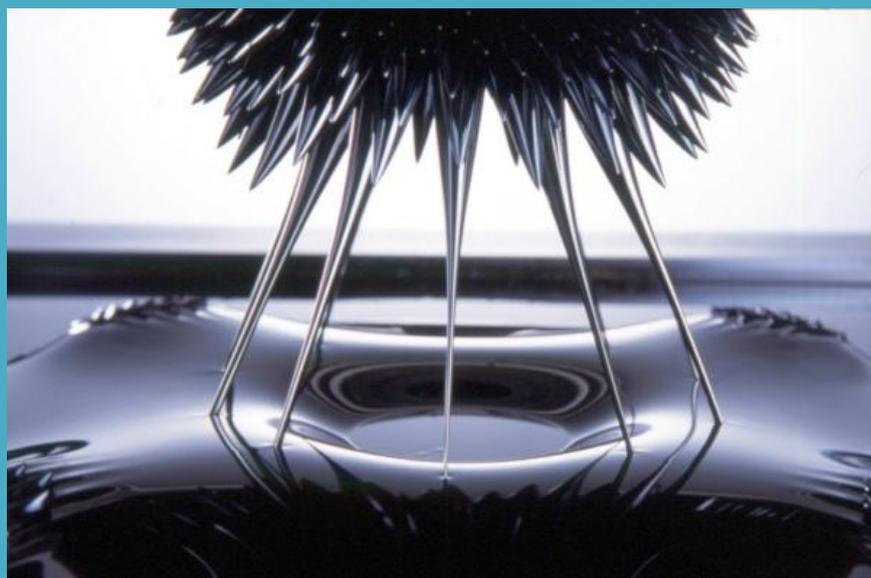


Curso de Ciencia Recreativa para Enseñanza Secundaria

El hechizo de los electrones y otras ilusiones

Arancha Carbayo Martín
José Vicente Cuevas Vicario
Gustavo Espino Ordóñez
Asunción Muñoz Santamaría

Área de Química Inorgánica – Departamento de Química
Facultad de Ciencias – Universidad de Burgos
Enero 2011



Presentación

Este documento ha sido concebido como una guía o cuaderno de laboratorio para el desarrollo de talleres prácticos de química recreativa, con el principal objetivo de despertar la curiosidad, y quizás también el interés, de los estudiantes de secundaria por las Ciencias Experimentales.

Se proponen diversos experimentos sencillos, pero de gran vistosidad, que desde un punto de vista didáctico pueden servir para ilustrar o introducir conceptos químicos muy básicos: estequiometría de las reacciones químicas, reacciones de oxidación reducción, reacciones de precipitación, reacciones de formación de complejos, catálisis, aleaciones, etc.

Todos los experimentos se acompañan de una breve discusión y de referencias bibliográficas que permitirán al profesor adecuar el nivel de profundidad con que desea tratar el tema.

Además, en todos los casos se hace referencia a los riesgos inherentes a las sustancias químicas utilizadas, así como a las medidas de seguridad que su manipulación exige.

También se incluyen recomendaciones para minimizar la generación de residuos y para su eliminación o reutilización en el mejor de los casos. En este sentido, y como norma general, es aconsejable reducir la escala de las reacciones químicas en la medida de lo posible y recoger los residuos en recipientes etiquetados convenientemente.

Finalmente, nos gustaría agradecer la colaboración de Félix Ausín Molina, nuestro técnico de laboratorio, cuyo entusiasmo, profesionalidad y compromiso han sido indispensables en la preparación de estos talleres.

Departamento de Química
Universidad de Burgos



Arancha Carbayo Martín
José Vicente Cuevas Vicario

Gustavo Espino Ordóñez
Asunción Muñoz Santamaría

Índice

Experiencia 1 – Gusano de espuma o pasta de dientes para elefantes. Descomposición de agua oxigenada catalizada por KI en presencia de lavavajillas.

Experiencia 2 – Geiser de agua oxigenada. Descomposición de agua oxigenada catalizada por MnO_2 .

Experiencia 3 – Volcán de dicromato. Descomposición exotérmica de dicromato amónico. (Chemical Demonstrations. Vol 1, pag. 81)

Experiencia 4 – Fumarola de permanganato. Descomposición exotérmica de permanganato potásico iniciada con glicerina. (Chemical Demonstrations. Vol 1, pag. 83)

Experiencia 5 – Formación de un depósito de plata amorfa sobre un hilo de cobre.

Experiencia 6 – Investigación de la composición de una moneda de 1, 2 o 5 céntimos de Euro. Corrosión, ataque o degradación de una moneda recubierta de cobre con ácido nítrico. Óxidos de nitrógeno.

Experiencia 7 – Transmutación de una moneda de cobre, en una moneda de plata o de oro.

Experiencia 8 – Obtención de carbón negro, a partir de azúcar blanco. Deshidratación de azúcar con ácido sulfúrico concentrado. (Chemical Demonstrations. Vol. 1, pag. 77)

Experiencia 9 – Aluminotermia con Fe_2O_3 ó Cr_2O_3 . Obtención de Cromo metálico a partir de Cr_2O_3 mediante el proceso de Goldschmidt.

Experiencia 10 – Generación de CO_2 por reacción entre *ácido cítrico* e *hidrogenocarbonato sódico*.

Experiencia 11 – Oxidación catalítica de amoniaco hasta nitrato utilizando Cr_2O_3 como catalizador.

Experiencia 12 – Estalagmita de acetato de sodio.

Experiencia 13 – El baile del sodio. Reacción de sodio metálico con agua.

Experiencia 14 – Ferrofluidos.

Experiencia 15 – Experimentos con tinta invisible.

Bloque 1 – Reacciones de descomposición de tipo redox muy exotérmicas

Experiencia 1 – *Gusano de espuma o pasta de dientes para elefantes*. Descomposición de agua oxigenada catalizada por **KI** en presencia de lavavajillas.

Material de vidrio y reactivos

Se utiliza una probeta y un cristizador o recipiente de plástico de gran volumen para recoger la espuma que se forma durante el experimento.

Reactivos: H_2O_2 (aq, 30%), KI (sól), lavavajillas común.

Evaluación de riesgos y medidas de seguridad

Las disoluciones concentradas de H_2O_2 son muy corrosivas y su mezcla con compuestos orgánicos puede ser explosiva. Conviene evitar el contacto con la piel, las salpicaduras, y la respiración de los vapores de dichas disoluciones cuando se calientan a ebullición. Se recomienda utilizar bata, guantes y gafas de seguridad para su manipulación, y trabajar en campana preferiblemente.

Descripción del experimento

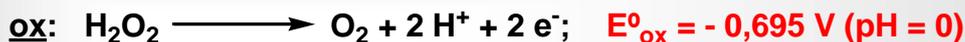
(Fuera de la CAMPANA, si se quiere). Se coloca una probeta de 100 o 200 ml en un cristizador o recipiente de gran superficie. Se introducen 10-15 ml de agua oxigenada concentrada (30%, 110 vol.) en la probeta. Se añade un buen chorro de detergente lavavajillas, se agita la mezcla y finalmente se añade una punta de espátula de **KI** sólido, o bien 2 ó 3 ml de disolución acuosa de **KI**.

En pocos segundos se observa la formación de una gran cantidad de espuma que desborda la probeta. El **KI** acelera la descomposición del H_2O_2 mediante catálisis homogénea, y el oxígeno liberado activa o favorece la aparición de espuma, debido a la formación de burbujas de este gas que son capturadas por el detergente.

Discusión

El agua oxigenada pura, H_2O_2 , es un compuesto *líquido* a T ambiente, prácticamente *incoloro* (azul muy pálido, aunque este color sólo se aprecia cuando se dispone de una capa de H_2O_2 pura de gran espesor, aproximadamente de 1 metro), *más denso y viscoso que el agua* ($1,448 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) y *menos volátil* (pto eb: $150,2 \text{ }^\circ\text{C}$; pto fus: $-0,43 \text{ }^\circ\text{C}$). Estas últimas propiedades se explican como resultado de la formación de una red de enlaces de hidrógeno más extensa que en el agua. Además es *miscible con el agua* en todas las proporciones.

Por otra parte, el estado de oxidación de los átomos de oxígeno del agua oxigenada es -1 (EO = -1 para el O), y por lo tanto es intermedio entre los EO del oxígeno molecular (O_2 , EO = 0) y del agua (H_2O , EO = -2).¹ De hecho, el H_2O_2 es un compuesto intrínsecamente inestable con respecto a su descomposición en agua y oxígeno (dismutación o desproporción) a T ambiente, pero el proceso es *cinéticamente lento*, de modo que el H_2O_2 se comporta como un reactivo *metaestable* a T ambiente.

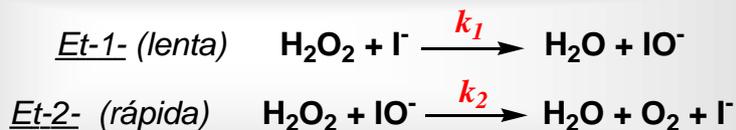


Sin embargo, la descomposición del agua oxigenada pura, o de sus disoluciones concentradas puede acelerarse por exposición a la luz UV (*fotosensibilidad*), y ser incluso violenta, a T por encima de 152°C , y también en presencia de diversos tipos de catalizadores, ya que la enorme cantidad de calor y el gran volumen de gases liberados puede hacer aumentar la temperatura y la presión exponencialmente, y provocar una explosión en espacios confinados. Los tipos de catalizadores que aceleran la reacción son muy diversos:

a) Sólidos finamente divididos, como **Pt**, **Ag**, **Au**, **MnO₂**, o incluso partículas de polvo, todos los cuales actúan como *catalizadores heterogéneos*.

b) Y también iones que actúan como *catalizadores homogéneos*, tales como **I⁻**, **IO₃⁻**, **OH⁻**, **Fe³⁺**, **Cu²⁺**, y la mayoría de iones de los elementos de transición (las trazas de especies básicas en disolución pueden proceder del propio vidrio).

El mecanismo propuesto para la reacción catalizada por aniones ioduro consta de dos etapas:



¹ Ver diagramas de Latimer o de Frost.

Por otra parte, el H_2O_2 es capaz de oxidar el anión I^- hasta I_2 , particularmente en medio ácido. De modo que en las condiciones de esta experiencia puede formarse algo de iodo que teñirá parcialmente la columna de espuma, como resultado de esta reacción secundaria y no catalítica.



Esta reacción tiene interés en la *producción de oxígeno a demanda* en el laboratorio para lo cual se puede sumergir una placa de níquel recubierta de platino en una disolución de H_2O_2 del 30%, o bien añadir MnO_2 en polvo sobre una disolución de H_2O_2 al 10-15%. Mientras que para destruir el exceso de H_2O_2 de un determinado sistema se suele calentar la mezcla correspondiente en medio básico (*Holleman*, 499, ver también mecanismos).

Por otro lado, conviene señalar que los envases comerciales de agua oxigenada pura o concentrada son opacos y tienen una capa interna de cera o parafina cuando son de vidrio, o bien son de plástico (polietileno) y además contienen *estabilizantes*, en forma de agentes complejantes para los iones metálicos (8-hidroxiquinoleína, urea ó ácidos orgánicos tipo ácido úrico), o de compuestos adsorbentes o inhibidores anticatalizadores, Na_2SnO_3 , H_3PO_4 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. El uso de ácidos como estabilizantes permite neutralizar la acción catalítica de las bases a nivel de trazas.

Pero en todo caso, la manipulación de estos envases debe llevarse a cabo en ausencia de polvo y de iones metálicos, ya que una simple mota de polvo puede desencadenar la descomposición explosiva de disoluciones concentradas del reactivo.

Por otra parte, las mezclas de agua oxigenada y reactivos orgánicos fácilmente oxidables son explosivas, y por ejemplo una mezcla de hidracina y H_2O_2 se ha usado como propelente de cohetes espaciales. (*Housecroft*, 1ª, 359-360; *Greenwood*, 2ª, 633).

Residuos

El material utilizado con la espuma generada se puede lavar en la pila sin mayor problema.

Experiencia 2 – Geiser de agua oxigenada. Descomposición de agua oxigenada catalizada por MnO_2 .

Material de vidrio y reactivos

Se utiliza un matraz Erlenmeyer y una espátula para añadir el MnO_2 .

Reactivos: H_2O_2 (aq, 30%), MnO_2 (sól).

Evaluación de riesgos y medidas de seguridad

Las disoluciones concentradas de H_2O_2 son muy corrosivas y su mezcla con compuestos orgánicos puede ser explosiva. Conviene evitar el contacto con la piel, las salpicaduras, y la respiración de los vapores de dichas disoluciones cuando se calientan a ebullición. Se recomienda utilizar bata, guantes y gafas de seguridad para su manipulación, y trabajar en *campana preferiblemente*.

Descripción del experimento

(¡CAMPANA!) Introducir 10-15 ml de agua oxigenada concentrada (30%, 110 vol) en un matraz erlenmeyer de boca estrecha, añadir una punta de espátula de MnO_2 y apartar la mano rápidamente para evitar quemaduras con el agua oxigenada concentrada.

En esta experiencia tiene lugar la misma reacción de descomposición del agua oxigenada, pero catalizada en este caso por un catalizador heterogéneo, MnO_2 . La puesta en escena es distinta y permite apreciar la generación de gran cantidad de vapor de agua (vapores de color blanco) y de oxígeno (introduciendo en la boca del matraz Erlenmeyer una cerilla recién apagada, de modo que la punta incandescente se vuelve a encender, ya que la combustión de la madera está muy favorecida en una atmósfera enriquecida en oxígeno). Además se aprecia que la reacción libera gran cantidad de calor, ya que es muy exotérmica, lo cual retroalimenta la propia descomposición y explica que se genere tanto vapor de agua.

Preguntas

1.- Proponer aplicaciones para esta reacción.

Residuos

La suspensión residual generada debe recogerse en un recipiente para residuos de Mn.

Experiencia 3 – Volcán de dicromato. Descomposición exotérmica de dicromato amónico. (Chemical Demonstrations. Vol 1, pag. 81)

Material de vidrio y reactivos

Se utiliza una placa petri y un cristizador.

Reactivos: $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (sól), KMnO_4 (sól), **glicerina**.

Evaluación de riesgos y medidas de seguridad

El $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ es un compuesto meta-estable a T ambiente, pero potencialmente explosivo a T elevadas, de modo que se recomienda almacenarlo lejos de posibles fuentes de calor. Además, presenta una elevada toxicidad debido a la presencia del anión dicromato, **Cr(VI)**.

Se recomienda llevar a cabo el experimento en campana de gases, y disponer de un recipiente para recoger las cenizas generadas.

Descripción del experimento

Se colocan **1 ó 2 gr** de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ pulverizado en un montón con forma de cono volcánico en un cristizador grande para recoger las cenizas del óxido de cromo (III). La descomposición se puede iniciar prendiendo con un mechero una mecha de papel de filtro (o papel secante) empapada en etanol, o bien introduciendo en el cono volcánico una pequeña cantidad de KMnO_4 y añadiendo 2 ó 3 gotas de glicerina (ver siguiente experiencia). También se puede activar introduciendo un hierro al rojo en el cono volcánico, o bien una mecha de magnesio que se enciende acercando la llama de un mechero.

Discusión

El **dicromato amónico** es una sal inorgánica de color naranja que se ha utilizado en **pirotecnia** debido a su carácter **metaestable**. Este comportamiento se debe a que la sal está formada por un anión muy oxidante, **dicromato**, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, y un catión oxidable o con cierto carácter reductor, catión **amonio**, NH_4^+ . De modo que por encima de cierta temperatura tiene lugar la descomposición del sólido naranja, con liberación de N_2 (g) y vapor de agua y formación de un sólido verde esponjoso y muy voluminoso que es el Cr_2O_3 . La reacción transcurre con desprendimiento de humo (vapor de agua) y formación de chispas (probablemente Cr_2O_3 incandescente) que recuerdan la erupción de un volcán. El residuo de Cr_2O_3 se puede recoger y utilizar para una **aluminotermia**.



Residuos

El Cr_2O_3 se recoge en un recipiente correctamente etiquetado y se almacena para llevar a cabo una aluminotermia (ver experiencia 9) y también para llevar a cabo la oxidación catalítica de amoníaco hasta nitrato (ver experiencia 11).

Experiencia 4 – Fumarola de permanganato. Descomposición exotérmica de permanganato potásico iniciada con glicerina. (Chemical Demonstrations. Vol 1, pág. 83)

Material de vidrio y reactivos

Se utiliza una placa petri y un cristalizador.

Reactivos: KMnO_4 (sól), **glicerina**.

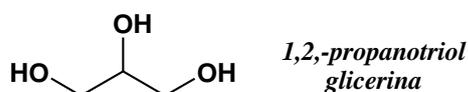
Evaluación de riesgos y medidas de seguridad

Descripción del experimento

Este experimento se puede utilizar para iniciar el anterior, o bien para iniciar una aluminotermia. Si se quiere llevar a cabo de forma independiente se puede colocar un montón de KMnO_4 en forma de cono volcánico en una placa petri, y esta a su vez en el centro de un cristalizador grande o de un vaso de precipitados profundo para recoger las cenizas de la reacción. Se forma un cráter en el centro y se añaden 4 ó 5 gotas de **glicerina**. La reacción comienza de modo espontáneo después de unos 15 ó 20 segundos.

Discusión

El permanganato potásico es un sólido inorgánico de color morado con una gran capacidad oxidante, de modo que se utiliza como tal agente oxidante en una gran variedad de reacciones orgánicas. En este caso lo empleamos para oxidar glicerina hasta CO_2 y H_2O , de forma espontánea y muy exotérmica, de modo que la reacción tiene lugar con formación de vapores blancos (H_2O) y de una llama de color púrpura. Las reacciones que tienen lugar son diversas y no están completamente identificadas, pero se cree que la siguiente ecuación química da cuenta de uno de los procesos implicados:



Bloque 2 – Reacciones redox con los metales del grupo de las monedas

Los elementos metálicos, **Cu**, **Ag** y **Au**, constituyen el **grupo 11** de la tabla periódica, también conocido como grupo de los metales de las monedas y se encuentran en la zona de los metales más nobles. Entendiendo por nobleza la resistencia que ofrecen estos elementos en su estado metálico frente a la corrosión química, es decir frente a la oxidación.

Ahora bien, esta nobleza aumenta al descender en el **grupo 11**, de modo que como es bien sabido la plata es más noble que el cobre, y el oro más noble que la plata.

Experiencia 5 – Formación de un depósito de plata amorfa sobre un hilo de cobre.

Material de vidrio y reactivos

Se utiliza un tubo de ensayo.

Reactivos: **AgNO₃**, **hilo de cobre**.

Evaluación de riesgos y medidas de seguridad

Este experimento no entraña riesgos importantes.

Descripción del experimento

Se introduce un hilo de Cobre con forma de hélice o espiral (aclarar esos dos conceptos) en un tubo de ensayo y se añade una disolución de AgNO₃ (0,1 M) hasta cubrir por completo la hélice de Cu. Después de unos minutos (3 ó 4) la hélice de Cu está completamente recubierta de un sólido amorfo de color gris oscuro de plata metálica, y la disolución ha adquirido una ligera tonalidad azul.

Podría ser necesario activar el hilo de cobre, calentándolo suavemente a la llama del mechero Bunsen, ya que a veces después de separarlo del recubrimiento de plástico presenta una cierta inercia.

Discusión

Este experimento ilustra la mayor nobleza de la plata metálica en comparación con el cobre, de modo que es posible reducir una sal de plata en presencia de cobre metálico (ver potenciales normales de reducción).



Residuos

La disolución resultante puede recogerse en un recipiente para residuos de cobre o plata.

Experiencia 6 – Investigación de la composición de una moneda de 1, 2 o 5 céntimos de Euro. Corrosión, ataque o degradación de una moneda recubierta de cobre con ácido nítrico. Óxidos de nitrógeno.

Material de vidrio y reactivos

Se utiliza un vaso de precipitados y una varilla magnética.

Reactivos: **HNO₃ (60%)** y monedas con recubrimiento de cobre.

Evaluación de riesgos y medidas de seguridad

El **HNO₃ (60%)** es un ácido fuerte muy oxidante y altamente corrosivo, de modo que su manipulación exige el uso de guantes, bata y gafas de seguridad. La reacción que tiene lugar durante este experimento desprende importantes cantidades de **NO₂** que es muy tóxico y corrosivo, de modo que se recomienda hacer la demostración en una campana de gases.

Descripción

¡**CAMPANA DE GASES!** Con este experimento vamos a tratar de deducir la composición de las monedas de **1, 2 y 5** céntimos, y para ello vamos a observar sus propiedades físico-químicas y vamos a someterlas a una serie de pruebas, interpretando los resultados de las mismas.

En primer lugar, nos fijamos en el color rojizo o cobrizo y en el brillo típicamente metálico de estas monedas, los cuales parecen indicar que al menos el recubrimiento más superficial es de **Cu**. En realidad, el **Cu** en presencia del **O₂** del aire, se oxida lenta y superficialmente, de modo que se recubre de una película de **Cu₂O** (rojiza) que se adhiere firmemente a la superficie y confiere al metal su color más reconocible, aunque éste no es el verdadero color del metal, que recién obtenido es *rojo brillante* (Holleman, 1249, 1252).

A continuación comprobamos que estas monedas tienen propiedades magnéticas, resultando atraídas por los imanes, de modo que podemos concluir que además de **Cu**, las monedas probablemente contienen otro metal con propiedades magnéticas como el **Fe**, el **Ni**, o el **Co**, ya que el **Cu** carece de esta naturaleza.

A continuación, hacemos reaccionar la moneda con ácido nítrico utilizando un dispositivo de generación de gases (2 tubos de ensayo grandes (15 ml) y un tubo de vidrio en U conectados a través de un tapón de corcho); todo ello dispuesto en la campana de gases para mayor seguridad. Introducimos una moneda de 1 céntimo de Euro en uno de los tubos de ensayo y refrigeramos el segundo tubo de ensayo con nitrógeno líquido, o con hielo en un segundo experimento que se puede llevar a cabo en paralelo. Añadimos 3 ó 4 ml de **HNO₃** (conc, 60%) a la moneda y anotamos todo lo que ocurre en los próximos minutos. Finalmente retiramos la refrigeración del tubo B y recuperamos la moneda libre del recubrimiento de **Cu** y reducida a un núcleo de acero inoxidable que también ha sido parcialmente atacado.

Discusión

El **Cu** es un metal *pseudo-noble* ya que resiste el ataque de ácidos no oxidantes (en ausencia de otros agentes oxidantes o complejantes adicionales), pero se disuelve fácilmente en ácidos oxidantes.

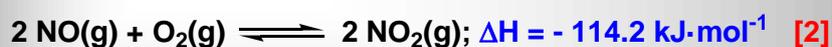
El **Cu** se disuelve, por ejemplo, en ácido nítrico en cualquier concentración, dando lugar a una disolución de color verde intenso cuando se utiliza **HNO₃** (conc, 60%) que podría contener especies complejas de **Cu^{II}** con aniones nitrato coordinados al centro metálico. Así por ejemplo, el **Cu(NO₃)₂·3H₂O** (verde) se obtiene por deshidratación del hexahidrato (azul) por encima de **300K** (Housecroft, 526). No obstante, estas disoluciones tornan a azul cuando se las diluye con agua destilada, por formación del **[Cu(H₂O)₆]²⁺**.

Por otra parte la reacción transcurre con liberación de óxidos de nitrógeno, (**N₂O₄**, incoloro, y **NO₂**, pardo, en equilibrio), o bien **NO** (incoloro), en función de la concentración del nítrico que usemos. El **HNO₃** muy concentrado tiende a liberar **NO₂**, y el más diluido **NO**, aunque en un mismo experimento se pueden formar los dos si se utiliza una concentración intermedia, o mejor dicho, si la relación estequiométrica entre los reactivos es intermedia entre las de las ecuaciones de abajo (Holleman, 651).



En cualquier caso, los distintos óxidos de nitrógeno están relacionados entre sí por reacciones de equilibrio que dependen en buena medida de la temperatura. Así, el **NO** se combina rápidamente con **O₂** para formar **NO₂**, mediante una reacción de equilibrio exotérmica, que transcurre con una variación de entropía negativa ($\Delta S^\circ < 0$), de modo que dicho equilibrio está desplazado hacia la izquierda a T elevadas y hacia la derecha a T bajas. Por encima de **650° C** el **NO** ya no reacciona con el **O₂**, o dicho de otra forma el **NO₂** libera oxígeno; mientras que a T por debajo de **20-30° C** el proceso de oxidación está muy favorecido.

Además en el tubo B, si utilizamos nitrógeno líquido para refrigerar se formará un sólido de color azul intenso (o bien un líquido del mismo color). Se trata del trióxido de nitrógeno (**N₂O₃**), que se forma a partir de la reacción entre **N₂O₄** y **NO** a T bajas. No obstante, la reacción es reversible, de modo que a T por encima de 195 K, se favorece la disociación en **N₂O₄** y **NO**.



	N₂O	NO	N₂O₃	NO₂	N₂O₄	N₂O₅
EO(N)	+1	+2	+3	+4	+4	+5
Nombre	Monóxido de dinitrógeno, óxido nitroso	Monóxido de nitrógeno, óxido nítrico	Trióxido de dinitrógeno	Dióxido de Nitrógeno	Tetraóxido de dinitrógeno	Pentaóxido de dinitrógeno
Pto. Fus. (°C)	-90.86°C	-163.65°C	-100.7°C		-11.20° C	
Pto. Eb. (°C)	-88.48°C	-151.77°C		21.15°C		
Apariencia física	Gas incoloro Cristales blancos	Gas incoloro, sólido blanco en estado puro	Sólido o líquido azul	Gas marrón	Sólido o líquido incoloro	Sólido incoloro
Síntesis	Termolisis controlada de NH ₄ NO ₃	Reducción de HNO ₃ con Cu, Hg o Fe.	Enfriando una mezcla de NO y NO ₂ por debajo de -21° C	Reducción de HNO ₃ con Cu, o bien por oxidación de NO con O ₂		
Naturaleza química	Metaestable, descompone por encima de 600°C en N ₂ y O ₂	Descompone a T>450° C en O ₂ y N ₂ . Se oxida rápidamente a NO ₂ .	Óxido ácido. Da nitritos en medio básico. Se disocia en NO y NO ₂ en fase gas.	óxido ácido, muy oxidante, ya que libera O ₂ por encima de 150°C.	óxido ácido oxidante fuerte, se disocia en fase gas dando NO ₂	óxido ácido oxidante fuerte

Propiedades magnéticas	Diamagnético	Paramagnético	Diamagnético	Paramagnético	Diamagnético	Diamagnético
Toxicidad	Levemente tóxico	Tóxico, venenoso, oxida el Fe ²⁺ de la Hb	Tóxico al descomponer en NO ₂ y NO	Extremadamente tóxico y muy corrosivo		
Solubilidad	Soluble en agua fría	Ligeramente soluble en agua	Soluble en disolvente orgánicos			
Usos	Anestésico (gas hilarante o de la risa), Nata montada. Motores combustión interna		No se conocen		Disolvente no acuoso	
Geometría	Lineal	Lineal, radical	N-N	Angular (134°)	N-N	N-O-N

Preguntas

- 1.- ¿Cuál es la lógica de la composición de estas monedas?
- 2.- ¿Es capaz el HCl (aq) de atacar el recubrimiento de cobre una moneda de este tipo?

Residuos

La disolución resultante durante el experimento puede neutralizarse con una base y recogerse en un recipiente para residuos de cobre.

Experiencia 7 – Transmutación de una moneda de cobre, en una moneda de plata o de oro.

Esta demostración se puede presentar como la culminación ilusoria de uno de los sueños de los alquimistas de la Edad Media que buscaron denodadamente procedimientos para la transformación de metales poco nobles o pseudo-nobles como el **Cu**, en metales más nobles, como el oro y la plata. El oro y la plata siguen siendo dos de los metales más apreciados en joyería y numismática, aunque su valor en el mercado ha sido superado por otros metales.

Material de vidrio y reactivos

Se utiliza un vaso de precipitados, una placa calefactora y pinzas metálicas.

Reactivos: **NaOH (4M)**, piezas de **Zn** metálico (o puntas galvanizadas en su defecto), o bien trozos de **Sn** metálico, y monedas de 1, 2, 5, 20 ó 50 céntimos.

Evaluación de riesgos y medidas de seguridad

Las disoluciones de NaOH son corrosivas y se recomienda trabajar con guantes, bata y gafas de seguridad. Es preferible realizar esta experiencia en una campana de

gases, ya que el H_2 y el vapor de agua liberados durante la reacción de oxidación del **Zn** arrastran microgotas de **NaOH** que generan un ambiente corrosivo en el laboratorio.

Descripción del experimento

Lo ideal es utilizar monedas nuevas, que conserven su brillo original para obtener resultados más satisfactorios. No obstante, las monedas de cobre viejas o sucias se pueden limpiar con una disolución de NaCl en ácido acético. La acción de esta mezcla es bastante rápida y eficaz, así que basta introducir las monedas en el baño durante 1 minuto, o bien frotar las monedas con un trozo de papel empapado en la dicha disolución. No obstante, el color y brillo originales no se recuperan, ya que las monedas resultan atacadas parcialmente.

¡CAMPANA! Se introducen unas virutas de Zn^2 o alternativamente de **Sn**, en un vaso de precipitados pequeño y se añade una disolución de **NaOH (4M)** hasta que cubra las piezas metálicas y alcance aproximadamente 2 ó 3 cm de altura en el vaso. Se calienta hasta ebullición utilizando una placa calefactora o el mechero Bunsen, y un par de minutos más tarde se introducen las monedas con recubrimiento de cobre. Se mantiene la ebullición y después de otros 2 minutos se saca la moneda plateada con unas pinzas y se introduce inmediatamente en un vaso que contiene agua del grifo (para deslavar y enfriar, lo que evita la posible oxidación en caliente con el O_2). Se seca y se introduce en la llama del mechero Bunsen, calentando por igual ambas caras por breve espacio de tiempo para evitar el sobrecalentamiento. Cuando se completa el cambio de color, hasta el dorado se saca de la llama y se enfría rápidamente en un vaso de agua.

Discusión

Las monedas de cobre con el tiempo se recubren de una película de CuO de color oscuro que oculta su brillo original. De modo que se puede utilizar una disolución de NaCl en ácido acético, cuya acción limpiadora se debe a la formación de cloro-complejos de Cu(I) muy estables y solubles.

En primer lugar tiene lugar una reacción química de tipo redox en la que el **Zn** o el **Sn** se oxidan en medio básico y a ebullición hasta $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, ó $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-}$ con liberación de H_2 .

Proceso químico de tipo redox



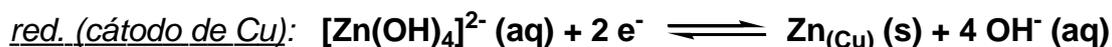
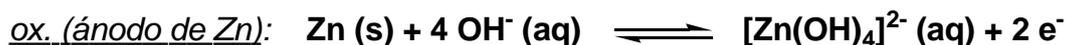
² Se pueden utilizar clavos galvanizados cuando no se disponga de Zn granalla.

A continuación tiene lugar un proceso electroquímico en el que las semi-reacciones de oxidación y reducción acontecen por separado, sobre las superficies de los dos electrodos metálicos y los electrones se transmiten a través los metales que deben estar conectados:

a) Sobre la superficie del **Zn** (ánodo) tiene lugar la oxidación del propio **Zn** hasta $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Se trata de la misma semi-reacción de oxidación que acontece en el proceso químico.

b) Sobre la superficie del **Cu** (cátodo) tiene lugar la reducción del $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ hasta **Zn** metálico que al depositarse sobre el **Cu** a T en torno a los 100 °C difunde y penetra lentamente en la capa de **Cu**, de modo que se forma una aleación superficial de γ -latón (con un contenido en **Zn** > 45%). Por lo tanto, el reductor en esta segunda reacción es el propio **Zn**. Dicho de otra forma, la semireacción de reducción es la inversa de la oxidación, de modo que la verdadera fuerza conductora del proceso es la formación de la aleación de latón.

Proceso electro-químico



Finalmente, cuando la moneda plateada una vez seca, se calienta a la llama azul del Bunsen se observa el cambio de color deseado (plateado a dorado), rápido y persistente. Este hecho, se explica como consecuencia del calentamiento a T elevadas que favorecen una mayor difusión-penetración de los átomos de **Zn** en el recubrimiento de **Cu**, lo que resulta en una dilución de la capa más externa en átomos de **Zn** y en definitiva en la formación de α -latón, de color dorado.

La experiencia se puede llevar a cabo con **Sn**, en cuyo caso se obtienen aleaciones de bronce (**Cu/Sn**). El color plateado con **Zn** es menos persistente, pero este metal da lugar a un dorado más bonito y muy persistente. El color plateado con el Sn es más persistente, pero da un dorado a la llama más feo (rojizo).

Por último, también se pueden utilizar peniques del Reino Unido, o bien monedas de 10, 20 y 50 céntimos de Euro (doradas), para conseguir platearlas. Estas monedas están hechas de *oro nórdico* que es una aleación metálica con la siguiente composición (**Cu**, 89%; **Al**, 5%; **Zn**, 5% y **Sn**, 1%). El resultado es bastante bueno utilizando **Zn** y se explica como consecuencia de un aumento de la proporción de **Zn** en las capas más externas de la aleación.



Residuos

El Zn metálico sobrante se puede lavar repetidas veces con agua del grifo y después con agua destilada o desionizada y reutilizarlo posteriormente.

Preguntas

- 1.- ¿Cuántos procesos químicos diferentes tienen lugar en esta demostración, y de qué tipo son?
- 2.- ¿Cuál es la especie reductora, y cuál la oxidante en el primer proceso químico?
- 3.- ¿Cuales son la especie reductora y oxidante en el proceso electro-químico? ¿Cuál es la fuerza conductora de la reacción en este proceso?
- 4.- ¿Qué fenómeno explica el primer cambio de color de la moneda y el segundo?
- 5.- ¿Cuál es el fundamento que explica la acción limpiadora de la mezcla NaCl y ácido acético?

Experiencia 8 – Obtención de carbón negro, a partir de azúcar blanco. Deshidratación de azúcar con ácido sulfúrico concentrado. (Chemical Demonstrations. Vol. 1, pag. 77)

Material y reactivos

Se utiliza H_2SO_4 (**conc**) y azúcar de mesa.

Evaluación de riesgos y medidas de seguridad

El H_2SO_4 (**conc**) es un ácido fuerte, oxidante y deshidratante, de modo que resulta muy corrosivo y su manipulación debe realizarse con bata, guantes y gafas de seguridad. Se recomienda trabajar en campana de gases.

Descripción

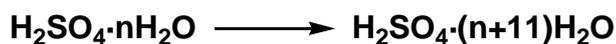
Introducir 2 gr de azúcar blanco granulado en un vaso de precipitados estrecho. Añadir 2 ml aproximadamente de H_2SO_4 conc (98%) y agitar con una varilla de vidrio. Esperar unos minutos hasta que la transformación se complete (la reacción tiene cierta inercia).

Discusión

La adición de ácido sulfúrico sobre azúcar granulado da lugar a una mezcla sólido-líquida que cambia desde el color blanco inicial hasta el negro final, pasando por el amarillo y el marrón oscuro. Finalmente se forma un cilindro de carbón expandido de color negro, acompañado por el desprendimiento de vapor y un olor a azúcar quemado.

Una de las propiedades más interesantes del ácido sulfúrico concentrado es su notable capacidad como agente deshidratante, como consecuencia de que su proceso de hidratación, o de dilución es muy exotérmico, y por tanto, libera calor.

Por otra parte la deshidratación de la *sucrosa* (azúcar de mesa) también es exotérmica, con lo que la reacción globalmente libera gran cantidad de calor.

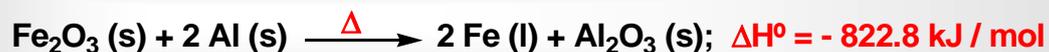


Experiencia 9 – Aluminotermia con Fe_2O_3 ó Cr_2O_3 . Obtención de Cromo metálico a partir de Cr_2O_3 mediante el proceso de Goldschmidt.

Descripción

Introducir cantidades estequiométricas de cenizas de Cr_2O_3 y polvo de aluminio (con un exceso de este último) en un recipiente o cápsula de porcelana, y mezclar ambos reactivos con una cuchara hasta conseguir un aspecto y un color homogéneos. Finalmente colocar una cerilla encendida en la superficie de esta mezcla, o alternativamente una cinta de magnesio para provocar la ignición de la reacción.

Las reducciones de óxidos metálicos (particularmente de metales de transición) como Fe_2O_3 o Cr_2O_3 con polvo de Al se conocen con el nombre de *aluminotermias*, *reacciones termita*,^{3,4} o *reducciones mediante el proceso Goldschmidt*, y se pueden utilizar para obtener una amplia variedad de metales a partir de sus óxidos. Se trata de reacciones muy exotérmicas, cuya fuerza conductora es la notable capacidad reductora del Al , o dicho de otro modo su gran afinidad por el oxígeno. No obstante, deben ser iniciadas térmicamente con una mecha de magnesio por ejemplo. En particular la reacción entre Fe_2O_3 y Al , permite alcanzar temperaturas en torno a los $3000\text{ }^\circ\text{C}$ y genera Fe fundido, de modo que se utiliza como procedimiento de soldadura de piezas de hierro y acero, y también como procedimiento de corte rápido de piezas metálicas. Se utiliza por ejemplo en la soldadura de rieles de ferrocarril.⁵

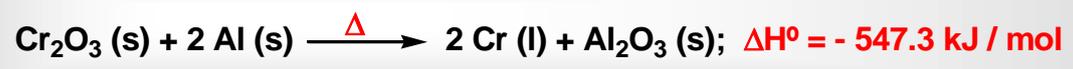


Por otra parte, también se puede obtener Cr metálico a partir de la cromita FeCrO_4 , o del Cr_2O_3 . De hecho, las cenizas obtenidas a partir del volcán de dicromato amónico resultan ideales para llevar a cabo esta demostración. La reacción tiene lugar de forma más suave que en el caso del hierro.

³ (a) Química General. Raymond Chang. 9ª Edición. Pgs. 250 y 886.

⁴ Wikipedia: [http://es.wikipedia.org/wiki/Termita_\(mezcla_reactante\)](http://es.wikipedia.org/wiki/Termita_(mezcla_reactante))

⁵ El Fe fundido obtenido se descarga sobre un molde entre los extremos de 2 tramos de riel, de modo que al enfriarse, los rieles se sueldan juntos.



Experiencia 10 – Generación de CO_2 por reacción entre *ácido cítrico* e *hidrogenocarbonato sódico*.

Descripción experimental⁶

Se prepara una mezcla sólida de *ácido cítrico* e *hidrogenocarbonato sódico* en una relación molar (1:1), ó (1:2) ó (1:3), utilizando un mortero para machacar los dos reactivos, de modo que el contacto entre ellos sea óptimo y la mezcla homogénea (aunque también se puede preparar una mezcla aproximada sin necesidad de pesar los dos reactivos).

Se introducen 0,5 gr de la mezcla sólida en un matraz erlenmeyer de 25 ml, se añaden **3 ó 4 ml** de agua desionizada y justo después se acopla un globo a la boca del matraz. El globo se hinchará rápidamente como consecuencia del desprendimiento de CO_2 .

Mientras tanto, se introducen unos **10 ml** de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (aq) en un segundo matraz, y se protege con un segundo globo hasta que se vaya a utilizar para evitar su carbonatación. Cuando haya cesado el desprendimiento de CO_2 en el primer matraz el globo lleno de dióxido de carbono se cambia al segundo matraz, y se hace presión para provocar la precipitación de BaCO_3 , lo que se puede considerar un ensayo positivo para la caracterización del gas.

Alternativamente, el experimento se puede realizar en un bote-clic, y después de añadir el agua se cierra con el tapón y se invierte, de modo que la sobrepresión hace saltar el bote de vidrio. Sin embargo, si el tapón cierra muy bien el experimento puede tener ciertos riesgos.

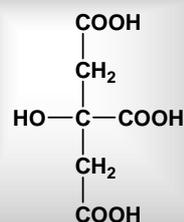
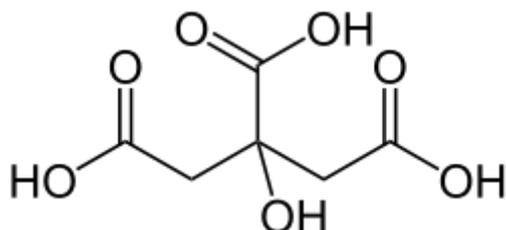
Otra opción consiste en utilizar dos tubos de ensayo conectados por un tubo en U, a través de dos tapones de corcho.

Discusión

Las pastillas efervescentes contienen una mezcla del principio activo (ácido acetilsalicílico, por ejemplo), junto con ácido cítrico e hidrogenocarbonato sódico. De modo que al añadir agua se facilita la reacción ácido-base y se libera CO_2 . Esto provoca una disolución rápida del comprimido, ayuda a la dispersión de los otros ingredientes y mejora el sabor de la disolución, generando una sensación refrescante.



⁶ http://www.amazingrust.com/Experiments/how_to/Hot-Ice.html



Comprimidos efervescentes antiacidez ALKA-SELTZER®

Composición: Hidrogenocarbonato de sodio (bicarbonato sódico) (2081,8 mg).

Excipientes: Ácido cítrico anhidro, aspartamo (E-951), manitol (E-421), acesulfamo potásico, aroma de limalimón, aroma de vainilla y amiflex (compuesto por aminoácidos, ácido glutámico y cloruro de sodio)

El hidrogenocarbonato de sodio y el ácido cítrico en presencia de agua reaccionan dando lugar al citrato de sodio. Éste junto con el hidrógeno carbonato de sodio restante tiene un efecto tampón, neutralizando el contenido en ácido del estómago y aumentando el pH del estómago.

La capacidad neutralizante de cada comprimido de **Alka-Seltzer** es de aproximadamente 19 meq HCl 1 N.

El hidrogenocarbonato de sodio es muy soluble y reacciona de forma rápida con el ácido clorhídrico, tiene un rápido poder neutralizante pero de corta duración. Tras su absorción es eliminado por vía renal reabsorbiéndose el 99% y eliminándose solamente el 1%.

Experiencia 11 – Oxidación catalítica de amoníaco hasta nitrato utilizando Cr_2O_3 como catalizador.

Referencias

Chemical Demonstrations. Vol 2, pg. 214.

El Hormiguero, jueves 8 de enero de 2009.

V.A. Volkovich and T.R. Griffiths, "Catalytic oxidation of ammonia: A sparkling experiment", *J. Chem. Educ.*, 2000, **77**, 177.

Evaluación de riesgos y medidas de seguridad

El NO_2 es un gas extremadamente tóxico. Provoca irritaciones del sistema respiratorio que pueden manifestarse varias horas después de la exposición. Concentraciones en torno a los **100 ppm** son peligrosas incluso en exposiciones breves, y concentraciones por encima de los **200 ppm** pueden ser fatales.

Descripción experimental

La reacción se puede llevar a cabo en presencia de distintos catalizadores, tales como alambre de **Pt**, un disco de **Cu**, o bien **Cr_2O_3** .

Con una varilla de Pt

Se introducen unos **200 ml** de amoníaco concentrado en un matraz Erlenmeyer de **500 ml**.

Se enrolla un hilo de platino alrededor de una varilla de vidrio y luego se conecta un extremo de la hélice de platino a la varilla de vidrio de modo que el otro extremo de la hélice puede quedar suspendido unos 4-5 cm por encima del amoníaco cuando se introduzca la varilla de vidrio en el interior del matraz.

Previamente es necesario calentar la hélice de Pt al rojo, en la llama del mechero Bunsen, y después se introduce rápidamente en el matraz de amoníaco, tal y como se ha descrito. La reacción es exotérmica y además de mantener el hilo de Pt incandescente y el amoníaco en ebullición, provoca pequeñas explosiones. (Video en Youtube: <http://es.youtube.com/watch?v=G7Lg9mdazC4>).

Con Cr_2O_3

Se introducen unos 40-50 ml de amoníaco concentrado, **NH_3 , (ac, 35%)** en un matraz Erlenmeyer ó en un matraz de fondo esférico grande (500 ó 1000 ml). Se tapa el matraz y se agita para conseguir que el amoníaco gaseoso y el O_2 se mezclen bien.

Se calienta al rojo (durante 20 ó 30 sg) una pequeña cantidad de **Cr_2O_3** sobre una cuchara metálica utilizando la llama azul del mechero Bunsen, y rápidamente se introduce en el matraz de amoníaco. Se puede utilizar el **Cr_2O_3** obtenido en el

experimento del volcán de dicromato, incluso mucho tiempo después de haber sido recogido y almacenado. De hecho el Cr_2O_3 comercial no da buenos resultados en este experimento.

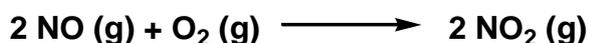
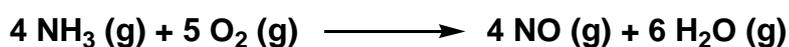
Sobre la superficie de las partículas del Cr_2O_3 se produce la reacción catalítica de oxidación del NH_3 con O_2 , con liberación de gran cantidad de calor porque es muy exotérmica. Dicho calor mantiene incandescentes las partículas del óxido y provoca corrientes de convección que las hacen volar (chispas amarillas y naranjas).



Discusión

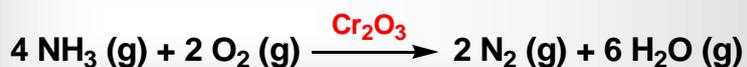
El amoníaco en concentraciones por encima del 16-25% y a T elevadas puede arder en aire, pero con cierta dificultad. El producto normal, (termodinámicamente favorecido) de la combustión en ausencia de catalizadores es N_2 .

Sin embargo, el **Pt**, el **Cu** y varios óxidos de metales de transición, entre ellos el Cr_2O_3 catalizan la oxidación de NH_3 con O_2 hasta NO a T elevadas, y en una segunda etapa la oxidación de este último hasta NO_2 . Estas reacciones son muy importantes en la producción industrial de HNO_3 mediante el proceso de *Ostwald* (Gr. 2ª, 423-424, 466), que fue desarrollado poco después de la implantación del proceso de *Haber* para la producción de amoníaco.



En esta demostración el producto de la oxidación depende de las condiciones:

- a) Cuando el experimento se lleva a cabo en un recipiente abierto, la mayor parte del amoníaco se oxida hasta nitrógeno.

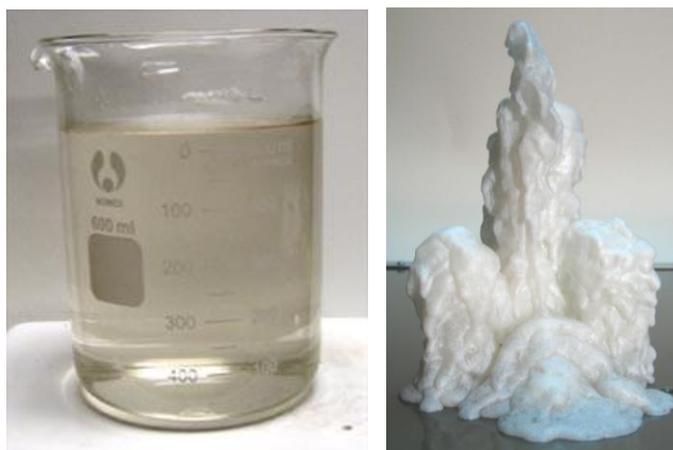


- b) Sin embargo, cuando el experimento se realiza en su sistema cerrado como se describe en la referencia (3) y recogen las fotografías, la oxidación llega hasta NO , que seguidamente evoluciona hasta NO_2 y finalmente produce NH_4NO_3 . La razón por la que se obtienen productos distintos en estas dos variantes del experimento no están claras.

Experiencia 12 – Estalagmita de acetato de sodio.

Se calienta en una estufa acetato de sodio trihidratado a 80°C aproximadamente hasta que se funde, se deja enfriar ligeramente hasta que la sal fundida este templada, para no quemarnos y se vierte en un cristalizador que previamente ha sido sembrado con unas semillas cristalinas de la propia sal para obtener una estalagmita.

El acetato de sodio funde fácilmente y al hacerlo forma una disolución sobresaturada en su propia agua de cristalización.



Experiencia 13 – El baile del sodio. Reacción de sodio metálico con agua.

Referencia: *El Hormiguero*, Cuatro, 2 de febrero de 2009.

CUIDADO: La reacción entre el agua y los metales alcalinos como el Na ó el K desprende H_2 de forma violenta, pudiendo llegar a ser explosiva, cuando la cantidad de Na es demasiado grande.

Descripción experimental

En un vaso de precipitados de 100 ml se introducen 30 ó 40 mL de agua desionizada y se añaden 4 gotas de *fenolftaleína* (indicador ácido-base). A continuación

se añade *hexano* (o en su defecto otro disolvente anhidro de la familia de los hidrocarburos que sea inmiscible con el agua, y más ligero; también puede utilizarse gasolina) de modo que se formen dos fases bien diferenciadas.

Finalmente se añade un trozo pequeño de sodio metálico recién cortado y se observa como cae por gravedad hasta la interfase donde entra en contacto con la fase acuosa y es impulsado de nuevo hacia arriba, por el desprendimiento de hidrógeno que resulta de la violenta reacción redox entre el agua y el sodio. Al mismo tiempo se observa un cambio de color en la fase acuosa (de incolora a rosa-púrpura) como consecuencia de la formación de **NaOH** y el consiguiente aumento del pH.

Discusión

El carácter electropositivo y la reactividad de los metales alcalinos aumentan, al aumentar el peso atómico, es decir, al descender en el grupo, y en particular el **Na** se oxida más fácilmente que el **Li** en aire húmedo, recubriéndose de una capa de **NaOH** que hace desaparecer el brillo metálico de una pieza recién cortada. Por esta razón el **Na** se almacena bajo hexano, éter de petróleo, benceno, etc, pero aún así el recubrimiento se forma por reacción con los compuestos de oxígeno presentes (¿H₂O?). Por el contrario, el **Na** es muy estable frente al **O₂** seco. Finalmente, el recubrimiento de **NaOH**, se puede carbonatar (Holleman, 236 y 1099).

Obviamente, el **Na** también reacciona con agua líquida, oxidándose y liberando **H₂** y gran cantidad de calor, de modo que se funde y se desplaza rápidamente y de forma caótica por la superficie del líquido, pero el **H₂** normalmente no llega a inflamarse.^{7,8}



La densidad del **Na** es menor que la del agua, pero mayor que la del hexano, de modo que el diseño de este experimento permite obtener un efecto muy divertido porque cuando se introduce el **Na** en la mezcla, cae hasta la interfase *agua/hexano*, y una vez en la interfase, flota y empieza a reaccionar, de modo que al formarse **H₂** el **Na** reflota o es impulsado hacia arriba y hacia abajo de nuevo por la gravedad al tiempo que se forma **NaOH**, que se disuelve en la fase acuosa haciendo disminuir el pH y provocando un cambio de color.

⁷ Ahora bien, si la cantidad de **Na** es muy grande y la de agua pequeña, el **H₂** puede inflamarse ya que el **Na** no se refrigera convenientemente, y también si el **Na** está inmovilizado sobre un trozo de papel que flota, porque el calor liberado está más localizado y se alcanzan T más altas.

⁸ La reacción del agua con **K**, **Rb** y **Cs** es más virulenta, y libera mayor cantidad de calor, fundiendo los metales y provocando la ignición del **H₂**. Por otra parte, los metales del grupo de los alcalino-terreos y del grupo 3 también reaccionan con agua, pero con mayor dificultad, al desplazarnos hacia la derecha y hacia abajo. Una de las razones que explican esta tendencia es el aumento de la insolubilidad de los respectivos hidróxidos formados en la reacción, al desplazarnos hacia la derecha en la tabla y hacia abajo en cada grupo, lo cual protege a los metales menos reactivos de un ataque en mayor extensión.

	Na	K	Tolueno	Agua	Hexano
d (g/cm ³)	0,971	0,862		1	
pto fus (° C)	97,82	63,60		0	
pto eb (° C)	881,3	753,8	111	100	

Por último, se puede observar el brillo metálico y el color gris plateado en el corte recién hecho, y la rápida oxidación superficial del mismo.

Aplicaciones de esta reacción

La aplicación más común de esta reacción es la deshidratación de disolventes orgánicos como **THF**, **Et₂O** y **tolueno**. En los 2 primeros casos el **Na** se hila (es muy dúctil) porque eso permite aumentar la superficie de contacto y la eficacia del proceso de deshidratación. En el caso del tolueno no se hila porque la T de fusión del **Na** es menor (**97,82° C**) que la T de ebullición del tolueno (**111° C**), y por lo tanto, el metal hilado se funde durante la destilación dando lugar a esferas de gran tamaño, lo cual hace inútil el hilado previo.

Experiencia 14 – Ferrofluidos.

Un **ferrofluido** es una suspensión coloidal constituida por **nanopartículas** (10 nm aproximadamente de tamaño medio) de un material **ferro-** ó **ferrimagnético** como la **magnetita**, un **fluido portador** (disolvente orgánico, aceite vegetal o agua), y en algunos casos un **surfactante** (jabón). Dicho fluido combina las propiedades de los líquidos con un comportamiento **paramagnético** (en lugar de **ferromagnético**, ya que no retienen su magnetización en ausencia de un campo magnético externo, tienen un momento magnético global nulo) del tal modo que es capaz de magnetizarse en presencia de un campo magnético externo y debido a su estado líquido de erizarse según las líneas de fuerza de dicho campo.

El **surfactante** se utiliza para facilitar la obtención de la suspensión y su estabilidad, evitando la aglomeración de las **nanopartículas** magnéticas como resultado de las fuerzas magnéticas y de van der Waals. Su acción tiene que ver con la formación de una capa o recubrimiento de este surfactante sobre cada partícula de magnetita, para producir fuerzas repulsivas de naturaleza electrostática o estérica entre ellas.

En los **ferrofluidos acuosos** se utilizan surfactantes iónicos como el **hidróxido de tetrametilamonio**, de tal modo que los aniones **OH⁻**, se colocan sobre la superficie de las partículas de magnetita (¿puentes de hidrógeno?), mientras que los cationes **Me₄N⁺**

forman una capa más externa cargada positivamente. Como resultado de esta organización macromolecular las fuerzas electrostáticas repulsivas mantienen separadas las *nano-partículas de magnetita*, impidiendo su agregación y facilitando la estabilidad de la suspensión acuosa, del ferrofluido.

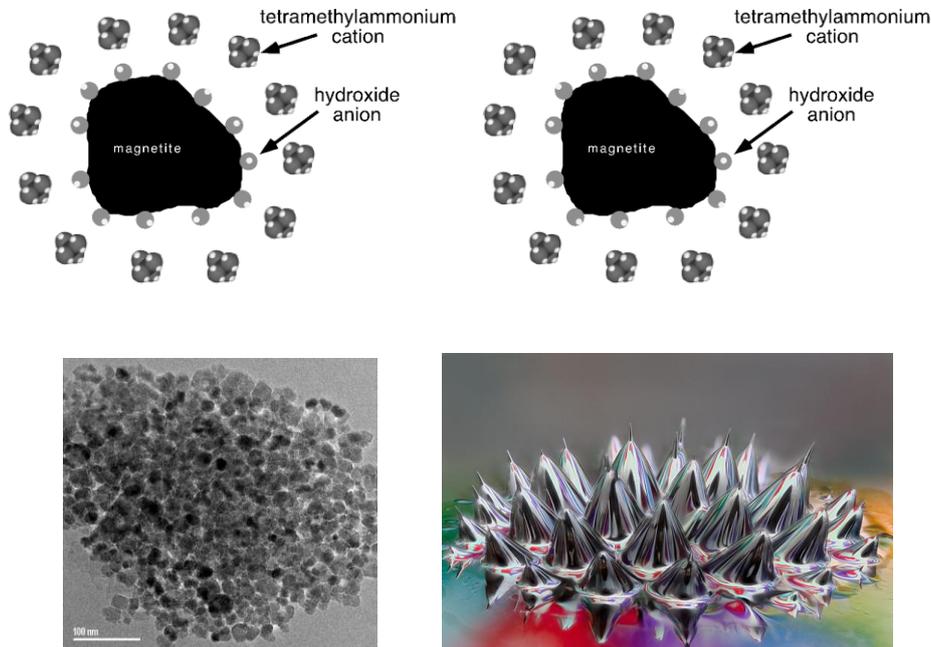


Figura x. The image on the right shows a sample of the ferrofluid (note the 100 nm scale in the picture). This image was obtained using a Transmission Electron Microscope (TEM).

Los *ferrofluidos* fueron descubiertos por la **NASA** en uno de sus centros de investigación en la década de **1960**, mientras estaban buscando métodos para controlar líquidos en el espacio.

Existen múltiples materiales ferromagnéticos como el **Fe**, **Co** y el **Ni**, y otros constituidos por óxidos de **Fe** o **Co**, como **Fe₃O₄**, **γ-Fe₂O₃** ó ferritas del tipo **ZnFe₂O₄**, **Mn_aZn_(1-a)Fe₂O₄**, **Ni_aZn_(1-a)Fe₂O₄**. No obstante, los materiales ferromagnéticos se dividen en materiales magnéticamente blandos que pueden ser magnetizados en presencia de campo magnético externo, pero que no mantienen esa propiedad cuando el campo externo desaparece y materiales magnéticamente duros, que mantienen la magnetización en ausencia del campo externo. Los imanes permanentes se elaboran con estos últimos mediante un proceso que implica la aplicación de un campo magnético muy potente durante la fabricación, que alinea los dominios microcristalinos del mismo de forma permanente.

Los imanes de neodimio (también conocidos como imanes **Neo**, **NIB** o **NdFeB**) son un tipo de imanes permanentes constituidos por una aleación de **Nd**, **Fe** y **B**, **Nd₂Fe₁₄B**, con una estructura cristalina tetragonal. Actualmente son los imanes permanentes de tierras raras más potentes y asequibles del mercado. Se desarrollaron en la década de **1980** y se utilizan en la fabricación de discos duros de ordenador y de

altavoces de audio. Sus inconvenientes más relevantes son la escasa resistencia frente a la corrosión (oxidación química) y una T de Curie baja. Para evitar su oxidación se suelen utilizar recubrimientos de **Au**, **Ni**, **Zn**, **Sn** o de resinas epoxi.



Figura x. Imán de neodimio niquelado procedente de un disco duro.

Experiencia 15 – Experimentos con tinta invisible.

Material y reactivos

Se utiliza una disolución saturada de KNO_3 ó NaNO_3 , papel de filtro y un pincel.

Evaluación de riesgos y medidas de seguridad

La combustión del papel genera gran cantidad de humo, de modo que conviene realizar el experimento en una campana extractora y abrir las ventanas del laboratorio.

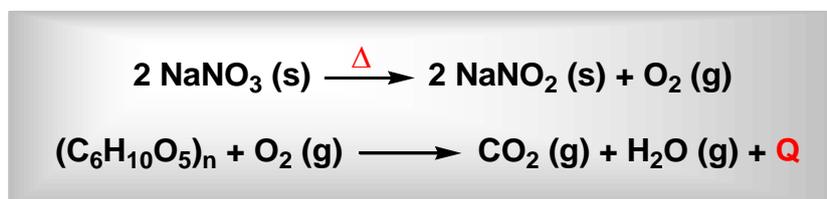
Descripción del experimento

Tinta invisible de NaNO_3 ó KNO_3

Se prepara una disolución saturada de nitrato sódico o potásico (10 g de NaNO_3 en aprox. 10 ml de agua destilada o desionizada). Se utiliza un pincel para escribir un mensaje con trazo continuo y preferiblemente fino sobre papel de filtro. Se puede repasar el mensaje una segunda vez con la tinta de nitrato, para que el revelado sea más rápido. Después se seca el mensaje con un secador, o bien se deja secar al aire, y se hace una pequeña marca en el lugar donde comienza el mensaje. Finalmente, para iniciar la reacción se puede utilizar un cigarrillo. Puede convenir iniciarla simultáneamente en varios puntos. De forma alternativa, se puede calentar la punta de una varilla de vidrio con la llama del mechero Bunsen e inmediatamente tocar con ella la primera letra del mensaje, de modo que comienza la descomposición térmica del nitrato con liberación de oxígeno, lo cual favorece la combustión del papel (celulosa⁹) en el entorno próximo, y esto a su vez genera más calor para mantener la descomposición del nitrato a lo largo de todo el mensaje. Se trata de dos reacciones auto-mantenidas.

Discusión

Las reacciones que tienen lugar son:



Los nitratos de todos los metales y del catión amonio, NH_4^+ , son solubles en agua.

⁹ La celulosa es un polisacárido de fórmula general $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, formado por varios cientos o incluso miles de unidades de D-glucosa conectadas a través de enlaces glicosídicos.

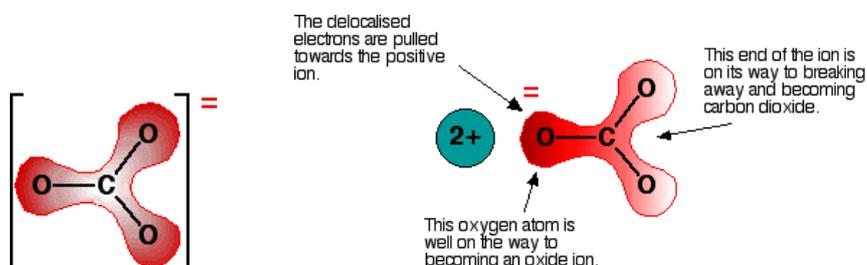
Por otra parte, los nitratos se descomponen al ser calentados para dar los correspondientes nitritos, o bien los correspondientes óxidos cuando los nitritos no son estables a la T empleada, o incluso los propios metales cuando ni siquiera los óxidos son estables. En general, los nitratos de los metales del grupo 1 y 2 dan el nitrito (ya que estos últimos son razonablemente estables), aunque a T muy elevadas pueden dar el óxido, mientras que los nitratos de los metales pesados suelen dar el óxido directamente y en los casos de plata y mercurio (II) se obtiene el respectivo metal [$T_d(\text{AgNO}_2) = 140^\circ\text{C}$, $T_d(\text{Hg}(\text{NO}_2)_2) = 75^\circ\text{C}$]. En todos los casos el proceso transcurre con liberación de O_2 .



M: Li, Na, K, Rb, Cs



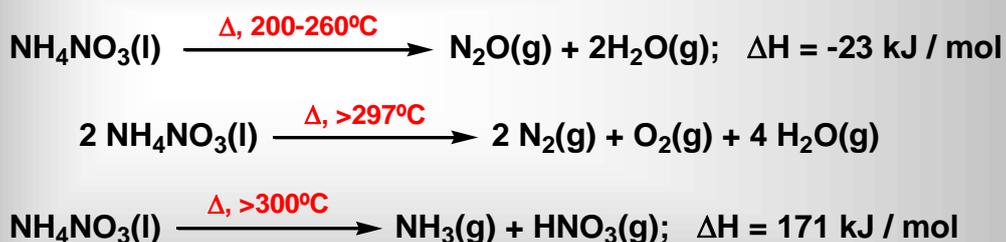
La estabilidad térmica de los carbonatos y de los nitratos de metales alcalinos y alcalino-terreos aumenta al descender en el grupo. Dicha estabilidad térmica depende de la capacidad polarizante del catión metálico (de su acidez-basicidad). Cuanto más pequeño y cargado es un catión, mayor densidad de carga y mayor capacidad polarizante tiene sobre los electrones del anión y por lo tanto más fácil resulta romper el enlace C-O ó N-O de los aniones.¹⁰ Por otra parte, los nitratos de metales alcalinos y alcalino-terreos son relativamente estables comparados con los nitratos de otros metales.



El nitrato amónico es una excepción, ya que en su descomposición térmica se libera N_2O , o N_2 en función de la temperatura.

¹⁰ <http://www.chemguide.co.uk/inorganic/group2/thermstab.html>

El NH_4NO_3 tiene un punto de fusión en torno a 169°C y la sal fundida descompone por encima de 210°C para dar, cuando ocurre de forma lenta y controlada, N_2O , pero la reacción es exotérmica y por encima de 297°C (570K), se da otra reacción potencialmente explosiva en espacios confinados o a T muy altas, la cual transcurre con liberación de grandes volúmenes de N_2 , O_2 y vapor de agua, de hecho el nitrato amónico es un componente de la *dinamita* y del *amonal*. En este sentido el NH_4NO_3 ha estado en el origen de accidentes muy graves¹¹ con fertilizantes, ya que la propia reacción de neutralización entre el amoníaco y el ácido nítrico es exotérmica y debe llevarse a cabo con sumo cuidado para evitar explosiones ($T < 140^\circ\text{C}$, pH controlado). En realidad, todas las sales del catión amonio con aniones oxidantes, como el nitrito amónico, NH_4NO_2 , el $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, o el NH_4ClO_4 , son *metaestables* con respecto a la oxidación del NH_4^+ por el correspondiente anión y potencialmente explosivas. La detonación puede ser iniciada por otra explosión, por un calentamiento incontrolado, por catalizadores inorgánicos (metales en polvo como **Cu**, **Zn** y **Hg**), o por la presencia de un agente reductor (materia orgánica etc.). El NH_4ClO_4 se utiliza en propelentes sólidos para cohetes (lanzadera espacial). (Gr, 1ª, 510, 537-538, 541; Basic Cotton, 404; Housecroft, 2ª, 392, 396).



De hecho, la descomposición del propio ácido nítrico para dar NO_2 y O_2 está favorecida termodinámicamente, aunque es lenta a T ambiente por razones cinéticas. El proceso se acelera por exposición a la luz, y también a T y concentraciones elevadas, por lo que conviene almacenar las disoluciones concentradas de HNO_3 protegidas de la luz y a T por debajo de 0°C . Aunque es posible preparar ácido nítrico puro (líquido incoloro) por reacción entre KNO_3 y H_2SO_4 y destilando el producto a vacío, el producto comercial más común es el *azeótropo*¹² que contiene un 68% en peso de

¹¹ (a) fábrica de nitrogenados en [Oppenau](#) cerca de [Ludwigshafen](#) ([Alemania](#)) en 1921 con 561 muertos. (b) [16 de abril](#) de [1947](#) la descarga de los barcos "Gradcamp" y "Highflyer" lleno de nitrato amónico en [Texas](#) ([EE.UU.](#)) provocó una detonación que devastó gran parte de la ciudad con 486 muertos, 100 desaparecidos y más de 3000 heridos.

¹² *Azeótropo*, es una mezcla de dos líquidos que destila sin alteración siendo la composición de líquido y vapor, la misma. A diferencia de una sustancia pura, la composición de la mezcla azeotrópica depende de la presión.

HNO_3 y hierve a 393 K, (HNO_3 , conc). Las disoluciones concentradas del ácido presentan colores amarillento-naranjas debido a la presencia de un exceso de NO_2 .



Tinta invisible de tiocianato potásico, y de ferrocianuro potásico

Se preparan disoluciones de KSCN y de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, y otra disolución de una sal de Fe (III). Se utilizan las dos primeras como tinta invisible para escribir un mensaje sobre papel de filtro utilizando un pincel, se seca el mensaje, mientras que la disolución de Fe (III) se introduce en un recipiente con pulverizador y se aplica sobre el mensaje invisible para revelarlo. El texto aparece en forma de letras de color rojo, $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, y azul, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. No obstante, el complejo rojo es muy soluble en agua y si se añade un exceso de disolución reveladora las letras escritas con KSCN se escurren. Las letras escritas con ferrocianuro potásico, por su parte, dan lugar a un precipitado de azul Prusia insoluble y persistente.



Tinta invisible de yoduro potásico

Se preparan disoluciones de nitrato de Pb (II) y yoduro potásico. Se utiliza la primera para escribir el mensaje invisible sobre papel de filtro, se seca y se revela con la segunda. Aparecerá un mensaje de color amarillo intenso formado por un precipitado de PbI_2 .



Tinta invisible de NaOH

Se escribe el mensaje con una disolución de NaOH y se revela con un spray de fenolftalína. Se obtiene un mensaje de color rosa intenso, pero este tiende a desvanecerse a los pocos minutos cuando se ha utilizado papel de filtro. Probablemente, este fenómeno se debe a que el NaOH se carbonata con el CO_2 del aire haciendo que el pH disminuya.

Tinta invisible con Na_2S

Se escribe el mensaje oculto con una disolución saturada de Na_2S . En este caso se puede proceder a revelar con disoluciones de cationes como el Cu^{2+} , Hg^{2+} o Pb^{2+} , o a la inversa. De hecho, en los 2 últimos casos puede resultar más adecuado utilizar como tinta invisible las disoluciones de Hg^{2+} y Pb^{2+} y proceder a revelar con Na_2S , debido a la toxicidad de estos metales. De hecho, es preferible evitar el uso de estas disoluciones.

Discusión

En los tres casos se obtienen sulfuros de color negro, muy insolubles, incluso en medio ácido. Los sulfuros de otros cationes dipositivos como Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} , por su parte, son solubles en medio ácido, de modo que resultan menos adecuados para este tipo de demostraciones porque siempre pueden liberar algo de H_2S , tóxico y de olor desagradable. De hecho estas diferencias de solubilidad de los sulfuros de cationes dipositivos en medio ácido, es la base para la separación de mezclas de los mismos por precipitación selectiva de sus sulfuros (análisis cualitativo, marcha sulfhídrica). El equilibrio que gobierna el proceso, y su constante de equilibrio conocida con el nombre de *producto de solubilidad en ácido*, K_{psa} , son los siguientes:



$$K_{\text{psa}} = \frac{[\text{M}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

En la siguiente tabla se recogen los valores de los productos de solubilidad en ácido (K_{psa}) a 25°C para diferentes sulfuros metálicos. En definitiva, la precipitación de los correspondientes sulfuros depende del **pH**, de modo que, cuando para unas condiciones determinadas, el cociente de reacción Q_c es mayor que K_{psa} el sulfuro metálico precipitará y cuando Q_c es menor que K_{psa} el **MS** será soluble.

MS	K_{psa}	MS	K_{psa}
MnS verde	$3 \cdot 10^{10}$	ZnS blanco	$3 \cdot 10^{-2}$
FeS negro	$6 \cdot 10^2$	PbS negro	$3 \cdot 10^{-7}$
CoS rojo	3	CuS negro	$6 \cdot 10^{-16}$
NiS negro	$8 \cdot 10^{-1}$	HgS negro	$2 \cdot 10^{-32}$

Eliminación de residuos

En todos los experimentos de tinta invisible los residuos generados se limitan al papel utilizado ya que en principio las disoluciones utilizadas se pueden almacenar y reutilizar.

Bibliografía general

- 1.- Chemical Demonstrations. A Handbook for Teachers of Chemistry. Bassam Z. Shakhashiri. The University of Wisconsin Press. 1992.
- 2.- Experimentos de Química Clásica. Ted Lister. Editorial Síntesis, S. A.
- 3.- Chemical Curiosities. Spectacular Experiments and Inspired Quotes. H. W. Roesky and K. Möckel. VCH. 1996.

Páginas web

<http://scifun.chem.wisc.edu/> (página web del professor Shakhashiri).

<https://www.chem.wisc.edu/deptfiles/genchem/demonstrations/Default.htm> (página web de la Universidad de Wisconsin).

<http://www.kentchemistry.com/KentsDemos.htm>