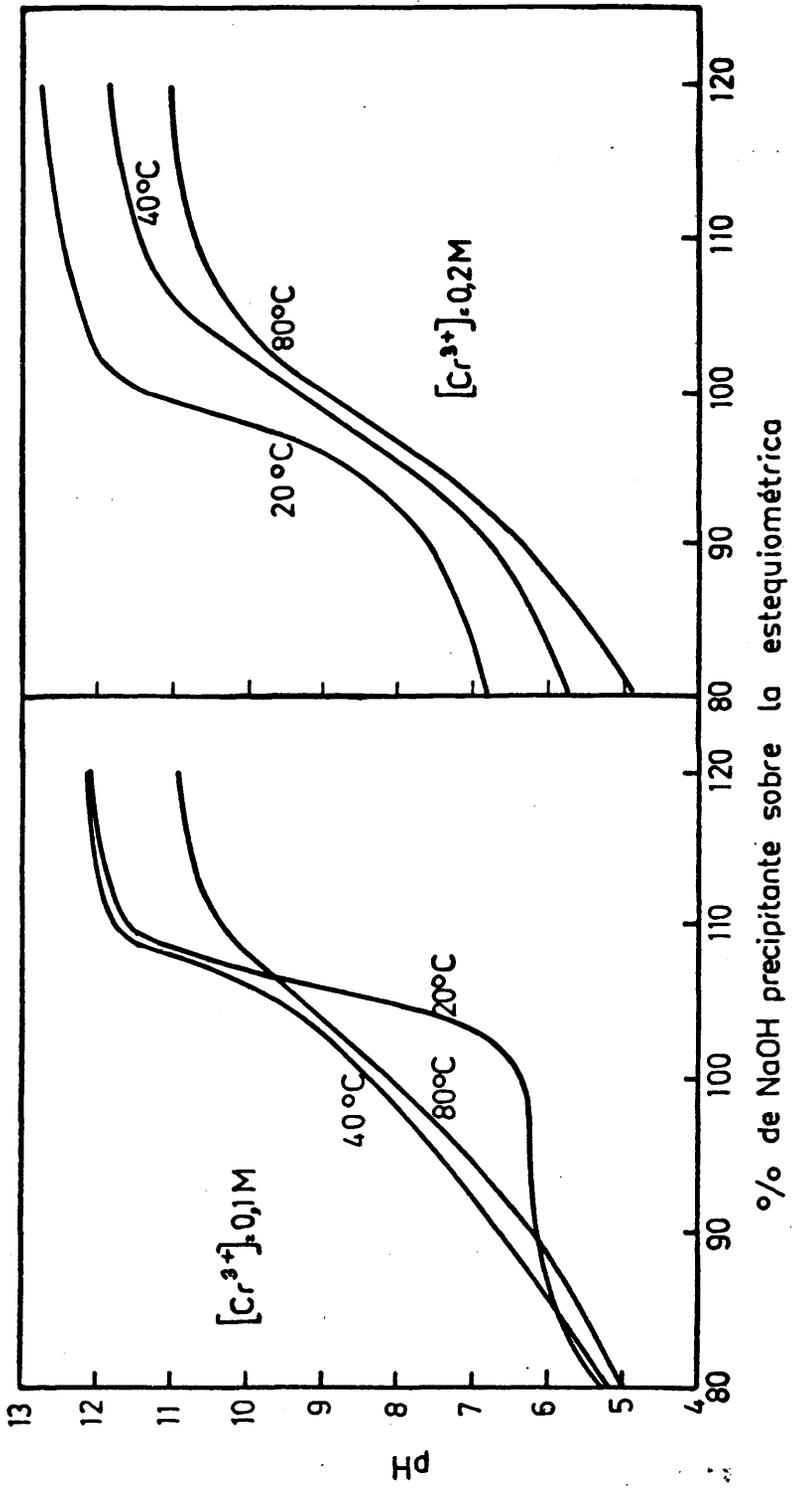


FIG.3.- VARIACION DEL pH ALCANZADO EN FUNCION DEL NaOH AÑADIDO.

Tabla II.- Resultados analíticos de la precipitación de disoluciones de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ con NaOH.

Ensayo	Conc.de Cr en la disoluc.inicial	Temperatura de precipit.	NaOH añadido	pH alcanzado	% de Cr	% SO_4^{2-}
1	0,1 M.	20º C	80 %	5,3	25,80	9,13
2	"	"	90 %	6,2	33,10	4,83
3	"	"	100 %	6,3	39,31	2,50
4	"	"	110 %	11,6	40,94	0,99
5	"	"	120 %	12,1	38,34	0,73
6	"	40º C	80 %	5,1	41,04	12,83
7	"	"	90 %	6,6	40,25	7,25
8	"	"	100 %	8,2	41,13	2,46
9	"	"	110 %	11,8	41,52	2,29
10	"	"	120 %	12,0	41,0	1,45
11	"	80º C	80 %	5,0	40,39	3,32
12	"	"	90 %	6,1	41,78	2,89
13	"	"	100 %	8,1	42,18	3,23
14	"	"	110 %	10,4	42,10	2,47
15	"	"	120 %	10,9	41,68	2,51

Tabla II (continuación)

Ensayo	Conc.de Cr en la disoluc.inicial	Temperatura de precipit.	NaOH añadido	pH alcanzado	% de Cr	% SO ₄ ²⁻
16	0,2 M	200 C	80 %	6,8	30,45	11,99
17	"	"	90 %	7,6	36,44	5,45
18	"	"	100 %	11,4	38,71	3,50
19	"	"	110 %	12,4	38,44	1,40
20	"	"	120 %	12,7	39,41	1,34
21	"	400 C	80 %	5,7	26,81	12,02
22	"	"	90 %	6,7	35,85	9,59
23	"	"	100 %	9,5	37,12	6,20
24	"	"	110 %	11,4	35,37	1,17
25	"	"	120 %	11,8	39,27	0,87
26	"	800 C	80 %	4,8	33,32	9,95
27	"	"	90 %	6,3	35,17	8,74
28	"	"	100 %	9,0	37,71	4,94
29	"	"	110 %	10,7	36,32	0,40
30	"	"	120 %	11,0	35,68	0,13

III. 2.3.- Resultados y discusión.

Al intentar correlacionar los resultados analíticos de cromo (III) y del sulfato en los diferentes productos - en función de las variables operativas modificadas para su obtención, surgen algunos que son, en apariencia, erráticos y de difícil sistematización respecto de la variable considerada. Ahora bien, tanto las hidroxisales como los hidróxidos, aún desecados y mantenidos en condiciones idénticas, pueden tener diferentes grados de hidratación, tanto más si se tiene en cuenta la posibilidad de formar complejos hexa-acuo. Por ello estimamos que tiene más rigor calcular en cada caso la relación molar $\text{SO}_4^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ y a partir de la misma, establecer la proporción relativa en que intervienen en cada precipitado, supuesto este anhidro, las especies más probables.

Al hacer este estudio lo primero que se observó es que en todos los precipitados la relación molar $\text{SO}_4^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ es inferior a 0,5. Como el valor teórico de esta relación para la hidroxisal más básica $[\text{Cr}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$ vale 0,5, a efectos de estimar la composición de los precipitados se admite, inicialmente, que estos están formados por cantidades variables de $[\text{Cr}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$ y de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, sin que este método de cálculo presuponga, de momento, la existencia cierta de la hidroxisal como queda formulada. De esta manera, a partir de las relaciones molares $\text{SO}_4^{2-} / \text{Cr}^{3+}$, -

deducidas de los resultados analíticos, se han calculado las proporciones relativas de ambas especies en cada uno de los productos obtenidos.

En la tabla III se expresan los valores de la relación $[SO_4^{2-}] / [Cr^{3+}]$ y las proporciones relativas de hidroxisal.

Como es natural, no se puede descartar la existencia de especies químicas en las que el ión SO_4^{2-} intervenga - como ligando de un complejo hexacoordinado, pero evidentemente lo tendrá que hacer en una proporción muy escasa, - ya que en ese supuesto y teniendo en cuenta que el valor mínimo de la relación $[SO_4^{2-}] / [Cr^{3+}]$ valdría entonces - la unidad, tendrían difícil explicación los datos analíticos obtenidos en nuestro estudio.

En las gráficas de la Figura 4 se ha representado el porcentaje de sulfato básico que se forma en función - del pH alcanzado, que a su vez es consecuencia de la proporción de álcali añadido, para las dos concentraciones - iniciales de cromo (III).

Se puede observar, en primer lugar, que la mayor - concentración inicial de cromo (III) determina un incremento de la hidroxisal precipitada, especialmente para pH inferiores a 10. Por otra parte, queda claro que para pH bajos el incremento de temperatura favorece la disminución - de hidroxisal. Sin embargo, la influencia de la temperatura no queda suficientemente clara a través de estas gráficas.

Tabla III.- Relación $[SO_4^{2-}] / [Cr^{3+}]$ y proporciones relativas de hidroxisulfato al precipitar con NaOH.

$$[Cr^{3+}] = 0,1 \text{ molar}$$

Precipitante	Temperat.	pH alcanzado	$[SO_4^{2-}] / [Cr^{3+}]$	% $[Cr(OH)_2]_2SO_4$
NaOH	20° C	5,3	0,191	38,2
"	"	6,2	0,078	15,6
"	"	6,3	0,034	6,8
"	"	11,6	0,013	2,6
"	"	12,1	0,010	2,0
"	40° C	5,1	0,169	33,8
"	"	6,6	0,097	19,4
"	"	8,2	0,032	6,4
"	"	11,8	0,030	6,0
"	"	12,0	0,019	3,8
"	80° C	5,0	0,044	8,8
"	"	6,1	0,037	7,4
"	"	8,1	0,041	8,2
"	"	10,4	0,031	6,2
"	"	10,9	0,032	6,4

Tabla III (cont.) - $[\text{Cr}^{3+}] = 0,2$ molar

Precipitante	Temperat.	pH alcanzado	$[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Cr}^{3+}]$	% $[\text{Cr}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$
NaOH	20°	6,8	0,213	42,6
"	"	7,6	0,081	16,2
"	"	11,4	0,049	9,8
"	"	12,4	0,019	3,8
"	"	12,7	0,018	3,6
"	40°	5,7	0,243	48,6
"	"	6,7	0,145	29,0
"	"	9,5	0,089	17,8
"	"	11,4	0,018	3,6
"	"	11,8	0,012	2,4
"	80°	4,8	0,162	32,4
"	"	6,3	0,135	27,0
"	"	9,0	0,071	14,2
"	"	10,7	0,006	1,2
"	"	11,0	0,002	0,4

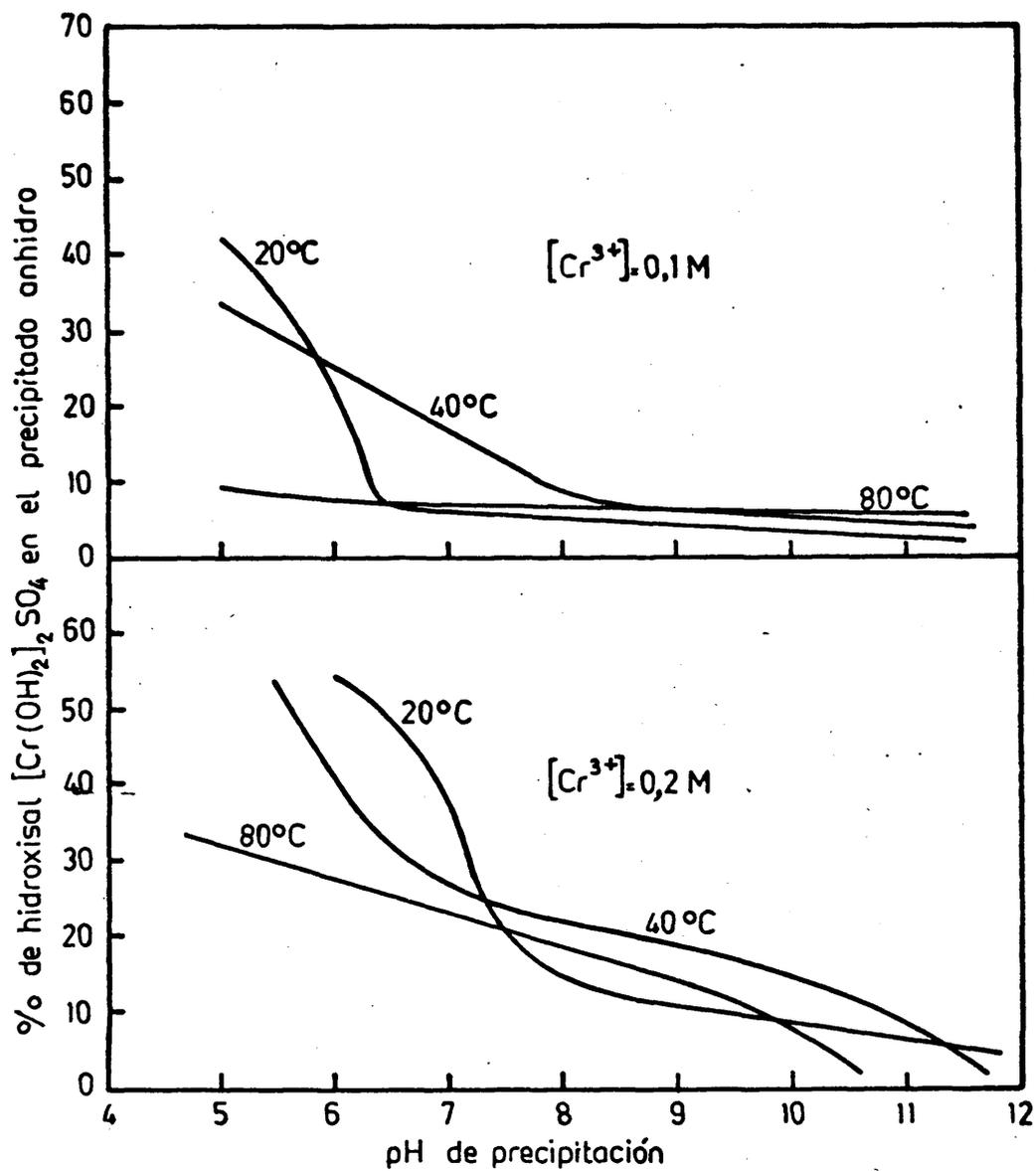


FIG.4.-PRECIPITACION CON NaOH. INFLUENCIA DEL pH A DIFERENTES TEMPERATURAS.

cas, ya que para valores de pH intermedios se producen una serie de entrecruzamientos entre las líneas, de tal manera que, en el caso de la concentración inicial de cromo (III) 0,2 molar, para pH altos, vuelven a adquirir la ordenación que tenían para pH bajos. En el caso de las disoluciones cuya concentración inicial de cromo (III) es 0,1 molar, la cantidad de hidroxisal formada a pH básicos puede considerarse constante para las tres temperaturas, si bien a pH ácidos el comportamiento sigue siendo análogo al de las disoluciones de cromo (III) 0,2 molar.

A fin de estudiar de forma más clara la influencia de la temperatura, a partir de los datos experimentales de la Figura 4, se han obtenido las gráficas de la Figura 5 - en las que se coloca en abcisas la temperatura. A través de las mismas se puede observar que con las disoluciones 0,1 molar de cromo (III) para pH de precipitación inferiores a seis, el aumento de temperatura disminuye la formación de hidroxisal como consecuencia de favorecerse el proceso de hidrólisis; el fenómeno se repite igualmente con las disoluciones 0,2 molar de cromo (III) para pH inferiores a ocho. Sorprende, sin embargo, el incremento de hidroxisal que se aprecia a 40°C, respecto de la cantidad obtenida a 20°C para pH superiores a seis y ocho, según se trate de concentraciones de cromo (III) 0,1 molar y 0,2 molar, respectivamente. El fenómeno tiene que tener su origen en aspectos de tipo físico derivados de que, a los pH

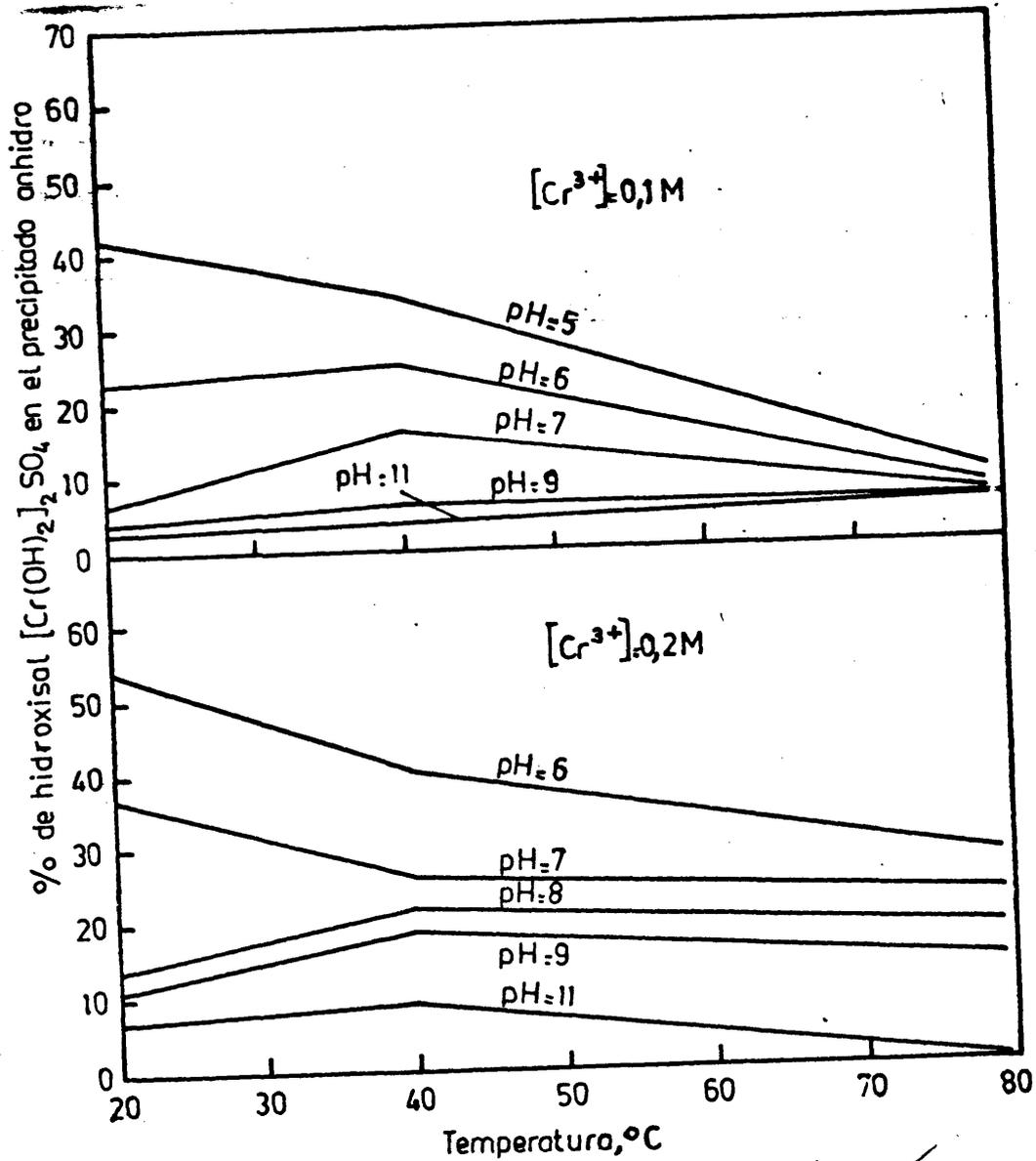


FIG.5.-PRECIPITACION CON NaOH. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.

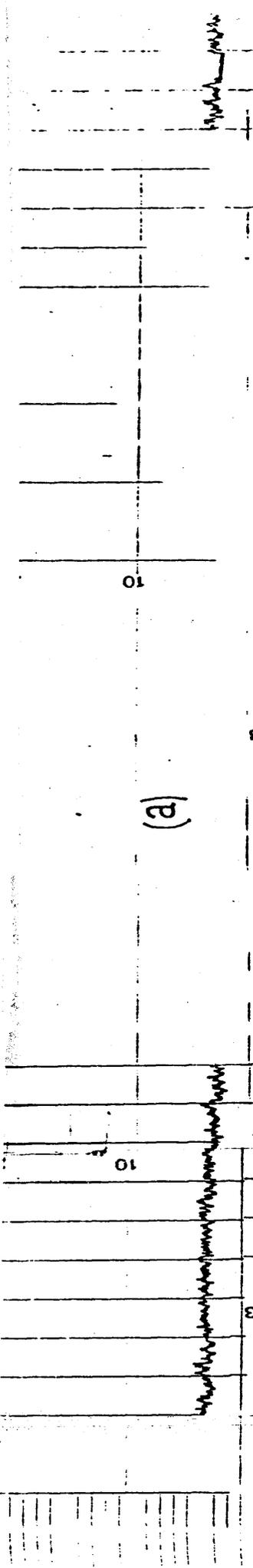
citados, la cantidad de álcali añadida es superior al 90 % de la estequiométrica, con lo cual el ligero incremento de temperatura de 20°C a 40°C favorece la rápida coagulación del precipitado bajo la forma de hidroxisal, mientras que para la temperatura de 80°C se vuelve a poner de manifiesto su favorable influencia en cuanto a la evolución a hidróxido.

III. 2.4.- Estudio de rayos X.

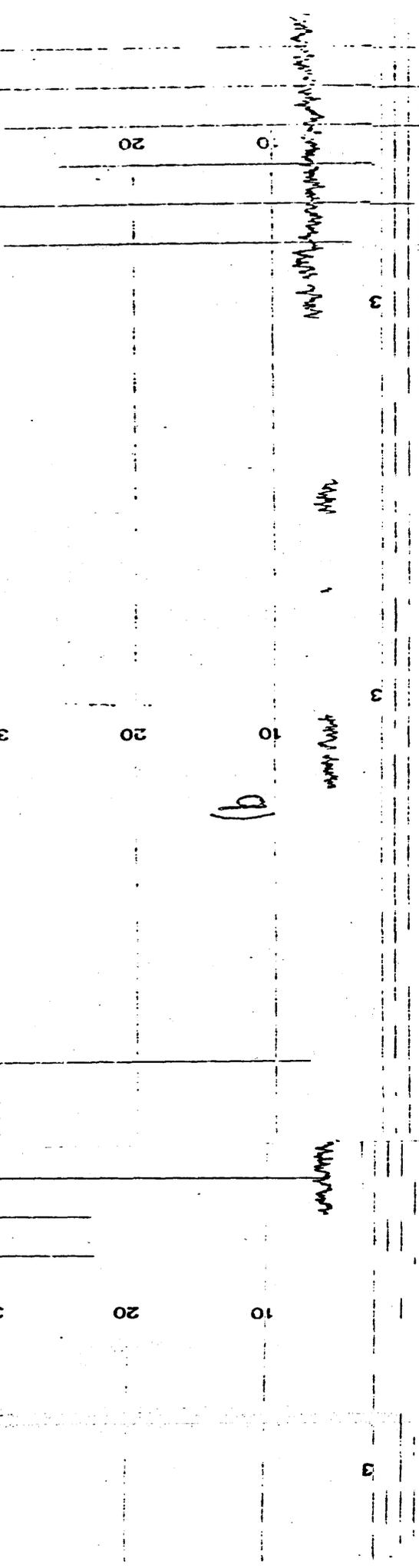
Con el fin de conocer la posible estructura cristalina de los precipitados, se han realizado los diagramas de difracción de rayos X de todos los productos obtenidos, antes y después de ser sometidos a descomposición térmica a 300°C y 950°C. Para ello se empleó un generador de la Casa Philips, modelo PW 1140, de 3 KW, y lámpara de cobre, modelo PW 2253, en las siguientes condiciones de operación: 50 Kv, 30 mA, sensibilidad $2 \cdot 10^3$, nivel y ventana 250.

Tanto los diagramas de los productos originales como los calentados a 300°C prueban que se trata siempre de sustancias amorfas; sin embargo, los diagramas de las muestras calentadas a 950°C ofrecen una serie de picos que coinciden con la estructura cristalina del óxido de cromo (III), lo que prueba que a esta temperatura la inestabilidad de la sal básica es completa.

A título de ejemplo la Figura 6 recoge los diagramas de rayos X de tres muestras: la original (a), la obte-



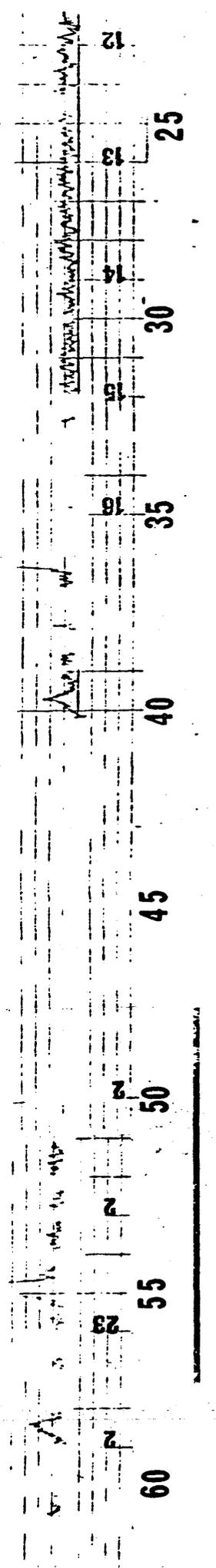
(a)



(b)



(c)



(d)

10

(a)

3

20

(b)

10

many small

many small

3

3

G

4920 0

... of ...

... of ...

... of ...

F

F

F

65

60

55

50

45

40

35

nida por calefacción a 3000 C (b) y, por último, la proce
dente de la calefacción a 9500 C (c).

Asímismo, en la Tabla IV, y para que pueda servir -
de comprobación, se recogen los valores de la distancia -
entre planos, intensidad de los picos y notación crystalo
gráfica correspondiente al óxido de cromo, tal como apare
ce en la bibliografía (41).

Tabla IV - Datos cristalográficos (41)
del Oxido de cromo (III)

d Å	I / I ₀	hkl
3,633	75	012
2,666	100	104
2,480	95	110
2,264	12	006
2,176	40	113
2,048	10	202
1,815	40	024
1,672	90	116
1,579	14	122
1,465	25	214
1,431	40	300
1,296	20	1.0.10
1,239	18	220

III. 3.- Precipitación con amoníaco

III. 3.1.- Rendimiento de precipitación.

Los estudios sobre rendimiento de precipitación - utilizando como precipitante amoníaco acuoso, se han hecho teniendo en cuenta las mismas variables e idénticos intervalos operativos que en el caso anterior del hidróxido de sodio. La única diferencia consiste en que en lugar de - emplear como variable el porcentaje de agente precipitante respecto del estequiométrico, se utiliza el pH, pues - dada la volatilidad del amoníaco, tomar como referencia - la proporción de álcali conduciría necesariamente a errores, incluso en los ensayos realizados a temperatura ambiente.

En las gráficas de la Figura 7 se observa que se - obtienen rendimientos de precipitación del 100 % para pH ligeramente más ácidos que en el caso del hidróxido sódico, lo que, por otra parte, tampoco es extraño ya que, su puesta una precipitación estequiométrica a la forma de - hidróxido, el pH resultante tendría que ser el de la disolución de sulfato amónico formado.

Asímismo se vuelve a observar la favorable in----fluencia de la temperatura en cuanto al rendimiento de - precipitación, lo que confirma las observaciones hechas y las causas sugeridas en el caso anteriormente estudiado de la precipitación con hidróxido sódico.

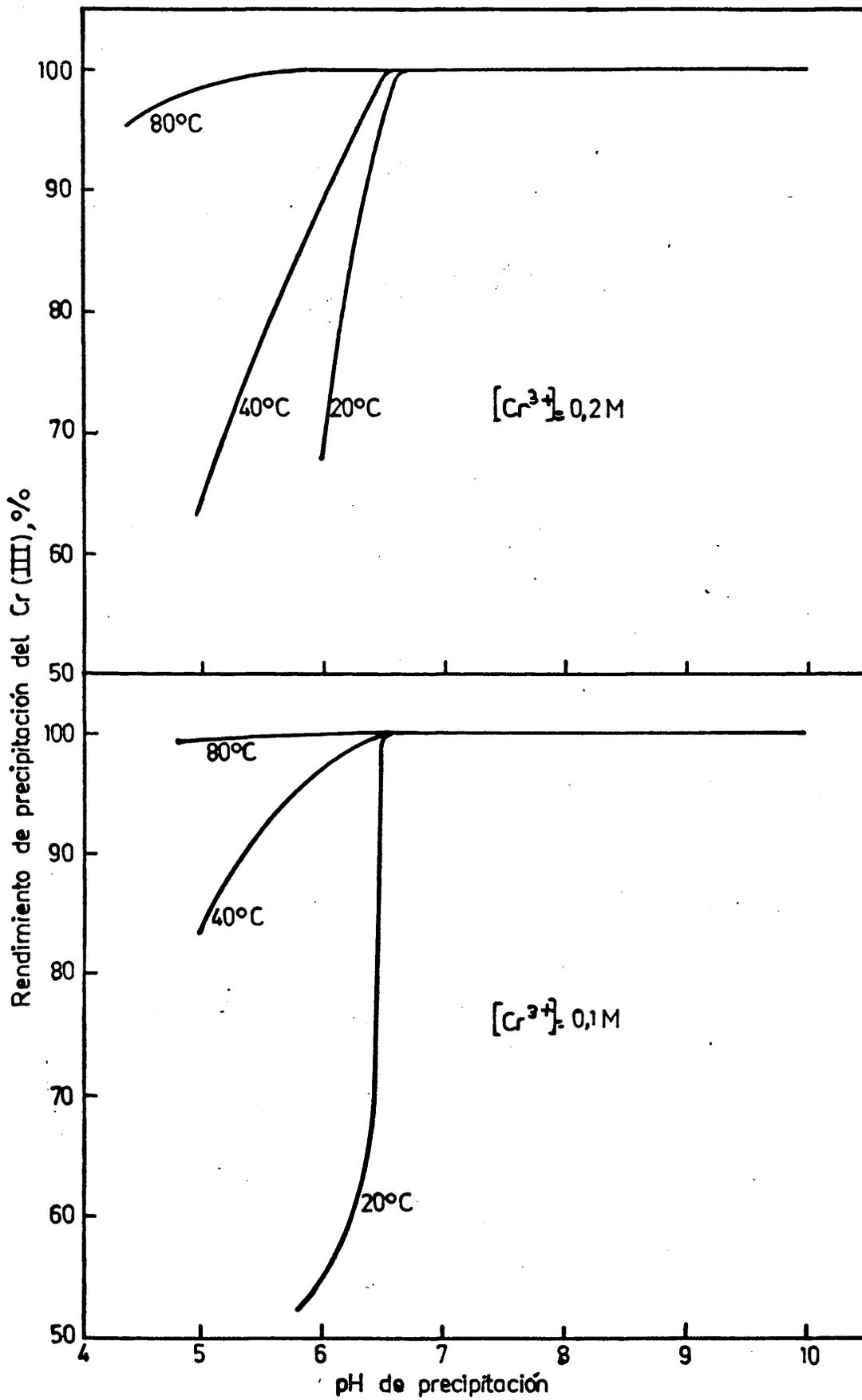


FIG.7.-RENDIMIENTO DE PRECIPITACION CON NH_3 aq. A PARTIR DE DISOLUCIONES DE SULFATO DE CROMO (III).

III. 3.2.- Análisis de productos.

La normativa analítica es idéntica a la ya indicada en la precipitación realizada utilizando como agente precipitante al hidróxido de sodio, pues a fin de cuentas al partir de las mismas disoluciones iniciales de sulfato de cromo (III) las especies a determinar eran las mismas.

Los resultados de la determinación de cromo y sulfatos se recogen en la Tabla V.

III. 3.3.- Resultados y discusión.

De nuevo y como se puede observar en los resultados analíticos de la Tabla V, los valores son de difícil sistematización. Por ello se acude al mismo tratamiento empleado en el caso de hidróxido sódico, calculando en cada caso el valor de la relación molar $\text{SO}_4^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ para, a partir de esos valores, establecer las proporciones relativas en que intervienen en cada precipitado las especies más probables, supuesto el precipitado anhidro. En la Tabla VI aparecen los valores de la relación molar sulfato / cromo y las proporciones relativas de sal básica, debiendo destacarse que la relación molar sulfato / cromo es también siempre inferior a 0,5, por lo que, siguiendo idéntico criterio al indicado en la precipitación con hidróxido sódico, a efectos de cálculo, se admite la existencia de la misma sal básica $[\text{Cr}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$.

Al estudiar - Figura 8 - la influencia del incre-

Tabla V.- Resultados analíticos de la precipitación
de disoluciones de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ con NH_3 aq.

Ensayo	Conc.de Cr en la diso- lic.inicial	Temperatura de precipit.	pH alcan- zado	% de Cr	% SO_4^{2-}
1	0,1 M	20° C	5,8	18,82	5,81
2	"	"	6,3	20,30	5,90
3	"	"	6,5	26,03	6,81
4	"	"	7,1	29,24	5,49
5	"	"	8,2	29,47	5,16
6	"	40° C	5,6	39,93	8,47
7	"	"	5,9	40,67	7,65
8	"	"	6,1	40,13	7,03
9	"	"	7,2	41,69	3,84
10	"	"	7,7	41,32	3,20
11	"	80° C	5,7	38,35	14,16
12	"	"	7,2	40,13	7,40
13	"	"	7,7	40,81	5,65
14	"	"	7,9	41,19	5,47
15	"	"	8,1	41,07	5,45

Tabla V (continuación)

Ensayo	Conc.de Cr en la disoluc.inicial	Temperatura de precipit.	pH alcanzado	% de Cr	% SO ₄ ²⁻
16	0,2 M	200 C	6,1	43,78	4,52
17	"	"	6,4	44,23	4,40
18	"	"	6,6	40,50	3,74
19	"	"	7,6	40,53	2,61
20	"	"	8,8	47,25	2,61
21	"	400 C	5,6	66,07	12,29
22	"	"	6,0	61,80	9,79
23	"	"	6,6	62,83	8,35
24	"	"	7,5	62,23	6,89
25	"	"	8,5	61,94	5,71
26	"	800 C	5,0	32,32	17,60
27	"	"	5,2	30,50	15,76
28	"	"	6,5	32,63	14,27
29	"	"	7,4	33,30	7,06
30	"	"	7,9	33,71	4,04

Tabla VI.- Relación $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Cr}^{3+}]$ y proporciones relativas de hidroxisulfato al precipitar con NH_3 aq.

$$[\text{Cr}^{3+}] = 0,1 \text{ molar}$$

Precipitante	Temperat.	pH alcanzado	$[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Cr}^{3+}]$	% $[\text{Cr}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$
NH_4OH	20º C	5,8	0,166	33,2
"	"	6,3	0,157	31,4
"	"	6,5	0,142	28,4
"	"	7,1	0,102	20,4
"	"	8,2	0,095	19,0
"	40º C	5,6	0,115	23,0
"	"	5,9	0,102	20,4
"	"	6,1	0,095	19,0
"	"	7,2	0,050	10,0
"	"	7,7	0,042	8,4
"	80º C	5,7	0,200	40,0
"	"	7,2	0,100	20,0
"	"	7,7	0,075	15,0
"	"	7,9	0,072	14,4
"	"	8,1	0,072	14,4

Tabla VI (cont.) - $[\text{Cr}^{3+}] = 0,2$ molar

Precipitante	Temperat.	pH alcanzado	$[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Cr}^{3+}]$	% $[\text{Cr}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$
NH_4OH	20 Ω	6,1	0,056	11,2
"	"	6,4	0,054	10,8
"	"	6,65	0,050	10,0
"	"	7,6	0,035	7,0
"	"	8,8	0,030	6,0
"	40 Ω	5,6	0,100	20,0
"	"	6,0	0,085	17,0
"	"	6,6	0,072	14,4
"	"	7,5	0,060	12,0
"	"	8,5	0,050	10,0
"	80 Ω	5,0	0,295	59,0
"	"	5,2	0,280	56,0
"	"	6,5	0,237	47,4
"	"	7,4	0,115	23,0
"	"	7,9	0,065	13,0

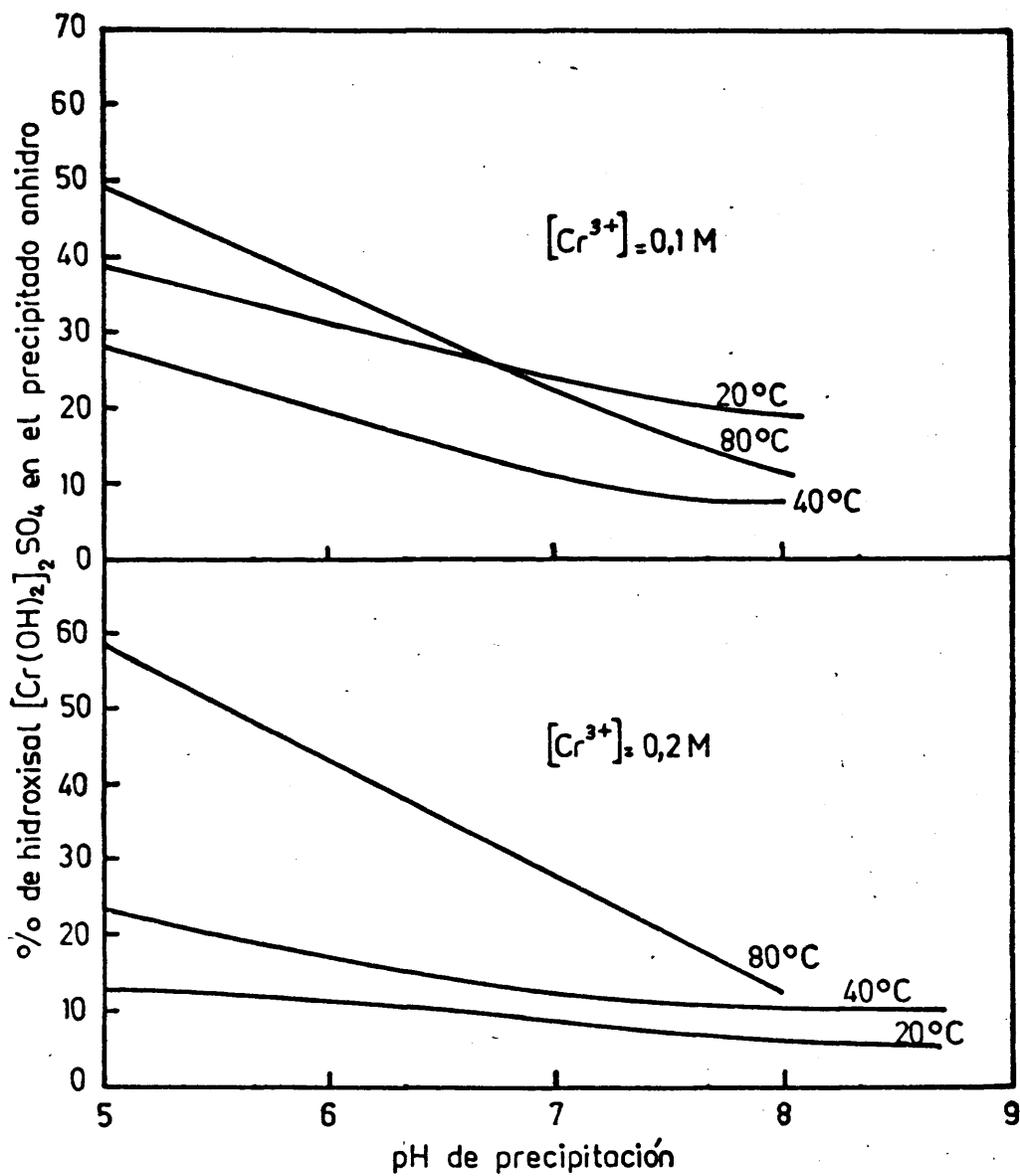
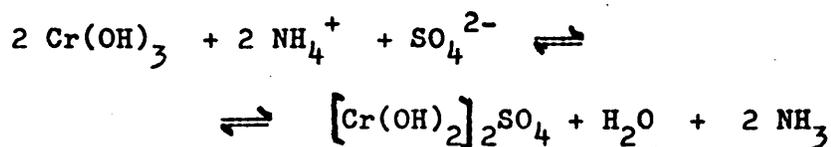


FIG.8.-PRECIPITACION CON NH_3 aq. INFLUENCIA DEL pH A DIFERENTES TEMPERATURAS.

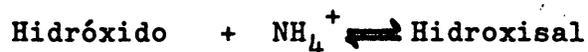
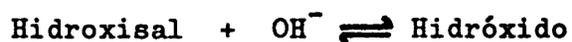
mento de pH sobre el porcentaje de hidroxisal en precipitado, supuesto anhidro, se ve que también éste disminuye a medida que aumenta el pH, consecuencia, como es lógico, de que el proceso de neutralización del catión cromo (III) y subsiguiente precipitación como hidróxido tiene mayor alcance. Es decir, el comportamiento cualitativo en este aspecto es análogo al del hidróxido sódico. Sin embargo, aparecen otra serie de fenómenos muy significativos que en principio no tienen explicación paralela con los observados al precipitar con hidróxido de sodio. En efecto, a la temperatura de precipitación de 80°C la formación de sal básica está extraordinariamente favorecida. Es más, para las disoluciones de cromo más concentradas (0,2 molar) el fenómeno es claro en todo el intervalo de pH en que se ha operado. El comportamiento, pues, es inverso al que se observa al precipitar con hidróxido sódico. Este comportamiento ha de tener su origen en la influencia concurrente de los iones sulfato y amonio. En efecto, el ión amonio puede ser responsable de una reconversión del hidróxido de cromo (III) en sal básica según el siguiente equilibrio:



reacción que, evidentemente, se favorece con la temperatura

ra al facilitarse el desprendimiento de amoniaco. Para valores elevados de pH la acción del ión amonio se ve en parte compensada por la mayor concentración de OH^- que sería el fenómeno normal, lo que explica, como en el caso anterior, la disminución del porcentaje de cromo precipitado como hidroxisal.

Al estudiar la influencia de la temperatura de forma semejante a como se hizo en el caso del hidróxido sódico -Figura 9- se aprecia de nuevo que el comportamiento es inverso. Además, el entrecruzamiento de gráficas que se observa en el caso de las disoluciones 0,1 molar de cromo (III) de la Figura 8, se ofrece ahora de manera más clara con la aparición de un mínimo a 40°C. Esto indica que si bien la transformación de sal básica en hidróxido se favorece con la temperatura, se está produciendo la competencia, a que antes se aludía, entre los dos procesos:



Tal competencia está más favorecida hacia la formación de sal básica a partir de disoluciones de cromo (III) 0,2 molar debido a la mayor concentración de NH_4^+ que se requiere para alcanzar un cierto pH, circunstancia por la que en este caso no aparece el mínimo, aunque sí se observa un cambio de pendiente.

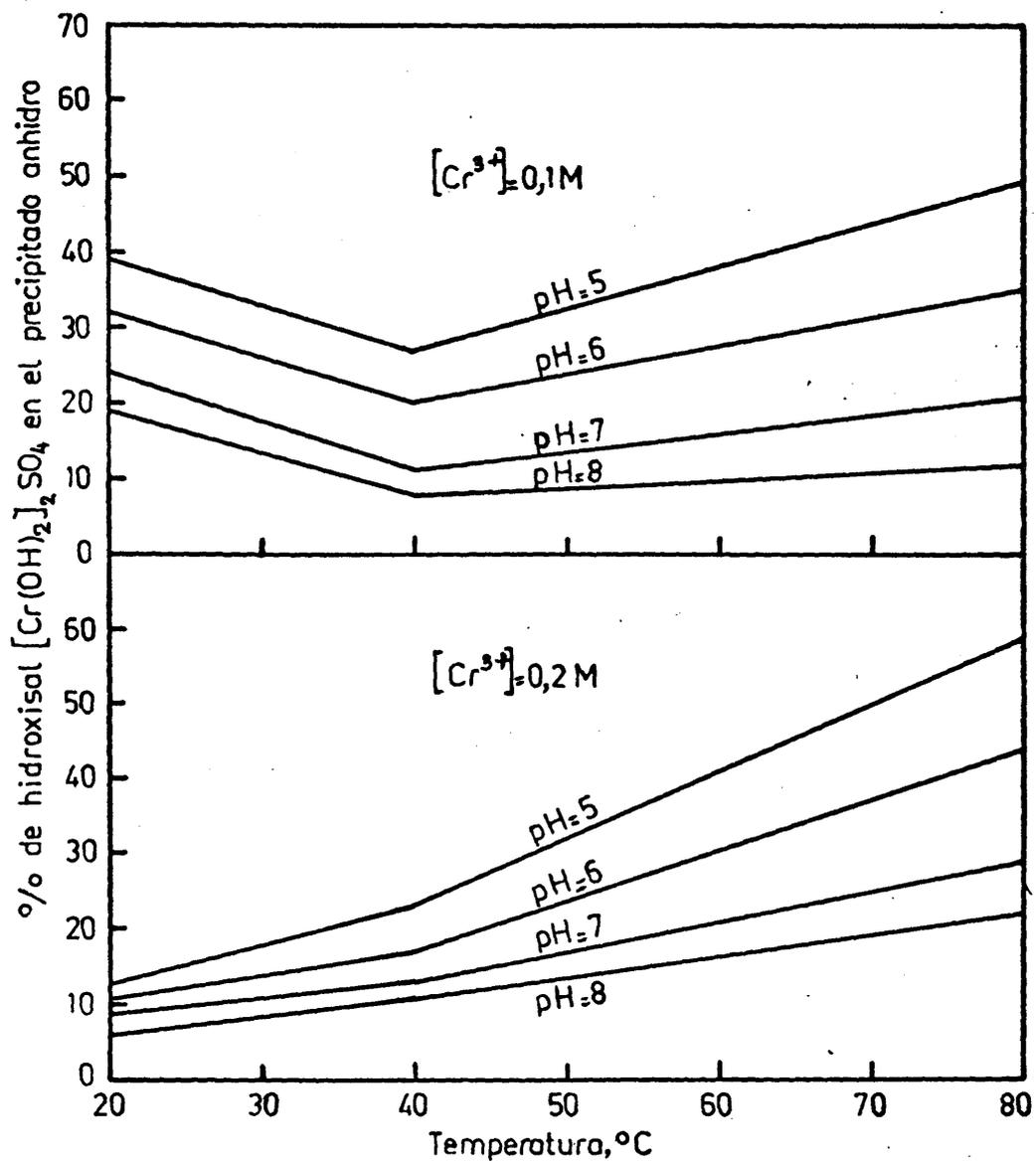


FIG 9 -PRECIPITACION CON NH₃ aq. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.

En resumen, al precipitar hidróxido de cromo (III) a partir de disoluciones de sulfato de cromo, se forman hidroxisales, incluso cuando se emplea exceso de precipitante. Sobre la proporción en que éstas aparecen intervienen diferentes factores, conocidos o previsibles, como son la temperatura de precipitación y el exceso de álcali. Sin embargo, resulta especialmente destacable la influencia que puede tener el carácter de base fuerte o débil del precipitante, en especial si, como ocurre en el caso del amoniaco, la naturaleza ácida del catión amonio, unida a la volatilidad de la base NH_3 , llega al extremo de favorecer la formación de la sal básica a medida que se aumenta la temperatura, ocurriendo al contrario cuando se emplean álcalis fuertes y fijos.

III. 3.4.- Estudio de rayos X y termogravimétrico.

Los diagramas de rayos X realizados con los productos originales, así como los obtenidos por calefacción de estos a 300°C y 950°C , no aportan ninguna información; es decir, tanto los originales como los calentados a 300°C son amorfos, y los tratados a 950°C responden exactamente al diagrama del óxido de cromo (III).

Como en la precipitación con amoniaco se han obtenido productos con un notable contenido en sal básica, se estimó conveniente realizar un estudio termogravimétrico de algunos de ellos. La curva termogravimétrica es análoga en todos los casos; por ello, y a título de ejemplo se pre-

sesta y estudia el termograma del producto que se referencia con el nº 18, obtenido a pH 6,65 y a temperatura ambiente. La elección de esta muestra se ha hecho pensando en una posible recuperación industrial de cromo de aguas residuales, pues serían las condiciones más ventajosas al compatibilizarse un mínimo consumo de amoníaco con un rendimiento de precipitación del 100 %.

Este producto tiene la siguiente composición en cromo y en sulfato:

$$\text{Cr}^{3+} = 40,50 \%$$

$$\text{SO}_4^{2-} = 3,74 \%$$

De acuerdo con los criterios anteriormente expuestos, su contenido en sal básica será:

$$\frac{3,74}{96,06} \cdot 268,076 = 10,437 \%$$

El cromo en su forma de hidróxido será:

$$40,50 - \frac{3,74}{96} \cdot 103,992 = 36,448$$

lo que equivale a un contenido de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ de

$$\frac{36,45}{51,996} \cdot 103 = 72,211$$

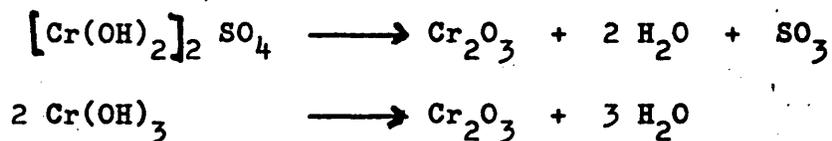
con lo que la composición en cuanto a especies del precipitado será la siguiente:

$$[\text{Cr}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4 = 10,437$$

$$\text{Cr}(\text{OH})_3 = 72,211$$

$$\text{H}_2\text{O} = 17,352$$

Durante la descomposición tiene que perderse, en primer lugar, el agua de adsorción e hidratación, y después la de constitución del hidróxido y la de la sal básica, así como el SO_3 de la misma hidroxisal. Globalmente la descomposición se conduciría de la siguiente forma:



lo que supone la siguiente pérdida porcentual de peso:

de la sal básica	=	4,51 %
del hidróxido	=	18,93 %
agua	=	17,35 %
		40,79 %
Total	=	40,79 %

En el termograma -Figura 10- se observa que la pérdida de peso global es de poco más del 41 %, lo que, dada la precisión termogravimétrica, indica una absoluta coincidencia entre la pérdida teórica y la experimental. Sin embargo, resulta de difícil interpretación los intervalos parciales del termograma. Entre los 200 C y 300 C hay una pérdida progresiva de agua de aproximadamente un 29,5 %, manteniéndose después el peso de forma casi estable entre los 300 C y 420 C, donde sólo se aprecia una ligera tendencia a perder peso de, aproximadamente, un 1 %. Entre los 425 C y los 750 C hay finalmente una pérdida de peso continuada del orden del 10,5 %.

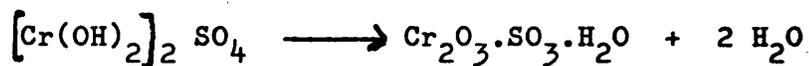
Si entre la temperatura ambiente y 300° C se perdiera el agua y se descompusiera el hidróxido tendría que producirse una pérdida del 36,28 %, lo que evidentemente no ocurre. Duval (43), a través de sus estudios termogravimétricos sobre el hidróxido de cromo, estima que en el intervalo de temperatura de 400° C a 500° C se produce la siguiente descomposición:



y que a partir de los 600° C se pierde la última molécula de agua lentamente según $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$

De ocurrir en nuestro caso los fenómenos apuntados por Duval, la pérdida de peso derivada de la primera descomposición del hidróxido de cromo (III) sería del 8,73 % que sumada a la pérdida de agua daría un total del 26,08 %, lo que tampoco ocurre. Sin embargo, si admitimos que lo que se forma a 300° C es el $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, la pérdida de peso que debe experimentar nuestro producto es del 29,97 %, valor que coincide prácticamente con el experimental.

Por otra parte, cabe suponer también que la sal básica experimente descomposiciones escalonadas pasando a través de una sal básica monohidrato conforme a lo siguiente:



que es análoga al óxido monohidrato estable a esa temperatura. Lo que equivale en nuestro caso a una pérdida de pe

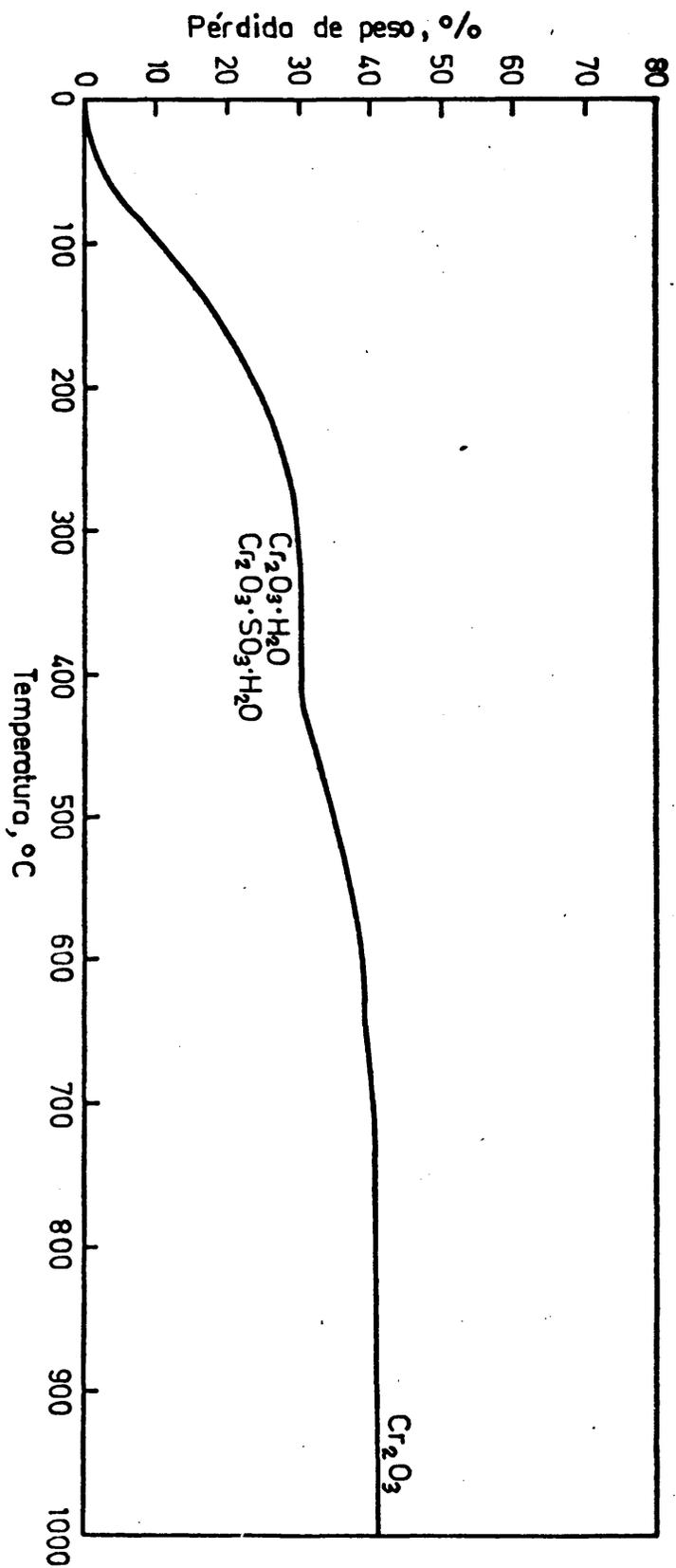


FIG 10-TERMOGRAMA DE UN PRECIPITADO OBTENIDO A PARTIR DE DISOLUCIONES DE $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

so de 1,4 % que quizá pudiera identificarse, al menos par
cialmente, con la pérdida de alrededor del 1 % observado
entre los 300° C y 425° C. A partir de los 425° C se pro
duce una pérdida gradual y conjunta del SO₃ de la primititi
va sal básica y de la última molécula del agua de hidratata
ción, sin que sea posible separar termogravimétricamente
la pérdida del SO₃ de la de la última molécula de agua.
Sólo cabe observar que la curva termogravimétrica ofrece
hacia los 650° C un cambio de pendiente con una pérdida -
total de alrededor del 2 %, lo que puede interpretarse co
mo pérdida de parte del SO₃. En efecto, al analizar el -
producto obtenido a 625° C, es decir, a temperatura ligerara
mente inferior a los 650° C en que se inicia la última -
descomposición, se obtiene un contenido de azufre, que ex
presado en forma de sulfatos es del 2,91 %, cantidad que
referida al producto inicial equivale a 1,77 %.

A 625° C la cantidad de sulfato que queda respecto
a la inicial es:

$$\frac{1,77}{3,73} \cdot 100 = 47,45$$

es decir, se ha perdido aproximadamente el 50 % de los sul
fatos iniciales, lo que equivale, pués, a suponer que entre
los 425° C y los 625° C junto con la liberación de la últiti
ma molécula de agua de constitución se produce también el -
siguiente proceso:



mientras que a 850° C el producto obtenido no contiene sulfatos.

De todo ello se deduce la existencia de la sal básica -
 $[\text{Cr}(\text{OH})_2]_2 \text{SO}_4$, cuya estequiometría se había supuesto -
inicialmente a efectos de cálculo, y que tanto ésta como
el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ pasan en su descomposición a través de un es-
tado intermedio como es el $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y el - - -
 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Asimismo la eliminación total de los sulfa-
tos requiere someter el producto a una temperatura de -
unos 850º C.

IV.- PRECIPITACION DE HIDROXIDO DE CROMO (III)
Y DE HIDROXISALES A PARTIR DE CLORURO DE
CROMO (III)

IV.- PRECIPITACION A PARTIR DE DISOLUCIONES DE
CLORURO DE CROMO (III).

IV. 1.- Parte experimental. Aspectos generales.

IV. 1.1.- Condiciones operativas.

Se ha realizado el estudio de la precipitación a partir de soluciones de cloruro de cromo (III) preparadas con cloruro de cromo (III) de la Casa Merck "Chrom chloride" $\text{CrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

El trabajo se ha realizado de manera semejante a la seguida en el caso anterior de la precipitación a partir del sulfato de cromo.

Por eso, con objeto de conocer la posible influencia de las concentraciones de cromo (III) iniciales, se han preparado soluciones 0,1 molar, 0,2 molar y 0,3 molar. Esta última, que, como puede verse, no se utilizó en el caso de las disoluciones de sulfato de cromo (III), tenía por objeto conseguir una disolución en la que la concentración de ión cloruro hiciera previsible la presencia dominante en la solución inicial de la especie química CrCl^{2+} , que ha quedado descrita en el estudio teórico realizado.

La precipitación se realizó con 50 ml de solución 0,1 molar y con 25 ml en los dos casos de mayor concentración, con la finalidad práctica de no manejar excesiva

masa de precipitado.

Como agente precipitante se utilizaron las mismas disoluciones de hidróxido de sodio y de amoníaco acuoso 1 N, con la salvedad indicada de que en el caso del amoníaco esta concentración es tan sólo aproximada, dada su volatilidad.

Asímismo, la precipitación se ha verificado a las temperaturas de 20º, 40º y 80º C.

En todos los ensayos se realizó la separación del precipitado por filtración ó centrifugación, según lo exigía su naturaleza, 20 minutos después de comenzada la precipitación, prescindiendo, dados los fines prácticos de nuestro trabajo, de la influencia del tiempo de precipitación en la evolución de los precipitados, y consecuentemente en la formación de las distintas hidroxisales posibles.

Las muestras se lavaron repetidamente con agua destilada a la temperatura de precipitación hasta que las aguas de lavado no dieron reacción de cloruros. Una vez separados los precipitados se secaron a temperatura ambiente en un desecador al vacío.

Se ha procurado realizar todos los ensayos en las mismas condiciones operativas con objeto de que la velocidad de precipitación, lavado y secado no influyan de manera apreciable en las variaciones de composición de los

precipitados.

IV. 1.2.- Métodos de análisis.

La determinación cuantitativa del cromo (III) en los precipitados y en la solución residual se realizó mediante análisis por absorción atómica, utilizando el espectrofotómetro de absorción ya indicado.

Los cloruros presentes en los precipitados se determinaron cuantitativamente por argentometría.

Dada la higroscopicidad de los precipitados, y, a fin de evitar errores debidos a la variación de humedad de las muestras, las pesadas para los análisis se hicieron de forma prácticamente simultánea; aunque, como se ha indicado, esta precaución resultó después innecesaria pues el contenido de agua de adsorción y de hidratación es mucho más consecuencia de las condiciones en las que se ha verificado la precipitación que de las diferencias que se hayan podido derivar del momento en que se efectuó la pesada.

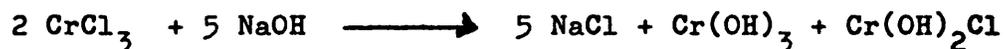
IV. 2.- Precipitación con hidróxido sódico.

IV. 2.1.- Rendimiento de precipitación.

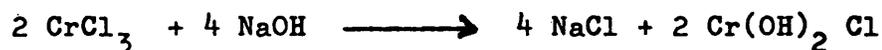
A las tres disoluciones iniciales de cloruro de cromo (III), 0,1 , 0,2 y 0,3 molar, se adiciona hidróxi-

do sódico como agente precipitante empleando cantidades estequiométricas comprendidas entre el 80 y 120 % de la cantidad que teóricamente corresponde al hidróxido de cromo (III). Al emplear cantidades estequiométricas inferiores al 80 %, el pH alcanzado en la precipitación es demasiado ácido y el precipitado se redisuelve con mayor facilidad aún que en la precipitación realizada partiendo del sulfato de cromo (III).

También ahora la estequiometría de la reacción con el 83,3 % del álcali teórico sería:



y si el álcali disminuyera en 1 mol empleando el 66,6 % - del teórico, la reacción sería:



Luego, al igual que en las disoluciones de sulfato, el comienzo de la precipitación requiere que una cierta parte del cromo pueda precipitar como hidróxido.

Las gráficas de la Figura 11 recogen, para las tres temperaturas en las que se ha operado, los rendimientos -- de precipitación en función del álcali añadido respecto -- del teórico para el hidróxido, correspondiendo la gráfica de puntos a la línea teórica de precipitación del hidróxido.

La consideración de estos diagramas permite obser-

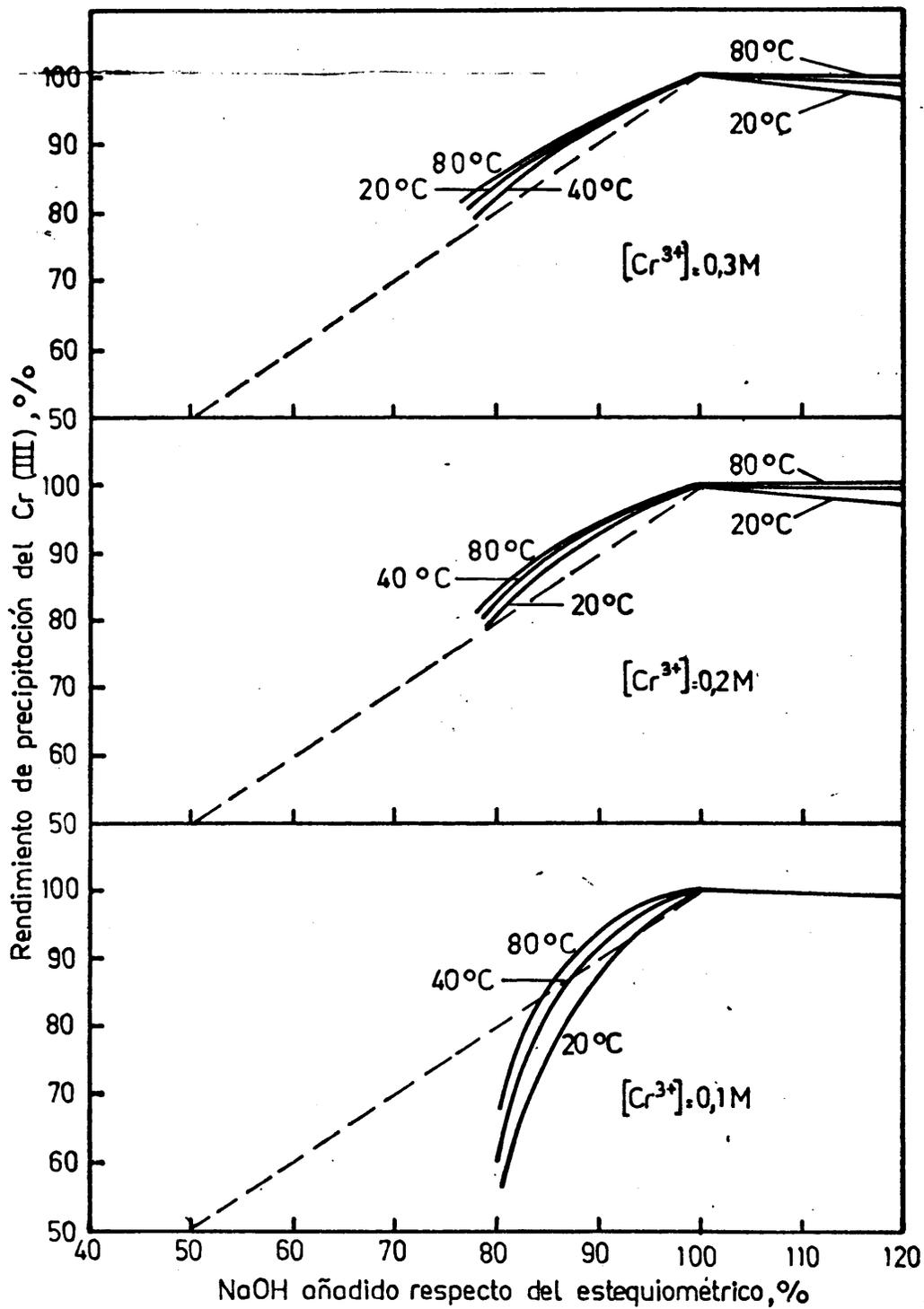


FIG.11.-RENDIMIENTO DE PRECIPITACION CON NaOH A PARTIR DE DISOLUCIONES DE CLORURO DE CROMO (III).

var que el rendimiento de la precipitación pasa por un máximo a medida que se aumenta la cantidad de hidróxido sódico precipitante. El fenómeno es análogo al observado con las disoluciones de sulfato de cromo, y puede por ello atribuirse a las mismas causas indicadas allí.

Se puede observar también que para adiciones de álcali correspondiente al 80 % del estequiométrico y concentración inicial 0,1 molar, los rendimientos de precipitación están por debajo de la línea teórica. Para adiciones del 90 % se encuentran ya todos los puntos, a excepción de uno, por encima del rendimiento teórico. Esto supone, de manera evidente, la coprecipitación de la sal básica, aunque sólo con estos resultados no se puede justificar la proporción relativa en que la hidroxisal se encuentra en el precipitado, ni por supuesto excluir la presencia de estas sales en los puntos de la curva situados por debajo de la línea teórica de precipitación.

Queda también claro que la precipitación del cromo se favorece a medida que aumenta la temperatura de precipitación, hecho por otra parte previsible y que coincide con los resultados obtenidos en el caso del sulfato.

Finalmente, también se observa que, en general, el aumento de la concentración inicial de cromo (III) favorece el rendimiento de recuperación, debido, sin duda, a que la mayor cantidad de precipitado de hidróxido induce la precipitación conjunta de la hidroxisal.

IV. 2.2.- Análisis de productos.

A partir del estudio realizado al observar el rendimiento de recuperación del cromo (III), resulta evidente, en términos cualitativos, la presencia de las sales básicas y la influencia de la temperatura de precipitación en la formación de esas hidroxisales. Por esta razón, y de manera semejante a lo realizado en el caso de la precipitación a partir del sulfato de cromo (III), se ha realizado el estudio analítico de los precipitados obtenidos en las diferentes series experimentales con objeto de intentar establecer una posible composición en cada uno de los casos estudiados.

En la Tabla VII se recogen los resultados de la de terminación de cromo y de cloruro.

IV. 2.3.- Resultados y discusión.

Al igual que sucedía en el estudio de los hidroxisulfatos, al intentar relacionar los resultados analíticos de cromo (III) y del ión cloruro en los diferentes productos obtenidos, surgen muchos resultados, de difícil sistematización respecto de la variable considerada. Ahora bien, teniendo en cuenta que tanto las hidroxisales como los hidróxidos, aun desecados y mantenidos en idénticas condiciones, pueden tener diversos grados de hidratación y que existe la posibilidad de la formación de complejos hexa-acuo, estimamos que tiene más rigor calcular

Tabla VII.- Resultados analíticos de la precipitación de disoluciones de CrCl_3 con NaOH .

Ensayo	Conc.de Cr en disoluc. inicial	Temperatura de precipit.	NaOH añadido	pH alcanzado	% de Cr	% Cl^-
1	0,1 M	20 Ω C	80 %	5,1	27,21	3,40
2	"	"	90 %	5,4	25,68	2,63
3	"	"	100 %	7,4	38,08	2,21
4	"	"	110 %	12,1	38,40	1,17
5	"	"	120 %	12,2	40,70	1,13
6	"	40 Ω C	80 %	5,0	39,20	6,15
7	"	"	90 %	5,3	39,18	5,44
8	"	"	100 %	7,2	40,18	2,47
9	"	"	110 %	11,5	40,60	2,27
10	"	"	120 %	11,7	41,40	2,00
11	"	80 Ω C	80 %	4,2	54,26	6,40
12	"	"	90 %	4,4	52,40	4,90
13	"	"	100 %	6,2	52,80	2,85
14	"	"	110 %	10,0	52,19	2,52
15	"	"	120 %	10,3	52,95	2,35

Tabla VII (continuación)

Ensayo	Conc.de Cr en disoluc. inicial	Temperatura de precipit.	NaOH añadido	pH alcanzado	% de Cr	% Cl ⁻
16	0,2 M	20 Ω C	80 %	5,3	35,48	2,35
17	"	"	90 %	6,2	41,23	2,28
18	"	"	100 %	11,3	40,03	2,05
19	"	"	110 %	12,4	36,18	1,80
20	"	"	120 %	12,5	35,11	1,75
21	"	40 Ω C	80 %	5,2	38,32	4,50
22	"	"	90 %	5,6	38,90	4,25
23	"	"	100 %	10,6	44,32	3,48
24	"	"	110 %	11,8	45,05	3,25
25	"	"	120 %	12,1	42,22	2,94
26	"	80 Ω C	80 %	4,4	48,85	6,37
27	"	"	90 %	4,8	48,26	4,58
28	"	"	100 %	9,8	48,61	3,02
29	"	"	110 %	10,5	49,45	2,87
30	"	"	120 %	11,0	49,76	2,65

Tabla VII (continuación)

Ensayo	Conc.de Cr en disolución inicial	Temperatura de precipit.	NaOH añadido	pH alcanzado	% de Cr	% Cl ⁻
31	0,3 M	20º C	80 %	5,9	36,60	3,51
32	"	"	90 %	6,2	34,46	3,20
33	"	"	100 %	12,1	36,97	2,63
34	"	"	110 %	12,3	37,60	2,61
35	"	"	120 %	12,5	35,55	2,52
36	"	40º C	80 %	5,7	40,70	2,64
37	"	"	90 %	6,4	42,52	1,80
38	"	"	100 %	12,0	43,90	0,93
39	"	"	110 %	12,2	42,59	0,93
40	"	"	120 %	12,3	43,58	0,89
41	"	80º C	80 %	4,7	44,70	5,18
42	"	"	90 %	5,8	44,57	2,73
43	"	"	100 %	11,3	43,94	0,75
44	"	"	110 %	11,5	44,00	0,71
45	"	"	120 %	11,9	44,50	0,47

en cada ensayo la relación molar $\text{Cl}^- / \text{Cr}^{3+}$, y a partir de la misma determinar las cantidades relativas en que intervienen en cada precipitado, supuesto este anhidro, las especies más probables.

Los valores de la relación molar $\text{Cl}^- / \text{Cr}^{3+}$ en todos los precipitados están comprendidos entre 0,46 y ---- 0,015, no alcanzando la mayor parte de ellos el valor -- 0,25, como queda reflejado en la Tabla VIII, donde asimismo se recogen las proporciones relativas de hidroxisal - calculadas a partir de los resultados analíticos.

Como la relación teórica de los hidroxicloruros va le respectivamente 1 para el $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}$ y 2 para el - - - CrOHCl_2 , y, por otra parte, como se ha indicado en la introducción, la especie química más abundante en las disoluciones iniciales de cromo (III) de concentración 0,3 molar, es el ión CrCl^{2+} , hemos admitido que los precipita-- dos obtenidos estarán constituidos fundamentalmente por - cantidades variables de $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}$ y de $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

La posibilidad de la coprecipitación de la especie CrOHCl_2 , sin que se pueda descartar, no se ha tenido en - cuenta pues su presencia en los precipitados será siempre en proporciones mínimas, como de hecho se deduce de los - resultados analíticos obtenidos.

En las gráficas que aparecen en la Figura 12, se - representa el porcentaje del hidroxicloruro de cromo (III),

Tabla VIII.- Relación $\text{Cl}^- / \text{Cr}^{3+}$ y proporciones relativas de hidroxiclorigenato en el precipitado anhidro, al precipitar con NaOH

$$[\text{Cr}^{3+}] = 0,1 \text{ molar}$$

Precipitante	Temperat.	pH alcanzado	$[\text{Cl}^-] / [\text{Cr}^{3+}]$	% $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}$
NaOH	20° C	5,1	0,183	18,3
"	"	5,4	0,150	15,0
"	"	7,4	0,085	8,5
"	"	12,1	0,045	4,5
"	"	12,2	0,041	4,1
"	40° C	5,0	0,230	23,0
"	"	5,3	0,200	20,0
"	"	7,2	0,090	9,0
"	"	11,5	0,082	8,2
"	"	11,7	0,071	7,1
"	80° C	4,2	0,161	16,1
"	"	4,4	0,137	13,7
"	"	6,2	0,079	7,9
"	"	10,0	0,071	7,1
"	"	10,3	0,065	6,5

Tabla VIII (cont.) - $[\text{Cr}^{3+}] = 0,2$ molar

Precipitante	Temperat.	pH alcanzado	$[\text{Cl}^-]/[\text{Cr}^{3+}]$	% $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}$
NaOH	20º C	5,3	0,097	9,7
"	"	6,2	0,081	8,1
"	"	11,3	0,075	7,5
"	"	12,4	0,073	7,3
"	"	12,5	0,073	7,3
"	40º C	5,2	0,172	17,2
"	"	5,6	0,160	16,0
"	"	10,6	0,115	11,5
"	"	11,8	0,105	10,5
"	"	12,1	0,102	10,2
"	80º C	4,4	0,191	19,1
"	"	4,8	0,139	13,9
"	"	9,8	0,091	9,1
"	"	10,5	0,085	8,5
"	"	11,0	0,078	7,8

Tabla VIII (cont.) - $[\text{Cr}^{3+}] = 0,3$ molar

Precipitante	Temperat.	pH alcanzado	$[\text{Cl}^-]/[\text{Cr}^{3+}]$	% $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}$
NaOH	20 Ω C	5,9	0,141	14,1
"	"	6,2	0,136	13,6
"	"	12,1	0,103	10,3
"	"	12,3	0,101	10,1
"	"	12,5	0,103	10,3
"	40 Ω C	5,7	0,086	8,6
"	"	6,4	0,062	6,2
"	"	12,0	0,031	3,1
"	"	12,2	0,032	3,2
"	"	12,3	0,030	3,0
"	80 Ω C	4,7	0,170	17,0
"	"	5,8	0,089	8,9
"	"	11,3	0,025	2,5
"	"	11,5	0,023	2,3
"	"	11,9	0,015	1,5

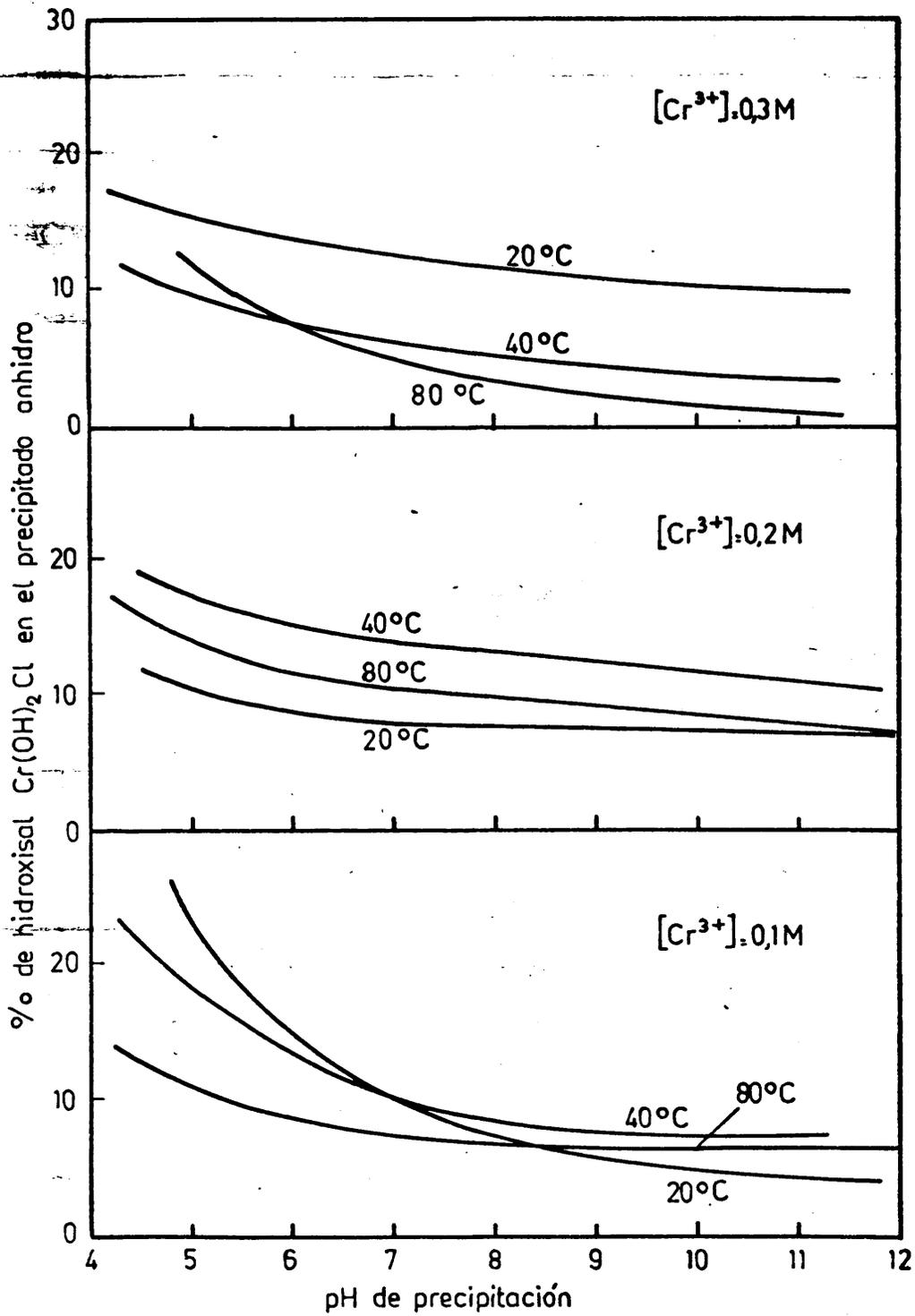


FIG.12-PRECIPITACION CON $NaOH$. INFLUENCIA DEL pH A DIFERENTES TEMPERATURAS.

referido al precipitado anhidro, en función del pH alcanzado en la precipitación, que a su vez, como es natural, es consecuencia de la proporción de álcali añadido para las tres concentraciones iniciales de cromo (III).

Los fenómenos que se observan, al igual que ocurre en el caso del sulfato de cromo, son también muy variables. En líneas generales, y como era de esperar, el aumento del pH disminuye la proporción de hidroxisal para cada una de las concentraciones iniciales. La influencia de la temperatura -Figura 13- en el caso de las disoluciones de mayor concentración, 0,3 molar, es igualmente la previsible; es decir, la temperatura favorece el proceso de hidrólisis y con ello la disminución de la cantidad de hidroxisal precipitada. Para las otras dos disoluciones de cromo (0,1 y 0,2 molar) la influencia de la temperatura da lugar, como en el caso del sulfato, a dos hábitos diferentes según se considere el intervalo de 20^o-40^o C, o el de 40^o-80^o C. En el segundo caso el comportamiento puede considerarse normal, pero en el primero aparece un incremento de la proporción de hidroxisal más o menos acusado. Estos resultados coinciden en gran parte con los obtenidos con las disoluciones de sulfato de cromo por lo que, al haberse modificado el anión de la sal crómica que se precipita, parece confirmarse la hipótesis de que tal incremento se debe a aspectos físicos de coagulación.

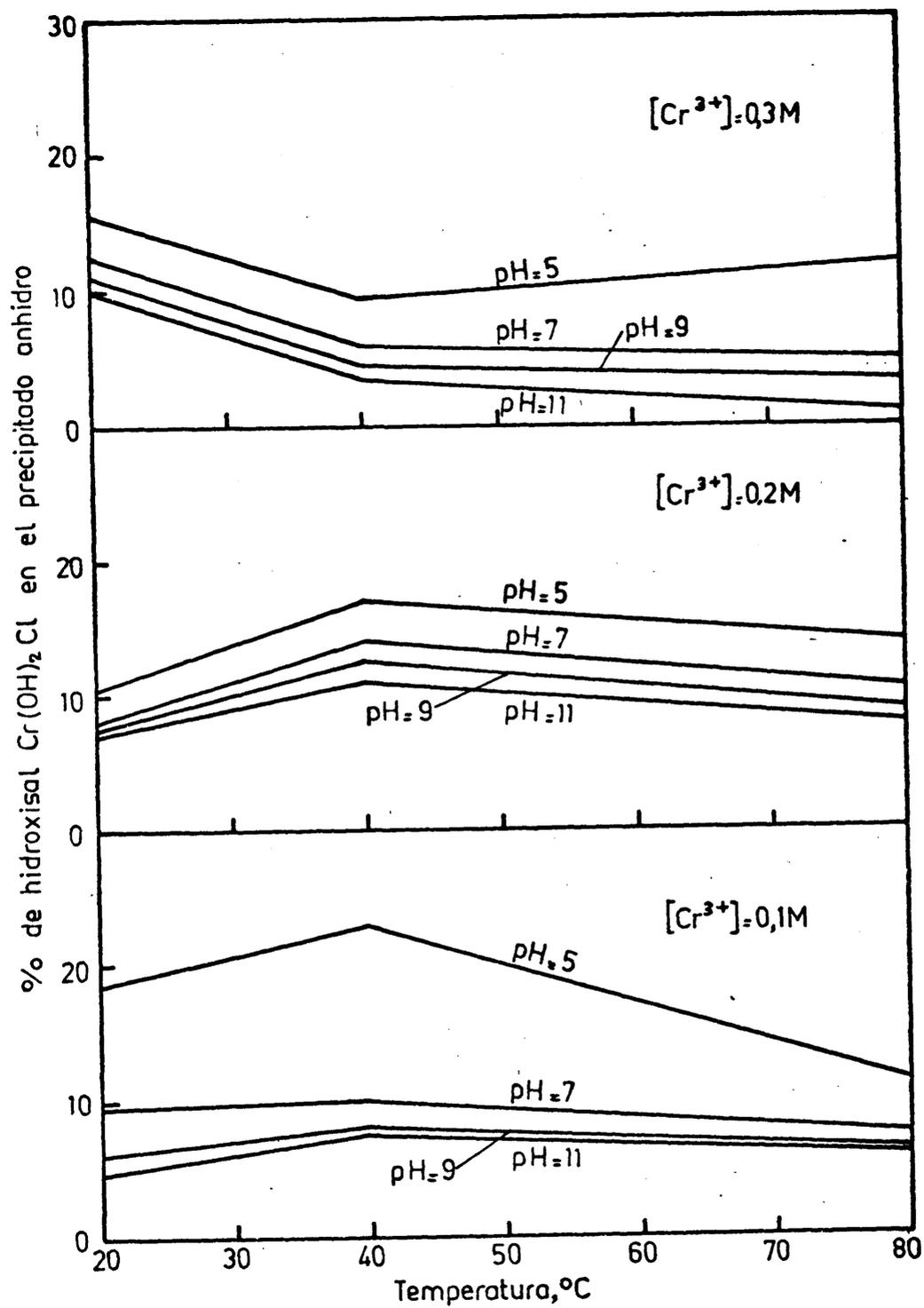


FIG.13.-PRECIPITACION CON NaOH. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.

Se observa, asimismo, que a temperatura ambiente y a pH básicos el porcentaje de sal básica aumenta con la concentración inicial de cromo (III). Este hecho puede ser debido a la solubilización experimentada por el hidróxido de cromo (III), que, como ya se indicó al comentar los rendimientos absolutos de recuperación de cromo, aumentan con la concentración inicial, lo que daría origen a que se incremente el porcentaje de la sal básica.

IV. 2.4.- Estudio de rayos X.

Se han obtenido los difractogramas de todas las muestras preparadas antes y después de ser sometidas a tratamiento térmico a 300°C y 950°C.

Los diagramas de difracción permiten afirmar que los productos obtenidos cuando se precipita el cromo (III) a temperaturas superiores al ambiente son amorfos.

Los precipitados obtenidos a 20°C -Tabla IX- con proporciones de hidróxido sódico inferiores a la teórica estequiométrica (80 y 90 %) son también amorfos, mientras que los que se obtienen con la cantidad estequiométrica o superiores tienen estructura cristalina. La explicación de este hecho está precisamente en que con defecto de álcali la proporción de sal básica presente en el precipitado es superior, lo cual impide la formación de la especie cristalina que aparece cuando se realiza con mayores cantidades de álcali. En estos casos los difractogramas obte

nidos muestran los picos característicos del hidróxido de cromo (III) anhidro, cristalizado, según la bibliografía (44) en el sistema hexagonal, y cuya intensidad relativa respecto a la máxima en función de los espaciados se recogen en la Tabla X.

Los difractogramas, por otra parte, confirman la presencia de las sales básicas, de estructura amorfa, ya que la altura de los picos característicos del hidróxido de cromo (III) es pequeña. Es importante también señalar que cuando estos precipitados se calientan a 300° C se transforman en sustancias amorfas.

Al comparar los distintos difractogramas obtenidos se puede observar un indicio de que al precipitar con hidróxido de sodio hay un aumento de cristalinidad a medida que aumenta la concentración inicial de cromo (III). Ahora bien, al ser tan escasa esa variación puede no tener su origen en la diferente concentración inicial de cromo, si no en la distinta cantidad de muestra sobre la que se ha verificado la radiación.

Finalmente, hay que observar que los difractogramas obtenidos después del tratamiento térmico a 950° C tienen todos estructura cristalina; resultados que confirman lo encontrado en esas mismas condiciones al precipitar partiendo de las soluciones de sulfato de cromo (III). La sustancia cristalina que aparece corresponde al óxido de cromo (III), como se indicó en su momento.

$$[\text{Cr}^{3+}] = 0,1 \text{ molar}$$

Situación A.Bragg	dA	Altura de los picos en los precipitados obtenidos con proporciones de álcali, respecto de la estequiométrica de:				
		120 %	110 %	100 %	90 %	80 %
18,4	4,870	8	12	7	-	-
19,6	4,580	15	22	26	-	-
26,9	3,340	8	12	15	-	-
31,3	2,437	2	4	3	-	-
38,7	2,321	2	3	4	-	-
42	2,151	2	3	2	-	-
43,6	2,070	2	3	2	-	-
51,1	1,791	-	-	-	-	-

$$[\text{Cr}^{3+}] = 0,2 \text{ molar}$$

Situación A.Bragg	dA	Altura de los picos en los precipitados obtenidos con proporciones de álcali, respecto de la estequiométrica de:				
		120 %	110 %	100 %	90 %	80 %
18,4	4,870	11	11	10	-	-
19,6	4,580	37	38	37	-	-
26,9	3,340	10	14	14	-	-
31,3	2,437	4	6	6	-	-
38,7	2,321	2	6	4	-	-
42	2,151	2	-	4	-	-
43,6	2,070	-	-	-	-	-
51,1	1,791	-	-	-	-	--

$$[\text{Cr}^{3+}] = 0,3 \text{ molar}$$

Situación A.Bragg	dA	Altura de los picos en los precipitados obtenidos con proporciones de álcali, respecto de la estequiométrica de:				
		120 %	110 %	100 %	90 %	80 %
18,4	4,870	10	15	12	-	-
19,6	4,580	28	37	40	-	-
26,9	3,340	13	18	17	-	-
31,3	2,437	4	7	8	-	-
38,7	2,321	6	8	10	-	-
42	2,151	2	6	6	-	--
43,6	2,070	-	5	4	-	-
51,1	1,791	-	-	5	-	-

Tabla X.- Datos cristalográficos del $\text{Cr}(\text{OH})_3$

dA	I/I _o	hKl
4,870	55	001
4,580	100	100
3,340	55	101
2,437	4	002
2,321	18	111
2,151	12	102
2,070	10	201
1,791	15	210
1,731	6	210
1,668	12	202
1,631	6	211
1,528	4	300
1,458	2	301
1,411	2	212
1,385	4	113
1,326	4	220

IV. 3.- Precipitación con amoniaco.

IV. 3.1.- Rendimiento de precipitación.

Al utilizar el amoniaco acuoso como precipitante se ha realizado el estudio del rendimiento de precipitación de manera semejante a los casos ya reseñados, teniendo en cuenta las mismas variables. De nuevo se hace notar que la única diferencia, respecto a la precipitación con hidróxido sódico, es que se vuelve a utilizar como variable el pH alcanzado en la precipitación, y en función del mismo se estudia el rendimiento de recuperación del cromo (III), evitando de esa manera los errores a que conduciría considerar la proporción de álcali añadido, dada la volatilidad del amoniaco.

En las gráficas de la Figura 14 se puede observar que el pH de máximo rendimiento se encuentra comprendido entre los valores 6 y 8; valores inferiores a los alcanzados al utilizar el hidróxido sódico como agente precipitante, al igual que sucede al precipitar el sulfato de cromo y por idénticas causas. Se vuelve a confirmar también la influencia favorable de la temperatura en cuanto al rendimiento de precipitación, pues para un mismo pH el rendimiento es más elevado, cuanto más alta es aquella. Asimismo, se observa también que la mayor concentración inicial de cromo (III) favorece los rendimientos de recuperación de cromo, manteniendo constantes el resto de las condiciones de trabajo .

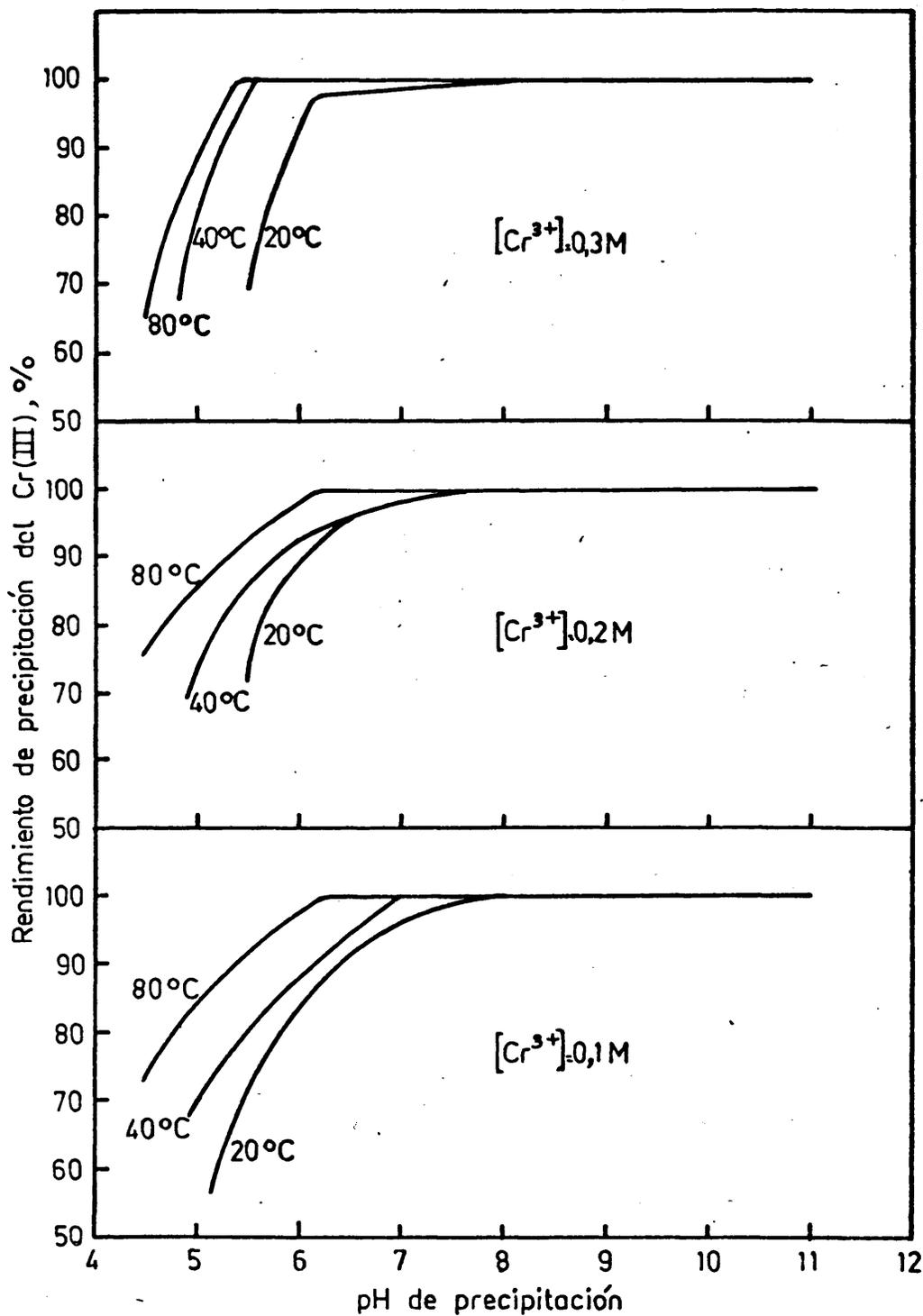


FIG.14.- RENDIMIENTO DE PRECIPITACION CON NH_3 aq A PARTIR DE DISOLUCIONES DE CLORURO DE CROMO (III).

IV. 3.2.- Análisis de productos.

Como es natural, se ha seguido el mismo proceso - indicado anteriormente, verificando el estudio analítico de las diferentes muestras con el fin de establecer una - posible composición de los distintos precipitados.

Los resultados de la determinación de cromo y cloruros se recogen en la Tabla XI.

IV. 3.3.- Resultados y discusión.

Para evitar la dificultad ya reseñada de la difícil sistematización de los valores encontrados en la determinación del cromo y del ión cloruro, recogidos en la Tabla XI, debido a los diferentes grados de hidratación del hidróxido y de la hidroxisal, se calculan de nuevo los valores de la relación molar $\text{Cl}^- / \text{Cr}^{3+}$ con el fin de, a partir de esos valores, determinar las proporciones relativas en que intervienen la sal básica y el hidróxido en los precipitados. Las Tablas XII recogen estos valores, y evidencian que al ser, en general, muy inferiores a 0,3, se puede aplicar idéntico criterio que en la precipitación con hidróxido de sodio admitiendo la existencia de la sal básica $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}$.

En las gráficas que aparecen en la Figura 15 se representa el porcentaje de hidroxicloruro de cromo (III) - formado en función del pH alcanzado en la precipitación - para las tres concentraciones iniciales de que se ha par-

Tabla XI.- Resultados analíticos de la precipitación de disoluciones de CrCl_3 con NH_3 aq.

Ensayo	Conc.de Cr en disoluc. inicial	Temperatura de precipit.	pH alcanzado	% Cr^{3+}	% Cl^-
1	0,1 M	20º C	5,1	46,30	1,29
2	"	"	6,6	38,21	0,88
3	"	"	8,0	37,78	0,43
4	"	"	8,2	36,31	0,37
5	"	"	8,7	36,37	0,37
6	"	40º C	4,8	51,61	2,88
7	"	"	6,5	48,80	1,69
8	"	"	7,0	38,07	0,75
9	"	"	8,5	36,05	0,66
10	"	"	8,6	37,82	0,67
11	"	80º C	4,5	60,48	10,32
12	"	"	6,2	57,50	5,69
13	"	"	7,1	42,25	3,32
14	"	"	7,7	45,92	2,82
15	"	"	7,9	45,01	2,30

Tabla XI (continuación)

Ensayo	Conc.de Cr en disoluc. inicial	Temperatura de precipit.	pH alcanzado	% Cr ³⁺	% Cl ⁻
16	0,2 M	20° C	5,5	36,50	1,62
17	"	"	6,5	36,21	1,50
18	"	"	8,0	35,29	1,32
19	"	"	8,4	35,68	1,09
20	"	"	8,8	35,55	0,89
21	"	40° C	4,8	30,90	2,63
22	"	"	6,4	37,22	2,41
23	"	"	7,3	37,30	2,06
24	"	"	8,2	37,07	1,74
25	"	"	8,7	37,93	1,81
26	"	80° C	4,7	47,61	10,04
27	"	"	6,3	46,80	6,10
28	"	"	7,2	45,58	5,13
29	"	"	7,8	44,92	4,84
30	"	"	8,1	45,05	4,64

Tabla XI (continuación)

Ensayo	Conc.de Cr en disoluc. inicial	Temperatura de precipit.	pH alcanzado	% Cr ³⁺	% Cl ⁻
31	0,3 M	20º C	5,6	31,47	1,95
32	"	"	6,2	35,01	1,91
33	"	"	8,3	36,60	1,42
34	"	"	8,8	36,10	1,23
35	"	"	9,0	36,02	1,10
36	"	40º C	4,8	35,51	4,55
37	"	"	5,6	35,19	3,26
38	"	"	8,1	35,91	1,74
39	"	"	8,6	41,73	1,70
40	"	"	8,8	37,62	1,56
41	"	80º C	4,6	42,70	9,32
42	"	"	5,4	45,05	6,17
43	"	"	7,4	45,21	4,78
44	"	"	7,9	46,53	4,28
45	"	"	8,7	42,66	2,76

Tabla XII.- Relación $\text{Cl}^- / \text{Cr}^{3+}$ y proporciones
relativas de hidroxidocloruro al pre-
cipitar con NH_3 aq.

$$[\text{Cr}^{3+}] = 0,1 \text{ molar}$$

Precipitante	Temperat.	pH alcanzado	$[\text{Cl}^-] / [\text{Cr}^{3+}]$	% $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}$
NH_4OH	20° C	5,1	0,041	4,1
"	"	5,3	0,034	3,4
"	"	8,0	0,017	1,7
"	"	8,2	0,015	1,5
"	"	8,7	0,015	1,5
"	40° C	4,6	0,082	8,2
"	"	5,9	0,051	5,1
"	"	7,0	0,029	2,9
"	"	8,5	0,027	2,7
"	"	8,6	0,026	2,6
"	80° C	4,5	0,250	25,0
"	"	6,2	0,145	14,5
"	"	7,1	0,115	11,5
"	"	7,7	0,090	9,0
"	"	7,9	0,075	7,5

Tabla XII (cont.) - $[\text{Cr}^{3+}] = 0,2$ molar

Precipitante	Temperat.	pH alcanzado	$[\text{Cl}^-] / [\text{Cr}^{3+}]$	% $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}$
NH_4OH	20 Ω C	5,2	0,065	6,5
"	"	5,6	0,061	6,1
"	"	7,1	0,055	5,5
"	"	8,4	0,045	4,5
"	"	8,8	0,037	3,7
"	40 Ω C	5,0	0,125	12,5
"	"	6,5	0,095	9,5
"	"	7,5	0,081	8,1
"	"	8,2	0,069	6,9
"	"	8,5	0,070	7,0
"	80 Ω C	4,7	0,309	30,9
"	"	6,3	0,191	19,1
"	"	7,2	0,165	16,5
"	"	7,8	0,158	15,8
"	"	8,1	0,151	15,1

Tabla XII (cont.) - $[\text{Cr}^{3+}] = 0,3$ molar

Precipitante	Temperat.	pH alcanzado	$[\text{Cl}^-]/[\text{Cr}^{3+}]$	% $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}$
NH_4OH	20 Ω C	5,6	0,091	9,1
"	"	6,2	0,080	8,1
"	"	8,3	0,057	5,7
"	"	8,8	0,050	5,0
"	"	9,0	0,045	4,5
"	40 Ω C	4,8	0,188	18,8
"	"	5,6	0,136	13,6
"	"	8,1	0,071	7,1
"	"	8,6	0,060	6,0
"	"	8,8	0,061	6,1
"	80 Ω C	4,6	0,320	32,0
"	"	6,4	0,201	20,1
"	"	7,4	0,155	15,5
"	"	7,9	0,135	13,5
"	"	8,7	0,095	9,5

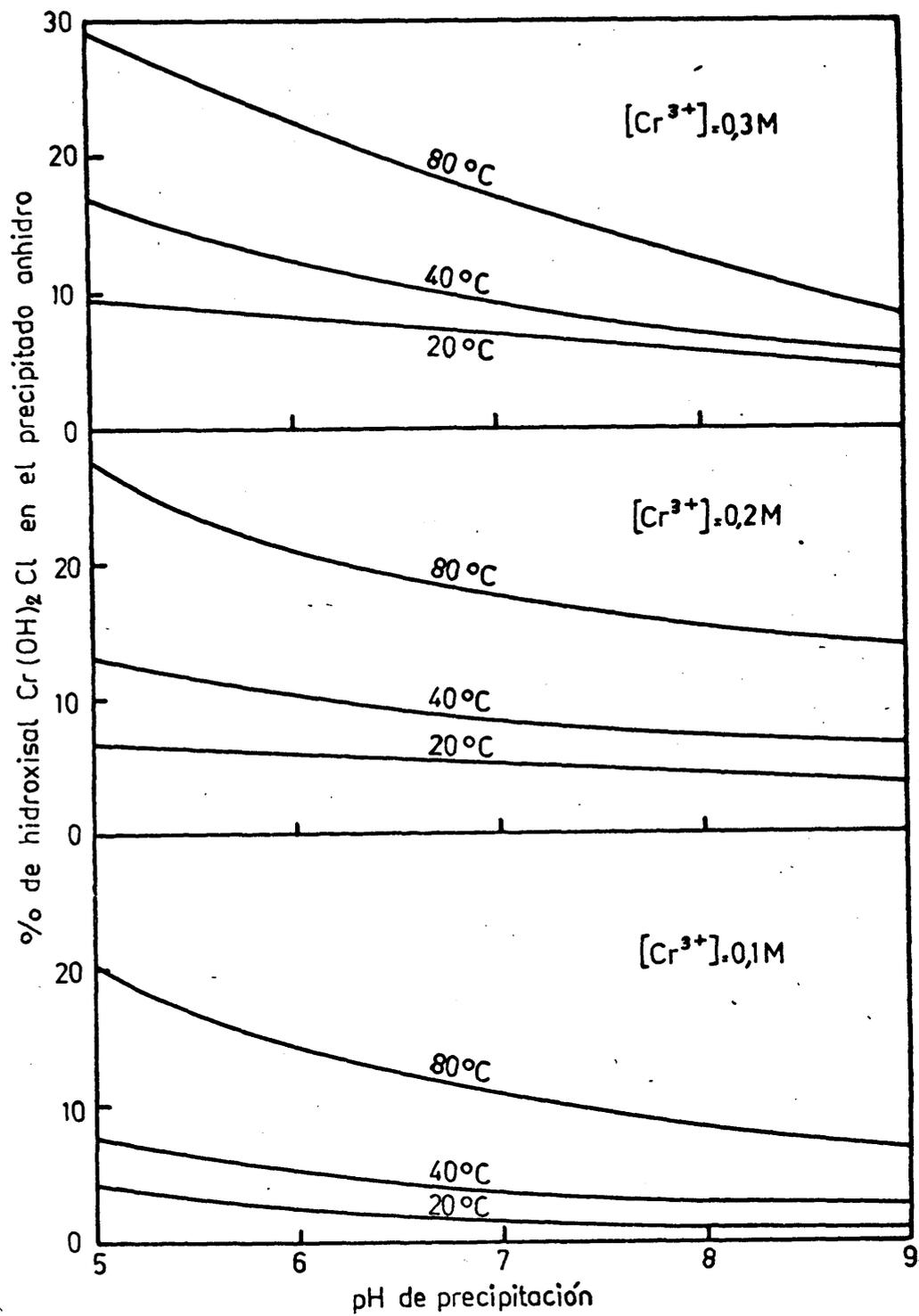
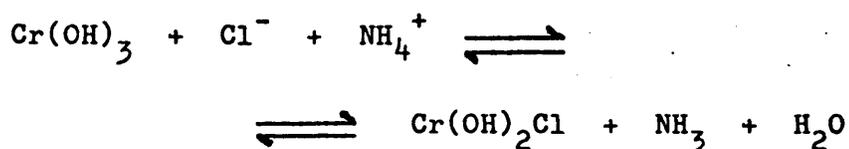


FIG.15.- PRECIPITACION CON NH_3 aq. INFLUENCIA DEL pH A DIFERENTES TEMPERATURAS.

tido y para las tres temperaturas en que se ha operado. Se observa que el incremento del pH alcanzado, con independencia del resto de los factores que intervengan en la precipitación, disminuye siempre la precipitación de cromo (III) precipitado en forma de hidroxisal, como consecuencia de que la precipitación del hidróxido de cromo es mayor en el proceso de neutralización del catión Cr^{3+} a medida que aumenta el pH.

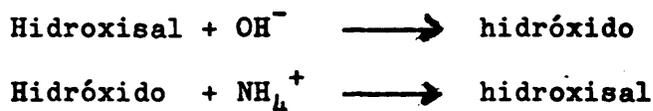
Vuelve a ser evidente, como sucedía en la precipitación de los hidroxisulfatos y aquí con mayor claridad, que la temperatura favorece la precipitación de la sal básica y que ésta se encuentra notablemente favorecida al precipitar a 80° C. El fenómeno se hace, incluso, más pa tente al partir de soluciones más concentradas. El comportamiento, pues, no coincide con el que hemos observado al precipitar con hidróxido sódico, pero nos confirma la explicación dada al tratar de la coprecipitación de los hidroxisulfatos; donde se afirmaba que el ión amonio podía ser el responsable de la reconversión del hidróxido de cromo en la sal básica conforme al equilibrio siguiente:



reacción que favorece su desplazamiento hacia la formación de la sal básica con el aumento de la temperatura --

por incrementarse el desprendimiento de amoniaco y, como es lógico, con la mayor concentración inicial de cromo (III), ya que esta implica una mayor concentración del catión ácido NH_4^+ . La acción de este catión se ve, en parte, compensada para valores altos de pH, lo que explica la disminución del porcentaje de hidroxisal a pH elevados.

La Figura 16 muestra la influencia de la temperatura sobre el porcentaje de sal básica, observando que el comportamiento no coincide con el encontrado al precipitar con hidróxido sódico. Sin embargo, pone de manifiesto que en la competencia que se produce entre los dos procesos:



se ve favorecida la formación de la hidroxisal al aumentar la concentración inicial de las soluciones de cromo, ya que esto lleva implícito un aumento de la concentración de NH_4^+ .

IV. 3.4.- Estudio de rayos X y termogravimétrico.

Los diagramas de rayos X realizados con las muestras preparadas al utilizar el amoniaco acuoso como agente precipitante son semejantes a los obtenidos cuando se precipita con hidróxido sódico. Los precipitados obtenidos a 40°C y 80°C, así como todos los previamente calentados a -

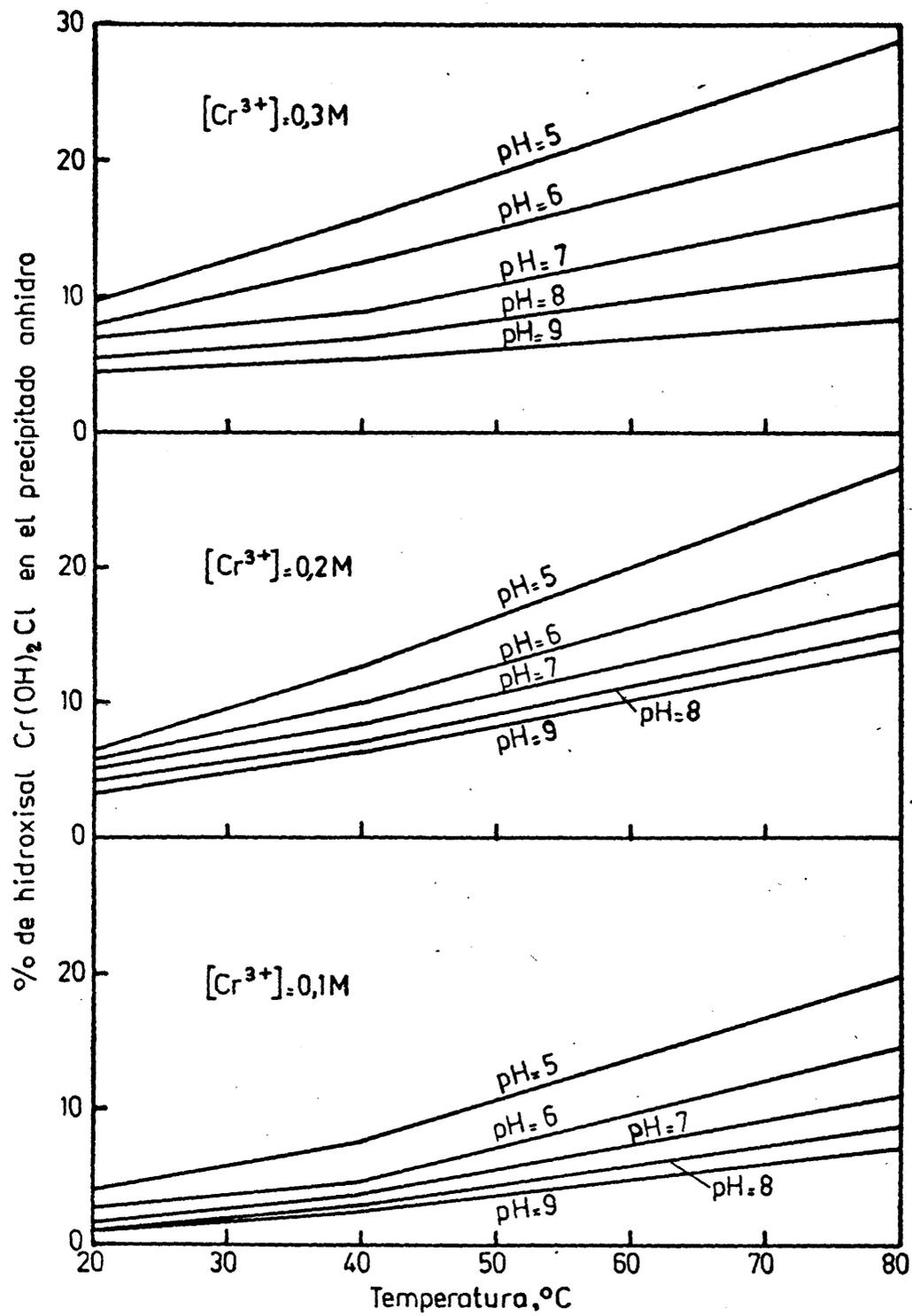


FIG.16.- PRECIPITACION CON NH_3 aq. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.

300°C son amorfos. Mientras que los obtenidos precipitando a 20°C muestran las estructuras cristalinas que aparecen reflejadas en la Tabla XIII, observándose que la proporción de estas estructuras cristalinas es menor que al utilizar el hidróxido sódico como precipitante. Sin embargo, las muestras obtenidas a partir de la solución más concentrada de cloruro de cromo (III) son amorfas, probablemente por la presencia de la sal básica.

Los difractogramas de las muestras calentadas a 950°C vuelven a poner de manifiesto la presencia del Cr_2O_3 cristalino.

De manera semejante a como se hizo con las muestras obtenidas a partir de las disoluciones de sulfato de cromo (III), y por las mismas razones que se indicaron allí, se presenta el estudio termogravimétrico realizado sobre la muestra nº 18, obtenida a un pH 8 y a temperatura ambiente.

El producto tiene la siguiente composición:

$$\text{Cr}^{3+} = 35,30 \%$$

$$\text{Cl}^- = 1,32 \%$$

Su contenido en sal básica será

$$\frac{1,32}{35,453} \cdot 121,461 = 4,522 \%$$

El cromo en forma de hidróxido será, por consiguiente,

$$35,30 - \frac{1,32}{35,453} \cdot 51,996 = 33,364 \%$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = 0,1 \text{ molar}$$

Situación A.Bragg	dA	Altura de los picos en los precipitados obtenidos a pH :				
		8,7	8,2	8,0	6,6	5,1
18,4	4,87	9	13	6	7	-
19,6	4,53	30	20	15	13	-
26,9	3,31	15	12	6	9	-
31,3	2,43	3	2	3	2	-
38,7	2,32	3	2	2	-	-
42	2,15	2	2	2	-	-
43,6	2,07	-	-	-	-	-
51,1	1,78	-	-	-	-	-

$$[\text{Cr}^{3+}] = 0,2 \text{ molar}$$

Situación A.Bragg	dA	Altura de los picos en los precipitados obtenidos a pH :				
		8,8	8,4	8,0	6,5	5,5
18,4	4,87	11	11	12	10	-
19,6	4,53	18	17	21	19	-
26,9	3,31	11	9	11	10	-
31,3	2,43	4	3	4	3	-
38,7	2,32	6	4	4	2	-
42	2,15	3	2	3	2	-
43,6	2,07	4	2	3	2	-
51,1	1,78	-	5	-	-	-

$$[\text{Cr}^{3+}] = 0,3 \text{ molar}$$

Situación A.Bragg.	dA	Altura de los picos en los precipitados obtenidos a pH :				
		9,0	8,8	8,3	6,2	5,6
18,4	4,87	-	-	-	-	-
19,6	4,53	6	6	-	-	-
26,9	3,31	2	2	-	-	-
31,3	2,43	-	-	-	-	-
38,7	2,32	-	-	-	-	-
42	2,15	-	-	-	-	-
43,6	2,07	-	-	-	-	-
51,1	1,78	-	-	-	-	-

lo que equivale a un contenido de hidróxido de cromo (III)
de

$$\frac{33,364}{51,996} \cdot 103,014 = 66,100 \%$$

con lo que la composición del precipitado será la siguiente:

$$\text{Cr(OH)}_2\text{Cl} = 4,522 \%$$

$$\text{Cr(OH)}_3 = 66,100 \%$$

$$\text{H}_2\text{O} = 29,378 \%$$

Al descomponerse térmicamente se perderá en primer lugar el agua de adsorción y de hidratación y después la de constitución del hidróxido y de la sal básica, así como el Cloruro de la hidroxisal.

La descomposición global se verificará según el siguiente proceso:



que implica la pérdida porcentual de peso siguiente:

$$\text{de la sal básica} = 1,69 \%$$

$$\text{del hidróxido} = 17,32 \%$$

$$\text{agua} = 29,38 \%$$

$$\text{Total} = 48,39 \%$$

Al observar el termograma obtenido -Figura 17- se ve que la pérdida registrada por la muestra es aproximadamente del 51 %. La diferencia entre la pérdida teórica

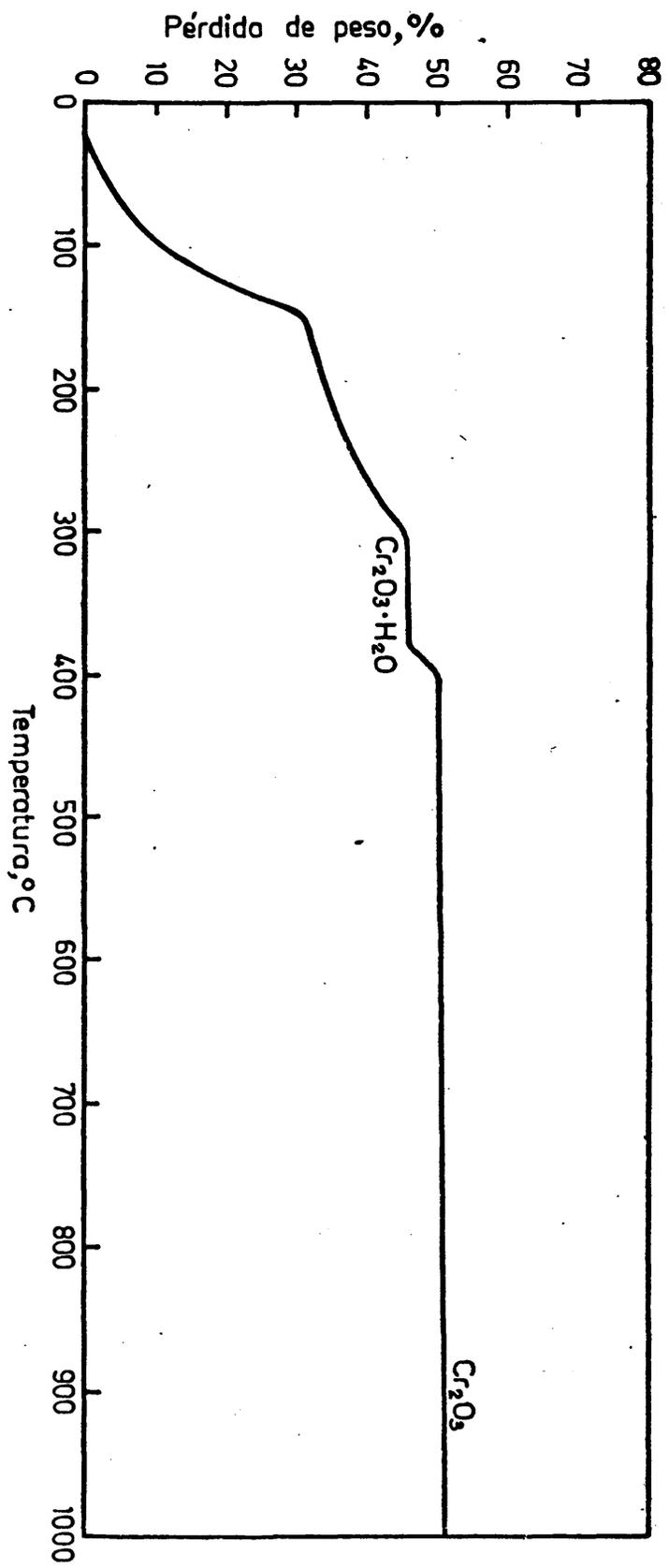


FIG. 17.- TERMOGRAMA DE UN PRECIPITADO OBTENIDO A PARTIR DE DISOLUCIONES DE $CrCl_3$.

y la experimental del 2,6 % juzgamos que puede ser acepta
ble dada la precisión termogravimétrica y los posibles erro
res analíticos.

En el termograma observamos una pérdida progresiva de peso desde la temperatura ambiente hasta los 150º C -
,-con una pequeña inflexión de la curva hacia los 100º C-, de aproximadamente un 31 %, que prácticamente podemos hacer coincidir con la pérdida de agua teórica del 29,38 % y sería el agua de adsorción y de hidratación. A partir de los 150º C, y hasta los 320º C, continúa la pérdida de peso por un valor de un 14,5 %, que podría corresponder a la pérdida de dos moléculas de agua de constitución del hidróxido y a la descomposición de la sal básica, que en total supone el 13,23 %, dando lugar a los 320º C a una mezcla del Cr_2O_3 procedente de la sal básica y al $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Finalmente, este compuesto hacia los 375º C perdería su última molécula de agua bruscamente, y a partir de los 400º C con más suavidad, suponiendo una pérdida del 5 % que se correspondería con el valor calculado analíticamente del 5,77 %.

Esta interpretación viene a confirmar la dada para la descomposición de la muestra obtenida a partir de la solución del sulfato de cromo, en donde se admitía que hacia los 300º C se forma la especie $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Difiere, no obstante, con la dada por Duval en la explicación de sus

termogramas. Según este autor, cuando la muestra se ha -
obtenido precipitando el hidróxido de cromo con exceso de
 NH_4OH , aparece hacia los 281°C el compuesto $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -
que pasa entre los 400°C y 500°C a $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, producién -
dose hacia los 600°C un cambio pronunciado en la curva -
que da lugar al $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, producto que pierde su última
molécula de agua suavemente. Cuando Duval obtiene el - -
hidróxido de cromo a partir de una solución acuosa de clo -
ruro de cromo (III) tratada con cloruro amónico y una mez -
cla de aire y amoniaco (26), encuentra en el termograma -
un pequeño tramo horizontal entre los 440°C y 475°C que
según él correspondería al $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Sin embargo, al no -
tener en cuenta Duval en ninguno de sus termogramas la -
existencia de la sal básica, cuya presencia es indiscuti -
ble, y afirmar que los productos producen distintos termo -
gramas según haya sido su modo de obtención, parece evi -
dente que el tramo horizontal encontrado por nosotros en -
tre los 34°C y los 380°C está constituido por $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Por otra parte, hay que señalar que analizada la -
muestra después de calentada a 300°C no da contenido al -
guno en cloruros que, por tanto, se pierden antes de esa
temperatura. En resumen, la hidroxisal se descompone antes
de los 300°C , sin que pueda asegurarse que coexisten de
manera estable alguna forma de sal básica monohidrato con
el óxido de cromo (III) monohidrato.

V.- PRECIPITACION DE HIDROXIDO DE CROMO (III)
Y DE HIDROXISALES A PARTIR DE NITRATO DE
CROMO (III)

V.- PRECIPITACION A PARTIR DE DISOLUCIONES DE
NITRATO DE CROMO (III).

V. 1.- Parte experimental. Aspectos generales.

V. 1.1- Condiciones operativas.

Se han utilizado disoluciones de nitrato de cromo (III) preparadas con un producto de la Casa Merck "Chrom (III) nitrat zur analysis" $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Las condiciones operativas han sido semejantes a las seguidas para obtener los precipitados a partir de las soluciones de sulfato y de cloruro de cromo (III); es decir, se han empleado disoluciones 0,1 molar, 0,2 molar y 0,3 molar de nitrato de cromo, y se ha realizado la precipitación con 50 ml. de la solución 0,1 molar y con 25 ml. de las soluciones más concentradas.

Como agentes de precipitación se emplean igualmente disoluciones de hidróxido sódico y de amoníaco acuoso de concentración 1 N, si bien en el caso del amoníaco la concentración es sólo aproximada. La precipitación se realiza a las temperaturas de 20° C, 40° C y 80° C. Finalmente, la separación del precipitado, por centrifugación o filtración, se ha realizado a 20 minutos de comenzada la precipitación.

Los diferentes precipitados obtenidos se lavaron siempre con agua destilada a la temperatura a que se verificó la precipitación, repitiendo el proceso del lavado --

hasta que el líquido del filtrado no da reacción de nitratos.

Las condiciones operativas se ha procurado que fue ran siempre idénticas, con objeto de que las posibles variaciones de composición de los precipitados no se deban a factores derivados de la filtración, lavado y secado. - Este se realizó al vacío a temperatura ambiente.

V. 1.2.- Métodos de análisis.

El cromo (III) de los precipitados y de la solución filtrada se ha determinado cuantitativamente por absorción atómica.

La valoración de los nitratos presentes en los precipitados se realizó mediante el aparato de la Casa Perkin Elmer, modelo 240, que permite determinar la cantidad de nitrógeno contenido en la muestra.

Los nitratos se descomponen a temperatura elevada a óxidos de nitrógeno, que a su vez se reducen a nitrógeno elemental mediante cobre metálico. El nitrógeno producido se valora finalmente por conductividad térmica mediante la comparación con distintos patrones. Estos valores se han contrastado por la valoración colorimétrica de los nitratos con una solución alcalina de brucina en cloroformo y ácido sulfúrico que produce una coloración amarilla cuya intensidad es proporcional a la cantidad de nitrato presente. La intensidad de color se ha medido me---

diante el fotómetro fotoeléctrico, moledo Beckman D.U., - (45). Los resultados en ambos casos han sido semejantes, aunque ligeramente superiores los obtenidos por colorimetría. Como, por otra parte, los resultados colorimétricos eran menos precisos, se han utilizado los obtenidos por el primer método.

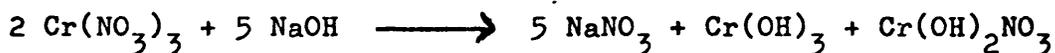
Igualmente se mantuvo la precaución de realizar las pesadas de las muestras en condiciones idénticas, y prácticamente simultáneas.

V. 2.- Precipitación con hidróxido sódico.

V. 2.1.- Rendimiento de precipitación.

Con las tres disoluciones iniciales de nitrato de cromo (III) se realizan las precipitaciones utilizando - cantidades de hidróxido sódico comprendidas entre el 80 % y 120 % de la estequiometría que teóricamente le correspondería al $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Como en los casos anteriores, no ha sido posible emplear cantidades inferiores al 80 % porque al ser el pH alcanzado en la precipitación demasiado ácido, el precipitado se redisuelve con facilidad.

Observando de nuevo la estequiometría de la reacción, vemos que utilizando el 83,3 % del álcali sería:



mientras que si disminuye el álcali en 1 mol, que equivaldría a emplear el 66,6 % del álcali teórico, la reacción sería:



Resulta, pues, que el comienzo de la precipitación requiere también que una cierta parte de cromo pueda precipitar como hidróxido.

Los rendimientos de precipitación en función del porcentaje de álcali añadido respecto del teórico para el hidróxido, para las tres temperaturas de precipitación en que se ha operado, aparecen en las gráficas de la Figura 18, donde la gráfica de puntos indica la línea teórica de precipitación del hidróxido.

Se observa, como sucedía en la precipitación a partir del sulfato y del cloruro de cromo (III), que los rendimientos se encuentran siempre, y a partir del momento en que se inicia la precipitación, por encima de la línea teórica favoreciéndose el rendimiento claramente con el aumento de la temperatura de precipitación.

Estos hechos ponen de manifiesto, también en este caso, la coprecipitación de la sal básica, y que esta se favorece con la concentración inicial de cromo.

La influencia de la temperatura, por otra parte, es también análoga a los casos anteriores.

Asímismo, vuelve a repetirse lo ya observado sobre la disminución del rendimiento cuando se emplean excesos de NaOH.

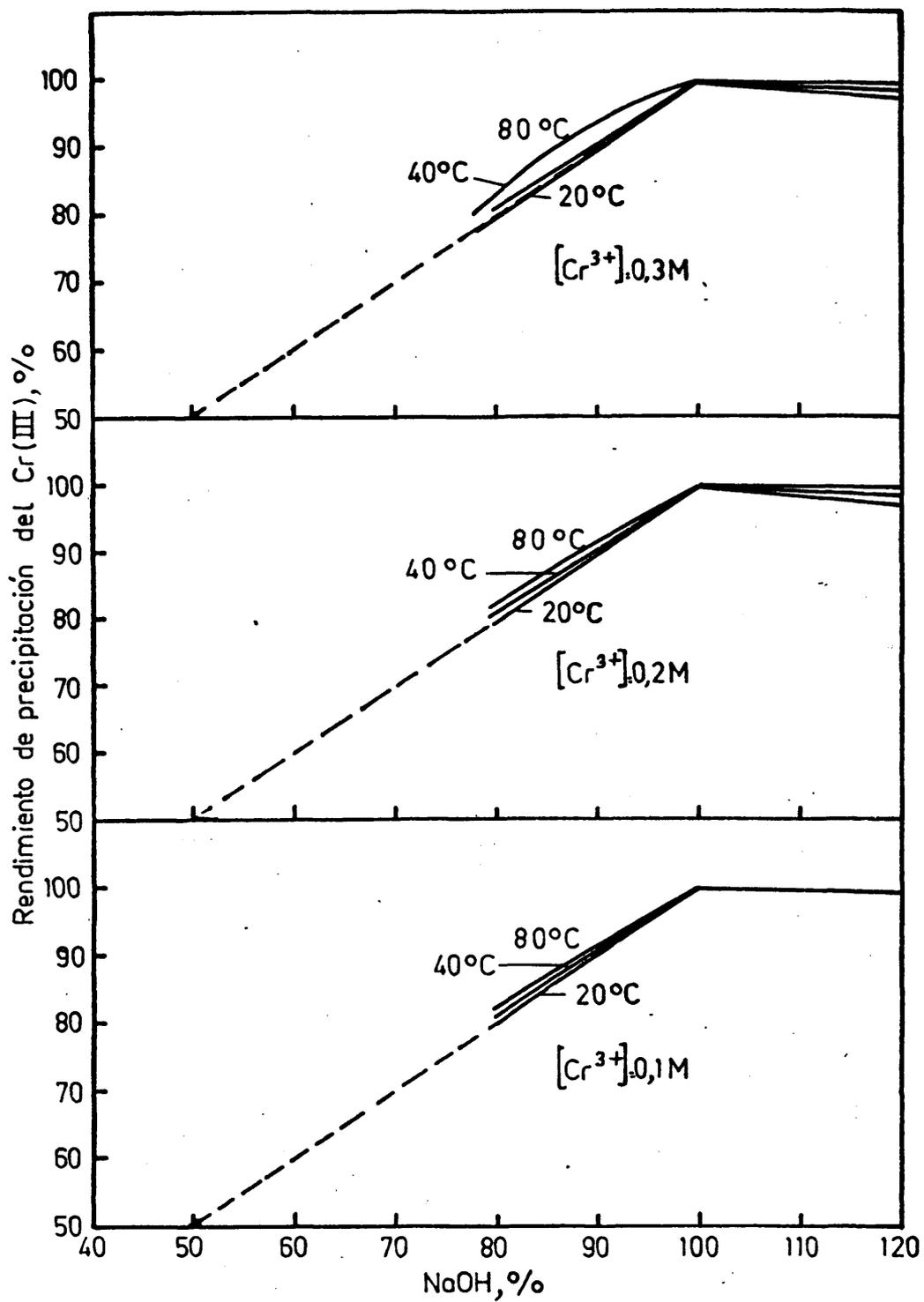


FIG 18.-RENDIMIENTO DE PRECIPITACION CON NaOH A PARTIR DE DISOLUCIONES DE NITRATO DE CROMO III.

V. 2.2.- Análisis de productos.

Al ser evidente, tras la consideración del rendimiento de recuperación de cromo (III), la presencia de las sales básicas y la influencia de la temperatura y de la concentración inicial de cromo en su formación, se realizó el estudio analítico de los precipitados obtenidos en las diferentes series experimentales con objeto de establecer la posible composición de cada precipitado.

En la Tabla XIV se recogen los resultados de la determinación de cromo y de nitrato, así como los pH alcanzados en la precipitación, en cada ensayo.

V. 2.3.- Resultados y discusión.

Sorprende, en primer lugar, que el contenido de ion nitrato sea bastante inferior a los correspondientes de iones cloruro y sulfato, llegando en siete de las muestras, cuando se precipita con hidróxido sódico en cantidades superiores a la estequiométrica teórica, al hecho de que el precipitado no contiene nitratos. Estos resultados los intentaremos explicar al realizar el estudio comparativo de los precipitados a partir de las distintas sales iniciales de cromo (III).

Como en casos anteriores, se han sistematizado los resultados obtenidos en la valoración del cromo (III) y del ion nitrato precipitado hallando la relación molar $\text{NO}_3^- / \text{Cr}^{3+}$, calculando a partir de esta relación la pro--

Tabla XIV.- Resultados analíticos de la precipitación de disoluciones de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ con NaOH.

Ensayo	Conc. de Cr en disoluc. inicial	Temperatura de precipit.	NaOH añadido	pH alcanzado	% Cr^{3+}	% NO_3^-
1	0,1 M	200 C	80 %	5,2	43,75	1,22
2	"	"	90 %	5,8	41,93	0,91
3	"	"	100 %	11,9	30,49	0,40
4	"	"	110 %	12,2	40,35	0,48
5	"	"	120 %	12,4	41,93	0,63
6	"	400 C	80 %	5,1	34,61	2,26
7	"	"	90 %	5,4	34,60	1,94
8	"	"	100 %	11,4	35,72	0,40
9	"	"	110 %	11,7	38,63	0,22
10	"	"	120 %	11,8	40,72	0,10
11	"	800 C	80 %	4,3	38,50	3,62
12	"	"	90 %	5,3	39,82	2,70
13	"	"	100 %	10,1	39,33	0,0
14	"	"	110 %	10,7	39,41	0,0
15	"	"	120 %	10,9	39,60	0,0

Tabla XIV (continuación)

Ensayo	Conc.de Cr en disoluc. inicial	Temperatura de precipit.	NaOH añadido	pH alcanzado	% Cr ³⁺	% NO ₃ ⁻
16	0,2 M	20º C	80 %	5,2	42,50	1,87
17	"	"	90 %	5,5	40,81	1,46
18	"	"	100 %	11,1	41,93	0,60
19	"	"	110 %	12,1	40,31	0,48
20	"	"	120 %	12,3	41,80	0,47
21	"	40º C	80 %	4,9	38,23	3,40
22	"	"	90 %	5,5	40,21	3,00
23	"	"	100 %	10,4	43,70	0,41
24	"	"	110 %	10,5	43,14	0,25
25	"	"	120 %	10,7	36,13	0,13
26	"	80º C	80 %	6,5	44,53	5,57
27	"	"	90 %	6,4	45,41	4,33
28	"	"	100 %	9,8	44,04	0,41
29	"	"	110 %	9,9	43,12	0,41
30	"	"	120 %	10,3	43,60	0,26

Tabla XIV (continuación)

Ensayo	Conc.de Cr en disoluc. inicial	Temperatura de precipit.	NaOH añadido	pH alcanzado	% Cr ³⁺	% NO ₃ ⁻
31	0,3 M	200 C	80 %	5,8	39,70	1,40
32	"	"	90 %	6,3	43,13	0,90
33	"	"	100 %	12,5	42,60	0,63
34	"	"	110 %	12,6	43,50	0,78
35	"	"	120 %	12,8	44,40	0,80
36	"	400 C	80 %	5,5	46,81	4,18
37	"	"	90 %	5,9	42,13	3,01
38	"	"	100 %	11,9	42,05	0,05
39	"	"	110 %	12,0	43,50	0,00
40	"	"	120 %	12,4	47,08	0,00
41	"	800 C	80 %	5,0	44,62	7,97
42	"	"	90 %	5,5	43,45	6,26
43	"	"	100 %	8,2	40,91	2,07
44	"	"	110 %	10,4	40,10	0,83
45	"	"	120 %	10,9	40,23	0,59

Tabla XV.- Relación $\text{NO}_3^- / \text{Cr}^{3+}$ y proporciones relativas de hidroxinitrato al precipitar con NaOH.

$$[\text{Cr}^{3+}] = 0,1 \text{ molar}$$

Precipitante	Temperat.	pH alcanzado	$[\text{NO}_3^-] / [\text{Cr}^{3+}]$	% $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{NO}_3$
NaOH	20 Ω C	5,2	0,023	2,3
"	"	5,8	0,018	1,8
"	"	11,9	0,011	1,1
"	"	12,2	0,010	1,0
"	"	12,4	0,012	1,2
"	40 Ω C	5,1	0,055	5,5
"	"	5,4	0,047	4,7
"	"	11,4	0,009	0,9
"	"	11,7	0,004	0,4
"	"	11,8	0,002	0,2
"	80 Ω C	4,3	0,079	7,9
"	"	5,3	0,057	5,7
"	"	10,1	0,000	0,0
"	"	10,7	0,000	0,0
"	"	10,9	0,000	0,0

Tabla XV (cont.) - $[\text{Cr}^{3+}] = 0,2$ molar

Precipitante	Temperat.	pH alcanzado	$[\text{NO}_3^-]/[\text{Cr}^{3+}]$	% $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{NO}_3$
NaOH	20º C	5,2	0,037	3,7
"	"	5,5	0,030	3,0
"	"	11,1	0,012	1,2
"	"	12,1	0,010	1,0
"	"	12,3	0,009	0,9
"	40º C	4,5	0,075	7,5
"	"	5,5	0,062	6,2
"	"	10,4	0,008	0,8
"	"	10,5	0,005	0,5
"	"	10,7	0,003	0,3
"	80º C	5,5	0,105	10,5
"	"	6,4	0,080	8,0
"	"	9,8	0,008	0,8
"	"	9,9	0,008	0,8
"	"	10,3	0,005	0,5

Tabla XV (cont.) - $[\text{Cr}^{3+}] = 0,3$ molar

Precipitante	Temperat.	pH alcanzado	$[\text{NO}_3^-] / [\text{Cr}^{3+}]$	% $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{NO}_3$
NaOH	20º C	5,8	0,029	2,9
"	"	6,3	0,017	1,7
"	"	12,5	0,012	1,2
"	"	12,6	0,015	1,5
"	"	12,8	0,015	1,5
"	40º C	5,5	0,075	7,5
"	"	5,9	0,060	6,0
"	"	11,9	0,001	0,1
"	"	12,0	0,000	0,0
"	"	12,4	0,000	0,0
"	80º C	5,0	0,150	15,0
"	"	5,5	0,121	12,1
"	"	8,2	0,042	4,2
"	"	10,4	0,017	1,7
"	"	10,9	0,012	1,2

porción relativa en que se encuentra la sal básica y el hidróxido, supuesto el precipitado anhidro. En la Tabla XV se recogen estos valores.

Dados los bajos valores de la relación molar $\text{NO}_3^- / \text{Cr}^{3+}$, suponemos que la hidroxisal presente en mayor proporción es la $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, sin descartar por ello la existencia de otras hidroxisales que puedan encontrarse en proporciones mínimas.

En las gráficas de la Figura 19 se representa el porcentaje de hidroxinitrato de cromo formado en función del pH alcanzado en la precipitación.

Una vez más se observa que en todos los casos disminuye la proporción de hidroxisal conforme aumenta la proporción de álcali agregada, siguiendo un comportamiento previsible.

Al estudiar la influencia conjunta del pH y de la temperatura -Figura 20- se observa que para pH inferiores a 7 la temperatura favorece la formación de hidroxisal, mientras que para valores alcalinos de pH sucede lo contrario, especialmente en el caso de las disoluciones 0,1 y 0,2 molar de cromo; es decir, que el sistema



para pH ácidos o neutros se desplaza a la derecha por la acción de la temperatura, mientras que su influencia es prácticamente despreciable en presencia de un exceso de OH^- . El fenómeno pare

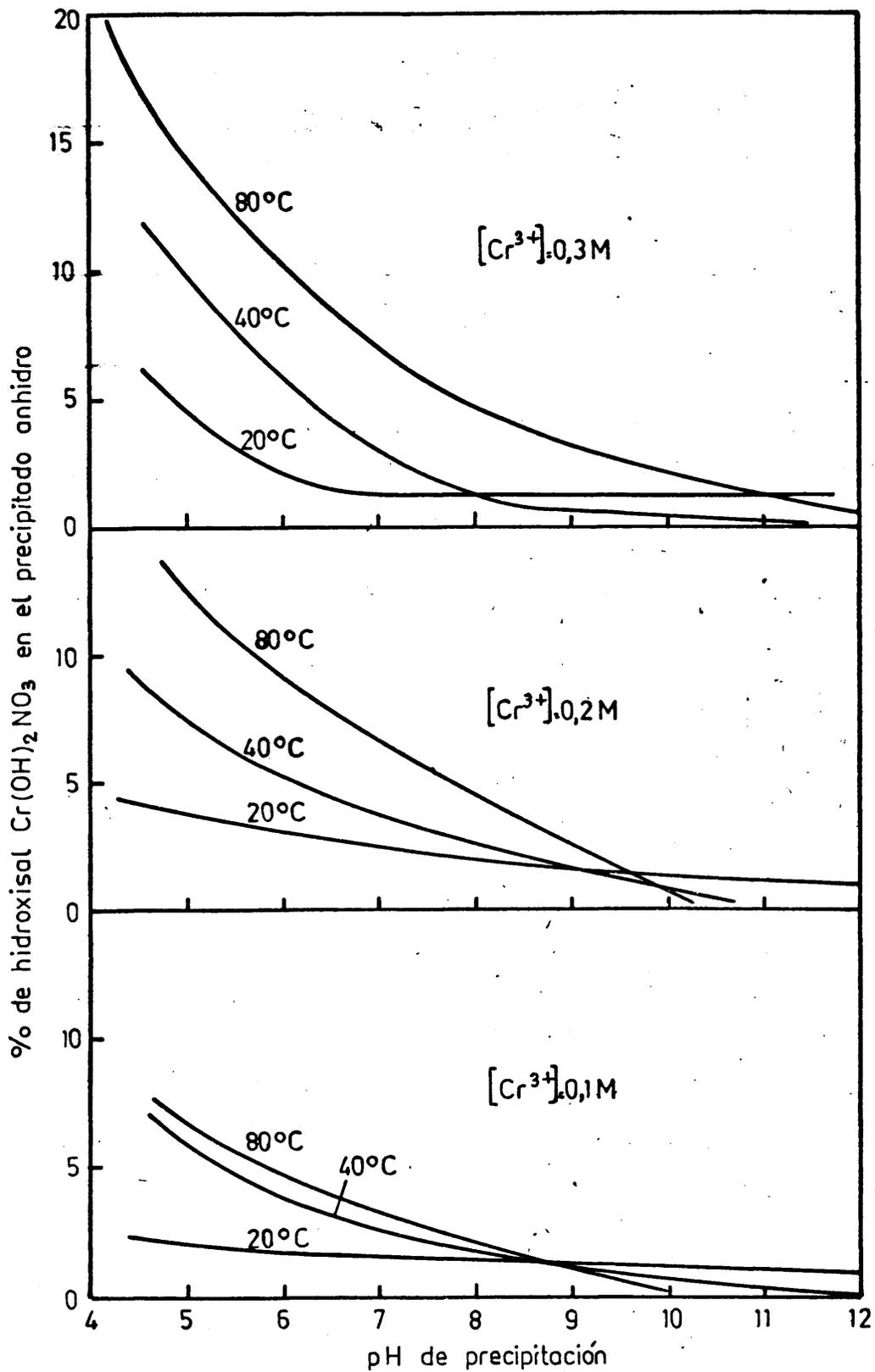


FIG.19.- PRECIPITACION CON NaOH. INFLUENCIA DEL pH A DIFERENTES TEMPERATURAS.

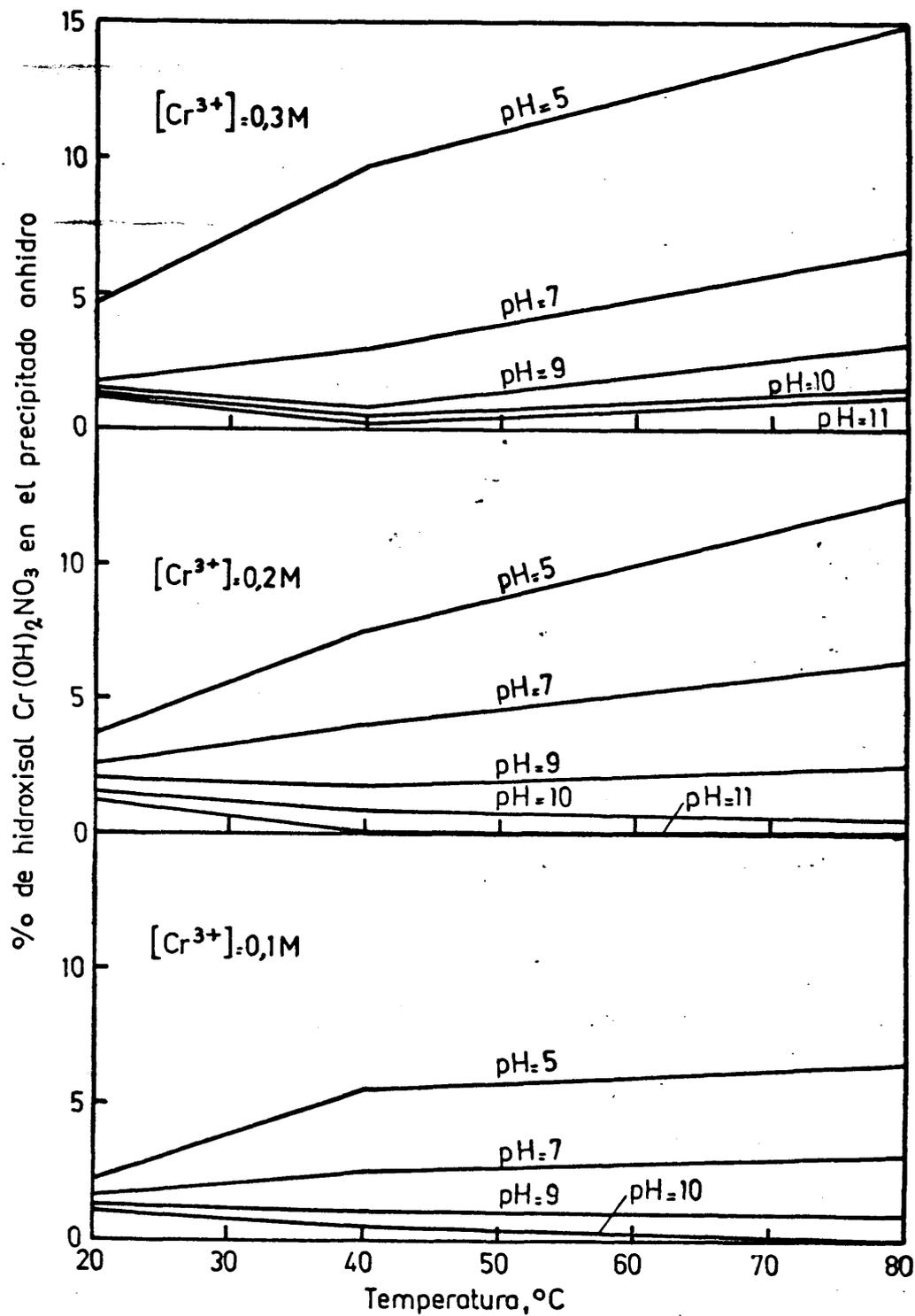


FIG20 PRECIPITACION CON NaOH. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.

ce estar en oposición con lo observado en análogas condiciones con los precipitados obtenidos a partir de sulfatos y cloruros; sin embargo, hay que destacar que la cantidad de hidroxisal, en términos absolutos, es menor ahora, en relación con las otras dos sales, lo que permite que el fenómeno se ponga de manifiesto.

V. 2.4.- Estudio de rayos X.

Los diagramas de difracción de rayos X se realizan con el mismo generador anteriormente reseñado y en las mismas condiciones operativas.

Se han obtenido los diagramas de todas las muestras con resultados análogos a los encontrados para las muestras precipitadas a partir del cloruro de cromo. Son amorfos todos los precipitados obtenidos a temperaturas de 400 C y 800 C y todos los previamente calentados a 3000 C. De las muestras obtenidas a 200 C, unas aparecen cristalinas y otras amorfas, sin que se pueda obtener de su estudio ninguna información especial. La altura y la situación de los picos de los distintos diagramas se recogen en la Tabla XVI.

Las muestras calentadas previamente a 9500 C vuelven a poner de manifiesto la estructura cristalina del óxido de cromo encontrado en los casos anteriores.

$$[\text{Cr}^{3+}] = 0,1 \text{ molar}$$

Situación A.Bragg	dA	Altura de los picos en los precipitados obtenidos con proporciones de álcali, respecto a la estequiométrica de:				
		120 %	110 %	100 %	90 %	80 %
18,4	4,870	13	10	-	-	-
19,6	4,580	30	16	-	-	-
26,9	3,340	16	10	-	-	-
31,3	2,437	7	-	-	-	-
38,7	2,321	9	4	-	-	-
42	2,151	5	-	-	-	-
43,6	2,070	4	-	-	-	-
51,1	1,791	5	2	-	-	-

$$[\text{Cr}^{3+}] = 0,2 \text{ molar}$$

Situación A.Bragg	dA	Altura de los picos en los precipitados obtenidos con proporciones de álcali, respecto a la estequiométrica de :				
		120 %	110 %	100 %	90 %	80 %
18,4	4,870	6	11	-	-	-
19,6	4,580	12	29	-	-	-
26,9	3,340	8	18	-	-	-
31,3	2,437	3	7	-	-	-
38,7	2,321	4	9	-	-	-
42	2,151	3	5	-	-	-
43,6	2,070	-	3	-	-	-
51,1	1,791	-	5	-	-	-

$$[\text{Cr}^{3+}] = 0,3 \text{ molar}$$

Situación A.Bragg	dA	Altura de los picos en los precipitados obtenidos con proporciones de álcali, respecto a la estequiométrica de :				
		120 %	100 %	100 %	90 %	80 %
18,4	4,870	10	3	-	-	-
19,6	4,580	18	6	6	-	-
26,9	3,340	9	2	3	-	-
31,3	2,437	4	2	-	-	-
38,7	2,321	3	2	2	-	-
42	2,151	3	-	-	-	-
43,6	2,070	2	-	-	-	-
51,1	1,791	-	-	-	-	-

V. 3.- Precipitación con amoniaco.

V. 3.1.- Rendimiento de precipitación.

El estudio del rendimiento de precipitación al utilizar el amoniaco acuoso como agente precipitante, se -- realiza de la forma ya descrita en casos anteriores, te-- niendo en cuenta las mismas variables y las observaciones que entonces se hicieron.

En las gráficas de la Figura 21 se advierte que el máximo rendimiento se alcanza a un pH comprendido entre -- los valores 8 y 9, acercándose al pH 8, e incluso inferior a medida que aumenta la temperatura de precipitación. Es-- tos valores de pH son más bajos que los alcanzados al pre cipitar con hidróxido sódico, lo que es natural ya que el pH resultante habrá de ser el de la hidrólisis del nitrato amónico formado.

La temperatura de precipitación influye favorable-- mente en el rendimiento al igual que sucedía en todos los casos anteriormente estudiados.

V. 3.2.- Análisis de productos.

La determinación cuantitativa del cromo y del ni-- trato precipitado se determina de manera idéntica a la in dicada al utilizar el hidróxido sódico como agente preci-- pitante.

Los resultados de esta determinación quedan recogi dos en la Tabla XVII.

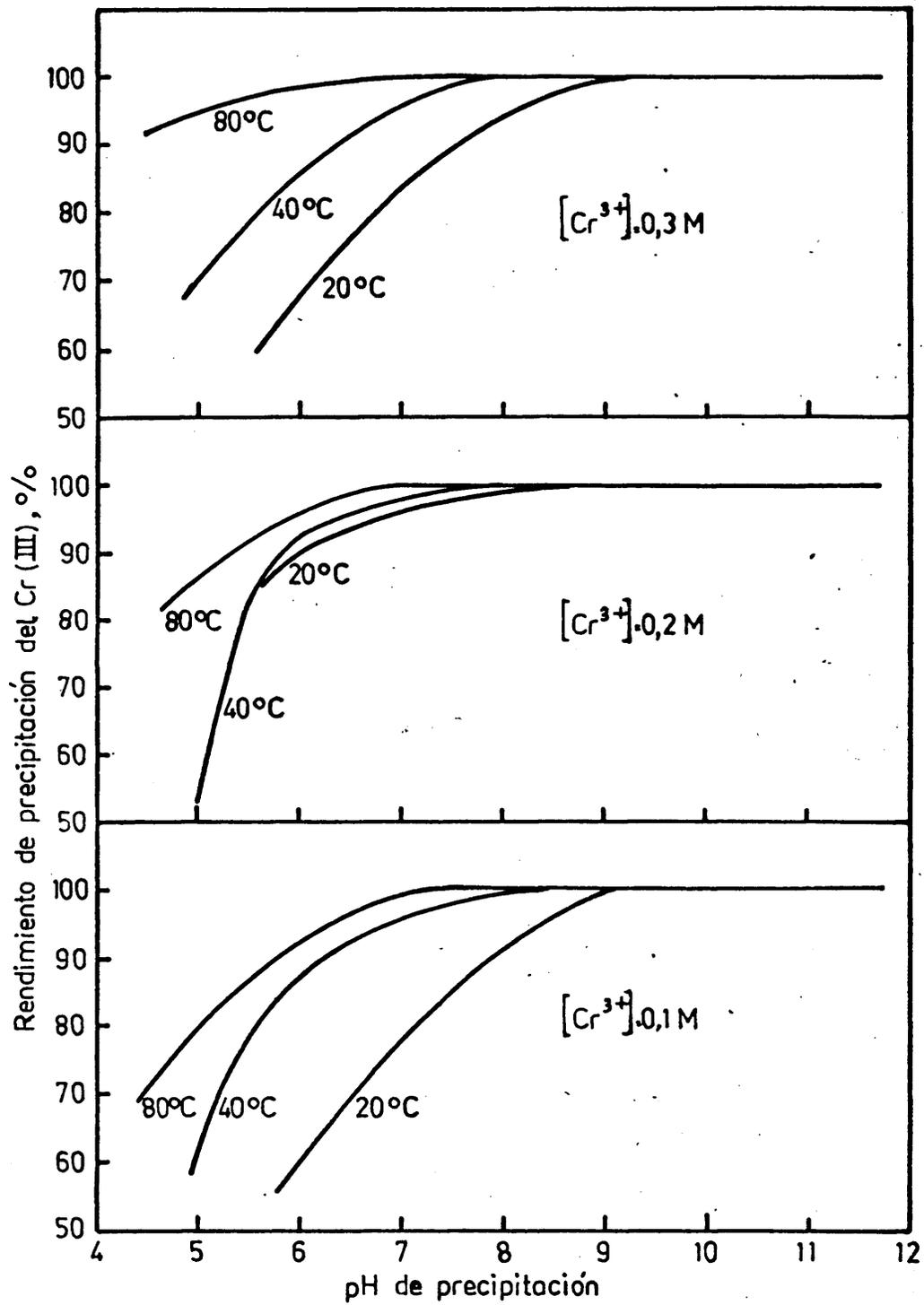


FIG. 21 - RENDIMIENTO DE PRECIPITACION CON NH_3 aq. A PARTIR DE DISOLUCIONES DE NITRATO DE CROMO (III).

Tabla XVII.- Resultados analíticos de la precipitación de disoluciones de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ con NH_3 aq.

Ensayo	Conc.de Cr en la disoluc.inicial	Temperatura de precipit.	pH alcanzado	% Cr^{3+}	% NO_3^-
1	0,1 M	20º C	5,5	52,33	0,78
2	"	"	8,2	57,20	0,67
3	"	"	9,0	61,31	0,43
4	"	"	9,2	61,82	0,36
5	"	"	9,3	62,89	0,37
6	"	40º C	5,0	55,30	1,64
7	"	"	7,1	60,18	1,43
8	"	"	8,2	60,87	0,65
9	"	"	8,3	62,10	0,59
10	"	"	8,5	63,26	0,52
11	"	80º C	4,6	69,80	9,65
12	"	"	6,4	68,10	6,65
13	"	"	7,1	70,00	5,00
14	"	"	7,6	68,80	2,95
15	"	"	7,8	76,40	2,45

Tabla XVII (continuación)

Ensayo	Conc.de Cr en la disoluc.inicial	Temperatura de precipit.	pH alcanzado	% Cr ³⁺	% NO ₃ ⁻
16	0,2 M	20º C	5,2	35,50	0,81
17	"	"	5,6	35,70	0,76
18	"	"	8,5	35,70	0,29
19	"	"	8,8	35,70	0,49
20	"	"	9,0	35,80	0,53
21	"	40º C	5,1	32,78	1,48
22	"	"	5,4	40,83	1,55
23	"	"	8,0	39,50	0,86
24	"	"	8,3	40,20	0,86
25	"	"	8,6	40,40	0,67
26	"	80º C	4,5	38,60	7,40
27	"	"	5,5	37,45	4,01
28	"	"	6,9	38,55	1,76
29	"	"	7,4	38,07	1,65
30	"	"	7,7	38,49	1,37

Tabla XVII (continuación)

Ensayo	Conc.de Cr en la disoluc.inicial	Temperatura de precipit.	pH alcanzado	% Cr ³⁺	% NO ₃ ⁻
31	0,3 M	20º C	5,6	33,70	1,80
32	"	"	6,3	33,95	1,21
33	"	"	8,8	39,24	1,26
34	"	"	9,4	38,69	1,10
35	"	"	9,6	39,07	0,93
36	"	40º C	5,5	34,41	3,81
37	"	"	6,5	34,40	2,54
38	"	"	8,4	34,00	1,21
39	"	"	8,7	38,80	1,00
40	"	"	8,8	33,60	0,84
41	"	80º C	5,0	39,60	10,38
42	"	"	6,4	38,80	6,93
43	"	"	8,0	38,83	4,35
44	"	"	8,2	38,80	3,93
45	"	"	8,4	39,17	3,50

V. 3.3.- Resultados y discusión.

Los resultados analíticos de la Tabla XVII se sistematizan siguiendo el proceso ya indicado de calcular los valores de la relación molar $\text{NO}_3^- / \text{Cr}^{3+}$ para cada precipitado, y a partir de esos valores se establecen las proporciones relativas en que intervienen en cada precipitado - las especies más probables, supuesto el precipitado anhidro. La Tabla XVIII recoge los valores de la relación molar $\text{NO}_3^- / \text{Cr}^{3+}$ y las proporciones relativas de sal básica. Una vez más, como los valores de la relación molar $\text{NO}_3^- / \text{Cr}^{3+}$ son muy bajos, se admite como especie más probable de hidroxisal la constituida por $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{NO}_3$.

En las gráficas de la Figura 22 se representa la influencia del incremento de pH sobre el porcentaje de hidroxisal, apareciendo con claridad de que para las tres concentraciones iniciales de que se ha partido y para las tres temperaturas a que se ha operado, el aumento de pH conlleva la disminución del cromo precipitado como hidroxisal, debido a que, como es lógico, la formación de hidróxido se favorece al aumentar el pH.

Las gráficas de la Figura 23 vuelven a poner de manifiesto que la proporción de la sal básica se incrementa con la temperatura de precipitación, siendo más notable al precipitar a 80°C; asimismo se observa que ese aumento se favorece aún más con las soluciones iniciales de cromo

Tabla XVIII.- Relación $[\text{NO}_3^-]/[\text{Cr}^{3+}]$ y proporciones relativas de hidroxinitrato e hidróxido al precipitar con NH_3 aq.

$$[\text{Cr}^{3+}] = 0,1 \text{ molar}$$

Precipitante	Temperat.	pH alcanzado	$[\text{NO}_3^-]/[\text{Cr}^{3+}]$	% $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{NO}_3$
NH_4OH	20º C	5,5	0,012	1,2
"	"	8,2	0,009	0,9
"	"	9,0	0,006	0,6
"	"	9,2	0,005	0,5
"	"	9,3	0,005	0,5
"	40º C	5,0	0,025	2,5
"	"	7,1	0,020	2,0
"	"	8,2	0,009	0,9
"	"	8,3	0,008	0,8
"	"	8,5	0,007	0,7
"	80º C	4,6	0,116	11,6
"	"	6,6	0,082	8,3
"	"	7,1	0,060	6,0
"	"	7,6	0,036	3,6
"	"	7,8	0,027	2,7

Tabla XVIII (cont.) - $[\text{Cr}^{3+}] = 0,2$ molar

Precipitante	Temperat.	pH alcanzado	$[\text{NO}_3^-] / [\text{Cr}^{3+}]$	% $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{NO}_3$
NH_4OH	20º C	5,2	0,019	1,9
"	"	5,6	0,018	1,8
"	"	8,5	0,007	0,7
"	"	8,8	0,011	1,1
"	"	9,0	0,012	1,2
"	40º C	5,1	0,038	3,8
"	"	5,4	0,032	3,2
"	"	8,0	0,018	1,8
"	"	8,3	0,018	1,8
"	"	8,6	0,014	1,4
"	80º C	4,5	0,161	16,1
"	"	5,5	0,090	9,0
"	"	6,9	0,038	3,8
"	"	7,4	0,036	3,6
"	"	7,7	0,030	3,0

Tabla XVIII (cont.) - $[\text{Cr}^{3+}] = 0,3$ molar

Precipitante	Temperat.	pH alcanzado	$[\text{NO}_3^-]/[\text{Cr}^{3+}]$	% $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{NO}_3$
NH_4OH	20° C	5,6	0,045	4,5
"	"	6,3	0,030	3,0
"	"	8,8	0,027	2,7
"	"	9,4	0,024	2,4
"	"	9,6	0,020	2,0
"	40° C	5,5	0,093	9,3
"	"	6,5	0,062	6,2
"	"	8,4	0,030	3,0
"	"	8,7	0,025	2,5
"	"	8,8	0,021	2,1
"	80° C	5,0	0,220	22,0
"	"	6,4	0,151	15,1
"	"	8,0	0,094	9,4
"	"	8,2	0,085	8,5
"	"	8,4	0,075	7,5

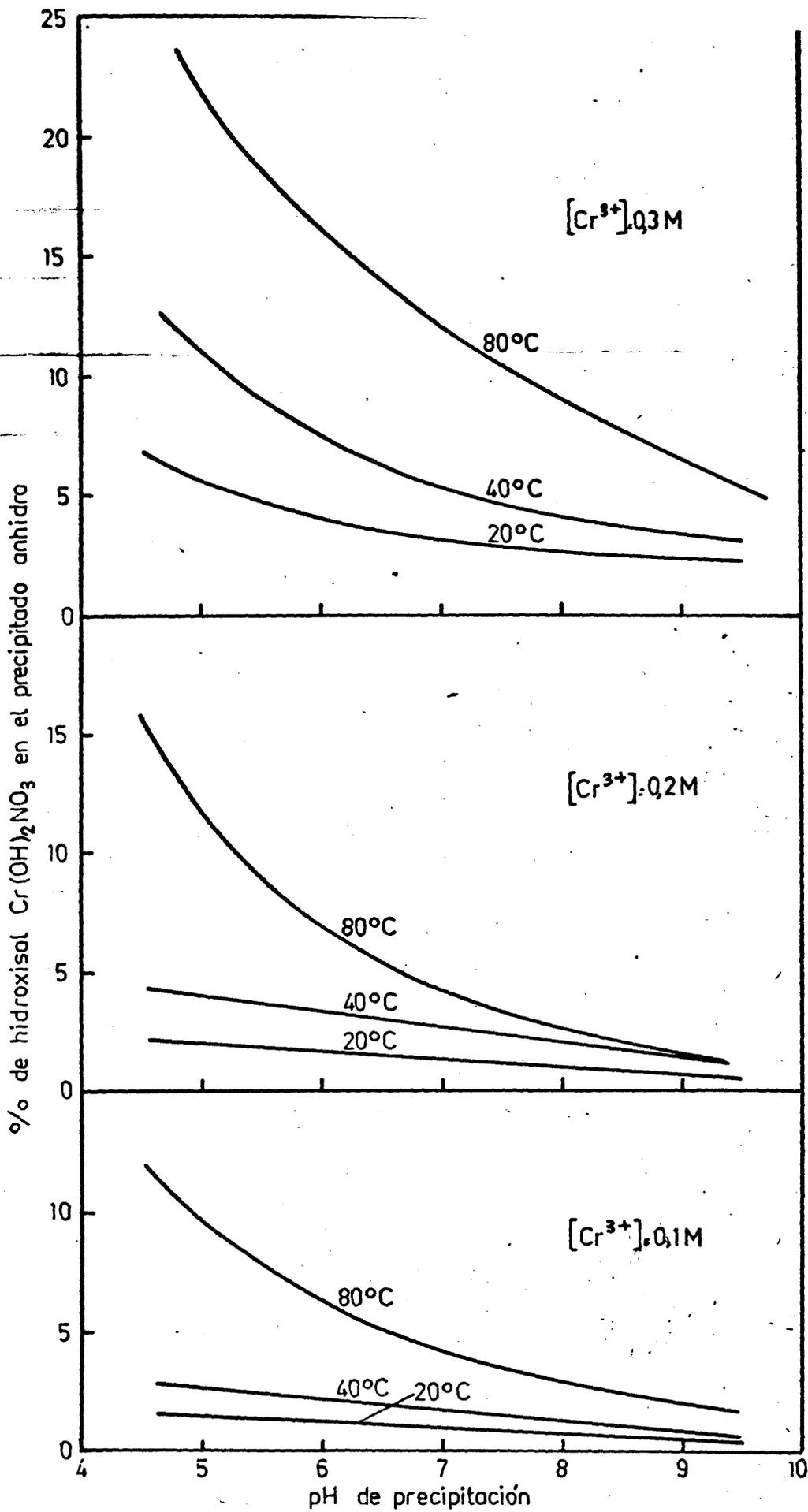


FIG. 22-PRECIPITACION CON NH_3 aq. INFLUENCIA DEL pH A DIFERENTES TEMPERATURAS.

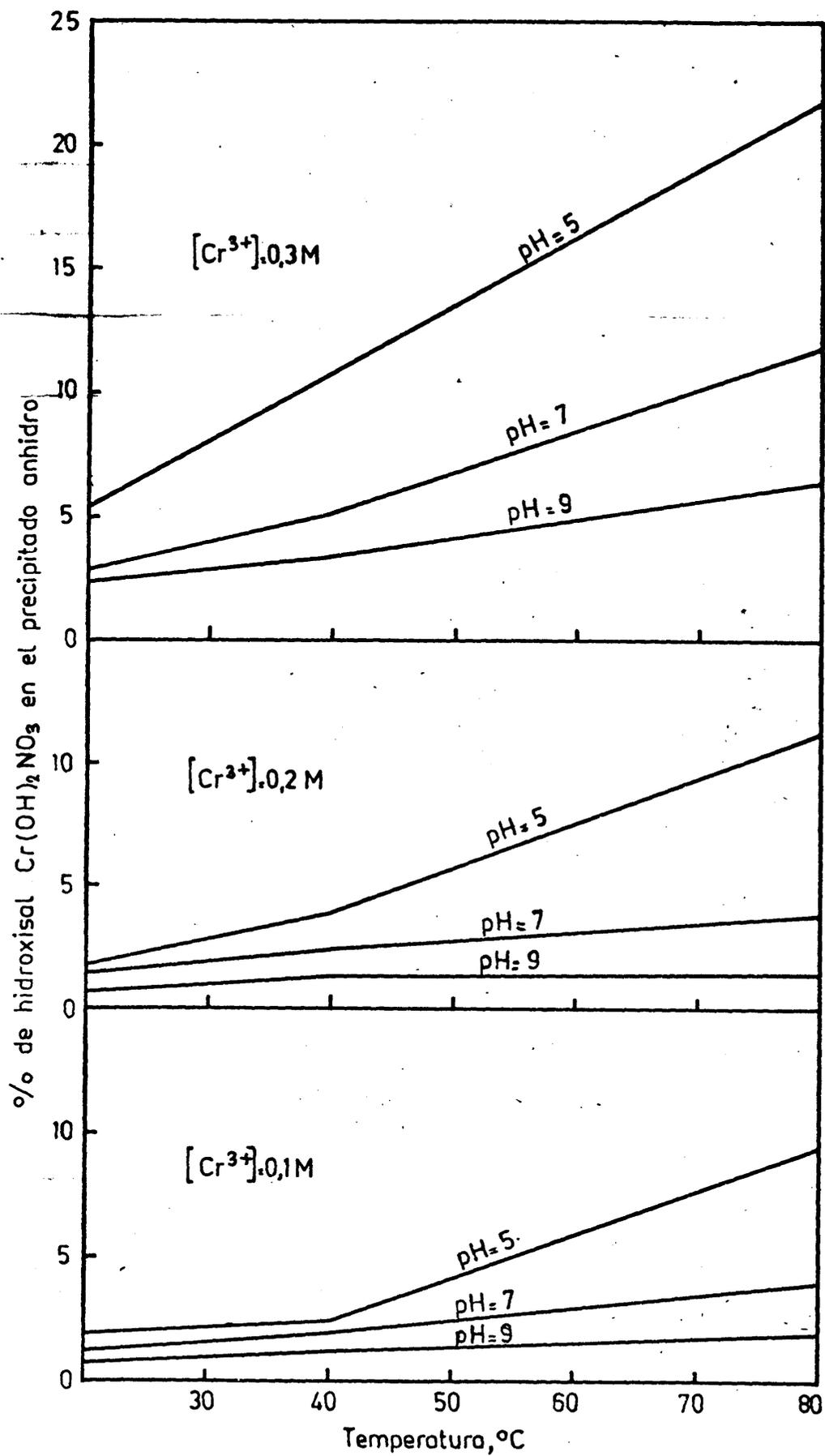
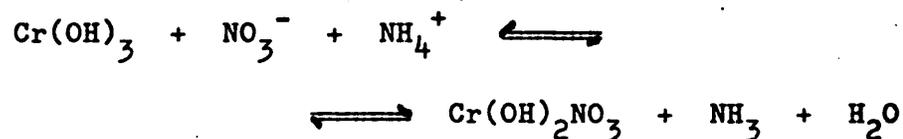


FIG. 23.-PRECIPITACION CON NH_3 aq. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.

más concentradas. Este comportamiento, que es idéntico al encontrado al precipitar con amoníaco acuoso las soluciones de cloruros y sulfatos de cromo (III), nos confirma, una vez más, que la presencia del ión amonio es responsable de una conversión del hidróxido de cromo (III) en la hidroxisal, teniendo lugar, en este caso, el siguiente equilibrio:



reacción que, al igual que en los otros casos estudiados, se desplaza hacia la formación de la sal básica con el aumento de la temperatura -por favorecerse el desprendimiento de amoníaco- y con la concentración inicial de cromo, por la mayor concentración de ión amonio presente, como se puede observar en la Figura 23. No obstante, esta acción se compensa en parte a pH altos.

V. 3.4.- Estudio de rayos X y termogravimétrico.

Se realizaron los diagramas de difracción de rayos X de todas las muestras obtenidas. Una vez más se comprobó que los precipitados obtenidos a 40°C y 80°C son siempre amorfos, así como todos los calentados previamente a 300°C. Por el contrario, si el tratamiento térmico se lleva hasta los 950°C, aparece el mismo óxido de cromo -

encontrado cristalino al analizar los precipitados obtenidos a partir de los sulfatos y de los cloruros de cromo.

La Tabla XIX recoge la situación y altura de los picos de los difractogramas realizados sobre los productos obtenidos a 200 C. Todos ellos muestran la estructura cristalina del hidróxido de cromo (III) anhidro descrito en la bibliografía. Como en los difractogramas no aparece ningún otro pico, es señal que la sal básica de cromo no se encuentra en estado cristalino. Cabe destacar que el hidróxido de cromo anhidro y cristalino se ha obtenido mejor al precipitar con amoníaco que al utilizar el hidróxido sódico como agente precipitante. Figuras 24, 25, 26.

De manera semejante a como se hizo con las muestras obtenidas a partir de los sulfatos y cloruros de cromo (III), y con el fin de poder comparar los distintos precipitados, realizamos el estudio termogravimétrico de la muestra 18 obtenida a 200 C y un pH final de 8,5.

La Figura 27 representa el termograma obtenido.

El producto tiene la composición siguiente:

$$\text{Cr}^{3+} = 35,70 \%$$

$$\text{NO}_3^- = 0,30 \%$$

cuyo contenido en sal básica será de

$$\frac{0,30}{62,003} \cdot 148,002 = 0,716$$

$[\text{Cr}^{3+}] = 0,1 \text{ molar}$

Situación A.Bragg	dA	Altura de los picos en los precipitados obtenidos a pH :				
		9,3	9,2	9,0	8,2	5,5
18,4	4,87	19	13	19	14	6
19,6	4,53	36	35	40	32	8
26,9	3,31	25	22	23	20	4
31,3	2,43	8	6	10	5	2
38,7	2,32	8	7	8	8	2
42	2,15	4	5	5	4	-
43,6	2,07	4	-	4	3	-
51,1	1,78	-	-	-	6	-

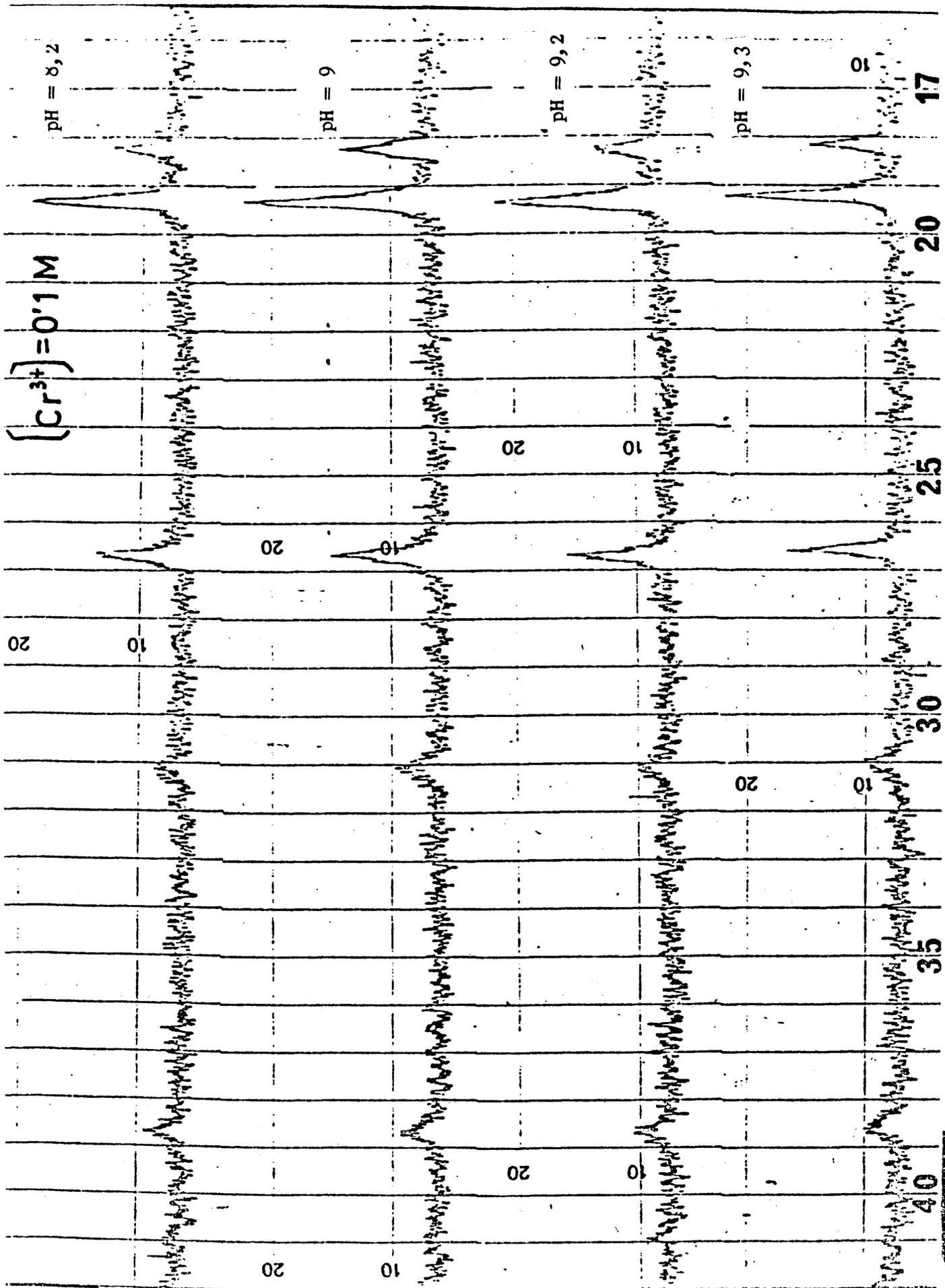
$[\text{Cr}^{3+}] = 0,2 \text{ molar}$

Situación A.Bragg	dA	Altura de los picos en los precipitados obtenidos a pH :				
		9,0	8,8	8,5	5,6	5,2
18,4	4,87	7	5	6	6	6
19,6	4,53	10	13	11	10	12
26,9	3,31	8	8	7	8	8
31,3	2,43	4	4	4	4	5
38,7	2,32	4	4	5	3	4
42	2,15	4	3	-	-	3
43,6	2,07	4	3	-	-	-
51,1	1,78	3	4	-	4	-

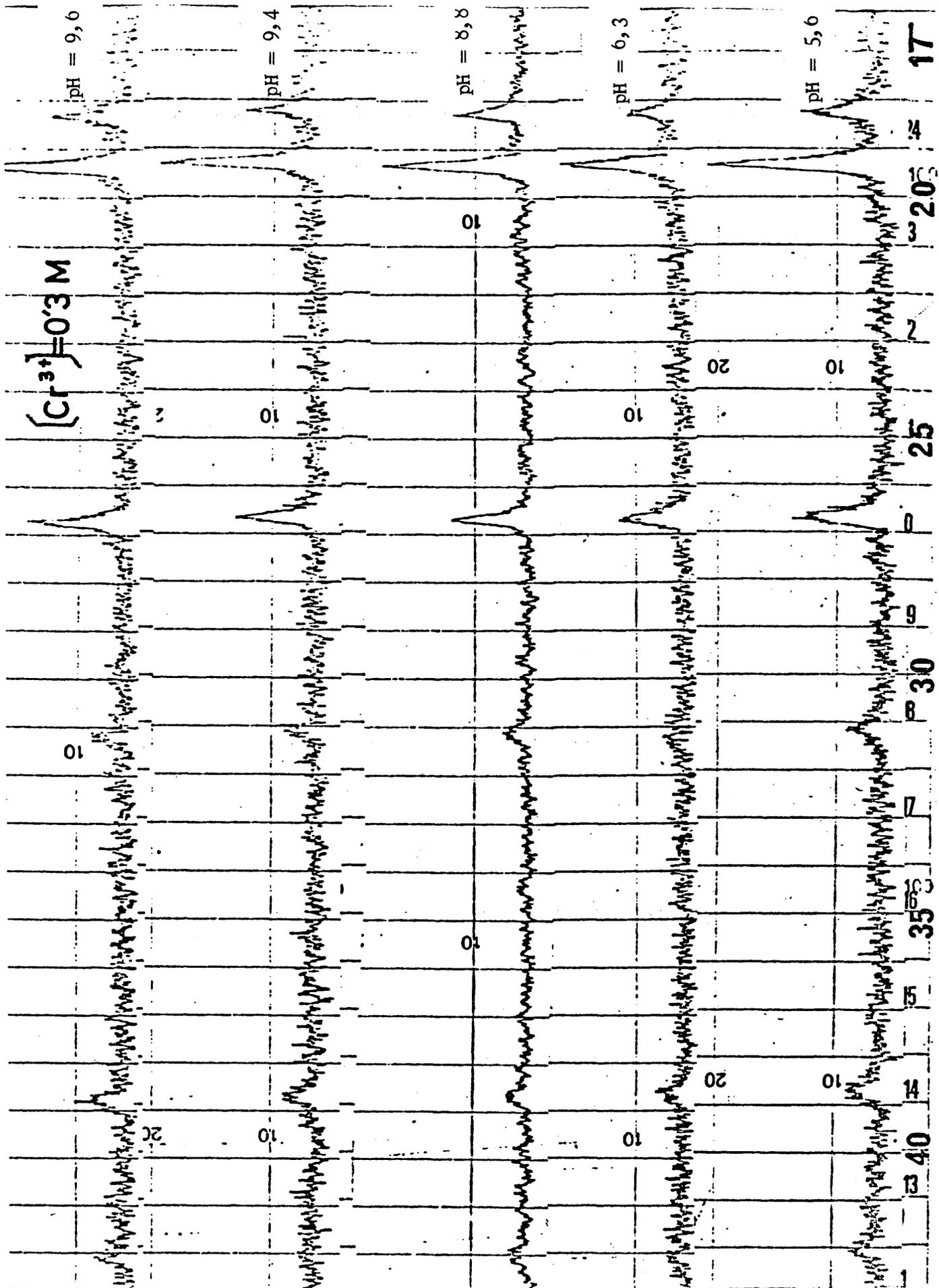
$[\text{Cr}^{3+}] = 0,3 \text{ molar}$

Situación A.Bragg	dA	Altura de los picos en los precipitados obtenidos a pH :				
		9,6	9,4	8,8	6,3	5,6
18,4	4,87	14	14	13	9	13
19,6	4,53	35	33	30	23	36
26,9	3,31	21	17	15	14	19
31,3	2,43	8	8	5	4	5
38,7	2,32	10	8	4	6	6
42	2,15	8	3	5	3	5
43,6	2,07	5	5	5	3	3
51,1	1,78	-	8	-	3	5

luciones de nitrato de cromo(III), con NH_3 aq. a la temperatura de 20°C.



luciones de nitrato de cromo(III), con $\text{NH}_3\text{aq.}$ a la temperatura de 20°C.



El cromo en su forma de hidróxido constituirá el

$$35,70 - \frac{0,30}{62,003} \cdot 51,996 = 35,448$$

que equivale a un contenido de hidróxido de cromo (III) de

$$\frac{35,448}{51,996} \cdot 103,014 = 70,230$$

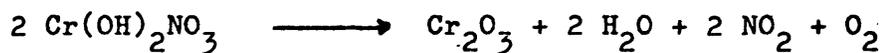
con lo que la composición del precipitado será la siguiente:

$$\text{Cr(OH)}_2\text{NO}_3 = 0,716 \%$$

$$\text{Cr(OH)}_3 = 70,230 \%$$

$$\text{H}_2\text{O} = 29,054 \%$$

Al descomponerse térmicamente se perderá en primer lugar el agua de adsorción y de hidratación, y más tarde la de constitución del hidróxido y la de la sal básica, así como el NO_3^- de la hidroxisal. Descomposición global que se verificará de la siguiente manera:



descomposición que implica la siguiente pérdida porcentual de peso:

$$\text{de la sal básica} = 0,35 \%$$

$$\text{del hidróxido} = 18,41 \%$$

$$\text{agua} = \underline{29,05 \%}$$

$$\text{Total} = 47,81 \%$$

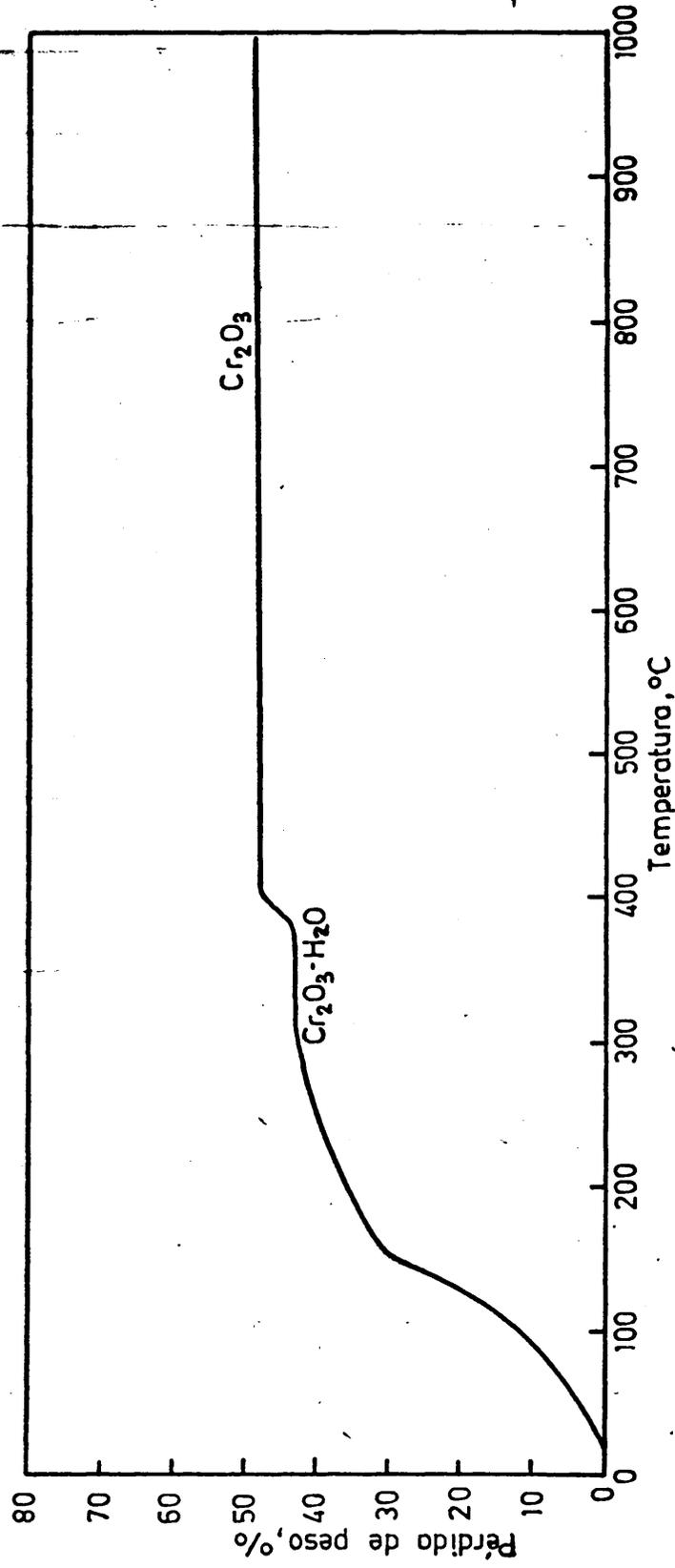


FIG. 27.-TERMOGRAMA DE UN PRECIPITADO OBTENIDO A PARTIR DE $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$.

La pérdida de peso registrada según el termograma realizado es de 49,05 %, siendo, pues, la diferencia entre la pérdida teórica y la experimental de 1,23 %, y esta diferencia puede ser admitida dada la precisión termogravimétrica, y los errores lógicos de análisis.

En el termograma de la Figura 27 aparece una pérdida progresiva de peso desde la temperatura ambiente hasta los 150º C del 30,5 %, que prácticamente coincide con la pérdida de agua teórica del 29,05 % y que correspondería al agua de adsorción y de hidratación. La inflexión que se produce en la curva a los 150º C indica el comienzo de la descomposición del hidróxido y de la sal básica, perdiéndose peso de una manera gradual hasta los 325º C en que aparece un trazo horizontal en la curva. La pérdida de peso registrada en el termograma entre los 150º C y los 325º C es del 13 %, que equivale a la pérdida teórica de dos moléculas de agua del hidróxido - 12,27 % - y a la pérdida derivada de la descomposición de la hidroxisal - 0,35 % -, siendo en total la pérdida teórica del 12,62 %. El tramo horizontal vuelve a indicar la presencia del $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ encontrada en los termogramas obtenidos a partir del sulfato y del cloruro de cromo (III), que a los 375º C pierde su última molécula de agua equivalente a la pérdida de peso del 6,13 % teórico, y que en el termograma tiene un valor aproximado de pérdida del 6 %.

Para confirmar la sola presencia en el tramo horizontal de $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se analizó la muestra a los 3000 C y no dió contenido alguno en nitrógeno.

Sorprende la semejanza que existe entre los termogramas obtenidos con las muestras precipitadas a partir del cloruro y del nitrato de cromo (III), pues prácticamente son iguales, debido, sin duda, al pequeño contenido en hidroxisal de las muestras y a la descomposición de esas sales básicas a temperaturas inferiores a los 3000 C. Esta semejanza confirma la existencia de la especie $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ que ya se predecía al interpretar el termograma realizado con la muestra obtenida a partir del sulfato de cromo (III).

VI.- ESTUDIO COMPARATIVO DEL COMPORTAMIENTO

SEGUN LAS DISTINTAS SALES INICIALES.

VI.- ESTUDIO COMPARATIVO DEL COMPORTAMIENTO
SÉGUN LAS DISTINTAS SALES INICIALES.

VI. 1.- Hidróxido sódico como precipitante.

El presente estudio se hace desde la doble perspectiva de analizar los rendimientos de precipitación y el porcentaje de la correspondiente sal básica en el precipitado anhidro.

En las Tablas XX se sumarizan los rendimientos de precipitación para las tres temperaturas empleadas y las tres concentraciones de cromo (III) utilizadas inicialmente, excepto para el caso de los sulfatos y concentración inicial de cromo 0,3 molar, cuyos ensayos no se han realizado por las razones indicadas en su lugar.

Se puede observar que, tal como ha sido recogido en cada una de las series experimentales, el rendimiento de precipitación a las temperaturas de 20° C y 40° C tiende a pasar por un máximo del 100 % de precipitación, que generalmente coincide con el empleo de la cantidad de álcali estequiométrico o del 10 % en exceso. En cualquier caso la disminución del rendimiento es muy pequeña, puesto que alcanza un máximo valor del 3 % en el caso de los cloruros y concentración inicial 0,3 molar. Se trata, pues, de una muy discreta transformación del hidróxido en cromito soluble, o bien que retorna a la forma coloidal. En el

Tabla XX.- Rendimientos de precipitación comparados
de las tres sales al precipitar con NaOH.
Concentración inicial de cromo = 0,1 molar

Temperatura	% NaOH	Rendimiento a partir de		
		Sulfatos	Cloruros	Nitratos
20º C	80	58,5	55,2	80,1
"	90	80,7	88,1	90,2
"	100	97,9	100,0	99,9
"	110	100,0	99,7	100,0
"	120	99,8	99,6	99,8
40º C	80	73,2	60,1	81,1
"	90	90,1	92,4	91,1
"	100	100,0	100,0	100,0
"	110	99,9	100,0	100,0
"	120	99,9	99,8	99,7
80º C	80	81,9	67,9	82,1
"	90	91,8	93,7	91,3
"	100	100,0	100,0	100,0
"	110	100,0	100,0	100,0
"	120	100,0	100,0	100,0

Tabla XX
(cont.)

Concentración inicial de cromo : 0,2 molar

Temperatura	% NaOH	Rendimiento a partir de		
		Sulfatos	Cloruros	Nitratos
20º C	80	82,1	81,5	81,1
"	90	94,1	92,1	90,1
"	100	100,0	100,0	100,0
"	110	99,5	98,9	98,4
"	120	99,4	97,3	97,6
40º C	80	86,0	83,2	81,8
"	90	96,8	94,4	91,6
"	100	100,0	100,0	100,0
"	110	99,8	100,0	99,9
"	120	99,8	99,8	99,1
80º C	80	87,9	84,0	82,1
"	90	97,2	93,8	91,8
"	100	100,0	100,0	100,0
"	110	100,0	100,0	100,0
"	120	100,0	100,0	99,8

Tabla XX - Concentración inicial de cromo : 0,3 molar
(cont.)

Temperatura	% NaOH	Rendimiento a partir de	
		Cloruros	Nitratos
20º C	80	83,4	80,5
"	90	92,6	90,4
"	100	99,9	99,5
"	110	97,6	99,2
"	120	97,1	99,1
40º C	80	82,0	81,5
"	90	91,6	91,3
"	100	100,0	100,0
"	110	99,9	99,4
"	120	99,8	99,2
80º C	80	84,1	84,6
"	90	92,2	94,4
"	100	100,0	100,0
"	110	100,0	100,0
"	120	100,0	100,0

supuesto de formarse cromito este es inestable a la temperatura de 80° C, o quizá ni siquiera llegue a formarse debido a que en esas condiciones se produce con mayor rapidez el proceso de olación de los precipitados, que como se sabe da lugar a la polimerización del hidróxido (31) - lo que justifica que no haya redisolución o se produzca en mínima proporción.

Al examinar comparativamente la influencia del anión presente en la disolución inicial, se puede observar que para las concentraciones de cromo (III) más diluidas, 0,1 molar, y temperatura de 20° C, es donde se aprecian mayores diferencias en cuanto al rendimiento, siendo los más elevados para el caso de los nitratos, mientras que para los cloruros y sulfatos se obtienen resultados alternantes. Como este mayor rendimiento en el caso de los nitratos no se debe a favorecerse la coprecipitación de la sal básica, como veremos posteriormente, hay que pensar que es un simple problema de solubilidad de las mismas. A 40° C y 80° C los resultados son aún de más difícil comparación, ya que en ambos casos al verificar la precipitación con un defecto de álcali del 20 % el rendimiento máximo se obtiene para los nitratos y los mínimos para los cloruros; mientras que para defectos de álcali del sólo 10 % parece que tiende a invertirse la situación, si bien dentro de la tónica general señalada de incrementar se en todos los casos el rendimiento.

Con las disoluciones de concentración inicial de -
cromo 0,2 molar la diferencia entre los diferentes rendi-
mientos tiende a aminorarse, siendo los obtenidos a par--
tir de los sulfatos mayores que cuando se precipita con -
cloruros, y estos, a su vez, mayores que los de los nitra-
tos. En el caso de las disoluciones de cromo 0,3 molar, -
en las que no se han realizado las precipitaciones a par-
tir de los sulfatos, la secuencia sigue siendo la misma:
mayores rendimientos con los cloruros que con los nitra--
tos, aún con muy pequeñas diferencias. Por otra parte, se
observa también que los rendimientos obtenidos con las di-
soluciones iniciales de cromo 0,3 molar son los más altos,
pues aumentan conforme es mayor la concentración inicial
de cromo. Estos hechos, concretamente para el caso de los
cloruros, pueden encontrar su explicación en los diagra--
mas de especies predominantes en la solución en función -
de la concentración de cloruros. En efecto, una concentra-
ción 0,1 molar de cromo (III) implica el ser algo menos -
de 0,2 molar en cloruros. Para esas concentraciones, la -
concentración del ión CrCl^{2+} -que es el que va a originar
la sal básica- es análoga a la del ión Cr^{3+} , mientras que
en las disoluciones con concentraciones 0,3 molar de cromo
la concentración de cloruros es ligeramente inferior a -
0,6 molar y la especie predominante es el ión CrCl^{2+} .

Para estudiar comparativamente la proporción de hi

droxial precipitada -referida al precipitado global anhídrido- se han recogido sumariamente en las Tablas XXI - los resultados que con anterioridad ya habían sido expuestos en el estudio aislado de las mismas. Globalmente, y - aún cuando con la excepción de los hidroxicloruros a 40°C, se puede observar que la coprecipitación de la sal básica sigue la siguiente secuencia: hidroxisulfatos mayor proporción que hidroxicloruros y éstos mayor que hidroxinitratos, si bien las diferencias tienden a disminuir a medida que se emplea mayor exceso de álcali. Dos factores - pueden tener influencia en cuanto a la formación de la correspondiente sal básica. Por una parte, la tendencia - de coordinación del anión, y por otra los radios iónicos de los mismos. Además, en el caso de los hidroxicloruros también intervienen los procesos de disociación sucesiva. La tendencia de coordinación de estos aniones coincide de hecho con el orden secuencial en cuanto a proporciones de hidroxisales formadas, es decir, sulfatos mayor que cloruros y éstos mayor que nitratos, fenómeno que se ve en la totalidad de los resultados expuestos en las Tablas XXI. Los radios iónicos de los aniones son: $\text{SO}_4^{2-} = 230 \text{ pm}$, $\text{Cl}^- = 181 \text{ pm}$, $\text{NO}_3^- = 189 \text{ pm}$. Queda, pues, claro que el factor predominante es la tendencia de coordinación de los distintos aniones, tanto por ser el ión sulfato el anión de mayor volumen, como por el hecho de que en el

Tabla XXI

Porcentajes de hidroxisal en función de
los aniones presentes en la precipitación con NaOH

Concentración inicial de cromo = 0,1 molar

Temperatura	% NaOH	% $[\text{Cr}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$	% $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}$	% $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{NO}_3$
20°C	80	38,2	18,3	2,3
"	90	15,6	15,0	1,8
"	100	6,8	8,5	1,1
"	110	2,6	4,5	1,0
"	120	2,0	4,1	1,2
40°C	80	33,8	23,0	5,5
"	90	19,4	20,0	4,7
"	100	6,4	9,0	0,9
"	110	6,0	8,2	0,4
"	120	3,8	7,1	0,2
80°C	80	8,8	16,1	7,9
"	90	7,4	13,7	5,7
"	100	8,2	7,9	0
"	110	6,2	7,1	0
"	120	6,4	6,5	0

Tabla XXI (continuación)

Concentración inicial de cromo = 0,2 molar

Temperatura	% NaOH	% $[\text{Cr}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$	% $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}$	% $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{NO}_3$
20° C	80	42,6	18,3	3,7
"	90	16,2	15,0	3,0
"	100	9,8	7,5	1,2
"	110	3,8	7,3	1,0
"	120	3,6	7,3	0,9
40° C	80	48,6	17,2	7,5
"	90	29,0	16,0	6,2
"	100	17,8	11,5	0,8
"	110	3,6	10,5	0,5
"	120	2,4	10,2	0,3
80° C	80	32,4	19,1	10,5
"	90	27,0	13,9	8,0
"	100	14,2	9,0	0,8
"	110	1,2	8,5	0,8
"	120	0,4	7,8	0,5

Tabla XXI (continuación)

Concentración inicial de cromo = 0,3 molar

Temperatura	% NaOH	% Cr(OH) ₂ Cl	% Cr(OH) ₂ NO ₃
20º C	80	14,1	2,9
"	90	13,6	1,7
"	100	10,3	1,2
"	110	10,1	1,5
"	120	10,3	1,5
40º C	80	8,6	7,5
"	90	6,2	6,0
"	100	3,1	0,1
"	110	3,2	0,0
"	120	3,0	0,0
80º C	80	17,0	15,0
"	90	8,9	12,1
"	100	2,5	4,2
"	110	2,3	1,7
"	120	1,5	1,2

caso de iones de volumen análogo, NO_3^- y Cl^- , la proporción de sal básica sea siempre superior en los cloruros. Sin embargo, en los cloruros, especialmente cuando se opera con la concentración inicial 0,2 molar y exceso de álcali, la proporción de hidroxisal es mayor que en el caso de los sulfatos. Hecho que viene en apoyo de que la presencia predominante de la especie CrCl^{2+} coadyuva a la formación de sal básica compensando, incluso, la acción concurrente de la mayor capacidad de coordinación presentada por el sulfato. Queda, no obstante, la incógnita de por qué en el caso de la solución de cromo 0,3 molar, a 40°C y 80°C, la proporción de sal básica de cloruros es inferior a la obtenida con la disolución de cromo 0,2 molar; aunque la explicación no se nos alcance con toda evidencia, no cabe duda que la mayor concentración de cromo inicial y la propia influencia de la temperatura puede contribuir a favorecer los fenómenos de polimerización antes aludidos para el caso de hidróxidos con la consiguiente disminución de proporción de sal básica.

VI. 2.- Amoniaco acuoso como precipitante.

Al igual que en el caso del hidróxido sódico se ha hecho el estudio comparativo desde la doble perspectiva del rendimiento de la recuperación del cromo y de la proporción de sal básica precipitada.

En las Tablas XXII se han recogido los rendimien--

Tabla XXII.- Rendimientos de precipitación comparados de las tres sales al precipitar con NH_3 aq.

Concentración inicial de cromo = 0,1 molar

Temperatura	pH	Rendimiento a partir del		
		Sulfato	Cloruro	Nitrato
200 C	6	55	85	60
"	7	100	95	77
"	8	100	100	90
"	9	100	100	100
400 C	5	83	70	60
"	6	97	89	87
"	7	100	100	95
"	8	100	100	99
"	9	100	100	100
800 C	5	99	85	79
"	6	100	98	91
"	7	100	100	99
"	8	100	100	100
"	9	100	100	100

Tabla XXII (continuación)

Concentración inicial de cromo = 0,2 molar

Temperatura	pH	Rendimiento a partir de		
		Sulfato	Cloruro	Nitrato
20 \circ C	6	70	88	90
"	7	100	99	95
"	8	100	100	98
"	9	100	100	100
40 \circ C	5	65	74	53
"	6	89	89	93
"	7	100	98	98
"	8	100	100	100
"	9	100	100	100
80 \circ C	5	98	85	86
"	6	100	97	96
"	7	100	100	100
"	8	100	100	100
"	9	100	100	100

Tabla XXII (continuación)

Concentración inicial de cromo = 0,3 molar

Temperatura	pH	Rendimiento a partir de	
		Cloruro	Nitrato
20 Ω C	6	93	67
"	7	99	84
"	8	100	97
"	9	100	100
40 Ω C	5	70	70
"	6	100	86
"	7	100	96
"	8	100	100
"	9	100	100
80 Ω C	5	90	95
"	6	100	98
"	7	100	100
"	8	100	100
"	9	100	100

tos de recuperación en función del pH de precipitación. Es tos valores se han deducido de los que sirvieron de base para trazar las gráficas recogidas en las figuras.

Se puede observar que a pH 6 y temperatura de 20°C los resultados no son fácilmente ordenables, pues mientras que con las disoluciones de cromo inicial 0,1 molar el or den de rendimientos es mayor a partir de los cloruros de cromo que de los nitratos, y estos a su vez mayores que los sulfatos, a la concentración 0,2 molar el mayor rendimiento se obtiene a partir de los nitratos, volviéndose a invertir el orden con la concentración 0,3 molar, en que el rendimien to a partir de los cloruros de cromo es mayor que con los nitratos. Sospechamos que ello puede ser debido a que por concurrir la doble circunstancia de baja temperatura y pH ligeramente ácido la reacción de precipitación, o mejor aún el precipitado, evoluciona lentamente. Sin embargo, a 40°C y 80°C el comportamiento en líneas generales es el que posteriormente observamos para pH 7 y superiores. En efecto, si exceptuamos los resultados a pH 6 y 20°C, en todos los demás casos los rendimientos son máximos al precipitar los sul fatos de cromo, siguiendo los cloruros, y finalmente los nitratos. Destaca, al mismo tiempo, que el pH para el que preci pita el 100% del cromo se eleva sucesivamente a medida que aumenta la temperatura, siguiendo la misma secuencia de sulfatos, cloruros y nitratos. Por otra parte, como era de esperar, al precipitar a 40°C y 80°C, el pH de máximo rendimiento disminuye ligeramente, siendo en el caso de los sulfatos

y de los cloruros incluso ácido, debido a que a partir de esas soluciones, en las condiciones citadas, la proporción de sal básica precipitada es mayor.

La influencia, pués, de las variables ensayadas, - concentración inicial, temperatura y pH, es siempre análoga, si bien cuantitativamente el rendimiento de precipitación a partir de los nitratos es el que se ve más afectado en el sentido de aumentar con la temperatura, el pH y la concentración.

Respecto a la formación de las sales básicas, ya - decíamos en los capítulos anteriores la existencia de la doble reacción de precipitación del hidróxido y de la re-conversión de éste en la hidroxisal.



En las Tablas XXIII se puede observar que los resultados son absolutamente coherentes con lo que se indicaba en cada uno de los capítulos específicos de las respectivas sales, es decir, se favorece la formación de sal básica con la temperatura y con la concentración inicial de cromo - (III) y disminuye a medida que aumenta el pH, con la ex--cepción ya aludida de los hidrosulfatos precipitados a 400 C y concentración inicial de cromo 0,1 molar. Comparativamente está claro que en todos los casos, y bajo todas las condiciones operativas, la formación de sal básica sigue

Tabla XXIII.- Porcentajes de hidroxial en función de los aniones presentes en la precipitación con NH_3 aq.

Concentración de cromo III = 0,1 molar

Temperatura	pH	% $[\text{Cr}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$	% $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}$	% $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{NO}_3$
200 C	5	39	4,0	2,0
"	6	32	2,5	1,5
"	7	24	1,5	1,25
"	8	19	1,0	1,0
"	9	18	1,0	0,75
400 C	5	27	7,5	2,5
"	6	20	5,0	2,25
"	7	11	3,5	2,0
"	8	8	3,0	1,5
"	9	7	2,50	1,25
800 C	5	49	20,0	9,5
"	6	35	14,0	6,25
"	7	21	11,5	4,0
"	8	12	8,5	3,0
"	9	9	7,0	2,0

Tabla XXIII (continuación)

Concentración inicial de cromo = 0,2 molar

Temperatura	pH	% $[\text{Cr}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$	% $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}$	% $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{NO}_3$
20° C	5	13	6,5	2,0
"	6	11	5,5	1,75
"	7	9	5,0	1,5
"	8	6	4,0	1,0
"	9	5	3,5	0,75
40° C	5	23	15,0	4,0
"	6	16	10,0	3,5
"	7	13	8,5	2,5
"	8	11	7,0	2,0
"	9	10	6,5	1,5
80° C	5	59	27,5	11,5
"	6	44	21,0	7,0
"	7	29	17,5	4,0
"	8	22	15,5	2,5
"	9	5	14,0	1,5

Tabla XXIII (continuación)

Concentración inicial de cromo = 0,3 molar

Temperatura	pH	% Cr(OH) ₂ Cl	% Cr(OH) ₂ NO ₃
20° C	5	9,5	5,5
"	6	8,0	4,0
"	7	7,0	3,0
"	8	5,5	2,5
"	9	4,5	2,5
40° C	5	16,5	11,0
"	6	12,0	7,5
"	7	9,0	5,25
"	8	7,0	4,0
"	9	5,5	3,5
80° C	5	28,5	22,0
"	6	22,5	16,0
"	7	17,0	12,0
"	8	12,5	9,0
"	9	8,5	6,5

idéntica secuencia a la encontrada en la precipitación - con hidróxido sódico, es decir, mayor proporción de hidroxisulfatos que de hidroxicloruros, y de estos mayor que - de hidroxinitratos, lo que parece confirmar la influencia predominante de la capacidad de coordinación. Asimismo, - es también destacable el que las diferencias absolutas en cuanto a sal básica precipitada en los casos de cloruros y nitratos se hace menos acusada a medida que aumenta la concentración inicial de la disolución de cromo (III), y esto es consecuencia de la circunstancia ya indicada de que ello lleva implícito un aumento de la concentración del ión amonio en la disolución.

Al menos, pues, en términos cualitativos puede decirse que el ión sulfato es el de más alta capacidad para desplazar las moléculas de agua coordinada, siendo mínima la del ión nitrato.

VI. 3.- Algunas observaciones relativas a las características de los precipitados.

Hemos creído de interés recoger en términos comparativos algunas peculiaridades de los diferentes precipitados obtenidos, tales como aspecto y color, filtrabilidad, higroscopicidad y estructura cristalina.

VI. 3.1.- Aspecto externo y color.

Los precipitados obtenidos a 20° C y 40° C a par--

tir de las soluciones de cloruro de cromo (III), y de nitrato de cromo (III), son floculentos y de coloración verde grisácea pálida. Los obtenidos a 80° C son, sin embargo, verde oscuros. A partir de la disolución de sulfato de cromo (III) siempre se obtienen productos azules verdos claros, con independencia de las condiciones de precipitación.

VI. 3.2.- Filtrabilidad.

A temperaturas de 20° y 40° C los productos obtenidos con disoluciones de cloruro y nitrato de cromo son de difícil filtración, habiendo tenido que acudir a separarlos por centrifugación siempre que el pH era inferior a 6. A pH superiores filtran con facilidad.

Los precipitados obtenidos a 80° C pueden ser filtrados con relativa facilidad a cualquier pH, si bien a pH ácidos lo hacen más lentamente; esto parece confirmar la influencia de la temperatura en cuanto a la polimerización del hidróxido.

Los precipitados obtenidos a partir del sulfato de cromo (III) filtran con toda facilidad a cualquier temperatura y pH de precipitación.

VI. 3.3.- Higroscopicidad.

Todos los precipitados son muy higroscópicos, adsorbiendo la humedad ambiente con mucha facilidad.

Secados a la temperatura ambiente a baja presión, al cabo de una semana se logra prácticamente un peso constante, siempre que no varíen las condiciones del desecador.

Por calefacción pierden agua rápidamente, e inician su transformación en una sustancia insoluble en ácidos antes de los 100° C.

VI. 3.4.- Estructura cristalina.

Por difracción de rayos X se ha comprobado que los precipitados obtenidos a temperaturas de 40° C y 80° C - son siempre amorfos, con independencia de las variables de precipitación. Cuando la precipitación se realiza a la temperatura de 20° C los precipitados son también amorfos cuando se parte del sulfato de cromo (III) mientras que presentan estructura cristalina algunos de los precipitados obtenidos de las disoluciones de cloruros y nitratos de cromo (III).

El hecho de que los precipitados obtenidos a temperaturas de 40° y 80° C sean amorfos puede deberse a una mayor rapidez de precipitación, que impide la ordenación cristalina. Por otra parte, la mayor capacidad de coordinación del ión sulfato puede explicar las características amorfas de esos precipitados al impedir el complejo formado la cristalización del hidróxido de cromo (III):

Los difractogramas de los precipitados obtenidos a partir del cloruro y nitrato de cromo (III) muestran unos picos que corresponden a la existencia de un retículo -

cristalino, que coincide con la estructura del hidróxido de cromo (III) anhidro. La ausencia en los difractogramas de otras estructuras cristalinas indica claramente que las hidroxisales de cromo (III) son amorfas, al menos en el grado de evolución en que han sido separadas.

El estudio de los distintos difractogramas realizados permite afirmar, como consecuencia de la altura relativa de los picos, que la proporción de sustancia cristalina en los productos no es elevada, pero no se pueden sacar conclusiones acerca de la influencia de todas las variables consideradas en nuestra experimentación sobre la cristalinidad de los precipitados.

Con todo, parece claro que existe una mayor tendencia a la cristalinidad cuando se utiliza el amoníaco acuoso como agente precipitante, debido, quizás entre otros factores, a la menor proporción de hidroxisal presente en los productos obtenidos. Esto parece confirmarse con el hecho de que al precipitar con hidróxido sódico los precipitados poseen cristalinidad cuando se obtienen a pH de precipitación alcalinos, circunstancia que hace disminuir la cantidad de sal básica. Por lo demás, las variaciones existentes en los distintos difractogramas no son significativas, pues se pueden deber simplemente a la distinta cantidad de muestra utilizada en la difracción de los rayos X.

VI. 3.5.- Descomposición térmica.

Los termogramas realizados con los productos obtenidos a partir del cloruro y del nitrato de cromo (III) - son prácticamente idénticos, siendo distintos los que se obtienen a partir de la precipitación de los sulfatos. - Hecho que vuelve a confirmar una vez más las semejanzas - y desemejanzas observadas siempre en los distintos productos obtenidos en la experimentación.

VII.- CONCLUSIONES

VII.- CONCLUSIONES

- 1º.- En la precipitación del hidróxido de cromo (III), tanto en términos cualitativos como cuantitativos, influyen - no sólo los factores tradicionalmente conocidos, como - agitación, pH, temperatura, etc., sino también la naturaleza del anión salino presente en la disolución y la del álcali utilizado como agente precipitante.
- 2º.- Con amoniaco acuoso el máximo rendimiento de precipitación se obtiene a un pH comprendido entre 6 y 8. Con hidróxido sódico el rendimiento pasa por un máximo hacia un pH 11-12 que se corresponde con la adición de álcali próxima al 100 % de la cantidad estequiométrica.
- 3º.- Se confirma que el aumento de temperatura, al menos en el intervalo de 20º C a 80º C, favorece la precipitación, lo cual es lógico en todos los precipitados que se inician a través de una forma coloidal.
- 4º.- Conjuntamente con el hidróxido de cromo (III) coprecipitan hidroxisales, siempre en estado amorfo, lo que - permite obtener rendimientos de precipitación superiores a los que estequiométricamente corresponderían a la cantidad de álcali añadida.

52.- Al utilizar amoníaco acuoso como precipitante, la proporción de hidroxisal precipitada se aumenta con la concentración inicial de cromo (III) y con la temperatura, como consecuencia de la acción ácida del ión NH_4^+ y de la volatilidad del amoníaco según la siguiente reacción:



62.- No obstante lo anterior, la proporción de hidroxisal precipitada disminuye al aumentar el pH a que se realiza la precipitación con independencia del álcali utilizado.

72.- La proporción de sal básica precipitada depende de la naturaleza del anión, siguiendo la secuencia $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^- \rightarrow \text{NO}_3^-$, si bien con hidróxido sódico esta secuencia se invierte, siendo $\text{Cl}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ a medida que aumenta el álcali añadido.

La secuencia $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ coincide con la tendencia a coordinarse de dichos iones, lo que hace pensar que, al menos parcialmente, la proporción del anión en la formación de hidroxisales se debe a un proceso de coordinación. Sin embargo, la inversión indicada se debe a la presencia y estabilidad del ión ClCr^{2+} .

- 8º.- Al precipitar a 20º C, y cuando la proporción de hidroxisal es escasa, se obtiene hidróxido de cromo (III) - anhidro con estructura cristalina. Cuando la precipitación se realiza a temperatura superior el hidróxido - siempre es amorfo.
- 9º.- La descomposición térmica de la totalidad de los productos obtenidos, y con independencia de la proporción de hidroxisal, pasa por la formación de un compuesto - de estequiometría $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a la temperatura de - - 320º - 380º C antes de transformarse en Cr_2O_3 .
- 10º.- Antes de los 300º C y simultáneamente con la eliminación de agua se produce la descomposición de las hidroxisales de cloruros y nitratos. La descomposición de - las sales básicas de los sulfatos tiene lugar de forma lenta entre los 425º C y 850º C.
- 11º.- Los precipitados obtenidos a partir de las soluciones de cloruro y nitrato de cromo (III), tienen unas características físicas muy análogas, en especial lo que se refiere a estructura, color, filtrabilidad y descomposición térmica; los obtenidos a partir de los sulfatos son menos coloidales, amorfos y de fácil filtrabilidad.

VIII.- BIBLIOGRAFIA

VIII.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- Vián Ortuño, A., Jiménez Gómez, S., Díez Vilches, A. -
Patente española nº 326551 (1966)

Jiménez Gómez, S. - Patente española nº 270868 (1961)

Jiménez Gómez, S., Díez Vilches, A., Martín Municio, V. -
Patente española nº 432943 (1974)
- 2.- Grasser et Naganishi - J. Faculty Agr. Hokkaido Imp. Univ.
23, 110, (1929)

Mennier, L. - La Tannerie 1, 593 (1936)
- 3.- Martin, J.T., Thomas, L. - Proceeding of the 30th Industrial
Waste Conference, May 6, 7, 8 (1975) P. University.
Ed. Ann. Arbor Science (1977)
- 4.- Electrometallurgy of chloride solutions. Reports of the
Fifth All-Unión Seminar on Applied Electrochemistry
(1962)
- 5.- Mikhina, V.N. - Zh. Prikl. Khim. 35, 301 (1962)
- 6.- Levin, A.I., Savel'Ev, S.S. and Karnaev, N.A. - URSS
Patent 113655 (1957)
- 7.- Vián Ortuño, A., Jiménez Gómez, S., López Mateos, F. - Anales
Real Sociedad de Física y Química 42 B, 1223 (1966)
- 8.- Ryabova, V.G., Gurvich, L.V. - Teplofiz. Vys. Tem. 10, 744 (1972)

Bodine, M.W. - Geology. 4, 76 (1976)

- Chauhan, D.A. - Indian Chem. J. 9, 13 (1975)
- Menta, M.J., Dtar, D.S. - Salt. Res. Ind. 10, 9 (1974)
- Kudrenko, I.A., Dorokhov, Yu.G. - Zh.Neorg.Khim 18, 1 (1973)
- Bhavnagary, H.M. - Indian J.Chem. Sect.A 14 A 527 (1976)
- Reinhardt, R.M., Reeves, W.A. - Text.Chem.Color. 5, 41 (1973)
- Lance, E.T., Butler, W., Haschke, J., Alway, R., Peacor, D.R. -
Proc. Rare Earth Res. Conf. 12Th 2,780 (1976)
- Tudo, J., Laplace, G., Theobald, F. - Bull.Soc.Chim.Fr.
7-8, Pt. 1,1275 (1974)
- Tudo, J., Tudo, M., Jolibois, B. - C.R.Acad.Sci., Ser. C 274
22, 1821 (1972)
- Reimann, C.W., Zocchi, M., Mighell, A.D., Santoro, A. -
Acta Crystallogr. Sect. B.27 11, 2211 (1971)
- Dubler, E., Oswald, H.R. - Helv. Chim. Acta 54, 1621 (1971)
- Dubler, E., Oswald, H.R. - Helv. Chim. Acta 54, 1628 (1971)
- Louer, D. - J.Solid State Chem. 13, 319 (1975)
- Tardy, M., Bregeault, J., - Bull.Soc.Chim.Fr. 9/10, 1866 (1974)
- Louer, M., Louer, D., Grandjean, D. - Acta Crystallogr.
B 29, 1696 (1973)
- Labarre, J., Louer, D., Louer, M., Grandjean, D. -
Acta Crystallogr. B 32, 3253 (1976)
- Walter-Levy, L., Groult, D., Visser, J. -
Bull.Soc.Chim. Fr. 3-4 PT 383 (1974)
- Matkovic, B., Ribar, B., Prelesnik, B., Herak, R.
Inorg. Chem. 13, 3006 (1974)
- Tavernier, B.H., de Jaeger, N.G. - Z. Anorg. Allg. Chem.
427, 373 (1976)
- Ball, B., Casson, M. - Thermochim. Acta 17, 361 (1976)

Bovin, J. - Acta Chem. Scand. A 28, 267 (1974)
Deweck, J., Riquier, Y. - Metallurgie X, 3,89 (1970)
Jacob, M., Riquier, Y. - Metallurgie IX, 3,127 (1972)
Lecocq, R., Glibert, J., Breckpot, R. - Bull. Soc. Chim. Belges
80, 563 (1971)

9.- Feitknecht, W. - Helv. Chim. Acta 13, 22 (1930)
" " Helv. Chim. Acta 16, 427 (1933)
" " Helv. Chim. Acta 18, 28 (1934)
" " , Fischer, G. - Helv. Chim. Acta 18, 40 (1935)
" " , Collet, A. - Helv. Chim. Acta 19, 831 (1936)
" " , Gerber, M. - Z. Kristallogr. Mineralog. Petrog.
97, 168 (1937)
" " - Helv. Chim. Acta 22, 1428 (1939)
" " , Bucher, H.W. - Helv. Chim. Acta 26, 2177 (1943)
" " - Experientia 1, 7 (1945)
" " - Helv. Chim. Acta 28, 1444 (1945)
" " , Gerber, M. - Helv. Chim. Acta 28, 1454 (1945)
" " , Bucher, H.W.- Helv. Chim. Acta 34, 119 (1951)
" " - Forts. Chem. Forsch. 2, 670 (1953)
" " - Kolloid Zeitschr. 136, 52 (1954)

10.- Feitknecht, W., Cano Ruíz, J., Oswald, H.R. - Anales de la Real
Sdad. de Física y Química 54 B, 175 (1958)

Cano Ruíz, J., Aragón de la Cruz, F., García Martínez, O. -
Anal. R. Soc. Física y Química 56 B, 31 (1960)

Cruz, M.I., Cano Ruíz, J., Gutiérrez Ríos, E. - Anal. R. Soc.
Física y Química 60 B 839 (1964)

- Mac Ewan, D.M.C., Cruz, M.I., Cano Ruíz, J. - Anal. R. Soc. Física y Química 62 B, 25 (1966)
- Mac Ewan, D.M.C., Cruz, M.I., Cano Ruíz, J. - Anal. R. Soc. Física y Química 62 B, 37 (1966)
- García Martínez, O., Cano Ruíz, J., Gutiérrez Ríos, E. - Anal. R. Soc. Física y Química 62 B, 51 (1966)
- Aycart Andrés, J., García Martínez, O., Cano Ruíz, I. - Anal. R. Soc. Física y Química 62 B, 81 (1966)
- Cruz, M.I., Ramírez, A., Cano Ruíz, J., Mac Ewan, D.M.C. - Anal. R. Soc. Física y Química 62 B, 821 (1966)
- Mata Arjona, A., Aycart, J., G^a Martínez, O., Cano Ruíz, J. - Anal. R. Soc. Física y Química 63 B, 331 (1967)
- García Martínez, O., Cano Ruíz, J. - Anal. R. Soc. Física y Química 63 B, 325 (1967)
- Guerrero Laverat, A., G^a Martínez, O., Cano Ruíz, J. - Anal. R. Soc. Física y Química 63 B, 339 (1967)
- García Martínez, O., Guerrero Laverat, A., Cano Ruíz, J. - Anal. R. Soc. Física y Química 64 B, 107 (1968)
- Cruz, M^a Isabel, Ferrer, M.C., Cano Ruíz, J. - Anal. R. Soc. Física y Química 64 B, 309 (1968)
- García Martínez, O., Guerrero Laverat, A., Parada Cortina, C., Cantero, D. - Anal. Química 68, 371 (1972)
- Guerrero Laverat, A., García Martínez, O., Cano Ruíz, J., Gutiérrez Ríos, E. - Anal. Química 69, 331 (1973)
- Torres Gómez, M.P., Guerrero Laverat, A., García Martínez, O. - Anal. Química 69, 1113 (1973)
- Palacios Vida, M.A., Guerrero Laverat, A., García Martínez, O., Gutiérrez Ríos, E. - Anal. Química 70, 125 (1974)

- Zurano Hernández, G., García Martínez, O., Guerrero Laverat, A.,
Gutiérrez Ríos, E. - Anal. Química 70, 135 (1974)
- Escobar, M.E., Ramírez García, A., Guerrero Laverat, A.,
García Martínez, O. - Anal. Química 70, 681 (1974)
- Ramírez García, A., Gutiérrez Rexach, P., Cano Ruiz, J.,
García Martínez, O. - Anal. Química 70, 687 (1974)
- Martínez, M.A., Ramírez García, A., García Martínez, O. -
Anal. Química 71, 574 (1975)
- Zurano Hernández, G., García Martínez, O., Guerrero Laverat, A.,
Ramírez García, A. - Anal. Química 71, 582 (1975)
- Ramírez García, A., García Martínez, O., Guerrero Laverat, A.,
Ruiz Amil, A. - Anal. Química 72, 167 (1976)
- Ruiz Amil, A., Ramírez García, A., García Martínez, O. -
Anal. Química 72, 213 (1976)
- Torres Gómez, M.P., García Martínez, O., Guerrero Laverat, A. -
Anal. Química 73, 365 (1977)
- Torres Gómez, M.P., García Martínez, O. - Anal. Química 74,
339 (1978)
- 11.- Lepeshkov, I.N., Dalinov, V.P., Zaitseva, I.S., Durinin, E.V. -
Zh. Neorg Khim. 19, 3261 (1974)
- Tsukata, K. - Japan 4 PP Koho. 74, 907 (1975)
- Yamamoto, K., - Japan Kokai 13 PP (1975)
- Reinhardt, R., Cashen, N., Reeves, W. - Amer. Text. Rep./Bull.
AT-1 10, 55 (1972)
- Mar'yanchic, L.V., Zapol'skii, A.K. - Khim.Tekhnol.(Kiev) 5,
13 (1974)

- Jerman, Z., Knob, B. - Chem. Prum. 23, 499 (1973)
- 12.- Pascal, P. - "Nouveau Traité de Chimie Minerale" 14, 329
Ed. Masson et Cie. Paris (1959)
- 13.- Guha, B.R., Gyani, B.P. - Proc. Nat. Acad. Sci., India
Section A. 39, 223 (1969)
- 14.- Figgis, B.N., Robertson, G.B. - Nature, 205, 694 (1965)
- 15.- Yagüe Gil, L. - Ión, 5, 405 (1945)
- 16.- Pascal, P. - "Nouveau Traité de Chimie Minerale" 14, 846
Ed. Masson et Cie. Paris (1959)
- 17.- Partington, J.R. - "Química General Inorgánica" Ed. Bossat.
Madrid (1962)
- 18.- Rollison, C.L. - "Comprehensive Inorganic Chemistry" 3,
Ed. Board N. York (1973)
- 19.- Duval, C. - "Inorganic Thermogravimetric Analysis". Ed.
Elsevier Paris (1953)
- 20.- Schöler, W. and Schraut, W. - Chemiker Ztg. 33, 1237 (1909)
- 21.- Jannasch, P. and Mai, J. - Ber. 26, 1786 (1893)
- 22.- Rigan, R. - Bul Soc. Stiinte Reuj. 4, 28 (1928)
- 23.- Schirm, E. - Chemiker. Ztg. 33, 1237 (1909)
- 24.- Stock, A. and Massacio, C. - Ber. 34, 467 (1901)

- 25.- Treadwell, F.P. - "Manuel de Chimie Analytique" 2, 100 (1922)
- 26.- Trombe, F. - Compt. Rendu 215, 539 (1942)
- 27.- Rollison, C.L. - "Comprehensive Inorganic Chemistry" 3, 666
Ed. Board N. York (1973)
- 28.- Burriel, F., Lucena, F., Arribas, S. - "Química Analítica
Cualitativa" Ed. Paraninfo Madrid (1972)
- 29.- Bjerrum, Z. - Z. Anorg. Chem. 63, 140 (1909)
- 30.- Rollison, C.L. - "Comprehensive Inorganic Chemistry" 3, 677
Ed. Board N. York (1973)
- 31.- Earley, J.E. and Cannon, R.D. - "Aqueous Chemistry of Chromium
(III)" in Transition Metal Chemistry, 1, 64 New York (1966)
- 32.- Rollison, C.L. - "Comprehensive Inorganic Chemistry" 3, 679
Ed. Board N. York (1973)
- 33.- Rollison, C.L. - "Problems of Chromium Reactions in Radioactive
Pharmaceuticals". CONF-651111, US Atomic Energy Commission,
Oak Ridge. Tennessee (1966)
- 34.- Thorstensen, E.B. - "Practice of Chrome Tannage", in The Che-
mistry and Technology of Leather, 2, 249 New York (1958)
- 35.- Rollison, C.L., Rosenbloom, E., Linndsay, J., - "Reactions
of Chromium (III) with Biological Substances".
Proceedings of the VIIth International Congress of
Nutritio, 5, Vieweg Braunschweig West Germany (1967)
- 36.- Parks, G.A. - Chemical Reviews, 65, 167 (1965)

- 37.- Cano Ruíz, J., Aragón de la Cruz, F.G., Martínez, O. - Anal. R. Soc. Física y Química 60 B, 31 (1960)
- 38.- Cruz, M.I., Cano Ruíz, J., G. Ríos, E. - Anal. R. Soc. Física y Química, 60 B, 839 (1964)
- 39.- Hein, F., Heizog, S. - "Hanbook of Preparative Inorganic Chemistry". 2, Section 24, Academic Press. N. York (1965)
- 40.- Bjerrum, Z. - "Stability Constans", Part II, The Chemical Society of London (1958)
- 41.- Powder Diffraction File - 6 - 0504 (1973)
- 42.- Duval, C. - "Inorganic Thermogravimetric Analysis". Ed. Elsevier 2^a ed. (1963) Paris (1963)
- 43.- Powder Diffraction File - 15 - 817 (1973)
- 44.- "Book of ASTM Standards". Part. 23 - Water (1969)