ÓXIDO E HIDRÓXIDO DE PLATA EN LAS ENSEÑANZAS MEDIAS

Autor: Martínez-Troya, D.¹

RESUMEN

En este artículo analizo las ventajas y los inconvenientes de utilizar el hidróxido y el óxido de plata en las enseñanzas medias. Además, descompongo el óxido de plata para obtener plata metálica en polvo, y aprovecho para hacer plata coloidal, así como revisitar el famoso espejo de plata, el llamativo árbol de Diana y, finalmente, hacer una minúscula cantidad de fulminato de plata.

Palabras clave: Óxido de plata (I); Hidróxido de plata; Plata coloidal; espejo de plata; Árbol de Diana; Fulminato de plata.

ABSTRACT

In this paper I obtain silver (I) oxide and silver hydroxide to check the advantages and disadvantages of the pedagogic use of these silver compounds in High School. I reduce also silver (I) oxide to metallic silver. I also take the opportunity to get colloidal silver, and to repeat the famous silver mirror and silver tree experiments. Finally, I synthesize a tiny amount of silver fulminate.

Key words: Silver (I) oxide; Silver hydroxide; Colloidal silver; Silver mirror; Diana's tree; Silver Fulminate.

INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN

Al igual que el oro, la plata es uno de esos metales que no necesita presentación. Forma parte de la vida diaria, no sólo como metal de joyería, sino como símbolo de riqueza, de manera que en países de Suramérica se emplea en el sentido de "dinero". Al ser un metal noble, se mantiene más o menos inalterable con el paso del tiempo, aunque todo el mundo ha oído que la plata se ennegrece muchas veces al ser llevada encima. Esta relativa estabilidad, su hermoso color blanco brillante y su escasez, convierten a este metal en un metal adecuado para la joyería y como depositario de valor económico. Considero que, para el alumnado es muy atractivo realizar alguna práctica con la plata, dado que les llama la atención verla en formatos diferentes al típico metal.

La química básica de la plata, al tener sólo una valencia práctica como Ag⁺¹, es más reducida que las de otros metales de transición, pero a pesar de ello, tiene algunas de las reacciones más hermosas de la química, particularmente la formación del llamado "árbol de Diana" que no es más que un crecimiento arborescente de plata metálica, reducida a partir del catión disuelto Ag⁺¹. A su vez, me ha llamado mucho la atención el color amarillo de la plata coloidal, color que he comparado con el púrpura de Casio, correspondiente al coloide de oro.

-

¹ Daniel Martínez Troya <u>vaergael@gmail.com</u>

DESCRIPCIÓN DE LA ACTIVIDAD

Partiendo de 1 gramo de plata con una riqueza del 99.9%, llevaré a cabo su disolución en ácido nítrico y, por evaporación obtendré nitrato de plata (aunque no es uno de los objetivos de esta batería de ensayos). Una vez obtenido el acuocomplejo de plata (I), incoloro, precipitaré el AgOH de color marrón por adición de gotas de Ag⁺¹ de la disolución ácida sobre una disolución concentrada de NaOH en agua destilada. El AgOH formado se calienta en el mismo tubo, con las aguas madres, y pasa directamente a óxido insoluble de color café, Ag₂O. Una vez separado de las aguas madres, el óxido de plata obtenido se calienta hasta descomposición, generando un polvo negro de plata metálica.

Una vez llevado a cabo el objetivo principal, según nuestra línea de trabajo habitual que se ciñe a los óxidos e hidróxidos de los metales de transición (y lantánidos), recreo cuatro experiencias que son muy atractivas, si bien la última queda descartada para el alumnado (ni siquiera como experiencia de cátedra) por la peligrosidad que conlleva el resultado de la síntesis. Para las dos primeras experiencias, aprovecharé la reducción de la plata con la glucosa (en particular con el grupo aldehído), a partir del conocido como reactivo de Tollens, para provocar dos efectos radicalmente diferentes a pesar de que la reacción química subvacente es exactamente la misma. Primero empleo una cantidad de glucosa muy por encima de la recomendada en un protocolo de "espejo de plata", de modo que la reducción de la plata se produzca de forma instantánea y masiva, en caliente, pero sin agitar. Entonces, en vez de adherirse a las paredes, la plata metálica recién reducida queda en forma de coloide amarillo, de un color bastante intenso. El coloide no es estable en el tiempo, pero dura lo suficiente como para poder contemplarse y, en caso de interés, aplicar un láser para ver el efecto Tyndall. A continuación, repito la experiencia disminuyendo la concentración de la glucosa a la recomendada por protocolos, agitando para que los átomos de plata se adhieran a la superficie y formen el espejo de plata. Desde el punto de vista pedagógico es muy interesante explicar la diferencia en la conclusión de sendas experiencias, en las que químicamente se está produciendo exactamente lo mismo.

Después, voy a reducir la plata de dos formas distintas para ver las arborescencias que crecen a medida que la plata metálica se va formando y conectando a las estructuras sólidas: 1) empleando cobre; 2) a través de una electrolisis. El resultado es bastante parecido, aunque desde un punto de vista estético me ha gustado más la arborescencia de la reducción con cobre. No obstante, poder cambiar la intensidad o el potencial de la corriente empleada para reducir la plata, ofrece un abanico de posibilidades que se podrían explorar para sacarle a la reacción un mayor partido académico. De hecho, en Internet hay vídeos donde logran maravillas arborescentes que superan de forma absoluta a lo que yo he conseguido con mi pobre experimento. Por último, realizaré la síntesis de trazas de fulminato de plata, con la idea simplemente de obtenerlo y eliminarlo, al ser un compuesto demasiado peligroso. En realidad, voy a usar una gota de disolución de Ag⁺, para apreciar así la precipitación blancuzca del fulminato.

DESARROLLO DE LA ACTIVIDAD

A) DISOLUCIÓN DE LA PLATA EN ÁCIDO NÍTRICO

La plata es un metal de color blanco, cuyo brillo y tonalidad sirve para describir el aspecto de muchos metales menos conocidos². Su densidad es de 10.43g/cm³, menor que la del oro, pero bastante alta. Es un metal noble, estable al aire, pero que se empaña en presencia de ozono, de H₂S, o de aire con azufre³. La plata que he empleado en estas experiencias es plata fina o plata 999, es decir, la plata más pura disponible, con un 99.9% de riqueza en plata⁴.





La plata se disuelve bien en ácido nítrico, pero hay que calentar la disolución para que la reacción arranque y después proceda sin necesidad de calentamiento sostenido. El mecanismo de reacción es complejo y hay estudios que tratan de identificar su dependencia con la temperatura, concentración de ácido nítrico, agitación, así como la textura, posición y forma de la plata. Como es habitual, según la concentración del HNO₃ tenemos dos reacciones diferentes⁵:

Para concentraciones de ácido entre 3.8 y 4.9M tenemos:

$$4 \text{ HNO}_3 + 3 \text{ Ag} \rightarrow 3 \text{ AgNO}_3 + \text{NO} + 2 \text{ H}_2\text{O}$$

Para concentraciones de ácido entre 4.9 y 7.1M tenemos:

$$2 \text{ HNO}_3 + \text{Ag} \rightarrow \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

En mi caso, he empleado ácido nítrico al 65%, directamente de la botella, por lo que la concentración es de más de 15M, de manera que (aunque se sale del rango citado

² Patnaik, P. (2003). Handbook of Inorganic Chemicals, McGraw-Hill, edición PDF, p. 834.

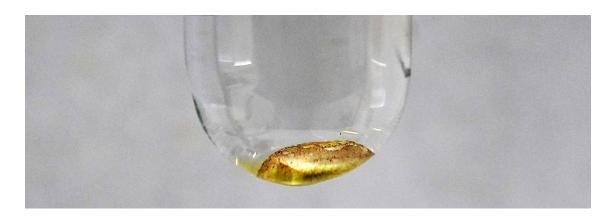
³ Haynes, W.M. (2016–2017). CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th edition. BocaRaton, EEUU: CRC Press, p. 4-33.

⁴ https://cryptometales.pe/plata-925-plata-950-plata-999diferencias/?srsltid=AfmBOorrQITWtNPJYg29qJjqjrgErxcGShTqY8dLxcV9aSwkOX424I0 (Consultado el 06/07/2025)

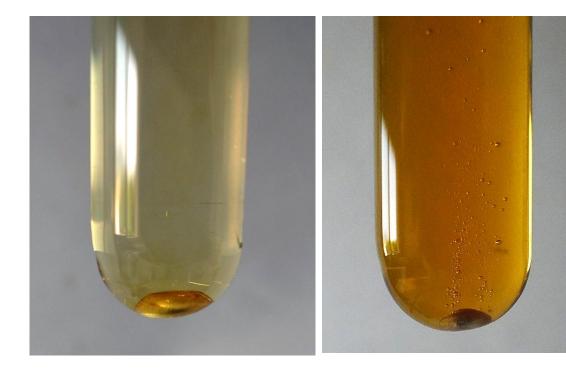
⁵ Özmetin, C., Çopur, M., Yartasi, A., Kocakerim, M.M. (2000). Kinetic Investigation of Reaction Between Metallic Silver and Nitric Acid Solutions. Chemical engineering & Technology, 23, 8, pp: 707-711.

por los autores de la referencia) la reacción cursará con emisión de NO₂, algo que por otra parte se aprecia al llevarla a cabo, dado que el NO₂ tiene un intenso color marrón anaranjado.

Al principio, nada más echar la cuenta de plata en el tubo de ensayo, la reacción se produce de forma muy lenta. La superficie del metal se vuelve anaranjada sin que aparentemente la disolución cambie de color, es decir, sigue siendo incolora. El proceso es bastante llamativo porque no se aprecia una emisión de NO₂, de manera que el gas queda adsorbido sobre la superficie⁶, alterando su color, que pasa a ser dorado.



Lentamente la disolución ácida se va tornando amarillenta y la disolución del metal es cada vez más evidente. Para que la reacción marche con mayor eficiencia, hay que calentar a la llama del mechero de alcohol durante unos minutos, tras lo cual aparece un borboteo continuo que no cede tras retirar la llama.



⁶ Outka, D.A., Madix, R.J., Fisher, G.B., Dimaggio, C. (1987). The adsorption of nitrogen dioxide on the Ag(110) surface and formation of a surface nitrate. Surface Science, 179, pp: 1-24.

4

A medida que transcurre el tiempo, el gas NO₂ va llenando el tubo, tanto en el interior de la disolución ácida como en el tubo vacío que está por encima de la disolución. Tras sacar la plata, una vez que se han disuelto unos 2/3 de la masa, el NO2 sigue capturado dentro del ácido nítrico. Habitualmente, cuando hago esta misma reacción con otros metales, empleo disoluciones al 40%, es decir, más diluidas, y el NO₂ disuelto sale en el transcurso de unas horas, sin embargo, aquí encontré que, un día más tarde, el color de la disolución apenas había cambiado porque el NO2 seguía disuelto en el ácido. La gran estabilidad del NO₂ disuelto se debe a los equilibrios que forman entre sí las moléculas de NO2, HNO3, N2O4 v H₂O, en lo que sería un ácido nítrico fumante⁷ (con una presencia de agua excesiva para calificarlo así, en realidad). Como se mantiene la presión de vapor del NO₂ en el tubo de forma bastante estable, no hay una evaporación eficiente del óxido de nitrógeno (IV) por lo que la disolución no se vuelve incolora. Para eliminar el NO₂ tuve que calentar levemente el tubo, de manera que en cuestión de un par de minutos la disolución de Ag⁺¹ quedó incolora. Hay que tener en cuenta que la temperatura de ebullición⁸ del ácido es de 83°C, bastante baja, por lo que hierve rápidamente.



En la disolución las dos reacciones de oxidación de la plata competirán entre sí, y aunque la mayor parte de la plata se oxidará vía NO₂, siempre habrá una pequeña cantidad de NO en el medio. Ambos óxidos participan de equilibrios complejos⁹:

NO (g) + NO₂ (g) + H₂O (l)
$$\rightleftharpoons$$
 2 HNO₂ (acuoso, azul pálido)
HNO₂ (ac.) + H₂O (l) \rightleftharpoons [H₃O]⁺¹ (ac.) + [NO₂]⁻¹ (ac.)
[NO₂]⁻¹ (ac.) + 2 [H₃O]⁺¹ (ac.) \rightarrow 2 NO (g) + [NO₃]⁻¹ (ac.) + H₂O (l)

La reacción de formación del HNO₂, que es un equilibrio, se ve favorecida por la gran concentración del NO₂ en disolución (por fumante) por lo que en disolución siempre hay una reserva de NO₂ en forma de ácido nitroso. Por otra parte, en ácido

⁷ Kamboures, M.A., Raff, J.D., Miller, Y., Phillips, L.F., Finlayson-Pitts, B.J., Gerber, R.B. (2008). Complexes of HNO₃ and NO₃⁻ with NO2 and N2O4, and their potential role in atmospheric HONO formation. Physical Chemistry Chemical Physics, 10, pp: 6019-6032.

⁸ Haynes, W.M. Op.cit. p. 4-76.

⁹ Para las del ácido nitroso:

Bailar, J.C., Moeller, T., Kleinberg, J., Química Básica, Editorial Alhambra, Madrid, 1968, pp. 411-412. Para la descomposición del anión nitrito:

Burriel, F. et al., Química Analítica Cualitativa, Editorial Paraninfo, 14ª Edición, Madrid, 1992, p. 900.

nítrico, se forman especies ¹⁰ a partir del dímero de NO₂, el N₂O₄, y que forman especies que permanecen en disolución, como (NO₃)⁻¹·N₂O₄. De este modo, se comprende la relativa estabilidad del NO₂ en la disolución de ácido nítrico concentrado, y que no haya perdido el color a pesar de haber estado destapado y a temperaturas de entre 20°C y 40°C durante más de un día. Ciertamente me ha llamado mucho la atención.

Una vez he extraído el trozo de plata, dado que no quería que se disolviera por completo, vemos las formas tan particulares que ha producido el ácido en su superficie:







¹⁰ Kamboures, M.A. et al. Op.cit. pp. 6029-6030.

B) ACUOCOMPLEJO DE PLATA

Una vez eliminado el NO₂ disuelto en el ácido nítrico, nos queda una disolución transparente e incolora donde tenemos el acuocomplejo¹¹ [Ag(H₂O)₂]⁺¹, que es el más estable de los acuocomplejos posibles¹². El catión de plata, al igual que ocurre con el resto de metales, se coordina con las moléculas del agua formando esferas de coordinación a su alrededor, pero a pesar de la importancia del metal, y de los estudios que se le han dedicado, es difícil establecer de forma definitiva cuál es el número de coordinación de la plata (I), así como la distancia del oxígeno al catión. No obstante, hay modelos e investigaciones que incluyen más de dos moléculas de agua en la esfera de coordinación, como describe perfectamente el trabajo de M. Busato y colaboradores.

A pesar de ello, parece cierto que dos de las posibles moléculas de agua coordinadas están unidas con mayor fuerza que el resto, de ahí que sea aceptable escribir $[Ag(H_2O)_2]^{+1}$ para el acuocomplejo, que según los cálculos particularmente estable con una geometría de tipo lineal. Este acuocomplejo sí se encuentra de forma habitual en estado sólido, formando parte de cristales, igualmente con geometría lineal. Además de estas dos moléculas de agua más cercana, parece que hay otras moléculas de agua a una distancia un poco mayor, de ahí las discrepancias entre los distintos estudios del complejo que citan 3 o más moléculas de agua coordinadas. Yo tomo sin más el complejo con dos moléculas de agua, comprendiendo la dificultad asociada al caso y las diferencias que pueden encontrarse según sea la concentración del catión y otras variables.



La disolución anterior tiene una concentración de aproximadamente 0.2M de Ag⁺¹. La masa de plata que introduje al principio para disolverse era de 1g y la extraje cuando pesaba 0.22g, por lo que en disolución han quedado 0.78g de plata, en un volumen de unos 40mL de HNO₃ al 65%. A partir de esta disolución voy a llevar a cabo todas las experiencias con la plata, desde la cristalización del AgNO₃ (para los experimentos donde el medio ácido sea un problema) hasta la precipitación de los óxidos correspondientes, así como los compuestos coloreados del artículo siguiente, dado que la plata nos da mucho juego a la hora de diseñar experiencias de interés para el alumnado.

¹¹ Cotton, F.A., Wilkinson, G. (1990). Química Orgánica Avanzada. Méjico D.F., Méjico: Editorial Limusa, p. 1164.

¹² Busato, M., Melchior, A., Migliorati, V., Colella, A., Persson, I., Mancini, G., Veclani, D., D'Angelo, P. (2020). Elusive Coordination of the Ag+ Ion in Aqueous Solution: Evidence for a Linear Structure. Inorganic Chemistry, 59, 23, pp: 17291-17302.

C) FORMACIÓN DEL HIDRÓXIDO DE PLATA (I)

Una cuestión de debate tradicional en química desde hace muchos años es la diferenciación entre el hidróxido de plata y el óxido de plata (I) al añadir sobre una disolución de Ag⁺¹ una base hasta lograr la precipitación de un sólido que primero presenta un color beige o marrón claro, y posteriormente se vuelve marrón oscuro. Formalmente hay un AgOH, que se forma primero, pero que no es estable, y que se transforma con rapidez en el Ag₂O. La plata tiene menor afinidad por el oxígeno que otros metales semejantes, como es el caso del cobre, por lo que los óxidos son poco estables¹³. En el texto de N. N. Greenwood se remarca que el AgOH probablemente esté en la disolución, pero no en el sólido recién formado. Es algo semejante a lo que indica el libro de F. A. Cotton, donde se indica que el AgOH y el anión [Ag(OH)₂]⁻¹ pueden aparecer al alcalinizar fuertemente el medio donde se encuentra el Ag₂O precipitado¹⁴. Sin embargo, en bastantes referencias se indica que el cambio de coloración que sufre el precipitado de plata (que es algo evidente para cualquiera que haya hecho la experiencia en casi cualquier circunstancia) se debe primero a la formación del hidróxido de plata (I) de color marrón claro, y posteriormente a la transformación de éste en el óxido de plata (I) de color marrón oscuro. En Springer Materials se describe el AgOH como un sólido apenas soluble y de color blanco a amarillo pálido, que se transforma en Ag₂O de forma especialmente rápida cuando está expuesto a la luz y en contacto con agua¹⁵. Esta descripción es muy coherente con lo que se observa y es refrendada por bastantes otras fuentes, que varían a la hora de describir el color del hidróxido. En una práctica diseñada por la Universidad de Washington se indica la Kps del AgOH como 6.8·10⁻⁹ que, si bien está lejos de una típica precipitación cuantitativa, nos indica que el hidróxido es insoluble claramente. Además, nos dice que el color del hidróxido de plata (I) es marrón¹⁶.

Un artículo que resume y resuelve muy bien esta polémica es el de Layla Badr y Irving Epstein, donde se describe al hidróxido de plata (I) como precipitado de color blanco, que cambia a marrón a medida que se convierte en el óxido. El paso de beige a marrón no sería otra cosa sino la proliferación del Ag₂O marrón en el seno de AgOH de color blanco. Así se entiende bien la dificultad de establecer una distinción entre los colores y entre los mismos compuestos a los que les corresponden dichos colores¹⁷. En este artículo nos da la reacción de formación, donde curiosamente considera al metal complejado con 4 moléculas de agua:

$$[Ag(H_2O)_4]^{+1}$$
 (ac.) + OH^{-1} (ac) $\rightleftharpoons Ag(OH)$ (s) (blanco) + 4 H₂O (l)

¹³ Greenwood, N.N., Earnshaw, A. (1990). Chemistry of the Elements. Oxford, Gran Bretaña: Pergamon Press, p. 1373.

¹⁴ Cotton, F.A., Wilkinson, G. Op.cit. 1165.

¹⁵ https://materials.springer.com/substance/401076/silver hydroxide (Consultado el 07/07/2025)

¹⁶ https://chem.washington.edu/lecture-demos/silver-precipitates (Visitado el 07/07/2025)

¹⁷ Badr, L., Epstein, I. (2022). Propagation behavior of silver hydroxide precipitate bands. Chemical Physics Letters, 800, https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.139681

A partir de ahí la reacción de descomposición se produce con cierta rapidez:

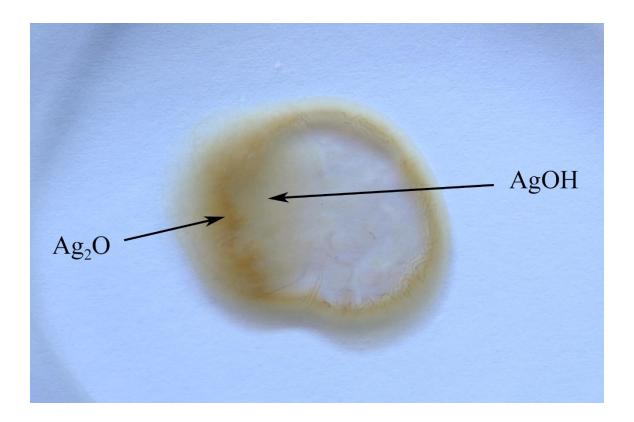
$$2 \text{ AgOH (s)} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O (s)} \text{ (marrón)} + \text{H}_2\text{O (l)}$$

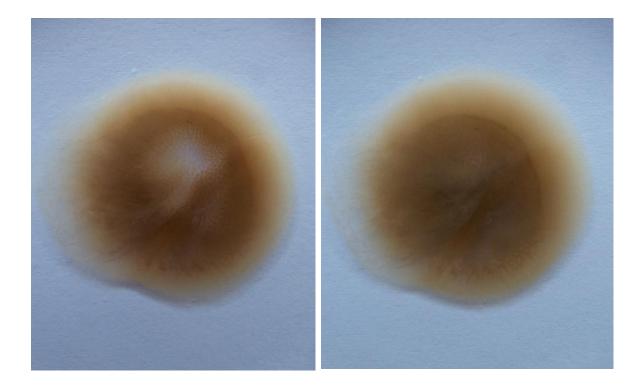
Globalmente nos da la reacción que suele aparecer en muchos de los libros de referencia generales, que muestran el comportamiento de la plata como una interesante excepción respecto al del resto de los metales de transición.

$$2 [Ag(H_2O)_4]^{+1} (ac.) + 2 OH^{-1} (ac)) \rightarrow Ag_2O(s) + 9 H_2O(l)$$

Vemos algunas imágenes de la fase inicial de precipitación del Ag₂O donde puede vislumbrarse el AgOH por el color claro del precipitado. En un vidrio de reloj he puesto una disolución concentrada de NaOH en agua destilada y he añadido una sola gota de la disolución de Ag⁺¹ obtenida en el apartado anterior. En las imágenes se diferencia muy bien la parte del precipitado, que está directamente en contacto con la disolución alcalina, y un anillo interior más oscuro que se forma posteriormente. Es obvio que el Ag₂O surge a partir del hidróxido de plata y que es a partir de ese anillo central cuando se va extendiendo, transformando el AgOH blanco (o amarillo pálido) en el óxido de color marrón. A medida que pasa el tiempo y va aumentando la cantidad de óxido de plata (I), se oscurece el precipitado, hasta quedar de color café.

Esta imagen la hice apenas unos segundos tras la caída de la gota. Hay un precipitado blanco que se corresponde con el hidróxido de plata. En las siguientes imágenes vemos cómo ese color blanco va desapareciendo rápidamente.





En otro ensayo, añado unas bolitas de NaOH a la disolución y vemos que alrededor de la sosa se disuelve parcialmente el precipitado, probablemente por la mayor solubilidad en medio alcalino del hidróxido respecto al óxido. En ambas se aprecia el hueco que abre el hidróxido de sodio al ir extendiéndose por la disolución alcalina. Debido a que no he movido ninguno de los vidrios de reloj, el color marrón que vemos en las imágenes se ha mantenido durante horas, como si hubiese un equilibrio entre el hidróxido y el óxido de plata (I).





D) SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE PLATA (I)

El óxido de plata (I) es un compuesto de color café oscuro y de carácter básico 18 , que alcaliniza sus suspensiones (dado que es insoluble), generando AgOH. Se descompone a plata al ser calentado por encima de los 160° C y se oxida fácilmente a derivados con Ag $^{+2}$ como analizaré más adelante.

Para obtener este compuesto, lo más fácil es calentar levemente cualquiera de los precipitados obtenidos en el apartado anterior, junto a sus aguas madres. De esta manera se producirá cuantitativamente la reacción de formación del óxido, como hemos visto en el apartado anterior; una reacción favorable termodinámicamente:

$$2 \text{ AgOH (s)} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O (s)} + \text{H}_2\text{O (l)}$$

Vemos unas imágenes de la reacción completa, considerando como punto de partida la adición de unas gotas de la disolución ácida de Ag^{+1} a una disolución concentrada de NaOH en agua destilada.

a) En un vidrio de reloj

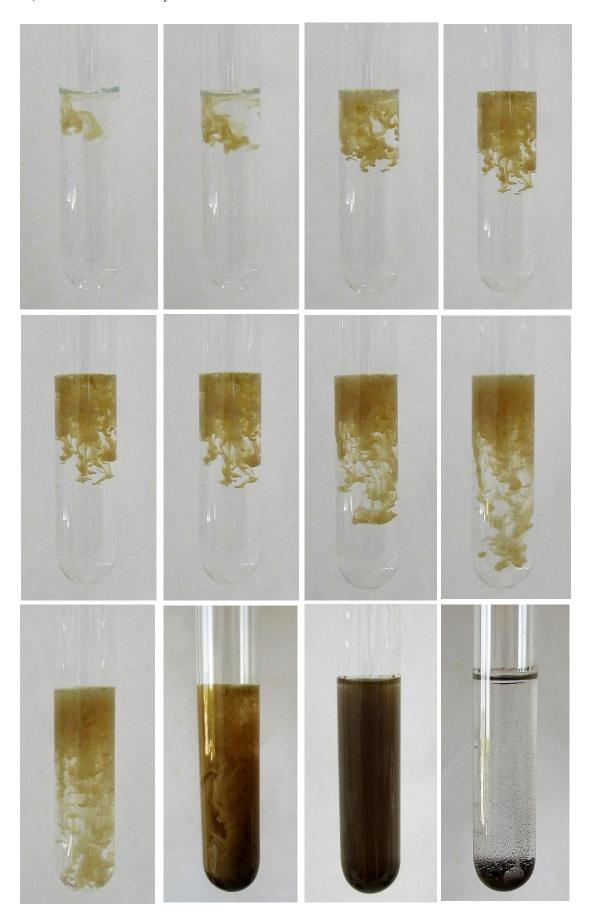


¹⁸ Cotton, F.A., Wilkinson, G. Op.cit. 1165.





b) En un tubo de ensayo:



En la fila inferior de la serie de fotos donde se ven los cambios químicos que se producen al mezclar Ag⁺¹ con una disolución alcalina, entre las imágenes segunda y tercera, he calentado brevemente el precipitado a la llama de un mechero de alcohol. Al calentar, la velocidad de formación del óxido de plata (I) a partir del hidróxido aumenta¹⁹ por lo que el precipitado se ennegrece rápidamente. La solubilidad del Ag₂O aumenta²⁰ con la temperatura, pasando de 0.0013g/100mL a los 20°C a 0.0053g/100mL a los 80°C, pero es la misma²¹ que la del AgOH, que tiene unos 0.011g/100mL por lo que la cantidad de precipitado no varía. Al pasar un par de horas todo el precipitado está en el fondo, dejando las aguas madres incoloras y sin ningún tipo de turbidez.



El resultado, tras separar las aguas madres, el Ag₂O es un compuesto de color marrón café, casi negro, a partir del cual podemos obtener óxidos con la plata en estados de oxidación más altos.



¹⁹ De nuevo la referencia a Springer Materials:

https://materials.springer.com/substance/401076/silver hydroxide (Visitada el 07/07/2025)

²⁰ Perry, D.L. (2011). Handbook of Inorganic Compounds. Boca Raton, EEUU: CRC Press, p. 368.

²¹ Me remito a los datos del protocolo de prácticas de la Universidad de Washington: https://chem.washington.edu/lecture-demos/silver-precipitates (Visitado el 08/07/2025)

E) ÓXIDOS DE PLATA CON Ag⁺² O Ag⁺³

Al oxidar el óxido de plata (I) obtenido se forman óxidos cuya naturaleza química es compleja de analizar. De esta manera, una oxidación directa del Ag₂O con un oxidante como el persulfato S₂O₈-² produce un compuesto de color negro que se suele escribir como AgO, pero que parece estar formado por Ag⁺¹Ag⁺³O₂ según el libro de N. N. Greenwood²², así como otras investigaciones más recientes, por lo que sería más apropiado describirla como Ag₂O·Ag₂O₃. Existen a su vez óxidos no estequiométricos, como el Ag₃O que cita el texto de N.N. Greenwood, y que puede obtenerse a partir de Ag₂O por tratamientos hidrotermales a 80°C, o por medio de molturados del óxido monovalente y el metal, al tiempo que se calientan por encima de los 130°C (siendo estable en la horquilla de los 130-300°C), por encima de la cual se descompone en Ag y Ag₂O²³. Hay numerosos artículos²⁴ citando óxidos de plata como AgO, Ag₂O, Ag₃O₄, Ag₄O₃ o Ag₂O₃, sin considerar los no estequiométricos, de manera que queda mucho por desentrañar en este ámbito de la química de la plata.

No obstante, me interesan únicamente los dos más estables y asequibles, el Ag₂O que ya hemos obtenido, de color café, y el AgO de color gris oscuro²⁵ que voy a obtener en esta sección. Este AgO es denominado peróxido de plata²⁶ Ag₂O₂ en el libro de D. L. Perry e incluso en el de W. M. Haynes, por lo que parece haber un solapamiento o confusión entre ambos compuestos, que describen con color gris. A pesar de ello, hay varios colores que tendremos que tener en cuenta a la hora de hacer el seguimiento de las reacciones, porque se producen cambios y evoluciones de color que representan cambios químicos, no únicamente cambios de textura. Así tanto Ag₃O₄ como el Ag₂O₃ son compuestos negros²⁷ y en los procesos que veremos surgen compuestos negros que con el tiempo cambian de color.

Para obtener el AgO (de color gris oscuro/negro) se puede echar sobre el Ag2O recién formado en medio alcalino, unas gotas de disolución concentrada de persulfato de potasio Na₂S₂O₈ que oxidará a la Ag⁺¹ hasta Ag⁺², aunque no exhaustivamente. La reacción que nos ofrece la referencia es para medio neutro o ácido²⁸:

²² Greenwood, N.N., Earnshaw, A. Op.cit.p. 1373.

Cf. Tudela, D. (2008). Silver (II) Oxide or Silver (I,III) Oxide?. Journal of Chemical education, 85, 6.

²³ Schields, P. J., Dunwoody, N., Field, D., & Wilson, Z. (2020). In situ XRPD study of the ambient-pressure synthesis of nonstoichiometric Ag30 from Ag-Ag20 thin films: Phase abundance, unit-cell parameters, and c/a as a function of temperature and time. Powder Diffraction, 35(4), 247-261. doi:10.1017/S0885715620000561

²⁴ Hong-Liang, F., Xiao-Yong, G., Zeng-Yuan, Z., Jiao-Min, M. (2010). Study on the Crystalline Structure and the Thermal Stability of Silver-oxide Films Deposited by Using Direct-current Reactive Magnetron Sputtering Methods. Journal of the Korean Physical Society, Vol. 56, No. 4, April 2010, pp. 1176-1179. ²⁵ Patnaik, P. Op.cit. p. 844.

²⁶ Perry, D.L. Op.cit. p. 369.

²⁷ Drozdov, A.A., Zlomanov, V.P., Mazo, G.N., Spiridonov, F.M. (2007). Neorganicheskaya khimiya v tryokh tomakh. Pod redaktsiey akademika Yu.D. Tretyakova. Tom 3: Khimiya perekhodnykh elementov. Kniga 2.Moscú, Rusia: Akademiya, p. 182.

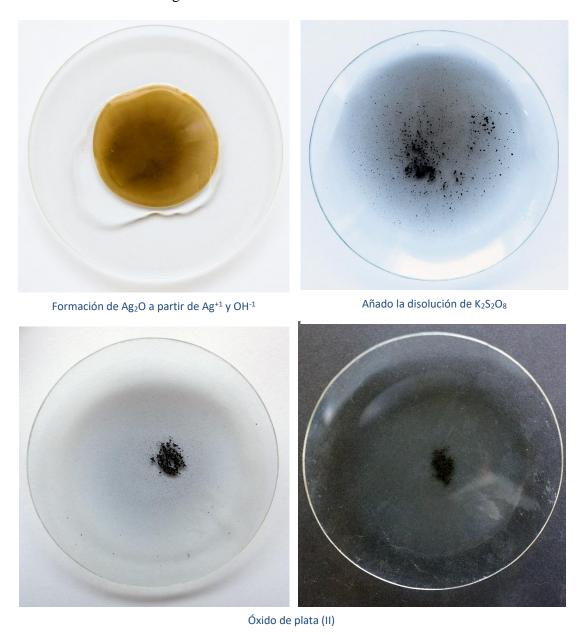
²⁸ Boiko, V.I., Lut, O.A. Neorhanična Khimiya. Navchal'nyy posibnyk. Vydavets Cherkaskyi natsional'nyi universytet imeni Bohdana Khmel'nyts'koho, p. 81.

$$Ag_2O+Na_2S_2O_8+H_2O \rightarrow 2AgO+Na_2SO_4+H_2SO_4$$

También se puede llevar a cabo directamente sobre una disolución de AgNO₃ en agua destilada e hidróxido de sodio o potasio, sobre la que se añade a 90°C el persulfato disuelto igualmente en agua destilada²⁹. El resultado en ambos casos no difiere, y el producto final es el AgO descrito anteriormente como compuesto de color gris oscuro, prácticamente negro, como vemos. Esta es la reacción usando el potasio como alcalino:

$$2 \text{ AgNO}_3 + 4 \text{ KOH} + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 \rightarrow 2 \text{ AgO} \downarrow + 2 \text{ K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ KNO}_3 + 2 \text{ H}_2\text{O}$$

Vemos unas imágenes de la reacción:



²⁹ Feng, H., Shen, W., Feng, L., Lei, A., Ge, Y. (2018). Thermal Stability and Decomposition Kinetics of AgO

Submicron Particles Prepared by Potassium Persulfate Oxidation. Materials Science (Medžiagotyra), 24, 1, pp: 39-44.

F) REDUCCIÓN DEL ÓXIDO A PLATA

Debido a la relativa inestabilidad de los óxidos de plata, reducirlos a plata metálica es relativamente simple. Vamos a ver dos formas diferentes de conseguir la reducción a plata, a través de descomposición del óxido por calentamiento, que se produce a una temperatura relativamente baja, y por la reacción entre el Ag₂O y el H₂O₂, reacción que resulta muy atractiva desde el punto de vista rédox, dado que el peróxido de hidrógeno suele actuar como oxidante y, en cambio, aquí tiene como resultado, la reducción de la plata.

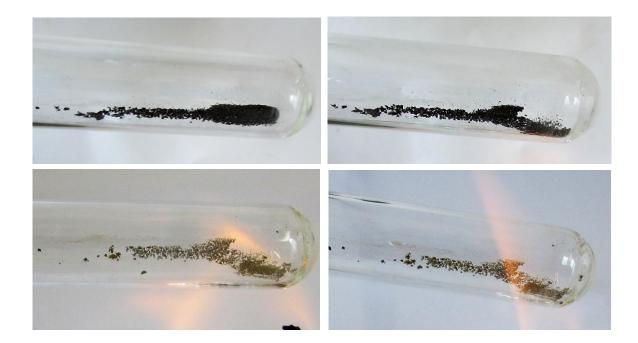
a) Descomposición térmica del Ag₂O

La reacción más directa es la descomposición térmica del Ag₂O, que se produce³⁰ a partir de los 160°C. Sin embargo, al ser un equilibrio, la temperatura de descomposición varía dependiendo de la presión de vapor del oxígeno que se forma, de ahí que haya en las fuentes de información temperaturas de descomposición que van desde los 174°C a los 400°C según se diseñe la experiencia³¹.

La reacción en todo caso es:

$$2 \text{ Ag}_2\text{O}(s) \rightleftharpoons 4 \text{ Ag}(s) + \text{O}_2(g)$$

Vemos en una serie de imágenes cómo se va aclarando el color marrón oscuro del óxido de plata (I) de partida y rinde una plata de aspecto ceniciento:



³⁰ Cotton, F.A., Wilkinson, G. Op.cit. p. 1165.

_

³¹ L'vov, B.V. (1999). Kinetics and mechanism of thermal decomposition of silver oxide. Thermochimica Acta, 333, 1, pp: 13-19.



b) A partir de la reacción entre el Ag₂O y el peróxido de hidrógeno

La reacción entre el Ag_2O y el H_2O_2 produce plata metálica a temperatura ambiente tal y como indica la bibliografía general³² que da la reacción:

$$Ag_2O + H_2O_2 \rightarrow 2 Ag \downarrow + H_2O + O_2 \uparrow$$

Sin embargo, y a pesar de la coincidencia entre las diferentes fuentes de información, la reacción que se produce no es tan simple y directa como indica la ecuación química anterior. En este caso, un oxidante tradicional como es el agua oxigenada va a actuar como reductor³³, pasando la Ag⁺¹ a la Ag⁰, en tanto que el oxígeno O_2^{-2} del peróxido se reduce a O_2 . Esta reacción se da tanto en medio ácido como en medio básico, de ahí que podamos encontrarla en la bibliografía de ambas formas. Cuando se pone en contacto el Ag₂O con el H₂O₂ se produce un burbujeo evidente, pero también el color del precipitado (en este caso del óxido de plata (I)) pasa de color marrón a color intensamente negro, y sólo con el transcurso de las horas adquiere el color definitivamente gris ceniza del precipitado de plata metálica. Es posible que, como intermedio inestable, haya parte de la Ag⁺¹ que pase a un estado de oxidación +2 o +3, dado que el color de del AgO es gris oscuro, así como el del Ag₃O₄ y el del Ag₂O₃ es de color negro³⁴. Es muy probable que durante las primeras fases de la reacción nos encontremos con parte de la plata con una valencia superior a +1, lo que casaría bien con el cambio tan radical de color que se aprecia al realizar el experimento. También se podría pensar que la plata que aparece está finamente dispersa, coloreando de negro (como ocurre con los metales finamente divididos) el remanente que aún no ha reaccionado. No obstante, en todos los textos, el final de la reacción conduce a plata, y no he leído ninguna referencia a esa fase primera con un color completamente negro del producto que se está generando. Después de dejar reposar el resultado durante unas horas, vuelve a producirse un cambio muy significativo de color, quedando como resultado un precipitado insoluble de color gris con visos azules, que debe ser plata con óxidos que aún no han terminado de reaccionar por completo. En las siguientes imágenes vemos esta interesante reacción al completo.

-

³² Drozdov, A.A et al. Op.cit. p. 182.

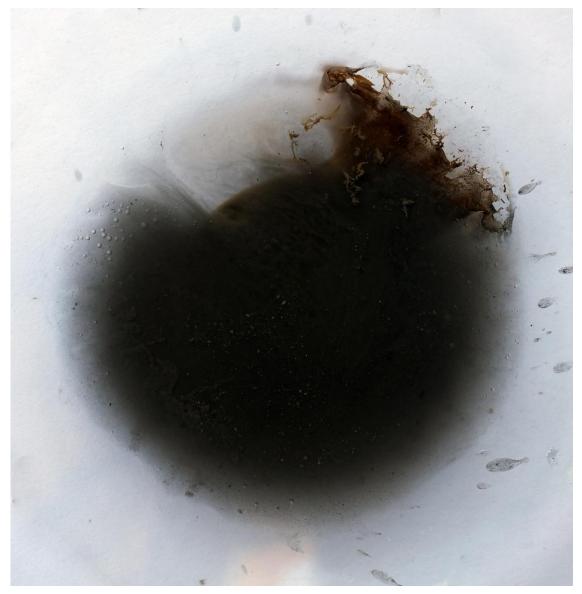
³³ Prakash, S., Tuli, G.D., Basu, S.K. Advanced Inorganic chemistry. Volumen I. Nueva Delhi, India: S. Chand & Company LTD. p. 881.

³⁴ Como ya he indicado anteriormente siguiendo el cuadro que ofrece A. A. Drozdov.

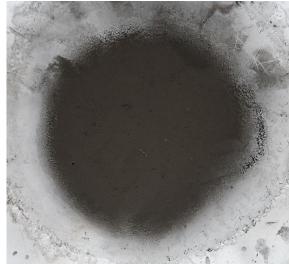
BÓRAX № 6(2) Revista de Química Práctica para Secundaria y Bachillerato-IES. Zaframagón-ISSN 2529-9581











G) REDUCCIÓN A PLATA METÁLICA A PARTIR DE PLATA (I)

Al margen de las dos reacciones anteriores, en las que la reducción a plata del Ag^{+1} se lleva a cabo pasando de una u otra manera a través del Ag_2O , hay otros métodos que, además se ser habituales, tienen un enorme potencial pedagógico. De esta manera, y de forma un tanto periférica, incluiré en este artículo las reacciones de formación de la plata coloidal, del espejo de plata y del llamado "árbol de Diana". En todas ellas, el catión Ag^{+1} pasa a Ag^0 por procedimientos ligeramente diferentes.

a) Formación del espejo de plata con el reactivo de Tollens

Esta es una de las prácticas de laboratorio más habituales, pero para que se lleve a cabo de forma adecuada hay que cuidar bien las proporciones de los reactivos. La reacción del espejo de plata se ha utilizado tradicionalmente para mostrar la presencia de un aldehído en el medio. La plata (I) oxida al aldehído mientras que ella se reduce a plata metálica, que se adhiere a las paredes del recipiente creando el bonito efecto del espejo.

La reacción global es la siguiente³⁵:

$$RCHO + 2 \ [Ag(NH_3)_2]^{+1} + 3 \ OH^{-1} \ \buildrel \ \ RCO_2^{-1} + 2 \ Ag + 2 \ H_2O + 4 \ NH_3$$

Aquí RCHO puede ser cualquier aldehído, que se oxida al alcohol correspondiente. Yo emplearé la glucosa como reductor para la plata. Un intento plausible de elucidar la cadena de reacciones que justifica que el pH del medio deba ser básico lo tenemos en el interesante artículo referenciado. A pesar de que en la bibliografía he encontrado diferentes proporciones a la hora de llevar a efecto este

-

³⁵ Benet, W.E., Lewis, G.S., Yang, L.Z., Peter Hughes, D. E. (2011). The mechanism of the reaction of the Tollens reagent. Journal of Chemical Research, 35, 12, pp: 675-677.

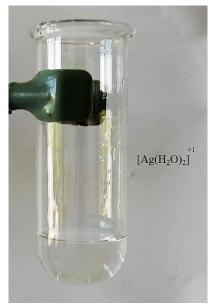
experimento, lo cierto es que, controlando que la cantidad de glucosa (o del reductor que se utilice) sea baja, el espejo de plata aparece sin problemas. En el caso de que hay glucosa en exceso, la reducción de la plata es tan inmediata que, en vez de pegarse a las paredes, queda como coloide, formando en su lugar un coloide amarillo de plata muy llamativo, pero que con los minutos va formando grupos y se va al fondo del tubo por gravedad, impidiendo así la formación del espejo.

El protocolo que he seguido es el siguiente³⁶: Primero se toman 0.25g de AgNO₃ y se disuelven en 15 cm³ de agua destilada, se prepara otra disolución con 0.45g de NaOH en 10 cm³ de agua destilada; y finalmente se prepara otra disolución de 0.22g de glucosa en 5 cm³ de agua destilada. Una vez preparadas las disoluciones anteriores se limpia bien un recipiente de volumen adecuado con fondo redondeado. Se recomienda lavarlo con HNO₃ concentrado para eliminar posibles restos de grasa que impedirían la buena adhesión de la plata al vidrio. Se mezclan las disoluciones de nitrato de plata y de sosa, agitando, para que se forme el Ag₂O. Una vez formado se añade NH₃ en disolución acuosa, apenas unos 5 cm³, de manera que se forma el complejo diaminplata (I) que queda en disolución transparente [Ag(NH₃)₂]⁺¹ y que es la especie que reacciona con el aldehído³⁷:

$$Ag_2O(s) + 4NH_3(ac.) + H_2O \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^{+1}(ac.) + 2OH^{-1}$$

Esta mezcla es lo que habitualmente se denomina reactivo de Tollens. Finalmente se adiciona poco a poco la disolución de glucosa mientras se agita el recipiente, para que la plata neutra recién formada se adhiera a las paredes y no quede formando un coloide.

En esta serie de fotografías se explicita cómo transcurre el experimento:







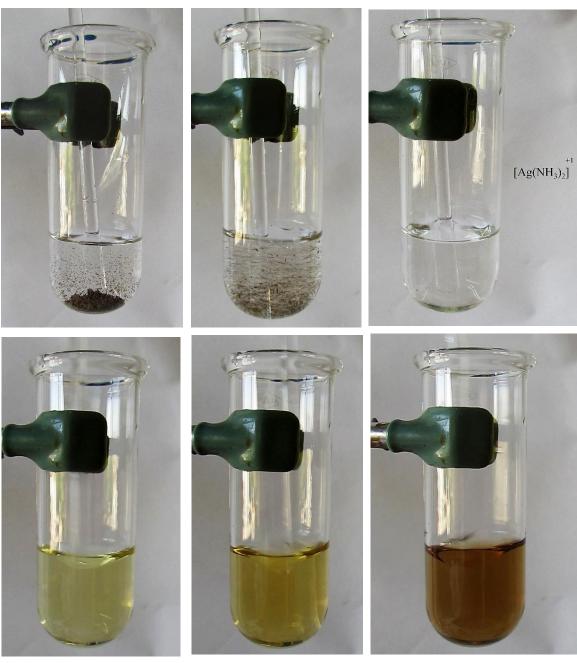
Añadido la disolución de NaOH



Añado gotas de NH₃ hasta dilución

³⁶ Lo he adaptado de esta interesante entrada: https://edu.rsc.org/experiments/the-silver-mirror-test-with-tollens-reagent/822.article (Visitado el 09/07/2025)

³⁷ Burriel Martí, F., Lucena Conde, F., Arribas Jimeno, S., Hernández Méndez, J. (1992). Química Analítica Cualitativa. Madrid, España: Paraninfo, p. 423.





La disolución se vuelve amarilla por el coloide de plata







Es importante tener en cuenta que el reactivo de Tollens se degrada con el tiempo (a veces a las dos horas) para formar nitruro de plata, que es explosivo, por lo que nunca se debe de dejar almacenado³⁸. Se elabora para ser usado inmediatamente.

b) Formación del coloide de plata:

En las mismas condiciones generales del experimento anterior voy a introducir tres modificaciones simples: aumentar a 0.5g la cantidad de glucosa, poner la mezcla del reactivo de Tollens con la glucosa al baño María (sobre unos 80°C) y dejar que se produzca la reacción sin agitar con la varilla. Estos cambios hacen que la plata se reduzca rápidamente y quede en forma de coloide inestable de color amarillo intenso. Si no se usase el NH₃ como complejante, la reacción se produciría aún de forma rápida, pero se formaría plata metálica como precipitado negro, no coloidal³⁹.



Disolución de diaminplata (I) y de glucosa

Vemos imágenes del proceso:







³⁸ Porcja, B. Chemistry Lecture Demonstration Facility – Demos Formation of a Silver Mirror on a Glass Surface, en: https://chem.rutgers.edu/cldf-demos/1032-cldf-demo-silver-mirror (Consultado el 09/07/2025)

23

³⁹ Ver el primer protocolo, de Nuffield Foundation and the Royal Society of Chemistry.

El coloide de plata tiene color amarillo y es bastante estable si no lo agitamos y lo dejamos fuera del baño María. Hay varias alternativas que permiten obtener este mismo coloide de forma más estable⁴⁰, pero la idea es verlo y eliminarlo. El color se debe al tamaño de las partículas que lo forman, por lo que existen arco iris de coloides de plata donde cada coloide ha sido preparado siguiendo unas condiciones concretas, presentando así todos los colores posibles de la paleta⁴¹. En el precioso artículo que uso como anterior referencia se establece la relación entre el tamaño de partícula y el color, de modo que las partículas de menor tamaño dan colores amarillos. Las alternativas que obtienen son maravillosas.



F) EL ÁRBOL DE DIANA

La reducción del catión Ag^{+1} a plata metálica puede construir estructuras que recuerdan arborescencias tales como las que vemos en los óxidos de manganeso, como la pirolusita dendrítica. Estas estructuras de plata metálica crecen ramificándose a modo de fractal, dado que el Ag^{+1} se deposita sobre una superficie de plata metálica siguiendo patrones que dependen de las condiciones del medio y de la concentración del propio catión⁴². El nombre de árbol de Diana se debe a la asociación existente entre la diosa romana, la luna y el metal plata, considerando el sistema grecorromano de relaciones y simbologías.

Para reproducir esta estructura dendrítica de la plata se suele recurrir a dos experiencias análogas: a) poner en contacto el catión Ag⁺¹ con cobre metálico; b) realizar una electrolisis con sendos electrodos de plata. Yo he elegido el primero de los dos métodos.

⁴⁰ Cooke, J., Hebert, D., Kelly, J.A. (2014). Sweet Nanochemistry: A Fast, Reliable Alternative Synthesis of Yellow Colloidal Silver Nanoparticles Using Benign Reagents. Journal of Chemical education, 92, 2, pp: 345-349

⁴¹ Huang T, Nancy Xu XH. (2010). Synthesis and Characterization of Tunable Rainbow Colored Colloidal Silver Nanoparticles Using Single-Nanoparticle Plasmonic Microscopy and Spectroscopy. J Mater Chem., 1, 20, 44, pp: 9867-9876.

⁴² Wang, H., Zhang, L., Chen, Z., Liu, Y., & Shi, J. (2019). Morphology-controlled fabrication of large-scale dendritic silver nanostructures for catalysis and SERS applications. Nanoscale Research Letters, 14(1), 126. https://doi.org/10.1186/s11671-019-2923-0.

He tomado un poco de AgNO₃ procedente de la disolución de la plata en ácido nítrico, dejando que cristalice el nitrato a medida que se evapora el agua y separando después para que al disolver el compuesto en agua destilada no tenga un pH ácido, de lo contrario disolverá al cobre y el medio se coloreará de azul y será imposible ver las estructuras de plata por la efervescencia del H₂. En la disolución de nitrato de plata, que estimo es de unos 0.15M, coloco un alambre de cobre limpio, que se va a oxidar a Cu⁺², según la reacción rédox global⁴³:

$$2 \text{ AgNO}_3 \text{ (ac.)} + \text{Cu (s)} \rightarrow \text{Cu(NO}_3)_2 \text{ (ac.)} + 2 \text{ Ag (s)}$$

La reacción requiere que la superficie del cobre esté completamente limpia y que el pH de la disolución sea neutro. Nada más entrar en contacto comienzan a formarse las estructuras de crecimiento en fractal de la plata, que crecen de forma pausada pero continua. Recomiendo cerrar las ventanas al realizar la experiencia, porque cuando las ramificaciones de plata habían alcanzado un tamaño interesante, llegó una ráfaga de viento y las comprimió contra el cobre, eliminando el interés de la práctica. Poco a poco, además del color oscuro de las dendritas de plata, comienza a aparecer el color azulado del Cu⁺², pero para ser visible necesita que aumente su concentración.

Vemos esta bonita reacción en imágenes:





⁴³ http://www.heurema.com/QG30N.htm (Visitado el 09/07/2025)









Arriba vemos el antes y después de una simple ráfaga de viento, de ahí mi recomendación de cerrar las ventanas o cuidar cualquier sacudida. Al día siguiente, evaporada la disolución, puede apreciarse el color verdoso del cobre e incluso, en el centro, un cristal de sulfato de cobre de color azul.



b) Electrolisis de una disolución de Ag⁺¹

Lo habitual es realizar la experiencia empleando dos electrodos de plata⁴⁴ de manera que las dendritas se formen sobre el cátodo. Es una práctica muy interesante por las variables que podemos controlar, ya sea diferencias de potencial, intensidad de corriente, temperatura, concentración del electrolito de nitrato de plata (I). Merece un estudio por sí solo, como hacen Wen-Chieh Tsai y Kwang-Lung Lin, en su interesante investigación, donde explican cómo se forman los agregados que después se van uniendo para formar las arborescencias de plata.

NOTA BREVE

A lo largo de los años durante los que me he dedicado a satisfacer mi curiosidad en el laboratorio, al tiempo que he tratado de diversificar las prácticas para mi alumnado, me he encontrado de cuando en cuando con las publicaciones de *Heurema* de Jaime Solá de los Santos. He disfrutado mirando las imágenes y la calidad de las explicaciones, y me voy dando cuenta de que la idea subyacente a la hora de llevar a cabo sendos proyectos no debió ni debe de ser muy diferente: la imagen como vehículo principal de conocimiento y una gran exigencia a la hora de fundamentar artículos que se ubican en la química más básica y cuya aspiración no va más allá, formalmente, del Bachillerato. Agradezco profundamente su esfuerzo por tanto trabajo bien hecho y aprovecho para recomendar encarecidamente el contenido del enlace:

http://www.heurema.com/index.html

G) FULMINATO DE PLATA

Es obvio que la síntesis del fulminato de plata no es apropiada como práctica de laboratorio. La peligrosidad inherente al producto impide su inserción en los programas de prácticas, sin embargo, es fácil acceder a su fácil receta a través de Internet, por lo que voy a sintetizar únicamente la cantidad correspondiente a una gota de Ag⁺¹ a la concentración de 0.2M, es decir, la concentración de plata de la disolución de partida de ácido nítrico.

El fulminato de plata⁴⁵ es un explosivo excesivamente sensible, tanto a impactos como a calor o chispa eléctrica, como para ser almacenado, de ahí que su utilización sea mínima. Es famoso precisamente por tener una masa crítica, por encima de la cual puede explotar por la presión que ejerce el peso del propio compuesto sobre sí mismo. Es muy interesante, siguiendo la entrada de la referencia, distinguir entre el fulminato de plata y el cianato de plata, porque presentan isomería y es fácil confundirlos al ser

_

⁴⁴ Tsai, WC., Lin, KL. (2022). Self-assembly growth of electrolytic silver dendrites. Sci Rep 12, 4479. https://doi.org/10.1038/s41598-022-08586-2

⁴⁵ Porcja, B. Silver Cyanate vs Silver Fulminate. <a href="https://chem.rutgers.edu/cldf-demos/1022-cldf-dem

ambos explosivos. Sin embargo, como bien explica la entrada referenciada, el cianato deflagra mientras que el fulminato restalla, evidenciando una diferencia química notable, que podría tener utilidad pedagógica, como se explica en el texto citado. A pesar de la aparente simplicidad de las estructuras, tardaron en ser desentrañadas⁴⁶, con AgOCN para el cianato y AgCNO para el fulminato. El fulminato de plata se describe⁴⁷ como una sustancia cristalina de color blanco, con cristales en forma de aguja, que se oscurecen al dejarse expuestos a la luz. Es parcialmente soluble en agua, con solubilidad creciente al subir la temperatura, siendo de 0.075g en 100 mL de agua a los 13°C y de 0.25g en 100 mL de agua a los 100°C. A su vez es insoluble en ácido nítrico.

La preparación del fulminato de plata, tal y como se detalla en el artículo de P. H. Collins y K. J. Holloway, coincide con los protocolos que he consultado en otras fuentes de información y consiste en disolver nitrato de plata en ácido nítrico y agua destilada, añadiendo alcohol etílico y calentando de manera que la temperatura de reacción quede sobre los 60°C (aunque otras fuentes indican rango entre los 80°C y los 90°C, algo difícil de ver porque la temperatura de ebullición del ácido nítrico⁴⁸ es de 83°C. Las proporciones serían de 6.8g de AgNO₃ disueltos en 4 mL de agua y 20 mL de disolución concentrada de ácido nítrico, sobre los que se añaden unos 36 mL de etanol manteniendo la mezcla a unos 40°C al baño María, reacción que, una vez acabada, genera 4.5g de fulminato de plata. Yo voy a respectar las proporciones excepto en lo que se refiere a la cantidad de AgNO3, ya que simplemente voy a emplear una gota añadida mediante una pipeta Pasteur de mi disolución de partida de plata en ácido nítrico. En este sentido, he tomado 5 mL de agua destilada y los he mezclado con 20 mL de ácido nítrico al 65% introduciendo la mezcla en un tubo de ensavo de buen tamaño. La temperatura del laboratorio rondaba los 35°C, así que cuando puse un baño de agua caliente, la mezcla se puso a hervir y tuve que esperar a que se enfriara hasta quedar sobre los 50°C. Cuando se había enfriado lo suficiente, añadí 36 mL de etanol, y dejé la mezcla en el baño térmico fijo a la temperatura de 60°C y en la vitrina. Minutos más tarde, por la exotermia de la reacción, había entrado en ebullición y parte del líquido se había salido del tubo. Tras dejar que se enfriara hasta la temperatura adecuada, eché la disolución en un vidrio de reloj y sobre ella añadí una gota de Ag⁺¹ disuelto en ácido nítrico. Inmediatamente comenzó a formarse una niebla blanca que cristalizó en unas pocas espículas, aunque parte de la plata se redujo a plata metálica, porque se veían grumos de color gris plateado flotando en la periferia del vidrio de reloj.

La reacción que se produce, siguiendo al artículo de referencia, es la siguiente:

 $2 \text{ AgNO}_3 \text{ (ac.)} + 3 \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH (ac.)} \rightarrow 2 \text{ AgCNO} \downarrow + 2 \text{ CH}_3\text{COH} + 5 \text{ H}_2\text{O}$

-

⁴⁶ Britton, D., Dunitz, J. D. (1964). The crystal structure of silver cyanate. Acta Cryst., 18, pp: 424-428.

⁴⁷ Collins, P. H., Holloway, K. J. (1978). A Reappraisal of Silver Fulminate as a detonant. Propellants and Explosives, 3, pp: 159-162.

⁴⁸ Haynes, W.M. Op.cit. p. 4-76.

Mientras que como reacción indeseada, que compite con la anterior, tenemos⁴⁹:

$$2 \text{ Ag}^{+1} (ac) + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} (ac.) \rightarrow 2 \text{ Ag} (s) + \text{CH}_3\text{CHO} (ac) + 2 \text{ H}^{+1} (ac)$$

La temperatura a la que se estaba produciendo la reacción era de unos 52°C, de la reacción, sin que yo estuviera suministrando calor externamente, dado que había retirado el baño térmico mucho antes de añadir la gota de Ag^{+1} . Pero debido a que la temperatura ambiente era de unos 40°C y a que la mezcla del alcohol y el ácido produce calor, la temperatura de reacción fue relativamente alta en todo momento. Si se hubiera de elaborar el producto en cantidades mayores habría que poner un refrigerante de reflujo para que el alcohol y parte de la disolución ácida no se escapase.

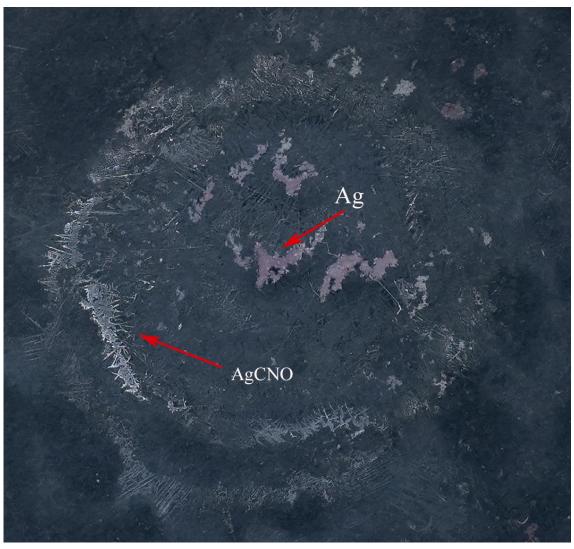
Al ir bajando la temperatura fueron formándose las espículas de fulminato de plata, así como bastante plata metálica, como podemos ver en las siguientes imágenes:



⁴⁹ Demange, A., Fleutot, S. (2020). Synthesis and Characterization of a Silver Nanoparticle- Based Material. Nanoparticle, 2, 1, pp: 1-5 DOI: https://doi.org/10.35702/nano.10005

30

Al dejar enfriar, esa nebulosidad cristaliza en forma de agujas blancas que se corresponden con el fulminato de plata (I) pero que son difíciles de apreciar sobre fondos de color blanco. Tanto en el centro como alrededor de la disolución se ven las acumulaciones de plata gris, flotando sobre las aguas madres.





CONCLUSIONES

La plata es uno de los metales más agradecidos desde el punto de vista de las prácticas de laboratorio. Se pueden realizar experiencias fascinantes a partir de este metal que son sencillas y muy diferentes entre sí, perteneciendo a ramas diferentes de la química.

En principio, la plata es un metal conocido por todos en su "formato" metálico, por lo que es interesante que el alumnado vea otras formas en las que se puede presentar la plata. Detenerse en analizar las diferencias de riqueza entre distintos tipos de plata (925, 950, 999), y explicar el concepto de "plata de ley" tiene mucha utilidad para comprender el valor de joyas fabricadas con el metal. Su disolución en ácido nítrico no es recomendable como práctica, debido a que se emplea el ácido nítrico concentrado y que hay que darle golpes de calor para que la disolución se produzca de forma sostenida. No obstante, es una buena experiencia de cátedra, para ser ejecutada en vitrina. El aspecto del ácido nítrico fumante es muy llamativo y poder explicar la estabilidad del NO₂ disuelto merece la pena. Además, se puede dejar la disolución de Ag⁺¹ obtenida de un día para otro (calentando o agitando si es necesario) de manera que el alumnado vea que el acuocomplejo de plata no tiene color e incluso explicar por qué, habiendo compuestos de plata coloreados, como veremos en el siguiente artículo.

La secuencia de formación de AgOH, Ag2O, AgO y finalmente Ag metálica forma el eje de la práctica de laboratorio propuesta. A partir de una disolución de sosa, por adición de unas gotas de Ag⁺¹ en el ácido permite mostrar la espectacular formación del Ag2O color café, pasando rápidamente por AgOH de color blanco. Después se puede calentar levemente para completar la formación de Ag2O con su color marrón intenso. A partir de aquí tenemos la oportunidad de calentar a la llama hasta descomposición en plata del óxido de plata (I) o formar el AgO con persulfato de sodio. Debido a que el color no cambia mucho, podemos saltarnos este eslabón de la cadena, aunque si lo llevamos a cabo y obtenemos el AgO, podemos descomponerlo a plata metálica igualmente. La reducción a plata a partir de cualquiera de los óxidos es muy bonita de ver y permite estudiar elementos de metalurgia de forma asequible y bastante fácil, considerando las altas temperaturas y presiones que suelen requerir otros metales.

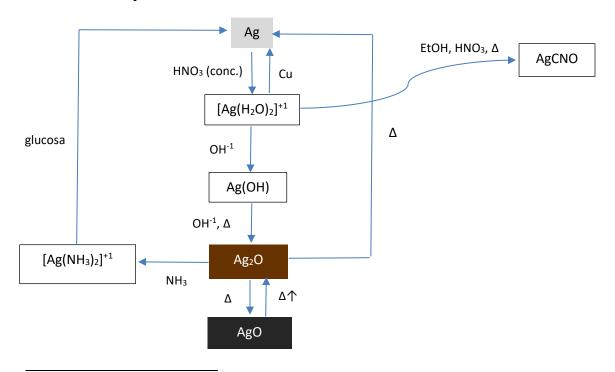
Ag (metal)
$$\rightarrow$$
 Ag⁺¹ (en ácido nítrico) \rightarrow Ag₂O (+ NaOH) \rightarrow AgO (+ Na₂S₂O₈) \rightarrow Ag

Al margen de esta secuencia, bastante habitual en los metales de transición (aunque la reducción del metal pueda ser complicada en la mayor parte de los casos y no baste una descomposición térmica), tenemos otras experiencias muy particulares. Así la reacción de Tollens, con formación de espejo de plata, es una magnífica experiencia para reconocer la presencia de aldehídos. Se pueden hacer paralelos entre esta reacción y la del reactivo de Fehling (con el cobre). Es una conexión muy atractiva entre el mundo de la orgánica y de la inorgánica. A pesar de ello, hay que cuidarse para que no queden residuos secos en los tubos, que pueden ser explosivos, al formarse nitruros de

plata⁵⁰. En cualquier caso, la aparición de un buen espejo de plata, deja una impresión inolvidable. En cuanto a la formación del coloide de plata, por exceso de glucosa, permite que el alumnado comprenda la variabilidad de las reacciones químicas y cómo puede cambiar el resultado de una reacción como consecuencia de variaciones que, en principio, no debería afectar al resultado. Comprender la mecánica de aparición de la plata en dispersión, aplicar un láser para comprobar el efecto Tyndall y comparar el resultado con el correspondiente a la obtención del espejo de plata, es de gran interés pedagógico. La mitad de los grupos podrían hacerlo con la estequiometría apropiada de glucosa y la otra mitad con el azúcar en exceso, de manera que puedan ver el contraste de resultados. La experiencia del árbol de Diana es preciosa y puede dejarse de un día para otro, para que se complete, y se dibuje un patrón de fractales que resulta muy llamativo. Evidentemente dejaremos al margen la síntesis del fulminato de plata, pero con todo lo anterior, tenemos suficiente para sacarle partido al metal.

Si no fuera por la facilidad con la que el nitrato de plata mancha la piel, lo que obliga a trabajar con guantes en todo momento, salvo que se quiera tener tintada la piel durante una semana, estaríamos ante un metal ideal con el que aprender química. Además, la plata no es particularmente tóxica⁵¹ (al ser un metal noble tiene tendencia a reducirse e interactuar poco), lo que supone una ventaja más respecto a otros metales de transición que sí tienen una problemática al respecto y alteraciones como la argiria exigen un consumo de plata en estado catiónico a lo largo de los años, que no tiene nada que ver con la realización de unas prácticas concretas como las que aquí se proponen.

Vemos aquí el cuadro de reacciones:



⁵⁰ Klinger, G. S., Scheele, R.D., Steele, M.J. (1998). Exploding reagent. Chemical & Engineering, 74, 2, p. 2. https://pubsapp.acs.org/cen/safety/19960108.html

⁵¹ Drake, P.L., Hazelwood, K.J. (2005). Exposure-related health effects of silver and silver compounds: a review. Ann Occup Hyg., 49, 7. pp:575-85. doi: 10.1093/annhyg/mei019.

BIBLIOGRAFÍA

- Badr, L., Epstein, I. (2022). Propagation behavior of silver hydroxide precipitate bands. Chemical Physics Letters, 800.
- Bailar, J. C., Moeller, T., Kleinberg, J. (1968). Química Básica. Madrid, España: Alhambra.
- Benet, W.E., Lewis, G.S., Yang, L.Z., Peter Hughes, D. E. (2011). The mechanism of the reaction of the Tollens reagent. Journal of Chemical Research, 35, 12, pp: 675-677.
- Boiko, V.I., Lut, O.A. Neorhanična Khimiya. Navchal'nyy posibnyk. Vydavets Cherkaskyi natsional'nyi universytet imeni Bohdana Khmel'nyts'koho.
- Britton, D., Dunitz, J. D. (1964). The crystal structure of silver cyanate. Acta Cryst., 18, pp: 424-428.
- Burriel, F., Lucena F., Arribas, S., Hernández, J. (1992). Química Analítica Cualitativa, 14ª Edición, Madrid, España: Editorial Paraninfo.
- Busato, M., Melchior, A., Migliorati, V., Colella, A., Persson, I., Mancini, G., Veclani, D., D'Angelo, P. (2020). Elusive Coordination of the Ag+ Ion in Aqueous Solution: Evidence for a Linear Structure. Inorganic Chemistry, 59, 23, pp: 17291-17302.
- Collins, P. H., Holloway, K. J. (1978). A Reappraisal of Silver Fulminate as a detonant. Propellants and Explosives, 3, pp. 159-162.
- Cooke, J., Hebert, D., Kelly, J.A. (2014). Sweet Nanochemistry: A Fast, Reliable Alternative Synthesis of Yellow Colloidal Silver Nanoparticles Using Benign Reagents. Journal of Chemical education, 92, 2, pp: 345-349.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G. (1990). Química Orgánica Avanzada. Méjico D.F., Méjico: Editorial Limusa.
- Demange, A., Fleutot, S. (2020). Synthesis and Characterization of a Silver Nanoparticle- Based Material. Nanoparticle, 2, 1, pp. 1-5.
- Drake, P.L., Hazelwood, K.J. (2005). Exposure-related health effects of silver and silver compounds: a review. Ann Occup Hyg., 49, 7. pp:575-85.
- Drozdov, A.A., Zlomanov, V.P., Mazo, G.N., Spiridonov, F.M. (2007).
 Neorganicheskaya khimiya v tryokh tomakh. Pod redaktsiey akademika Yu.D.
 Tretyakova. Tom 3: Khimiya perekhodnykh elementov. Kniga 2. Moscú, Rusia: Akademiya.
- Feng, H., Shen, W., Feng, L., Lei, A., Ge, Y. (2018). Thermal Stability and Decomposition Kinetics of AgO Submicron Particles Prepared by Potassium Persulfate Oxidation. Materials Science (Medžiagotyra), 24, 1, pp: 39-44.
- Greenwood, N.N., Earnshaw, A. (1990). Chemistry of the Elements. Oxford, Gran Bretaña: Pergamon Press.
- Haynes, W.M. (2016–2017). CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th edition. BocaRaton, EEUU: CRC Press.
- Hong-Liang, F., Xiao-Yong, G., Zeng-Yuan, Z., Jiao-Min, M. (2010). Study on the Crystalline Structure and the Thermal Stability of Silver-oxide Films Deposited by Using Direct-current Reactive Magnetron Sputtering Methods.

- Journal of the Korean Physical Society, Vol. 56, No. 4, April 2010, pp. 1176-1179.
- Huang T, Nancy Xu XH. (2010). Synthesis and Characterization of Tunable Rainbow Colored Colloidal Silver Nanoparticles Using Single-Nanoparticle Plasmonic Microscopy and Spectroscopy. J Mater Chem., 1, 20, 44, pp: 9867-9876.
- Kamboures, M.A., Raff, J.D., Miller, Y., Phillips, L.F., Finlayson-Pitts, B.J., Gerber, R.B. (2008). Complexes of HNO3 and NO3- with NO2 and N2O4, and their potential role in atmospheric HONO formation. Physical Chemistry Chemical Physics, 10, pp: 6019-6032.
- Klinger, G. S., Scheele, R.D., Steele, M.J. (1998). Exploding reagent. Chemical & Engineering, 74, 2.
- L'vov, B.V. (1999). Kinetics and mechanism of thermal decomposition of silver oxide. Thermochimica Acta, 333, 1, pp: 13-19.
- Outka, D.A., Madix, R.J., Fisher, G.B., Dimaggio, C. (1987). The adsorption of nitrogen dioxide on the Ag(110) surface and formation of a surface nitrate. Surface Science, 179, pp. 1-24.
- Özmetin, C., Çopur, M., Yartasi, A., Kocakerim, M.M. (2000). Kinetic Investigation of Reaction Between Metallic Silver and Nitric Acid Solutions. Chemical engineering & Technology, 23, 8, pp: 707-711.
- Prakash, S., Tuli, G.D., Basu, S.K. Advanced Inorganic chemistry. Volumen I. Nueva Delhi, India: S. Chand & Company LTD.
- Patnaik, P. (2003). Handbook of Inorganic Chemicals, McGraw-Hill, edición PDF.
- Perry, D.L. (2011). Handbook of Inorganic Compounds. Boca Raton, EEUU: CRC Press.
- Schields, P. J., Dunwoody, N., Field, D., & Wilson, Z. (2020). In situ XRPD study of the ambient-pressure synthesis of nonstoichiometric Ag3O from Ag—Ag2O thin films: Phase abundance, unit-cell parameters, and c/a as a function of temperature and time. Powder Diffraction, 35(4), 247–261.
- Tsai, WC., Lin, KL. (2022). Self-assembly growth of electrolytic silver dendrites. Sci Rep 12, 4479.
- Tudela, D. (2008). Silver (II) Oxide or Silver (I,III) Oxide?. Journal of Chemical education, 85, 6.
- Wang, H., Zhang, L., Chen, Z., Liu, Y., & Shi, J. (2019). Morphology-controlled fabrication of large-scale dendritic silver nanostructures for catalysis and SERS applications. Nanoscale Research Letters, 14(1), 126.

Otras fuentes empleadas:

Riqueza de la plata:

https://cryptometales.pe/plata-925-plata-950-plata-999-diferencias/?srsltid=AfmBOorrQITWtNPJYg29qJjqjrgErxcGShTqY8dLxcV9aSwkOX 42410_

Hidróxido de plata:

https://materials.springer.com/substance/401076/silver_hydroxide

https://chem.washington.edu/lecture-demos/silver-precipitates

https://materials.springer.com/substance/401076/silver_hydroxide

Espejo de plata:

https://edu.rsc.org/experiments/the-silver-mirror-test-with-tollens-reagent/822.article

https://chem.rutgers.edu/cldf-demos/1032-cldf-demo-silver-mirror

Árbol de Diana:

http://www.heurema.com/QG30N.htm

Fulminato de plata:

https://chem.rutgers.edu/cldf-demos/1022-cldf-demo-silver-cyanite-vs-silver-fulminate