



Departamento de Química Inorgánica I
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid

Experimentación en Síntesis Química I

Guión de Prácticas

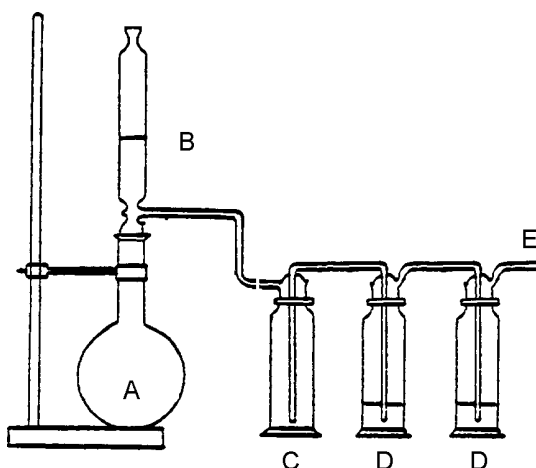
I.	Obtención de cloruros volátiles	3
II.	Síntesis de SO₂. Aplicación como reductor	6
	Obtención de SO₂ líquido y CuSO₄·5H₂O	6
	Obtención de CuCl	7
III.	Síntesis de oxoácidos	9
	Obtención de HNO₃	9
IV.	Síntesis de sales sencillas y dobles	10
	Obtención de KMnO₄	10
	Obtención de FeSO₄·7H₂O	11
	Obtención de la sal de Mohr (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O	11
	Obtención de alumbres	12
	Alumbre de aluminio y potasio KAl(SO₄)₂·12H₂O	12
	Alumbre de hierro y amonio (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·12H₂O	13
	Alumbre de cromo y potasio KCr(SO₄)₂·12H₂O	13
V.	Síntesis de compuestos de coordinación	14
	Obtención de [Cu(NH₃)₄]SO₄·H₂O	14
	Obtención de K₃[Fe(C₂O₄)₃]·3H₂O	14
	Obtención de K₃[Cr(C₂O₄)₃]·3H₂O	15

I. OBTENCIÓN DE CLORUROS VOLÁTILES

NOTA: En esta práctica todo el material que pueda encontrarse en contacto con el cloruro que se desea obtener ha de estar perfectamente seco. Las uniones esmeriladas deben estar limpias y cubrirse con una delgada capa de grasa como lubricante.

Los cloruros metálicos volátiles se obtienen por acción directa del cloro sobre el metal. Para su preparación es necesario montar un aparato que consta de tres partes diferenciadas:

1. Generador de gas y sistema de purificación (Fig.1)

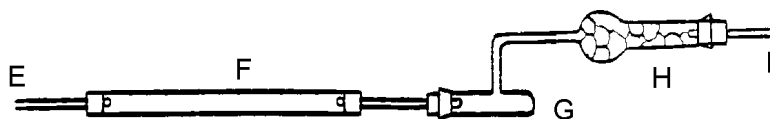


En el matraz **A** se ponen 8 g de KMnO_4 y en el embudo de llave **B** 75 mL de HCl concentrado. El frasco **C** estará vacío y en los frascos **D** se pone H_2SO_4 concentrado de manera que el vástago de cada uno quede introducido unos 2 cm en el mismo, para permitir el burbujeo del gas.

2. Zona donde se verifica la reacción

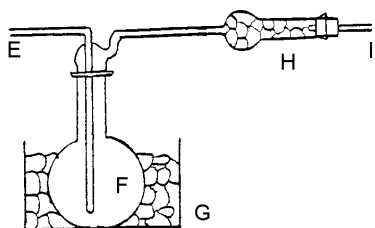
Esta parte del aparato se conecta con la figura 1 en **E** y es diferente según que el haluro volátil a obtener sea sólido o líquido.

Haluros volátiles sólidos (Fig. 2): FeCl_3 , AlCl_3



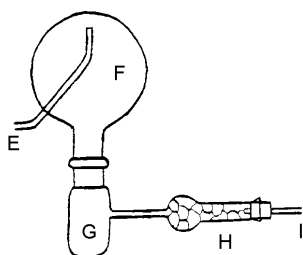
En **F** se coloca 1 g del metal finamente dividido, extendido en el tubo. **G** estará vacío. En **H** se coloca CaCl_2 anhidro, colocando lana de vidrio en los extremos y apretando sólo lo suficiente para impedir que el cloruro de calcio caiga.

Haluros volátiles líquidos (Fig. 3): SnCl₄



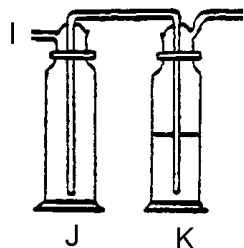
En **F** se ponen 2 g del metal en trozos pequeños.
En **G** se pone hielo y sal gorda. En **H** se pone CaCl₂ anhidro.

Haluros volátiles líquidos (Fig. 4): S₂Cl₂



En **F** se ponen 3 g de azufre que se funden y se extienden uniformemente por las paredes dejando enfriar el matraz. Una vez frío se invierte y se coloca sobre **G**. En **H** se pone CaCl₂ anhidro.

3. Zona de eliminación del gas residual (Fig. 5)

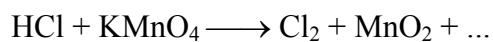


Esta zona del aparato se conecta con la figura 2-4 en **I**. **J** permanecerá vacío. En **K** se ponen unos 100 mL de disolución concentrada de NaOH.

Procedimiento

Haluros volátiles sólidos

Una vez montado el aparato y colocados los reactivos se empieza añadir el contenido del embudo **B** sobre **A** lentamente (gota a gota). En el matraz **A** se observa desprendimiento de gas Cl₂ según la reacción:



La corriente se deja pasar por el aparato durante unos minutos, hasta que se considere que el cloro desaloja el aire de la zona de reacción. Al cabo de este tiempo se calienta el tubo de

combustión **F**, moviendo el mechero sobre la zona donde se ha colocado el metal. La corriente de Cl_2 se ha de mantener lo más constante posible y a velocidad moderada. El haluro volátil que se forma (FeCl_3 : escamas verde oscuras brillantes, AlCl_3 : polvo blanco) se recoge en el tubo colector **G**.

Haluros volátiles líquidos

Se procede como en el caso anterior para obtener el gas Cl_2 .

SnCl_4 : A medida que pasa la corriente de Cl_2 se observa en el matraz **F** la formación del haluro (líquido incoloro). En algunos casos, puede observarse en el matraz **F** la aparición de puntos incandescentes sobre el metal; cuando esto suceda conviene disminuir la corriente de Cl_2 y refrigerar más el matraz. Cuando se acaba la corriente de Cl_2 , aunque todo el Sn no haya reaccionado, se separa el matraz **F** del aparato y se tapa rápidamente, dejándolo en reposo hasta el día siguiente para favorecer la reacción del estaño sobrante y el cloro que permanece en el matraz.

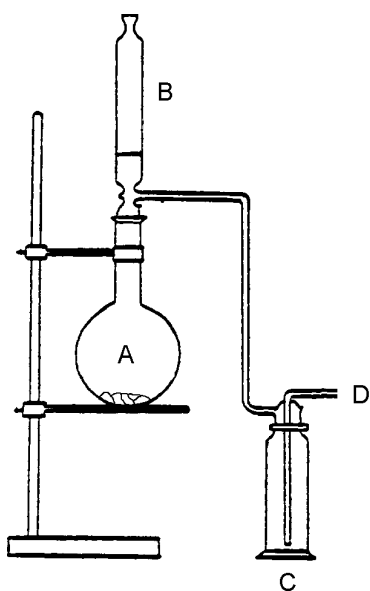
S_2Cl_2 : A medida que pasa la corriente de Cl_2 se calienta el matraz **F** con una llama móvil para alcanzar unos $50\text{-}80^\circ$. El haluro formado (líquido rojizo) cae lentamente al matraz **G** donde se recoge. Este haluro presenta muy mal olor y ataca las mucosas por lo que debe ser destruido una vez acabada la práctica. Para proceder a su destrucción se hidroliza del siguiente modo: una vez que todo el aparato se haya enfriado se separan los matraces **F** y **G**, con rapidez y sin sacar ninguna pieza de la vitrina, y se añade agua abundante a ambos, agitando hasta que todo el cloruro haya reaccionado.

II. SÍNTESIS DE SO₂. APLICACIÓN COMO REDUCTOR

OBTENCIÓN DE SO₂ LÍQUIDO Y CuSO₄·5H₂O

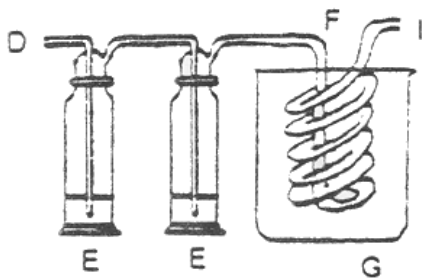
Se monta un aparato semejante al descrito para la obtención de haluros metálicos volátiles. El aparato consta de tres partes:

1. Generador de gas (Fig. 6)



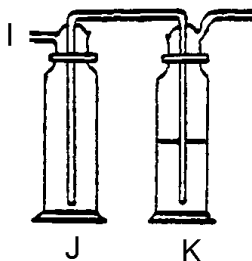
En el matraz A se ponen 7 g de viruta de cobre y en el embudo B un ligero exceso sobre la cantidad estequiométrica de H₂SO₄ concentrado. El frasco C estará vacío.

2. Zona de purificación y condensación del gas (Fig. 7)



Se conecta con la figura 6 por D. En los frascos E se pone H₂SO₄ concentrado de manera que el vástago de cada uno quede introducido unos 2 cm en el mismo. El serpentín F deberá estar perfectamente seco. El vaso G puede ser un vaso de precipitados conteniendo mezcla frigorífica (3 partes de hielo + 1 parte de sal gorda) o un vaso Dewar con N₂ líquido.

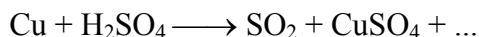
3. Zona de eliminación del gas residual (Fig. 8)



Esta zona del aparato se conecta con la figura 7 en **I**. **J** permanecerá vacío. En **K** se ponen unos 100 mL de agua.

Procedimiento

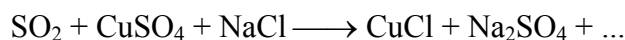
Al matraz **A**, con las virutas de cobre, se le añade todo el H_2SO_4 del embudo **B** cerrándose a continuación la llave del mismo. Para iniciar la reacción se calienta suave y continuamente el matraz **A**. El SO_2 obtenido se condensa en el serpentín **F** en forma de líquido incoloro.



Una vez terminada la reacción, en el matraz **A** se habrá formado CuSO_4 , que hay que purificar. Dicho matraz contiene un sólido negruzco en una disolución fuertemente ácida que, con frecuencia, contiene cobre sin reaccionar. Se separa el líquido por decantación y se añade al matraz agua caliente, en pequeñas porciones, hasta que todo el sulfato de cobre esté disuelto. La disolución tendrá un color azul intenso. Se filtra en caliente y se deja cristalizar. Una vez aparezcan los cristales se filtran, se lavan con una pequeña porción de agua, se secan y se pesan para calcular el rendimiento.

OBTENCIÓN DE CuCl

El cloruro de cobre(I) se obtiene por reducción de una disolución que contiene iones Cl^- y Cu^{2+} utilizando una corriente de SO_2 como reductor:



El aparato utilizado es semejante al descrito para la obtención de SO_2 modificando la zona central donde se verifica la reacción (Fig. 9):



Se conecta a la figura 6 por **D**. En **F** se pone una disolución acuosa conteniendo 4 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y la cantidad estequiométrica de NaCl . El volumen de agua debe ser suficiente para que el vástago se introduzca, al menos, 2 cm bajo la superficie de la disolución. En **G** se pone un baño de agua que se calentará durante la reacción. En **I** se conecta con la figura 8.

Procedimiento

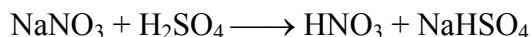
Se calienta la disolución a unos $60\text{-}70^\circ$ y se pasa una corriente suave de SO_2 hasta que el precipitado blanquecino de CuCl , que se forma, no aumente de volumen. El precipitado obtenido se filtra y se lava, en primer lugar, con pequeñas porciones de una disolución saturada de SO_2 y, a continuación, con ácido acético glacial, hasta que el filtrado se recoja incoloro. El producto húmedo se lleva a una vitrina donde se calienta en una cápsula de porcelana sobre baño de agua, hasta que se haya eliminado el exceso de ácido acético. Finalmente se pesa para calcular el rendimiento.

Una vez obtenido, puede hacerse una prueba para observar la tendencia a la dismutación de Cu^+ en disolución acuosa. Para ello se disuelven 0.2 g de CuCl en una disolución saturada de KCl en 200 mL de agua. Sobre esta disolución se añaden 5 mL de etilendiamina y se deja reposar durante media hora, observándose los cambios producidos.

III. SÍNTESIS DE OXOÁCIDOS

OBTENCIÓN DE HNO₃

Se prepara por reacción de nitrato sódico y ácido sulfúrico:



A un matraz de 500 mL con 12 g de nitrato sódico pulverizado se añade un ligero exceso de ácido sulfúrico concentrado. Se cierra el matraz y se deja reposar durante media hora, mientras se monta el aparato de destilación. Se calienta el matraz, los vapores se condensan en el refrigerante y el ácido se recoge en una probeta, realizándose diversas lecturas de la temperatura a la que se produce la destilación.

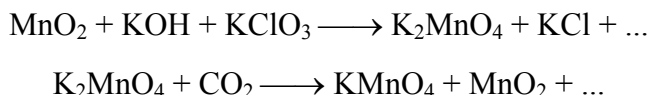
La probeta donde ha de recogerse el ácido nítrico destilado debe estar completamente limpia y seca. Antes de proceder a la destilación se pesa la probeta vacía. Al finalizar la destilación se pesa la probeta con el destilado, de modo que será posible conocer tanto la masa como el volumen del ácido destilado y, de esta forma, se podrá calcular la riqueza del ácido obtenido y el rendimiento de la reacción.

El ácido nítrico se identifica cualitativamente con cobre. Se trasvasa el ácido a un vaso de precipitados y se añade una pequeña cantidad de virutas de cobre. Se observa la reacción producida y, cuando ésta se detiene, se añaden 10 mL de agua y se agita la mezcla, observando nuevamente los cambios que tienen lugar.

IV. SÍNTESIS DE SALES SENCILLAS Y DOBLES

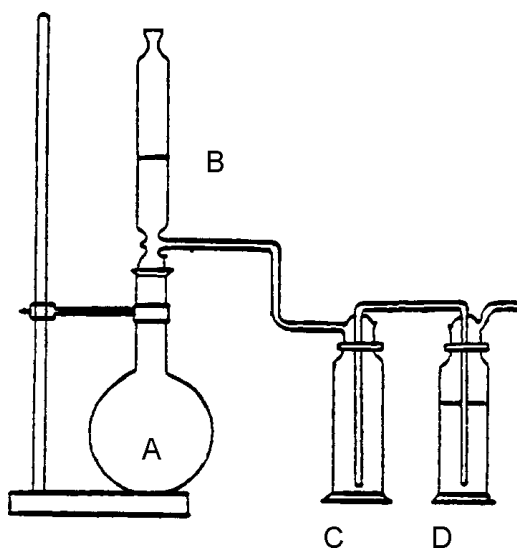
OBTENCIÓN DE KMnO_4

Se obtiene por oxidación de MnO_2 a anión manganato y posterior dismutación de éste a permanganato:



Se funde, en un crisol de hierro, una mezcla de las cantidades estequiométricas de KOH y KClO_3 con llama fuerte. Fuera de la llama se añaden, en pequeñas porciones y con rapidez, 15 g de MnO_2 finamente pulverizado, agitando continuamente. Es importante proceder con rapidez para evitar que la mezcla del interior del crisol se enfríe. Se vuelve a calentar al mechero, sin dejar de agitar, hasta que la masa quede de un color verde oscuro.

El producto verde se deja enfriar, se tritura y se disuelve en unos 200 mL de agua. La disolución filtrada se coloca en un frasco lavador sobre el que se hace pasar una corriente de CO_2 para provocar la dismutación del manganato. El aparato se muestra en la figura 10.



En el matraz **A** se ponen unos 10 g de CaCO_3 y sobre ellos se añaden 40 mL de ácido clorhídrico concentrado, provenientes del embudo **B**. El frasco **C**, de seguridad, estará vacío. En el frasco **D** se coloca la disolución de manganato que va a dismutar. Para comprobar que la dismutación es completa se deposita una gota de disolución sobre papel de filtro e inmediatamente se observa el color; cuando la reacción ha terminado éste es violeta, sin traza verde.

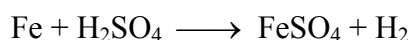
Una vez alcanzado este punto se filtra la disolución, utilizando lana de vidrio, se concentra suavemente (un calentamiento intenso provoca la descomposición del permanganato formado) y

se deja cristalizar en la oscuridad. Cuando se obtengan los cristales, se filtran mediante placa de vidrio poroso, se lavan y se secan, calculándose el rendimiento.

La obtención de permanganato potásico también puede realizarse mediante oxidación de MnO_2 a manganato y posterior oxidación de éste con Cl_2 .

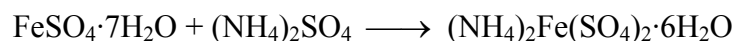
OBTENCIÓN DE $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

La preparación se realiza mediante oxidación de limaduras de hierro con ácido sulfúrico diluido.



Todas las operaciones de esta síntesis han de llevarse a cabo en vitrina. En un vaso de precipitados se colocan 10 g de limaduras de hierro y se añade la cantidad estequiométrica del ácido sulfúrico diluido al 20% en peso. Se calienta en baño de agua hasta que las limaduras hayan reaccionado totalmente. Durante el calentamiento el volumen de disolución debe mantenerse por encima de los 40 mL para lo que se adicionará agua caliente cuando sea necesario. Una vez que cesa el desprendimiento de hidrógeno la disolución se filtra, en caliente, y se lleva a un cristizador, al que se ha añadido un clavo de hierro limpio (para evitar la oxidación del hierro(II) que se ha formado), donde se formarán los cristales. Estos se filtran y se lavan con un poco de mezcla etanol/agua, se dejan secar y se pesan para calcular el rendimiento.

OBTENCIÓN DE LA SAL DE MOHR, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Se obtiene a partir de una disolución concentrada y caliente, preparada por disolución de 15 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en la mínima cantidad de agua, a la que previamente se le añaden unas gotas de ácido sulfúrico. La disolución se mantiene, en baño de agua, aproximadamente a 60° y se añade un clavo de hierro para evitar la oxidación del Fe^{2+} .

Se prepara, mientras tanto, una disolución de sulfato de amonio por neutralización de disoluciones acuosas que contengan las cantidades estequiométricas de ácido sulfúrico al 40% y

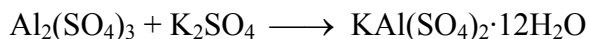
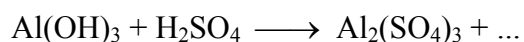
de amoníaco al 25%. Alternativamente se puede preparar una disolución saturada conteniendo la cantidad estequiométrica de sulfato de amonio en agua.

Se unen ambas disoluciones y la mezcla se mantiene en el baño de agua hasta que el volumen total sea inferior a 30 mL. Finalmente se deja cristalizar. Los cristales formados se filtran, se lavan con una pequeña cantidad de agua fría, se secan y se pesan para calcular el rendimiento.

OBTENCIÓN DE ALUMBRES

Alumbre de aluminio y potasio, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

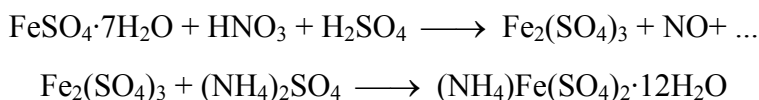
Se prepara a partir de disoluciones de sulfato de aluminio y sulfato de potasio por cristalización conjunta. Para ello se prepara una disolución que contenga 5 g de sulfato de aluminio a partir de la cantidad estequiométrica de cloruro de aluminio hexahidratado.



Se disuelve la masa calculada de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ en agua y se neutraliza con la cantidad estequiométrica de hidróxido sódico. El hidróxido de aluminio formado se calienta, para favorecer su floculación, y se filtra con succión. El sólido se lava un par de veces con agua, para eliminar restos de cloruro que pueda haber arrastrado y, una vez seco, se trasvasa a un vaso de precipitados donde se disuelve con la cantidad estequiométrica de ácido sulfúrico al 40% en peso. En caso de quedar alguna impureza sin disolver se filtra la disolución y se calienta, en baño de arena, hasta reducir el volumen a la mitad. Se añade una disolución saturada que contenga la cantidad estequiométrica de sulfato potásico, se deja enfriar (si es necesario se filtra) y se deja cristalizar. Una vez formados los cristales, se lavan con agua fría, se secan y se pesan para calcular el rendimiento.

Alumbre de hierro y amonio, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

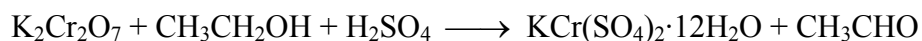
Se prepara a partir de una disolución de sulfato de hierro(II) que se oxida con ácido nítrico y sobre la que se añade sulfato de amonio, dejando cristalizar:



Se prepara inicialmente una disolución de 7 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en agua, a la que se añade la cantidad estequiométrica de ácido sulfúrico concentrado. Se calienta en un baño de arena y, cuando la disolución está caliente, se vierte el ácido nítrico concentrado necesario para producir la oxidación. Se hierve sobre baño de arena, hasta que la disolución tome color pardo-rojizo y quede transparente y el líquido vaya adquiriendo consistencia siruposa. Se añade entonces una disolución saturada con la cantidad estequiométrica de sulfato amónico. Se deja enfriar la solución resultante (se filtra si es necesario) y se deja cristalizar en un vaso de 250 mL. Los cristales se filtran, se lavan con agua fría, se secan y se pesan para calcular su rendimiento.

Alumbre de cromo y potasio, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

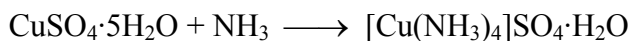
Se prepara por reducción de dicromato potásico con etanol en medio ácido:



Se prepara una disolución de 5 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en la mínima cantidad de agua caliente. Se añade la cantidad estequiométrica de ácido sulfúrico concentrado y se deja enfriar la disolución. Se introduce el vaso con la mezcla en un baño de agua con hielo y se añade lentamente, y con agitación, el volumen necesario de alcohol etílico. Debe procurarse que la temperatura de la reacción no varíe en ningún momento fuera del intervalo 20-40° para evitar la descomposición del producto. Una vez terminada la reacción, se pasa la disolución a un cristizador y se deja hasta la formación de cristales, que se filtran, se lavan con agua fría y se secan, calculando el rendimiento.

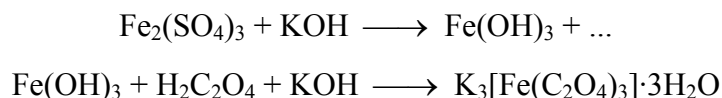
V. SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

OBTENCIÓN DE $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$



Se disuelven 3 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en la mínima cantidad de agua y se le añaden 10 mL de disolución de amoníaco concentrado. Se filtra la disolución y se coloca en una probeta de 25-50 mL. Lentamente, y sin mover la probeta, se añaden 20 mL de alcohol etílico, procurando que queden formando diferente fase sobre la disolución acuosa. Se tapa la probeta y se deja en reposo un par de días, para favorecer la cristalización del sulfato de tetraamíncobre(II); en la interfase, por difusión del etanol en la disolución acuosa. Una vez formados los cristales, y para recolectarlos, se decanta el líquido de la probeta, y se pesan para calcular el rendimiento. Puede obtenerse una nueva fracción de sulfato de tetraamíncobre(II) por adición de etanol sobre el líquido extraído de la probeta, aunque esta vez, la brusca disminución de la solubilidad hace que el sólido aparezca en forma de polvo fino.

OBTENCIÓN DE $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



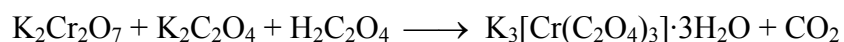
Se prepara una disolución de 5 g de sulfato de hierro(III) y, sobre dicha disolución, se añade otra conteniendo la cantidad estequiométrica de hidróxido de potasio. El hidróxido de hierro formado tiene consistencia gelatinosa, por lo que debe calentarse, junto a sus aguas madres, para favorecer la floculación. Una vez alcanzada la ebullición, se filtra a vacío y se lava con agua, para eliminar restos de sulfatos.

En un vaso de 600 mL se prepara una disolución caliente con las cantidades estequiométricas de ácido oxálico y de hidróxido de potasio en la mínima cantidad de agua. Se mantiene caliente mientras se añaden pequeñas porciones de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, esperando a que se disuelva completamente una porción antes de añadir la siguiente. La disolución resultante, tras

añadir todo el hidróxido de hierro, tiene color verde brillante; se concentra, sin que llegue a ebullición, hasta un volumen de unos 60 mL. Se deja enfriar y se filtra, para eliminar el posible sólido que aparezca como consecuencia de la descomposición del trioxalato ferrato(III) por la luz solar. La disolución filtrada se deja cristalizar en la oscuridad y, una vez que aparezcan los cristales verde brillantes, se filtran, se secan y se pesan para calcular su rendimiento.

OBTENCIÓN DE $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

Se obtiene por reducción de dicromato potásico con ácido oxálico:



Se prepara una disolución acuosa con 3 g de oxalato potásico y la cantidad estequiométrica de ácido oxálico. Sobre esta disolución se añade, poco a poco y con agitación, otra disolución que contiene la cantidad estequiométrica de dicromato potásico en la mínima cantidad de agua. La disolución verde resultante se concentra a un volumen de 50 mL y se trasvasa al cristizador donde se deja reposar para que cristalice. Se separan los cristales, verde-negrucos, por filtración, se pesan y se calcula el rendimiento.