

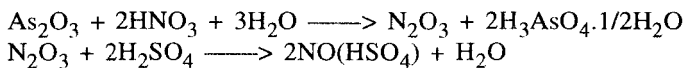
SINTESIS DEL ACIDO ORTOARSENICO ($H_3AsO_4 \cdot 1/2H_2O$) Y
SULFATO ACIDO DE NITROSILO ($NO^+HSO_4^-$)

Carla Galli Rigo-Righi*

INTRODUCCION

El objetivo primordial es familiarizar al alumno con la síntesis y comportamiento químico de los óxidos y oxoácidos del grupo 15. La diversidad de estados de oxidación da lugar a una extensa química redox; también son comunes las reacciones de autoionización y las reacciones de descomposición térmica (con o sin cambio de estado de oxidación). Todos estos tipos de reacción se ilustran en el presente experimento; por otra parte, desde un punto de vista experimental también resulta interesante, pues con este diseño de equipo se logran sintetizar simultáneamente tres compuestos relacionados.

Reacciones:



PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos:

As_2O_3 , HNO_3 cc., H_2SO_4 cc., P_2O_5 , ácido acético glacial, CCl_4 , $CHCl_3$, benceno y tolueno.

* Pontificia Universidad Católica del Perú, Dpto. de Ciencias, Sección Química.

Equipo:

Según figura 1, usando uniones esmeriladas.

Además:

Equipo de filtración para crisol Hirsch «M», vaso Dewar, desecador de vidrio, vasos de 250 mL y 100 mL, erlenmeyer de 125 mL, probetas de 50 y 10 mL, cápsula de porcelana.

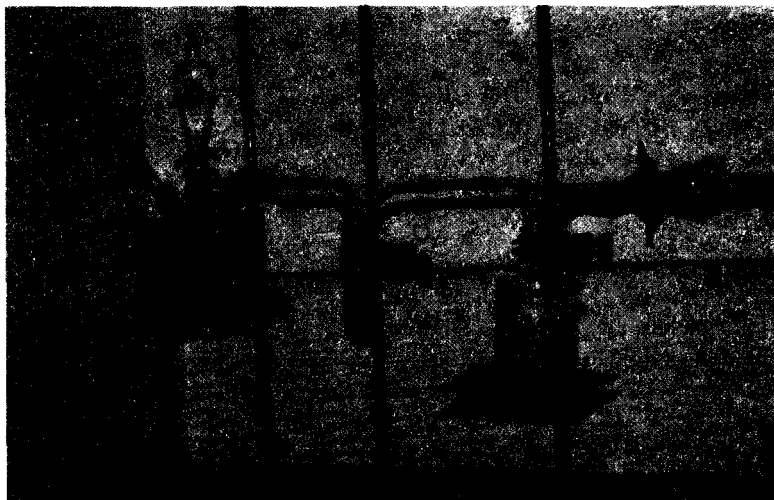


Figura 1. Equipo para la síntesis del $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ y $\text{NO}^+\text{HSO}_4^-$

Procedimiento:

Se arma el equipo mostrado en la figura 1, que debe ser lo más compacto posible para un máximo aprovechamiento de los gases desprendidos. Se adicionan *lentamente* 10 mL de HNO_3 concentrado a 10g de As_2O_3 sometido a calentamiento cuidadoso a 70-75°C, en un balón de 3 bocas que lleva un dispositivo de salida de gases y un termómetro.

Se continúa el calentamiento durante 2-3h hasta que cese la evolución de los óxidos de nitrógeno ($\text{NO} + \text{NO}_2$), los cuales se hacen pasar a través de una trampa conteniendo 7 mL de H_2SO_4 concentrado enfriada en un baño de hielo-sal, con la doble finalidad de obtener la sal $\text{NO}^+\text{HSO}_4^-$, que cristaliza eventualmente como una masa, y eliminar los efectos tóxicos de dichos óxidos. Es conveniente colocar un tubo de secado con P_2O_5 a la salida de la trampa.

Al finalizar la reacción se decanta el líquido sobrenadante, separándolo del material no disuelto en el balón de reacción, y la solución se evapora a sequedad. Luego se disuelve el residuo en la mínima cantidad de agua y se filtra a través de un crisol de placa filtrante. La solución se evapora nuevamente, pero esta vez solamente hasta que su temperatura alcance los 130°C. La solución fría tiene la consistencia de miel y se deja cristalizar en la refrigeradora durante unos días en un desecador sobre H_2SO_4 . Se obtienen así bonitos cristales, de $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ grandes y transparentes, pero muy higroscópicos.

Ahora se procede a filtrar rápidamente la masa cristalina contenida en la trampa mediante un crisol de placa filtrante y se lava sucesivamente con ácido acético glacial y CCl_4 ; se seca sobre arcilla en un desecador con P_2O_5 , obteniéndose el $(\text{NO})\text{HSO}_4$.

Nota:

1. Eventualmente se puede intercalar una trampa más (que resista cambios pronunciados de temperatura), entre el balón de reacción y la trampa con H_2SO_4 , para condensar los vapores de N_2O_3 y observar su color característico. Conviene usar para este fin un baño frío de acetona -hielo seco- o en su defecto puede usarse uno de hielo-sal.
2. Si se separa una parte de la solución concentrada de H_3AsO_4 y se agrega solución de NH_3 concentrada, o mejor aún se burbujea NH_3 gas a través de ella, se puede cristalizar el $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$.
3. Si se concentra más la solución de H_3AsO_4 hasta que alcance una temperatura de 175° se separa $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5/3\text{H}_2\text{O}$.

Propiedades:

- $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$: cristales transparentes higroscópicos.
 $(\text{NO})\text{HSO}_4$: cristales blancos escamosos; sensibles a la humedad; p.f. 73°C (descomp); solubles en H_2SO_4 concentrado sin descomposición.
 N_2O_3 : sólido celeste, líquido azul a verde, gas marrón rojizo; p.f. -102°C; p.e.(descomp) a 3,5°C (pierde NO aumentando así el p.e. a 21,2°C por conversión a N_2O_4); soluble en benceno, tolueno, CCl_4 y CHCl_3 con coloración azul.

BIBLIOGRAFIA

1. Jander, G.; Blasius, E. (1989) **Lehrbuch der Analytischen und Preparativen Anorganischen Chemie**, 13^{ava} Edición, Ed. S.Hirzel, Verlag Stuttgart.
2. Adams D.M.; Raynor J.B. (1967) **Advanced Practical Inorganic Chemistry**, Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York.
3. Brauer, G. (1958) **Química Inorgánica Preparativa**. Ed. Reverté, Madrid-España.