ANÁLISIS DE LAS REACCIONES DE LOS CROMATOS Y DICROMATOS CON INTERÉS EN LAS ENSEÑANZAS MEDIAS

Autor: Martínez-Troya, D.[1]

RESUMEN

Tanto el cromato como el dicromato presentan una gran diversidad de reacciones atractivas de utilidad para comprender algunos de los mecanismos fundamentales de la química básica, por lo que pueden ser empleados con ventaja en el laboratorio de Secundaria y de Bachillerato. Aquí presentamos una visión general de algunas de las conocidas reacciones de interés en las que participan, de una u otra forma, indicando dónde consideramos más apropiado su aplicación en el currículo. Además, debido al carácter carcinogénico del cromo (VI) y a su toxicidad general, sendos compuestos constituyen buenos ejemplos sobre cómo se debe trabajar en campana siguiendo un protocolo de seguridad.

Palabras clave: Cromato; Dicromato.

ABSTRACT

Chromate and dichromate present a great diversity of attractive reactions that are useful for understanding some fundamental mechanisms in ground Chemistry, so they can be used advantageously in Compulsory Secondary Education or in Spanish Baccalaureate. Here we present an overview with some of their well-known reactions, proposing when we consider them more appropriated in our curriculum. Also, on account of the carcinogenic nature of chromium (VI) and its general toxicity, both compounds are good examples for learning how to manipulate hazardous substances in a fume hood.

Key words: Chromate; Dichromate.

INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN

La química del cromo en general y la química del cromo (VI) en particular tienen un colorido extraordinario que llama la atención del alumnado desde el primer momento. La utilización del cromato o del dicromato de potasio en el laboratorio, abre toda una serie de reacciones de interés relacionadas principalmente con el carácter oxidante de ambos compuestos. Al margen de ello, consideramos necesario que nuestro alumnado aprenda a manipular un compuesto tan habitual en cualquier laboratorio como es el dicromato potásico, tanto por su peligrosidad, como por la necesidad de aprender las técnicas básicas de trabajo con este tipo de materiales en la vitrina. En este caso particular, el Cr(VI) presenta un alto grado de toxicidad, y sus compuestos están catalogados como irritantes y cancerígenos, por lo que trabajaremos siempre con

[1] Daniel Martínez Troya vaergael@gmail.com

guantes y en vitrina, particularmente evitando respirar sobre los compuestos en estado purulento.

DESCRIPCIÓN DE LA ACTIVIDAD

El principal objetivo de este artículo consiste en la recopilación de las reacciones más significativas del ión cromato/dicromato, teniendo en cuenta su presencia habitual en todos los laboratorios y su asequibilidad, para analizar si son o no adecuadas para su utilización en un laboratorio de las enseñanzas medias, siendo perfectamente conscientes de la dificultad inherente al trabajo con el cromo (VI) de cromatos y dicromatos. De forma general hemos seleccionado las siguientes actividades que creemos representativas del poder académico de estos compuestos:

a) El equilibrio cromato-dicromato, como ejemplo atractivo para ilustrar el principio de Le Châtelier en un 2º de Bachillerato.

b) La cristalización del cromato a partir de dicromato, por aumento del pH y posterior evaporación de la disolución, como fácil prolongación del experimento anterior.

c) El uso del dicromato potásico para preparar el histórico baño crómico de uso obligado en todo laboratorio, para lavar el material de vidrio, pero que ahora ha caído en desuso por la toxicidad del cromo (VI).

d) La recreación de un volcán mediante el dicromato, una de las actividades sistemáticamente empleadas en todos los laboratorios por su espectacularidad.

e) La formación de la sal insoluble de cromato de plomo (II) usada como pigmento “amarillo de cromo” por los pintores del siglo XX.

f) Síntesis de un alumbre de cromo y potasio.

g) Fabricación de un alcoholímetro aprovechando la reacción de Jones, que servirá para que el alumnado aprecie el uso de la química en la Seguridad Vial.

h) Realización de un cromado electrolítico, poniendo especial énfasis en su toxicidad y en los peligros que soportan quienes hacen de ello su oficio para que después todos disfrutemos de la belleza de los cromados.

i) Valoración rédox con dicromato de iones de hierro (II) para calcular la cantidad de hierro existente en un suelo.

j) Revelado por el método de la goma bicromatada, uno de los experimentos más atractivos que podemos llevar a cabo en un laboratorio de este tipo.

DESARROLLO DE LA ACTIVIDAD

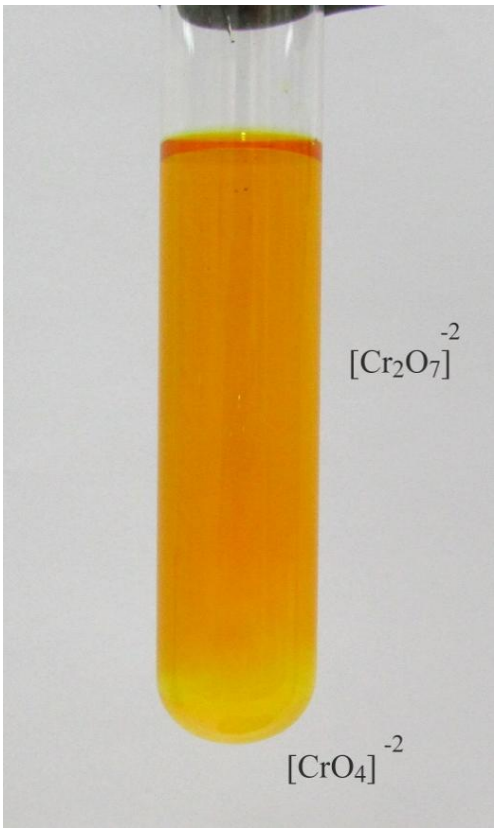
A) VISUALIZACIÓN DEL PRINCIPIO DE LE CHATELIER

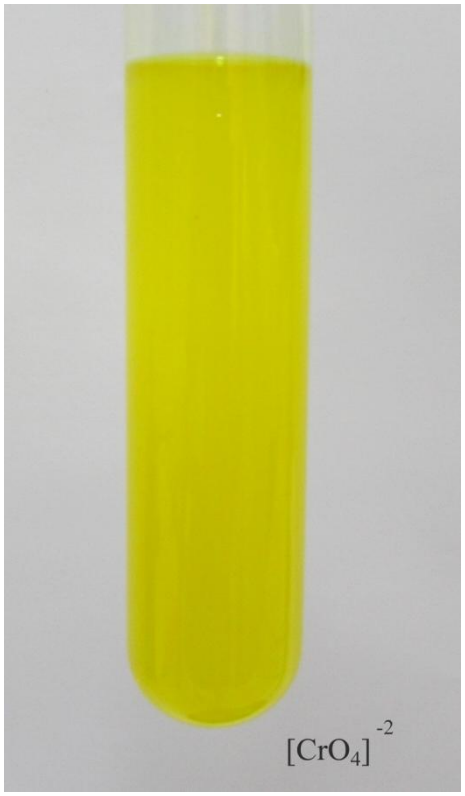
El principio de Le Châtelier aplicado a un equilibrio químico permite determinar hacia dónde se desplaza el equilibrio de la reacción dependiendo de la adición de alguno de los compuestos participantes en dicha reacción. De esta manera, si tras formarse el equilibrio añadimos un reactivo, el sistema formará más productos para lograr un nuevo equilibrio, e igualmente, si añadimos algún producto tras haberse alcanzado el equilibrio, el sistema reacciona formando reactivos.

Como en la pareja cromato-dicromato cada especie tiene un intenso color, que se aprecia con gran facilidad, podemos seguir el desplazamiento del equilibrio mediante la adición de base o ácido. Es un equilibrio muy utilizado para visualizar el principio de Le Châtelier, nuestro interés aquí es vincularlo a la síntesis del $Cr(OH)_3$ y aprovecharla para estudiar de forma paralela el principio.

$$[Cr_2O_7]^{-2} \text{ (naranja)} + H_2O \rightleftarrows [CrO_4]^{-2} \text{ (amarillo)} + 2\ H^+$$

Al partir del $K_2Cr_2O_7$ para la mayor parte de los experimentos, debido a que es el compuesto de cromo más habitual en nuestros laboratorios, nos encontramos con la disolución neutra en agua destilada de unas dos puntas de espátula de la sal. Para desplazar a la izquierda el equilibrio, añadimos un poco de ácido sulfúrico al tubo de ensayo.





Basta añadir un poco de base para que el equilibrio se desplace a la derecha y la disolución se vuelva amarilla por la presencia del cromato. Resulta muy visual echar la base (en nuestro caso sosa) en forma de escamas directamente al fondo del tubo de ensayo, porque se puede seguir muy bien de esta manera la gradación del color a medida que va subiendo el pH desde la parte inferior del tubo a la superior.

Para volver a la situación original echamos unas gotas de ácido sulfúrico con un gotero y veremos cómo se produce el desplazamiento hacia la formación del dicromato por exceso de cationes hidronio a la derecha. De esta manera, nuestro alumnado de 2º de Bachillerato puede ver aplicado directamente el principio de Le Châtelier gracias al cambio de color que se produce al pasar del dímero al monómero.

B) CRISTALIZACIÓN DEL CROMATO DE POTASIO

La belleza del color de estos derivados del cromo hace que sus cristales sean particularmente atractivos, como podemos ver en el caso del dicromato de potasio. De ahí la posibilidad de cristalizar el K_2CrO_4 obtenido en forma de sal amarilla, algo que podemos hacer en 2º o 3º de ESO si empleamos las medidas de seguridad adecuadas para trabajar con compuestos de esta naturaleza.

Para ello recubrimos el interior de un cristalizador con un plástico tipo film, para que, cuando se formen los cristales, podamos retirarlos sin que se queden adheridos al vidrio del fondo. Es evidente que, si queremos obtener cristales de K_2CrO_4 puros, hay que retirar la cosecha de las aguas madres antes de que ésta se evapore por completo. Como en nuestro caso, eso nos resulta innecesario, dejamos que la disolución se evapore por completo, obteniendo el residuo seco de cromato amarillo, con algún resto de sosa entre las estructuras del cromato.

C) FORMACIÓN DEL ÁCIDO CRÓMICO Y MEZCLA SULFOCRÓMICA

Para elaborar el ácido crómico aprovecharemos la receta de la mezcla sulfocrómica, una mezcla que se usa en todos los laboratorios para el lavado del material de vidrio gracias al poder oxidante de la combinación de H_2CrO_4 y H_2SO_4. En ella, el ácido crómico es el oxidante encargado de eliminar los restos de grasa y las pátinas de metal que puedan haber quedado en los materiales de vidrio.

El ácido crómico H_2CrO_4 es un ácido fuerte en su primera disociación, análogo estructural del ácido sulfúrico. Se considera el resultado de hidratar el CrO_3 u óxido de cromo (VI), un compuesto ácido que suele presentarse en forma de escamas o cristales de color rojo oscuro. En disolución acuosa el H_2CrO_4 aparece en equilibrios complejos con el dicromato, aunque a pH<1 el H_2CrO_4 es la especie dominante[2]. No obstante este

[2] Burriel, F., Química Analítica Cualitativa, Ed. Paraninfo, Madrid, 1992, p. 598.

ácido es tan inestable, que se descompone rápidamente precipitando en cristales rojos de CrO_3 al bajar la temperatura del medio o en dicromato al aumentar el pH.

Para obtener el ácido crómico basta con bajar el pH por debajo de 1, por lo que la mezcla sulfocrómica actúa como una disolución oxidante y corrosiva muy efectiva como agente de limpieza, aunque su toxicidad hace que deba tratarse con sumo cuidado.

La mezcla sulfocrómica que realizamos aquí no es más que un análogo a escala de la receta habitual que usa 100g de $K_2Cr_2O_7$, 100 ml de H_2SO_4 concentrado y 4L de agua destilada[3]. Nosotros hemos usado 1g $K_2Cr_2O_7$, 1 ml de H_2SO_4 concentrado y 40ml de agua destilada.

A medida que se añade el ácido a la disolución de dicromato se observa cómo se enrojece respecto al color naranja de la disolución de dicromato, gracias a la aparición del H_2CrO_4 y que puede ser mucho más oscura a medida que se concentre en los derivados del cromo. La formación del ácido crómico y la elaboración de la mezcla sulfocrómica pueden hacerse en 2º de Bachillerato, con la idea de que el alumnado extienda el concepto que tiene de lo que es un ácido y considere que aún siendo un ácido puede tener una actividad rédox importante.

[3] http://library.med.utah.edu/WebPath/HISTHTML/MANUALS/ACIDGLAS.PDF

D) VOLCÁN DE DICROMATO DE AMONIO

Si hay un clásico entre las prácticas de química recreativa esa es la del volcán de dicromato, no sólo por su espectacularidad, sino por toda la química que permite aprender dependiendo de las variantes que se empleen. No obstante, nosotros no somos muy partidarios de esta experiencia tal cual, debido a la toxicidad del Cr(VI) del dicromato, que es el material de partida que se emplea. A pesar de que aparentemente todo el dicromato de amonio se acaba transformando en óxido de cromo (III) siguiendo la reacción[4]:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2O_3\ (s) + N_2\ (g) + 4\ H_2O\ (g)$$

Nosotros a la hora de realizar esta práctica hemos seguido básicamente la propuesta en la nota anterior, pero hemos añadido algunas variaciones que en ningún caso son nuestras ya que, de una u otra forma, aparecen en Internet de forma habitual, como el encendido con cinta de magnesio o la inclusión de la mezcla de bicarbonato de sodio con azúcar bajo la montaña de dicromato de amonio[5].

De cualquier forma y a pesar de lo familiar que resulta para todos nosotros esta práctica hay consideraciones que tenemos que tener siempre en mente[6]. La primera y sin dudas más importante es que estamos trabajando con compuestos de cromo (VI) y cromo (III), tóxicos y en el caso del VI, manifiestamente carcinógeno, por lo que no podemos dejar que nuestro alumnado realice esta práctica sin adoptar las medidas necesarias, uso de guantes, mascarillas y batas de laboratorio. Y aún siendo una experiencia de cátedra, para que el alumnado simplemente la observe, hay que llevarla a cabo en vitrina de gases, porque el Cr_2O_3 se dispersa en forma de ceniza por todos sitios y además porta pequeñas fracciones de $K_2Cr_2O_7$ sin reaccionar[7]. La segunda cuestión es práctica. Es mejor usar poco dicromato, pues el resultado es el mismo, se ahorra reactivo y además nos evita después tener que limpiar y eliminar grandes cantidades de producto[8]. Otra cuestión importante es optimizar la belleza de la reacción pegando una cartulina negra sobre el fondo de la campana de gases, bajar las persianas y apagar las luces para una experiencia más satisfactoria.

Los pasos para recrear nuestro "volcán" de dicromato son los siguientes:

---

[4] Alonso F. V., Taller de Química Espectacular, Universidad Politécnica de Madrid, 2013.
http://quim.iqi.etsii.upm.es/vidacotidiana/Tallerquimicaespectacular.pdf
Cf. Mahieu, B., Apers, D.J., Capron P.C., *Thermal decomposition of ammonium dichromate, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, Volume 33, Issue 9, September 1971, pp.* 2857–2866.

[5] Otra posibilidad bastante más limpia la describimos en:
Martínez-Troya, D., Martín-Pérez, J.J., Estudio para la utilización experimental de los óxidos e hidróxidos de cromo en las enseñanzas medias, Bórax, 2 (1), 2017, pp. 56 y ss.

[6] En Youtube hay decenas:
https://www.youtube.com/watch?v=Zp1_i1W2oYk
https://www.youtube.com/watch?v=DD6uh01X7Gg

[7] Pasamos las cenizas posteriormente a agua y ésta se coloreó levemente de una tonalidad amarillenta.

[8] Nosotros lo utilizamos para una práctica de cromado electrolítico.

a) Preparación del lecho de arena y la mezcla de bicarbonato de sodio y azúcar:

La idea de colocar debajo un poco de azúcar con bicarbonato de sodio[9] no es tanto la de emular el experimento famoso de La serpiente de Faraón[10], como lograr que pequeños movimientos de la arena, faciliten la formación de nuevas chispas y fulguraciones, como ya veremos de ahí que no respetemos las proporciones habituales del protocolo que más o menos invitan a 1:1 en masa, sino que utilizaremos una relación de 1:4 para la mezcla bicarbonato:azúcar.

Lo que ocurre es simplemente que el azúcar se carameliza con el calor a la vez que el CO_2 producido por la descomposición térmica del bicarbonato de sodio lo hincha como si fuese cualquier bizcocho en el horno y se generan unos brazos con forma de tentáculos que recuerdan a serpientes o a un krakens. Sin embargo en nuestro caso, tendrá una utilidad añadida, ya que al caramelizarse impregna las estructuras arborescentes que forma la porosa ceniza verde de Cr_2O_3 por lo que se mantendrá en una lenta combustión sin llama que recuerda aún más a la lava propiamente de las erupciones volcánicas.

Tomamos entonces unos 10g de $NaHCO_3$ y unos 40g de azúcar, y los molemos en un mortero, añadiendo en el mismo mortero alcohol etílico hasta formar una pasta espesa y moldeable que colocaremos sobre un lecho de arena. Después esa pasta se recubre un poco con arena y tenemos la base para nuestro volcán. Nosotros hemos utilizado un cristalizador, lo hemos protegido del contacto directo de la llama con papel de aluminio y ahí hemos colocado la arena, de manera que tenga un aspecto lo más parecido a un relieve posible.

Sobre ese pequeño montoncito en el centro añadiremos el dicromato, con un trozo de cinta de magnesio.

[9] Hidrogenocarbonato de sodio.
[10] Alonso F. V., Op.cit. pp. 7 y 8.

Las reacciones químicas del proceso son las siguientes[11]:

$$2\ NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

$$C_2H_5OH + 3\ O_2 \rightarrow 2\ CO_2 + 3\ H_2O$$

El proceso de caramelización del azúcar comienza a partir de los 120ºC e implica reacciones complejas que acaban formando toda una serie de compuestos[12], desde los derivados de la furanona, hasta el probable responsable del olor de la caramelización, el aldol:

CH3-CH=CH-CH(OH)-C=O

No obstante, como es comprensible, esa temperatura se queda corta por lo que una buena parte del azúcar bien se pirolizará[13], bien se quemará como un combustible más, generando CO_2 y H_2O y otra parte, en ausencia de O_2 al estar bajo tierra, se descompondrá hasta carbono.

b) Disponemos el dicromato de amonio y la cinta de magnesio:

Sobre la tierra anterior echamos dos cazoletas llenas de la cuchara espátula, porque no se necesita más, de manera que queden formando una especie de cono. Y en el cono introducimos una cinta de magnesio de manera que quede estable y sea lo suficientemente larga como para que se encienda sin que lo haga al mismo tiempo el dicromato. La reacción de combustión del metal es obvia:

$$Mg\ (s) + O_2 \rightarrow MgO$$

Para un mayor realce de la reacción hemos pegado una cartulina negra en el fondo y hemos utilizado otro cristalizador para subir un poco el recipiente donde se encuentra el volcán. De esta manera será mucho más fácil de ver desde las posiciones de nuestro alumnado y el efecto del fondo negro será mucho mayor. La encimera de la vitrina la hemos cubierto de folios para después recoger la ceniza de Cr_2O_3 que se forma, de otra manera sería muy engorroso.

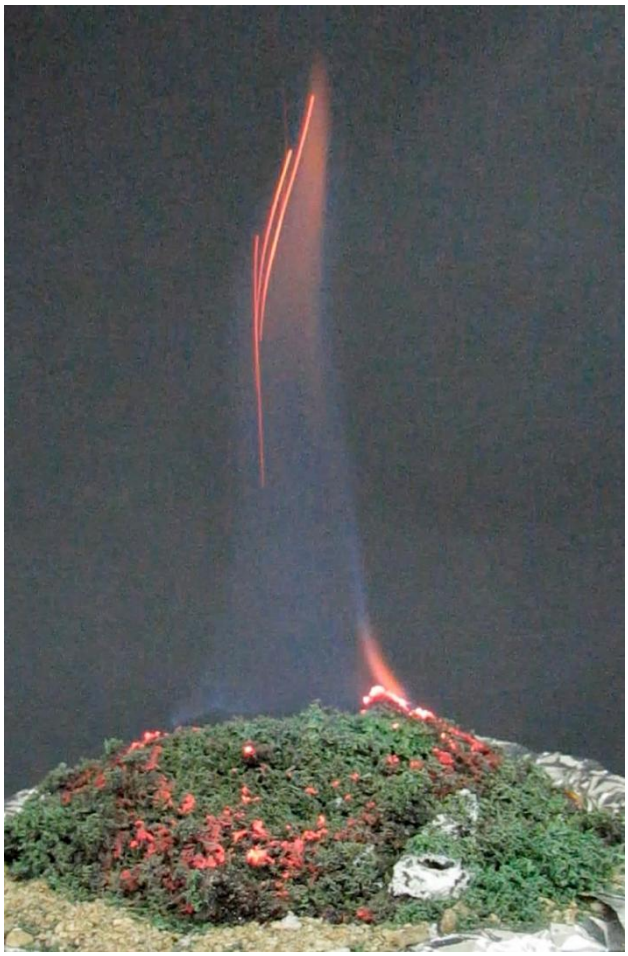
[11] Ibídem, p.8.

[12] Kroh, L.W., *Caramelisation in food and beverages, Food Chemistry*, 51, 373-379, 1994, pp. 373 y ss. http://www.kurtos.eu/dl/Caramelisation_in_food_and_beverages.pdf

[13] Moldoveanu, S.C., *Techniques and instrumentation in Analytical Chemistry, vo. 28 Pyrolysis of Organic Molecules: Applications to Health and Environmental Issues*, Elsevier, Amsterdam, 2010, pp. 442 y ss.

Tras lo que habría sido la erupción del volcán llega la segunda parte del experimento que comienza con la combustión sin llama del azúcar que impregna el Cr_2O_3 que de otra manera se hubiera apagado. Además la ceniza verde le da a la escena un aspecto "natural" bastante conseguido. Lo único que tenemos que hacer es echar un poco de alcohol (no arde con ese rescoldo) y prenderlo con el mechero.

Como ya comentamos con anterioridad, hay $(NH_4)_2Cr_2O_7$ que no ha reaccionado todavía entre las cenizas del óxido, por lo que nada más comienza el alcohol a quemar entre esas cenizas y nada más el bicarbonato comienza a expandir el azúcar, que se infla poco a poco, aparecen en la llama del alcohol trazos vivos provocados por la reacción inmediata de pequeños restos de dicromato, como se puede ver en las fotos.



En el resultado final se observan perfectamente los pequeños brazos que han salido de la tierra y que han permitido que en prácticamente todas las fotografías realizadas en esta segunda fase, surjan chispas de dicromato de amonio en las llamas del volcán ravivado. La escena final parece una isla desierta en medio de las latitudes tropicales. Además si se observan las laderas del volcán, las "corrientes de lava" siguen encendidas aunque pasen los minutos. Hemos tenido que añadir de vez en cuando un poco más de alcohol para continuar contemplando la escena.

E) OBTENCIÓN DEL PIGMENTO AMARILLO DE CROMO

El amarillo de cromo, también llamado amarillo de plomo, amarillo real, amarillo de Colonia, de Leipzig o incluso amarillo limón[14], es uno de los pigmentos históricos más importantes. Fue descubierto por Vauquelin y formó parte habitual de las paletas de los pintores del siglo XIX. Con el tiempo se comprobó que su estabilidad frente a la luz y a la humedad dejaba mucho que desear, descomponiéndose en Cr_2O_3 verde y en PbS negro[15].

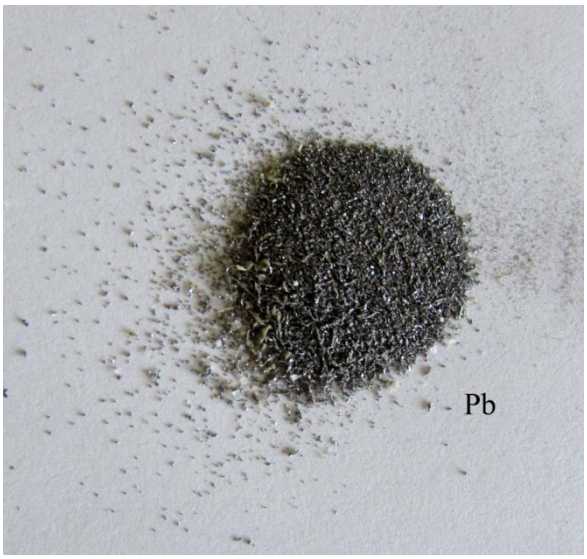
Para formar este pigmento, hemos empleado limaduras de plomo, que hemos disuelto en ácido nítrico diluido y lo hemos puesto en contacto con una disolución de

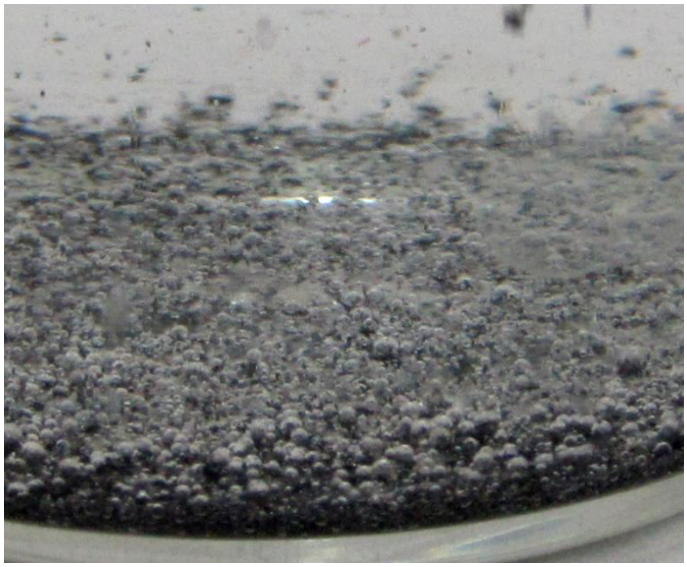
[14] Doerner, M., Los materiales de pintura y su empleo en el arte, 6ª Edición, Reverté, Barcelona, 1998, pp. 50 y 51.

[15] Ibídem, p.51. Donde además se nos narra que esta inestabilidad del amarillo de cromo es la responsable de que los girasoles de Van Gogh se hayan degradado a esas tonalidades tan características de verde sucio, mezcla evidente del negro y el verde.

cromato de potasio en exceso, para asegurarnos de que precipite todo el plomo en la sal insoluble, el cromato de plomo (II) o $PbCrO_4$ cuyo hermoso color amarillo hace de ella un pigmento muy interesante a pesar de su toxicidad.

Para disolver el plomo, lo mejor es utilizar limaduras recién obtenidas y echarlas directamente en una disolución diluida de HNO_3. Otros ácidos no oxidantes pasivan al metal e impiden la posteror disolución [16]. La disolución comienza rápidamente, pero es un proceso lento que conviene dejarlo durante la tarde y la noche para que al día siguiente todo el plomo se halle como Pb^{+2} incoloro. Si se quiere disolver trozos de mayor tamaño el proceso es más lento.





Las burbujas de NO son equivalentes a las de H_2 de cualquier otro metal que se esté oxidando y al mismo tiempo, disolviendo en nítrico, pero no deben de ser respiradas, por lo que es mejor hacerlo en la campana. En un día todas las limaduras de plomo han desaparecido y la disolución contiene suficiente Pb^{+2} como para hacer una buena cantidad de amarillo de cromo.

La reacción de disolución es[17]:

$$3\ Pb + 8\ H^+ + 2\ [NO_3]^- \rightarrow 3\ Pb^{+2} + 2\ NO\ (g) + 4\ H_2O$$

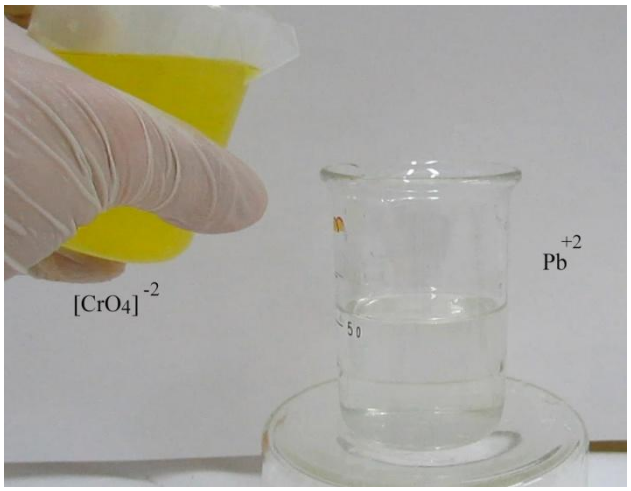
Para la disolución de cromato partiremos de $K_2Cr_2O_7$ que disolveremos en agua destilada sobre la que echaremos un poco de sosa cáustica para lograr un pH básico que aumente la concentración de $[CrO_4]^{-2}$ algo que en realidad es innecesario, ya que al

[16] Burriel, F., Op.cit. p. 427.
[17] Bailar, J.C., et al., Química Básica, Ed. Alhambra, Madrid, 1968, p.471.

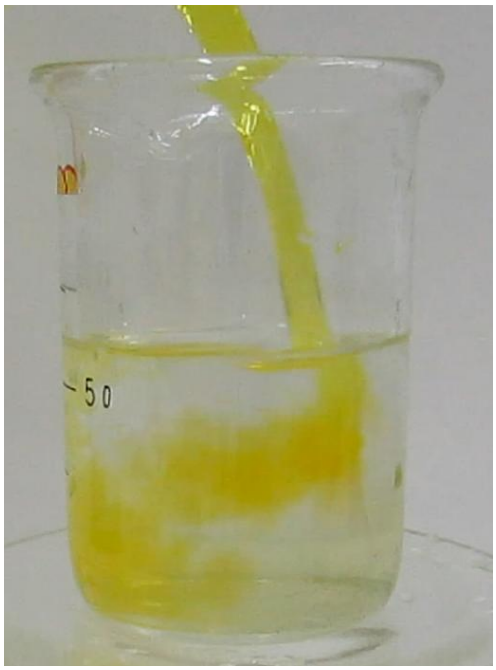
precipitar el $PbCrO_4$ tiraría del equilibrio cromato-dicromato hacia el cromato realizándose igualmente una precipitación cuantitativa[18].

$$Pb^{+2} + [CrO_4]^{-2} \leftrightharpoons PbCrO_4$$

A medida que las dos disoluciones se mezclan el precipitado aparece a modo de polvo muy fino y de un color amarillo intenso con un leve toque anaranjado. Para apreciarlo realmente hay que esperar unos minutos a que sedimente y después separar por filtración (lo ideal sería en un embudo Büchner con kitasato) con un papel de filtro de poro mínimo. Aunque si no queremos complicarnos, podemos separarlo por decantación.



Algunas fotos del proceso de precipitación nos sirven para describirlo:



[18] El pKs del $PbCrO_4$ es de 13,4. Obtenido de Burriel, F., Op.cit. p.1026, así como la ecuación de la precipitación.

El color final que se obtiene es de un amarillo anaranjado muy hermoso que puede regularse y matizarse en las diferentes tonalidades de amarillo que se desee por la adición de $PbSO_4$ de color blanco (o por una precipitación simultánea). Así los colores amarillos suelen llevar en torno al 25% de $PbSO_4$ mientras que los anaranjados como el nuestro presentan el pigmento puro, sin mezclas[19]. Tras dejarlo sedimentar unas horas y eliminar las aguas madres con una pipeta, hemos pasado el pigmento a un vidrio de reloj:

[19] Espinoza-Fernández, H., Pigmentos orgánicos e inorgánicos utilizados en las industrias de pinturas o recubrimientos y del plástico, Universidad de Chile, Santiago, 2008, pp. 30 y ss. http://repositorio.uchile.cl/tesis/uchile/2008/espinoza_h/sources/espinoza_h.pdf

F) CRISTALIZACIÓN DE CRISTALES DE ALUMBRE DE CROMO

Una de las prácticas más bonitas que se pueden llevar a cabo con el dricromato potásico es la formación de cristales de alumbre de cromo, cuyo color de rubí y sus formas cristalinas son realmente atractivas y hacen de la práctica una de las que más llama la atención del alumnado.

Nosotros vamos a adaptar un protocolo[20] a las cantidades que necesitamos, pero en el resto de cuestiones lo vamos a seguir al pie de la letra. La idea es convertir $K_2Cr_2O_7$ en cristales color rubí de $KCr(SO_4)_2$ dodecahidratado, siguiendo la reacción de Jones que acaba generando el aldehido correspondiente al alcohol primario utilizado y cromo (III). La reacción se puede resumir así[21]:

$$K_2Cr_2O_7 + 4\ H_2SO_4 + 3\ CH_3CH_2OH + 12\ H_2O \rightarrow 3\ CH_3CHO + 2\ KCr(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O + 7\ H_2O$$

Para ello pesamos 3 g de dicromato de potasio y lo disolvemos en unos 20 ml de agua destilada, acidificando con unos 2,5 ml de H_2SO_4 por lo que nos queda un color rojo intenso propio de las disoluciones del dicromato[22]. Sobre esta disolución se añadirá por goteo unos 20 ml de etanol de 80º de manera que reduzca al dicromato de forma controlada en una reacción que es exotérmica. Como para temperaturas superiores a los 40ºC el $[Cr(H_2O)_6]^{+3}$, de color violeta, intercambia una molécula de agua de su esfera de coordinación por un sulfato del medio, formando $[Cr(H_2O)_5SO_4]^+$ de color verde, debemos trabajar con un baño frío de hielo con agua, y agitar continuamente para homogeneizar el calor. Repetimos que la reacción es exotérmica y la temperatura superará fácilmente esos 40ºC con un goteo inapropiado o sin la agitación conveniente. Lo cierto es que el $[Cr(H_2O)_5SO_4]^+$ aparece a temperaturas mucho más bajas y como se hace en un medio con H_2SO_4 conviene que la temperatura no pase de 10ºC durante el largo proceso de adición del etanol que habrá de oxidarse a etanal y reducir al Cr^{+6} del dicromato.

La principal dificultad de la reacción es controlar ese ritmo de goteo del etanol para que la temperatura no se dispare. En el laboratorio se ha tenido que repetir un par de veces este experimento por culpa precisamente de un goteo demasiado rápido. Se

[20] López, J.D., Ortega, E., Prácticas de Química Inorgánica, UNED, Madrid, 1998. Pero tomado del enlace: http://www.unedcervera.com/c3900038/quimica_ingenieria/alumbre.html

[21] La copiamos directamente del protocolo anterior.

[22] Para la química de esta reacción nos remitimos al artículo:
Martínez-Troya, D., Martín-Pérez, J.J., Estudio para la utilización experimental de los óxidos e hidróxidos de cromo en las enseñanzas medias, Bórax, 2 (1), 2017, pp. 43 y ss.

aconseja que no vaya más rápido que una gota por segundo y siempre, agitando para que la temperatura no suba demasiado en el punto donde caen las gotas.

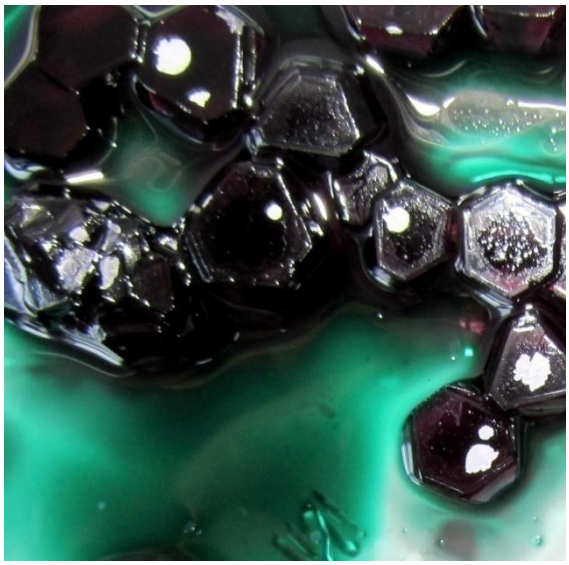
Nada más empezar el goteo se siente en olor dulzón y agradable del etanal, lo que es indicativo de que la reacción marcha. El color de la disolución debe tornarse marrón oscuro, casi negro, por el tono violeta del Cr^{+3}. Echemos un vistazo al montaje en dos tiempos diferentes de reacción.

Después de que se haya consumado la reacción química dejamos la disolución de Cr^{+3} en un cristalizador para que se vayan formando poco a poco los cristales de alumbre de cromo. Para ello contamos con la evaporación de las aguas madres, en un laboratorio que tiene una temperatura ambiente de unos 28ºC por lo que no tendremos problemas. Sin embargo, a esa temperatura, el $[Cr(H_2O)_6]^{+3}$ irá transformándose lentamente en $[Cr(H_2O)_5SO_4]^{+}$ que tiene mayor dificultad a la hora de cristalizar por lo que nuestros cristales de $KCr(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ se formarán en el seno de una disolución verde esmeralda.

Estos cristales se pueden hacer crecer hasta dimensiones verdaderamente llamativas, pero al ser muy solubles, son particularmente afectados por la humedad, de la misma manera que al deshidratarse cambian de color y se tornan opacos, perdiendo todo el atractivo que tienen. Debido a que dejamos la disolución a cristalizar un fin de semana, el calor ha evaporado la práctica totalidad de las aguas, lo que hace que los cristales puedan recubrirse de impurezas y motas que se aprecian realmente en algunos de ellos.

Si se desea hacer crecer algún cristal, conviene elegir el que esté mejor formado, y se vuelve a disolver el resto en la menor cantidad de agua posible, intruduciendo el cristal en esa disolución colgando de un hilo, respetando las mejores facetas. Si hay mucha agua, el mismo cristal que hemos elegido para hacerlo crecer puede disolverse a su vez ya que la solubilidad del $KCr(SO_4)_2$ es de 24,4g en 100 g de agua.

A la izquierda tenemos cómo dejamos la disolución para que cristalizase y a la derecha vemos cómo la encontramos tres días más tarde. Los cristales octaédricos del alumbre estaban bastante bien formados. Sobre algunos de ellos se veían contaminaciones de color blanquecino. Hay que reparar en el precioso color verde esmeralda de la disolución que queda, densa y aún cargada de cationes de cromo. En las fotos siguientes se puede ver bien el color rubí de los cristales, las contaminaciones y el color verde esmeralda de la disolución.



G) FABRICACIÓN DE UN ALCOHOLÍMETRO

Vamos a aprovechar la reacción de Jones, en la que alcoholes primarios y secundarios reducen al dicromato potásico a Cr^{+3} al tiempo que se oxidan a aldehídos o cetonas, para preparar un dispositivo que simula bastante bien lo que ocurre en un alcoholímetro de los que la Guardia Civil utiliza para establecer la cantidad de alcohol existente en sangre al soplar a través de un tubo.

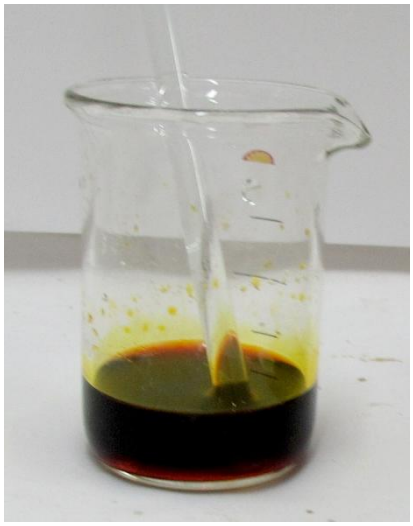
Está claro que no pretendemos lograr la sensibilidad adecuada, pero sí merece la pena por lo pedagógico que resulta para nuestro alumnado. La reacción química en la que se basa nuestro alcoholímetro es la siguiente[23]:

$$2\ [Cr_2O_7]^{-2} + 16\ H^+ + 3\ CH_3CH_2OH \longrightarrow 4\ Cr^{+3} + 11\ H_2O + 3\ CH_3COOH$$

El color de la disolución pasará de ser anaranjado por el ión $[Cr_2O_7]^{-2}$ a verde por el $[Cr(H_2O)_5SO_4]^+$ y eso nos permitirá conocer en qué grado hay alcohol en el aire que insuflamos en nuestro medidor.

a) Preparamos el reactivo de Jones:

Para ello usamos una punta de espátula de $K_2Cr_2O_7$ y un poco de H_2SO_4 en proporciones 1:1 en masa. En nuestro caso, como la cajita de plástico donde vamos a introducir la mezcla con la disolución, es pequeña, trabajamos con cantidades en torno al gramo. Primero echamos el dicromato en el vaso de precipitados, disolvemos con una cantidad de agua destilada (en nuestro caso unos 10 ml) y después añadimos el ácido con mucho cuidado, agitando constantemente para que el calor se disperse. Una vez a temperatura ambiente, añadimos unos 5 ml de acetona, que servirá para moderar la oxidación del alcohol (algo que en nuestro caso no nos interesa particularmente).

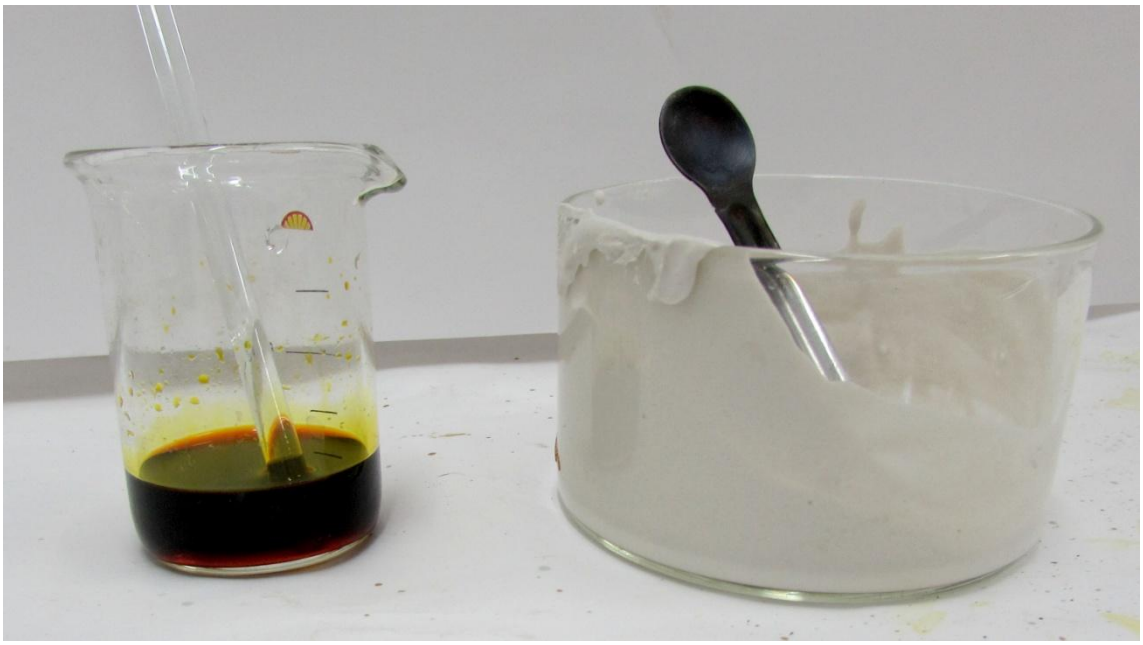


b) Preparamos escayola:

La escayola nos servirá de lecho para colocar la capa reactiva de dicromato. Para ello simplemente tomamos un poco de agua y hacemos la mezcla de manera que tenga cierta consistencia para que pueda adaptarse bien al recipiente.

Hemos elegido una escayola que se endurece en unos 10 minutos, por lo que se puede realizar sin problemas en una sesión de laboratorio normal con nuestro alumnado.

[23] Martínez-Troya, D., Martín-Pérez, J.J., Op.cit. p. 43.

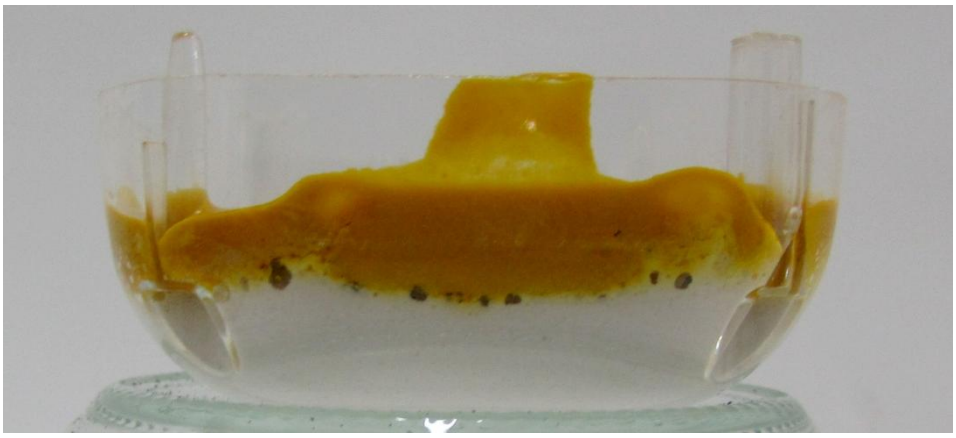


Disponemos la escayola sobre el recipiente que hemos elegido (una cajita de plástico que había servido anteriormente para contener un chupete) y esperamos a que cuaje.

c) Mezclamos la disolución de dicromato con otra porción de escayola:

La escayola es sulfato de calcio hemihidratado, es decir $CaSO_4 \cdot 1/2\ H_2O$ y al mezclarse con agua desprende calor y se endurece como yeso, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$[24]. Al añadirle la mezcla del dicromato, el agua comienza a burbujear por la exotermia hasta que queda una pasta anaranjada que dispondremos sobre el lecho de escayola ya endurecida de la parte inferior de la cajita.

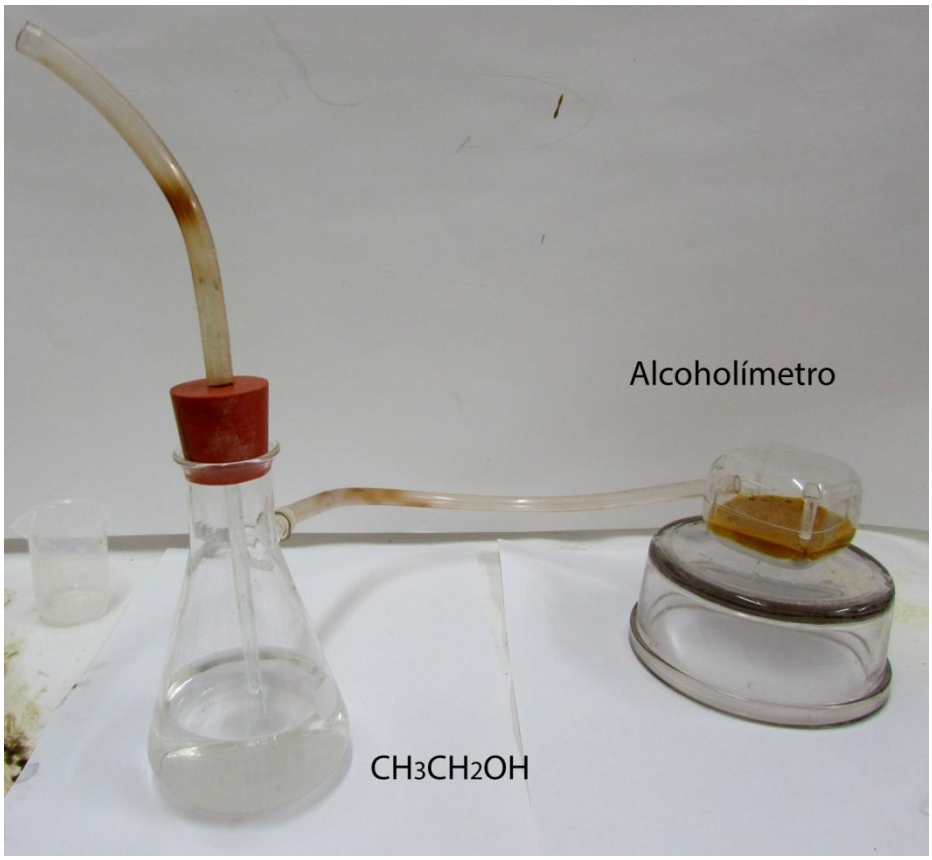
[24] Sharpe, A.G., Química Inorgánica, Reverté, Barcelona, 1993, p. 283.



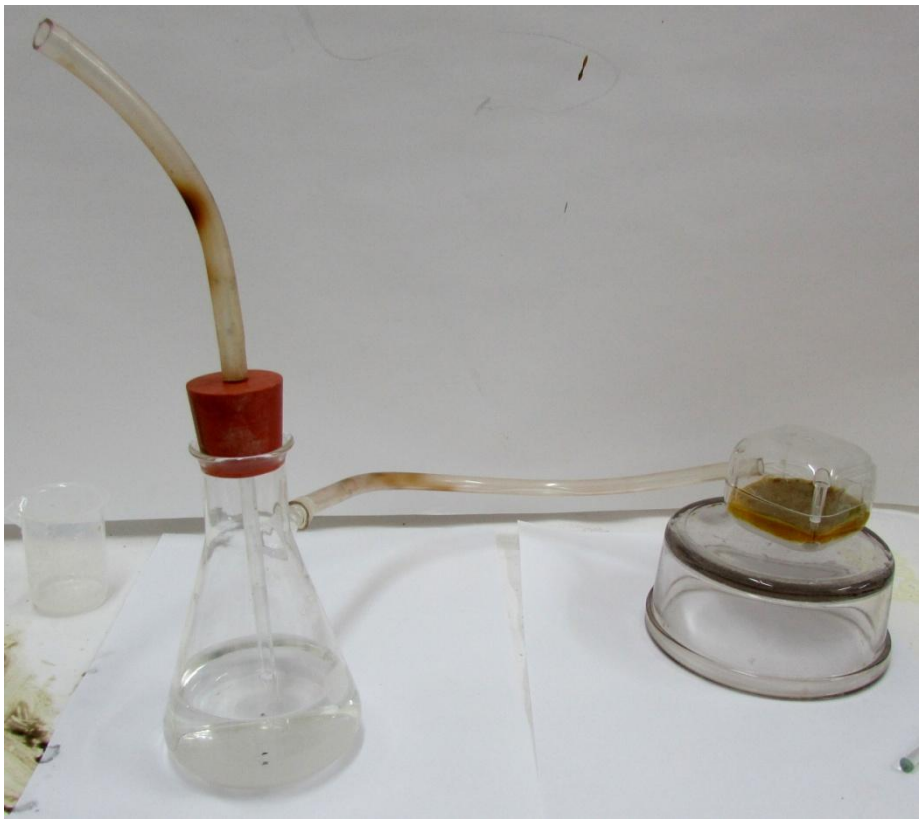
Una vez seca la pasta el aspecto es ligeramente diferente como veremos más adelante en las imágenes. Sólo queda hacer el montaje final y probarlo.

d) Montaje:

Hemos preparado una goma de conexión, que entra en el interior de la cajita a través de un agujero que hemos practicado en el plástico, y que está conectada a un kitasato lleno de alcohol, desde donde soplaremos a través de otro tubo, burbujeando y llevando aire cargado de vapor de alcohol a la cajita cerrada del alcoholímetro.



En la imagen anterior aún no se ha soplado, por lo que el dicromato no se ha reducido y sigue siendo de color naranja. En la siguiente hemos soplado a través del tubo y se puede apreciar perfectamente el cambio de color en la capa de escayola de la cajita.



Comparemos el antes de soplar y el después:

H) CROMADO ELECTROLÍTICO[25]

De entre todas las prácticas que hemos realizado a lo largo de este artículo en el que se recogen los principales experimentos que hemos considerado de interés para nuestro alumnado en los que participan bien el cromato bien el dicromato como compuestos esenciales, esta práctica de cromado electrolítico ha sido la más desesperante e insatisfactoria de todas, como si todas las circunstancias se rodeasen para que fuese un rotundo fracaso. En principio la teoría parece simple, el cromo del dicromato $[Cr_2O_7]^{-2}$ pasa a Cr metálico, que se electrodeposita sobre el metal que se quiera cromar, mientras que el H^+ se reduce a H_2 gaseoso que borbotea en el mismo cátodo. Sin embargo la realidad es mucho más compleja, ya que hay varias reacciones que compiten entre sí, por lo que controlar las condiciones de pH, de temperatura y de concentración es fundamental para obtener algo adecuado.

Las principales reacciones son las siguientes[26]:

a) En el cátodo (de cobre):

$$Cr^{+3} + 3e^- \rightarrow Cr^0$$

$$2\ H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

$$[Cr_2O_7]^{-2}\ 14\ H^+ + 6e^- \rightarrow 2\ Cr^{+3} + 7\ H_2O$$

b) En el ánodo (de grafito):

$$2\ H_2O \rightarrow 4\ H^+ + 4e^- + O_2$$

$$2\ Cr^{+3} + 7\ H_2O \rightarrow [Cr_2O_7]^{-2}\ 14\ H^+ + 6e^-$$

Resulta obvio que la reacción que nos interesa es la primera escrita para el cátodo (en nuestro caso de cobre) y se asume que la directa e inversa de la oxido-reducción del dicromato, se equilibran. De ahí que el balance general que se espera de la electrolisis implique una gran emisión de hidrógeno en el cátodo, el recubrimiento del cátodo con una capa de cromo metálico y el desprendimiento de oxígeno en el ánodo.

La realidad que obtuvimos fue un enorme desprendimiento de hidrógeno, un recubrimiento irregular y apenas perceptible, junto a una gran cantidad de Cr^{+3} que permanecía en disolución, coloreándola de un verde oscuro casi negro por la degradación del electrono de grafito utilizado como ánodo.

---

[25] En toda esta experiencia el artículo citado ha sido fundamental para todo:
Julve, E., Perspectiva general del cromado industrial: Características físicas del recubrimiento y tipos de cromado, Anales de la Real Sociedad Española de Química, 2001.
file:///C:/Users/User/Downloads/Dialnet-PerspectivaGeneralDelCromadoIndustrial-866610.pdf

[26] Obaid, N., et al., *Modelling the Electroplating of Hexavalent Chromium*, COMSOL-Conferencia de Boston, 2013, p.2.
https://www.comsol.com/paper/download/180829/obaid_paper.pdf

Desde el principio comprendimos que la experiencia iba a resultar difícil e inadecuada para clase, ni siquiera como experiencia de cátedra. El Cr^{+6} es demasiado peligroso como para trabajar en grandes cantidades, algo que nos hace siempre utilizar volúmenes mínimos, y eso aquí se nota, ya que hay que sumergir las piezas por completo. Además el proceso en sí es muy fluctuante y depende de tantos factores que debe de ser habitual obtener cromados deficientes en condiciones no industriales o en laboratorios de mayor nivel. Pero el proceso en sí tiene muchos otros problemas[27]. El primero y más determinante es que la escasa eficiencia de la semirreacción de reducción del Cr^{+3} a Cr^{0}, del 15 al 22%, frente a la de formación de H_2 que se produce en un 75-85% y lo peor es que ese hidrógeno dificulta la electrodeposición del cromo porque surge al tiempo que el cromo se deposita[28]. Otro problema es la incompleta electrodeposición del cromo, que deja sin cubrir las zonas rayadas o agujereadas (y nosotros pusimos un electrodo de cobre completamente "limpio" a base de retirar la suciedad con papel de lija). Si a esto unimos que hemos usado un generador de corriente continua, con tiempos muertos por tanto en la electrolisis, tenemos todos los requisitos para obtener un resultado detestable.

Hemos partido de una disolución de $K_2Cr_2O_7$ de unos 200g/L considerando el rango habitual de 150-300g/L que se utiliza en la industria[29] pero en un volumen mínimo de unos 40 ml. Así partimos de 8 g de dicromato, que disolvimos en agua destilada añadiendo tanto H_2SO_4 como fue necesario para la completa disolución (en torno a 1,5 ml). La temperatura la fijamos a unos 40ºC, algo fácil teniendo en cuenta que la temperatura ambiente del laboratorio era de 30ºC[30].

Empleamos como cátodo para el recubrimiento una placa de cobre que estaba bastante sucia, por lo que tuvimos la mala idea de frotarla con papel de lija y la lavamos con alcohol, pensando que el cromo recubriría las irregularidades. No lo hace. Sólo se deposita sobre superficies perfectamente pulidas y libres de grasa.

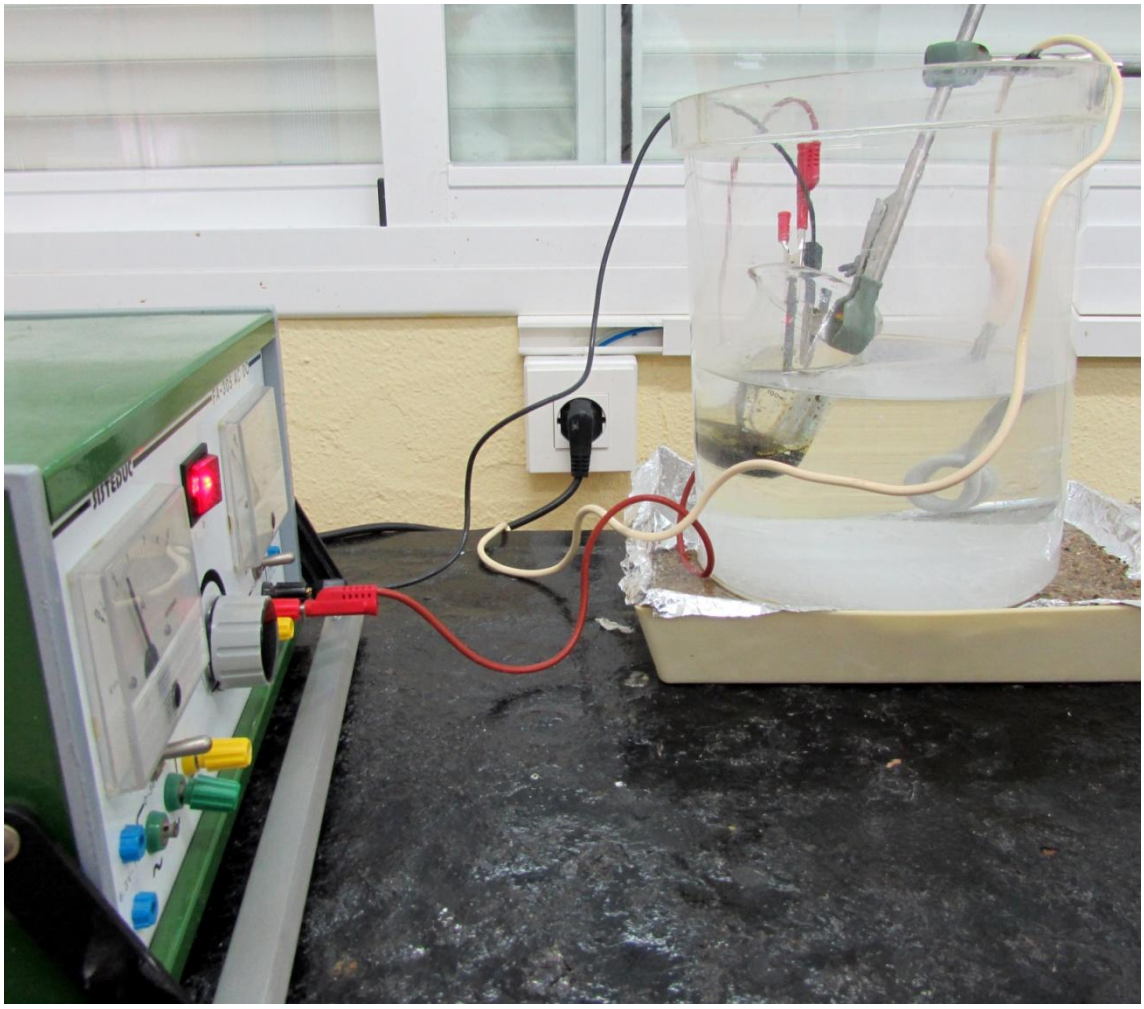
[27] Saravanan, G., Studies on the electrodeposition of chromium and its alloy from eco-friendly Cr(III) electrolytes and room temperature ionic liquids-RTIL, tesis doctoral, Bharathidasan University, 2009, pp. 13 y 14.
http://14.139.186.108/jspui/bitstream/123456789/7253/1/Saravanan%20PhD%20thesis%209.5.12.pdf
[28] Pillay, G. (ed.), *Industrial Electrochemistry and Electrochemical Engineering (General)* vol.13 nº 11, The Electrochemical Society, Pennington, 2008, p. 42. Cf. Julve, E., Op.cit.p. 21.
[29] Ibídem, p. 40.
[30] Un 13 de julio en Olvera (Cádiz), es lo que tiene.

Como ánodo utilizamos una barrita de carbono, en vez de una de plomo, que acabó prácticamente desintegrada por las condiciones ácidas y por el burbujeo del oxígeno.

Para mantener la temperatura del conjunto simplemente calentamos a unos 50ºC un baño de resina mediante un calentador eléctrico, y a la temperatura del laboratorio, hubo margen de trabajo en torno a los 40ºC.

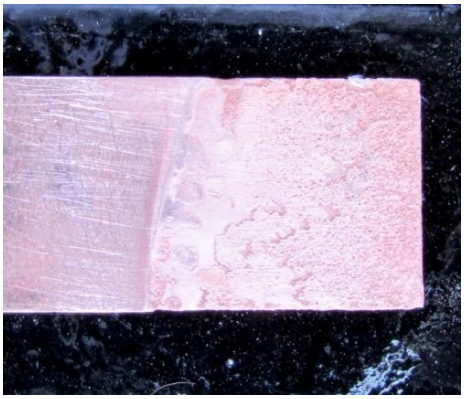
La corriente usada fue continua, de unos 6V y 1,4ª y proporcionada por un generador típico de los que tenemos en los laboratorios.

El montaje que usamos fue el siguiente:



La palangana sobre la que se encuentra el recipiente con el agua caliente, sirve simplemente para asegurar que no se nos vuelque con el ácido y el cromo en el vaso de precipitados. Está llena de arena y la base del cilindro se asienta perfectamente en ella, de modo que no pueda caerse por la tensión de los cables (más de una vez, al ir perdiendo masa el electrodo de grafito, se ha tambaleado todo el vaso de precipitados,

llegando a tocarse ambos electrodos). La idea de extremar las precauciones con semejante tipo de compuestos nunca está de más.



El resultado del cromado fue muy deficiente. El cobre había sufrido degradación en algunas partes de su superficie, sobre todo en la parte inferior, que había pasado más tiempo sumergida en el ácido. El cromo se había depositado de forma aleatoria, sin llegar a cubrir realmente la superficie, como puede verse, formando capas de escaso grosor que al menos no se desprendían con la frotación y el lavado.

En lugar de la disolución de $[Cr_2O_7]^{-2}$ teníamos una disolución verdosa, densa y llena de carbono procedente de un ánodo que se había desintegrado en el proceso. Era claro que buena parte del cromo se había quedado en la disolución como Cr^{+3} y no había pasado a Cr^0. Por otra parte se nos hizo evidente la necesidad de usar un ánodo de plomo en vez de grafito, aunque resulta obvio que, dada la peligrosidad del Cr^{+6} (en todo momento se ha trabajado con el batín, guantes y mascarilla adecuada a productos químicos de este nivel) y el pobre resultado, la experiencia queda descartada para llevarla a cabo con el alumnado.

I) DETERMINACIÓN DEL Fe (II) EN MUESTRA POR DICROMATOMETRÍA

El poder oxidante del dicromato potásico hace que sea un compuesto muy útil a la hora de realizar valoraciones rédox, pudiéndose aprovechar incluso el cambio de coloración que se produce al pasar a Cr (III), verde. El valor del par rédox para la semirreacción de reducción del dicromato es ε^o ($[Cr_2O_7]^{-2}/Cr^{+3}$) = 1,33V[31], lo que permite muchas oxidaciones de compuestos, entre ellos la del Fe^{+2} a Fe^{+3} con un potencial de ε^o (Fe^{+3}/Fe^{+2}) = 0,77V.

La reacción global en medio ácido será[32]:

$$6\ Fe^{+2} + [Cr_2O_7]^{-2} + 14\ H^+ \rightarrow 6\ Fe^{+3} + 2\ Cr^{+3} + 7\ H_2O$$

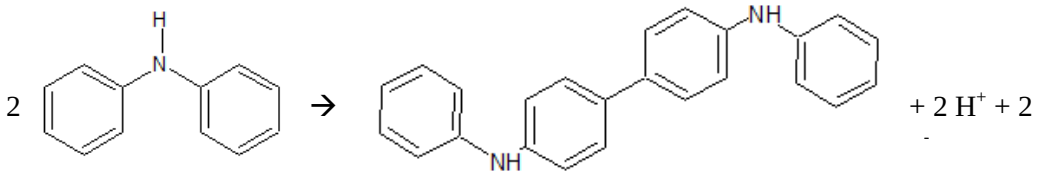
Tradicionalmente el dicromato potásico se ha usado para determinar la cantidad de hierro por muchas razones, al margen de su fuerte carácter oxidante. Su pureza suele ser suficiente en la mayor parte de los casos y sus disoluciones son estables en el

[31] Burriel, F., Op.cit. p. 1011.
[32] Arancibia-Araya, E., Manual de laboratorio, Química Analítica II, Universidad de la Serena, 2007, p. 1.

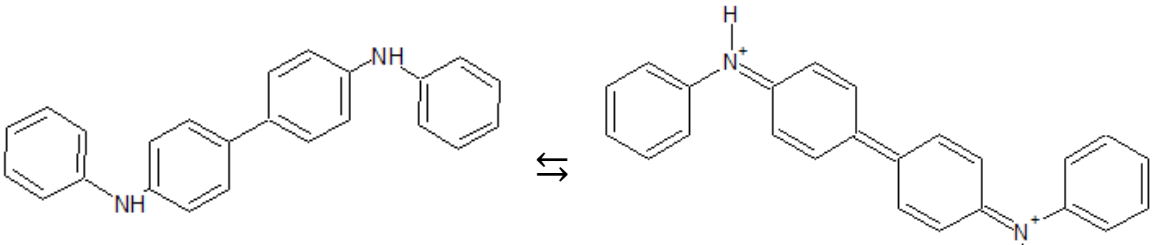
tiempo, lo que supone una gran comodidad al tiempo que un nada despreciable ahorro de un compuesto bastante tóxico[33].

Nosotros vamos a usar una disolución de dicromato potásico para valorar una cantidad de caparrosa o $FeSO_4$ que tiende a oxidarse lentamente formando un recubrimiento amarillento-anaranjado de $Fe_2(SO_4)_3$ al tiempo que, siendo higroscópico, tiende a retener gran cantidad de agua de la atmósfera[34]. De esta manera podemos establecer qué porcentaje de Fe^{+2} tenemos verdaderamente en la muestra pesada y relacionarlo con las condiciones de almacenamiento[35].

Para determinar el punto final de la valoración usaremos una disolución de difenilamina en ácido sulfúrico, que da una disolución incolora. La difenilamina se oxida irreversiblemente a difenilbencidina, a su vez incolora, para pasar después reversiblemente a la forma violeta[36].



Difenilamina (incolora) Difenilbencidina (incolora)



Difenilbencidina (incolora) Difenilbencidina (violeta)

La oxidación de la difenilamina se produce sólo cuando todo el Fe^{+2} ha pasado a Fe^{+3} de manera que no hay equívoca sobre cuándo ha concluido la valoración del hierro. Sin embargo para que se produzca la oxidación de la difenilamina en el intervalo conveniente es preciso bajar un poco el potencial rédox del Fe^{+2}/Fe^{+3} mediante la

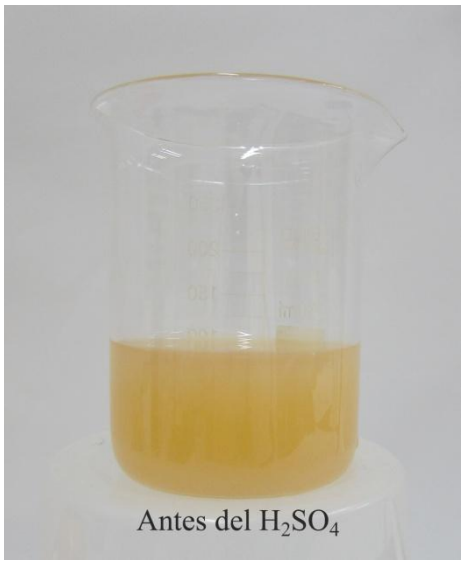
[33] Ibídem, p. 1
[34] Para todos estos datos se puede consultar: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/24393#section=Density
[35] Para los datos concretos emplearemos los utilizados en la práctica de este grupo, donde el alumnado explica muy bien el proceso (si no tenemos en cuenta que no usan guantes de protección): https://www.youtube.com/watch?v=H9HBRmP9bqw
[36] Mendoza-Velarde, M.M., Evaluación del Método Analítico de Espectroscopía de absorción atómica por llama para su aplicación en la «Determinación de Hierro en concentrados de cobre de la concentradora-Toquepala», Universidad Nacional de S. Agustín, Facultad de Ingeniería de Procesos, Arequipa, Perú, 2015, pp. 25, 26. http://repositorio.unsa.edu.pe/bitstream/handle/UNSA/64/B2-M-18043.pdf?sequence=1

adición de H_3PO_4 que forma con el Fe^{+3} el complejo $[Fe(PO_4)_2]^{-3}$ que retira de la disolución el Fe^{+3} facilitando la oxidación del Fe^{+2}, que se produce en el intervalo necesario para que la difenilamina se oxide inmediatamente a continuación[37].

El proceso detallado es el siguiente:

A) Pesamos 2 g de $FeSO_4$ impuro, que contiene agua y un cierto porcentaje de $Fe_2(SO_4)_3$, que se aprecia en forma de cristalitos de color marrón y lo pulverizamos usando el mortero.

De esta manera se podrá disolver mejor en unos 100 ml de agua, que acidificamos añadiendo 25 ml de ácido sulfúrico concentrado, lo que ralentizará el proceso de oxidación de Fe^{+2} a Fe^{+3}, una oxidación muy favorable a pH neutros y básicos[38].



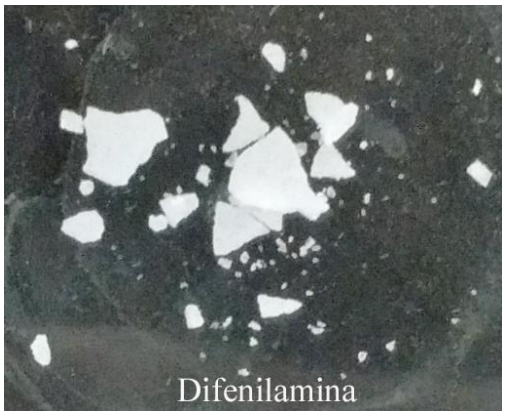
[37] Ibídem, p.25.

[38] Cotton, F. A., Wilkinson, G., Química Inorgánica Avanzada, Editorial Limusa, México, 1990, p.910. Cf. Martínez-Troya, D., Martín-Pérez, J.J., Propuesta para la diferenciación experimental entre óxidos e hidróxidos usando compuestos de hierro, Bórax, 1 (1), 2016, pp. 22 y ss

De esa disolución problema tomamos 25 ml con una probeta y añadimos 25 ml de ácido sulfúrico al 5% preparado agua destilada (al igual que todas las disoluciones), por lo que tendremos 50 ml de disolución ácida.

Para que el Fe^{+3} forme un complejo que baje un poco el potencial del par rédox Fe^{+3}/Fe^{+2} añadimos 5 ml de ácido fosfórico al 85% con pipeta. De esta manera se formará el complejo $[Fe(PO_4)_2]^{-3}$ que elimina al Fe^{+3} y la valoración termina justo cuando empieza la oxidación del indicador.

B) Para la preparación del indicador[39] tomamos 0,1 g de difenilamina y los disolvemos en 10 ml de H_2SO_4 para obtener una disolución al 1% del indicador en unas cantidades mínimas, dada la toxicidad de la difenilamina. La disolución se lleva a cabo de forma inmediata y es incolora. La presencia de trazas de nitratos en el ácido hace que se torne rosácea[40]. En nuestro caso tuvimos que prepararla dos veces porque con el paso del tiempo se tornó azul por algún contaminante (algún oxidante o restos de papel).



Aquí podemos ver cómo se nos ha coloreado por la presencia de restos de algún oxidante (de ahí que la prueba de la difenilamina para determinar la presencia de nitratos no sea específica).

[39] Luzardo, M., Manual de Laboratorio de Química Analítica, Universidad Nacional Experimental Politécnica Antonio José de Sucre, Caracas, 2006, p.61. https://labanalitica.files.wordpress.com/2010/04/cemento.pdf

[40] Burriel, F., Op.cit. p. 903.

Si bien es cierto que hemos encontrado referencias indicando que en presencia de H_2SO_4 concentrado se vuelve de color azul intenso[41] quizás por el poder oxidante de este ácido concentrado, no comprendemos que sea un hecho el que se pueda almacenar y conservar como indicador (incoloro) largo tiempo en las condiciones de preparación indicadas, por lo que probablemente la referencia habría que aceptarla en algunas condiciones determinadas, aunque lo cierto es que nuestras disoluciones de difenilamina azulean con el paso del tiempo al dejarlas en contacto con el aire.

Se añaden unas 5 gotas del indicador preparado a la disolución ácida de Fe^{+2} que se va a titular con $K_2Cr_2O_7$. De esta manera la disolución de Fe^{+2} a valorar es de unos 55 ml de volumen y apenas presenta color, siendo perfectamente transparente. Pasamos la disolución problema a un erlenmeyer para poder agitarla con comodidad durante el proceso de valoración.

C) La disolución de $K_2Cr_2O_7$ se prepara disolviendo 2,5g del compuesto en 500 ml de agua destilada. No vamos ni a secar y a estandarizar la concentración[42], como se recomienda, sino que haremos como si el dicromato fuera un patrón primario (no está lejos de serlo realmente por la estabilidad de sus disoluciones). Se rellena la bureta con cuidado para realizar la valoración.

D) La valoración en sí es un proceso bastante bonito desde el punto de vista del color. Cada gota de dicromato que cae sobre la disolución de hierro se colorea inmediatamente de azul intenso que desaparece a medida que movemos el erlenmeyer. Con el paso del tiempo el Cr^{+3} (verde por la presencia de sulfatos) va apareciendo e intensificándose hasta que la coloración se torna verde oscuro y vira finalmente a un azul-púrpura, que en nuestro caso, por exceso de indicador, queda casi negro, mostrando el punto final de la valoración de forma estable.

En el proceso se han consumido unos 13 ml de la disolución de $K_2Cr_2O_7$ que habrán oxidado el Fe^{+2} a Fe^{+3} permitiéndonos conocer su concentración exacta y la riqueza existente en el bote del que tomamos la muestra. Realizando las operaciones estequiométricas correspondientes, obtenemos que en la muestra de 2g de caparrosa hay una cantidad de 0,81g de $FeSO_4$ puro. El resto estará formado por agua y por $Fe_2(SO_4)_3$ formado a partir del Fe^{+2}. La riqueza de nuestro bote de sulfato de hierro (II) es por tanto del 40,5%. A poco que nos descuidemos se nos habrá transformado todo en el derivado de Fe^{+3} por lo que las condiciones de conservación no son las más idóneas.

Como podemos comprobar la dicromatometría es un procedimiento muy útil a la hora de determinar el hierro y podemos emplearlo para conocer el hierro existente en una muestra de suelo, de mineral[43] o de cemento.

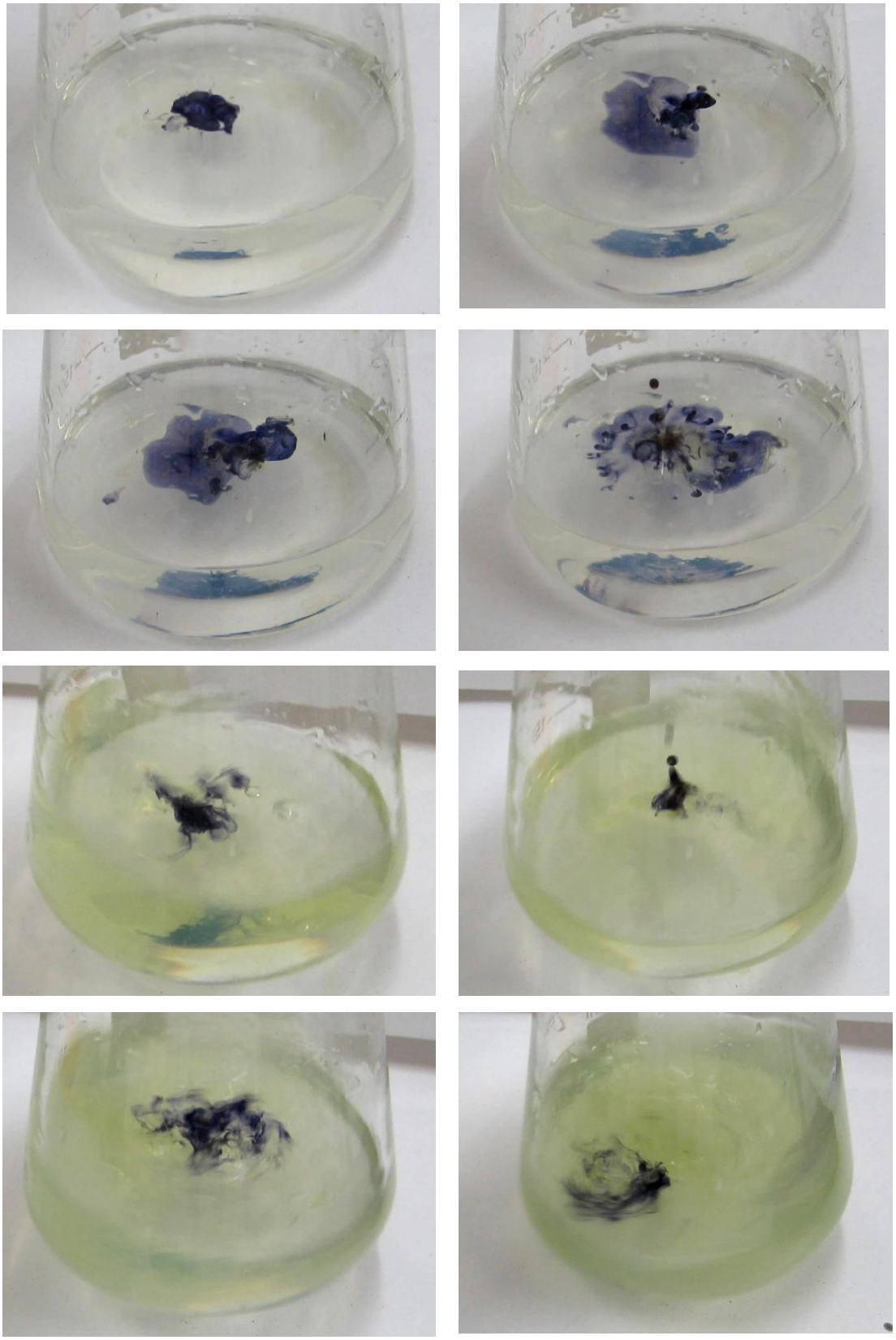
---

[41] Ver la sección de propiedades físico químicas de la sustancia: http://datasheets.scbt.com/sc-205995.pdf

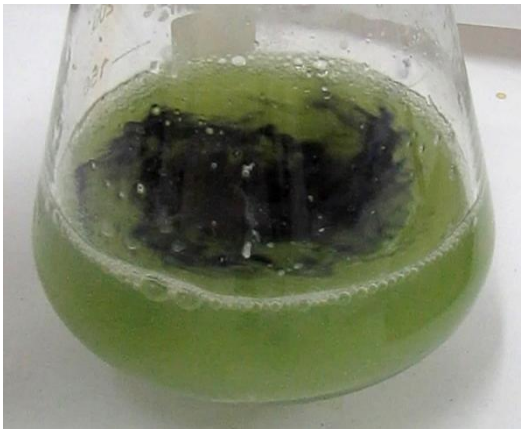
[42] Luzardo, M. op.cit. p.63.

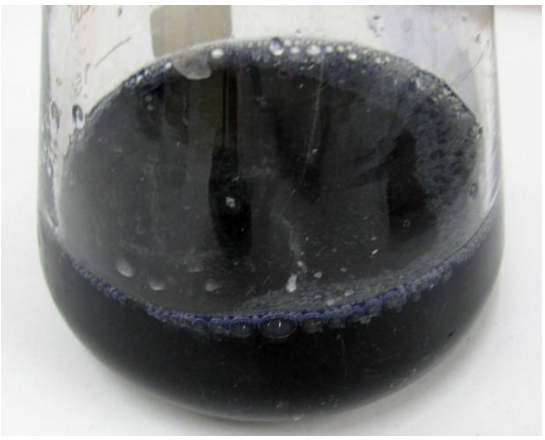
[43] Oyola-Martínez, R., Titulación REDOX: determinación de hierro en un mineral, Universidad de Puerto Rico, Humacao, 2014.

Aquí podemos ver algunas de las imágenes del proceso de valoración.

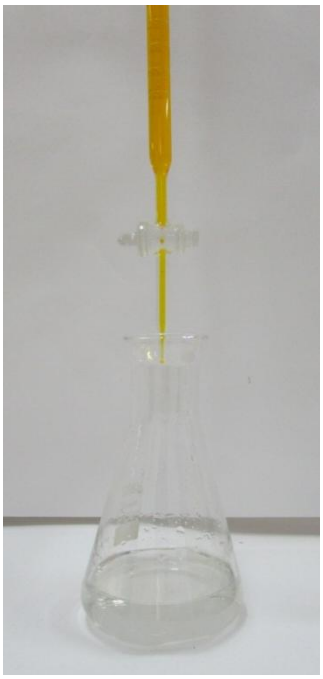


http://www.uprh.edu/royola/index_htm_files/Titulacion_redox.pdf



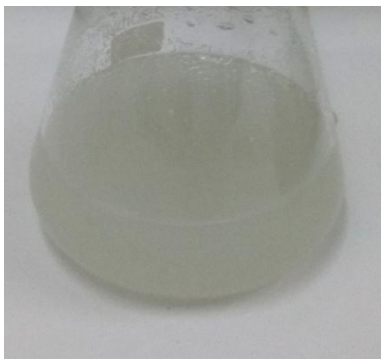


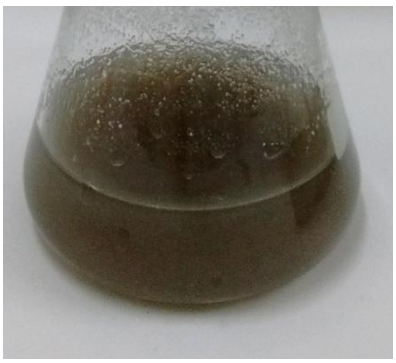
Podemos comparar el cambio de coloración comparando los colores de la disolución problema antes de empezar la valoración y una vez finalizada. El contraste es contundente gracias al tono azul-violeta del indicador.

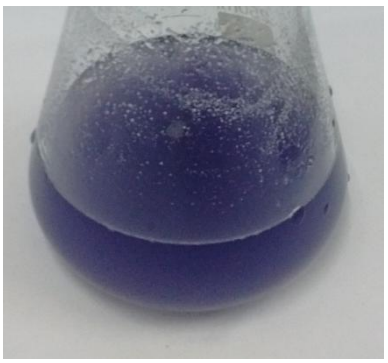


Repetimos la experiencia utilizando una mayor concentración de hierro (II) y unas tres gotas de indicador (menos que en el caso que hemos presentado como ejemplo para nuestro alumnado). En esa nueva experiencia puede observarse perfectamente el color verde pálido de la disolución de partida, cómo después se oscurece en un tono pardo un tanto grisáceo para acabar con el color violeta característico de la especie oxidada del indicador.

Aquí podemos ver tres imágenes de la secuencia referida.







J) TÉCNICA DE REVELADO DE LA GOMA BICROMATADA

El origen de esta técnica de revelado fotográfico arranca a finales del siglo XVIII con la percepción de Louis-Nicolas Vauquelin sobre el efecto que la luz tiene sobre el dicromato, así como con las aplicaciones de Mongo Ponton donde papel impregnado en dicromato mostraba sensibilidad a la luz[44]. Sin embargo será John Pouncy quien a finales del XIX realizará los primeros revelados a la goma bicromatada.

El proceso es aparentemente sencillo. Consiste en cubrir papel de acuarela con una pasta hecha con una mezcla de goma arábiga, $K_2Cr_2O_7$ y un pigmento. Al colocar encima el negativo de una imagen la luz penetra más por las zonas claras y menos por las oscuras de ese negativo. Al exponerlo a una fuente de rayos ultravioleta (nosotros usaremos la luz del sol) la goma arábiga se torna insoluble por la acción del dicromato y por tanto fija el pigmento en el papel en aquellos lugares donde se haya endurecido. Después basta lavar con cuidado para retirar la pasta, que sólo se despegará de los lugares donde no haya dado el sol según la disposición del negativo. Como el negativo es inverso donde en el negativo hay negro no se fijará el pigmento dado que la radiación se absorbe y no atraviesa la lámina, por lo que no endurecerá la goma y después se podrá retirar con agua, quedando el color blanco de la hoja de papel. De la misma manera, será en las zonas claras del negativo por donde la luz penetrará sin problemas y la goma se tornará insoluble, por lo que tras el lavado permanecerá con el pigmento, generando la aparición de las formas oscuras de la imagen primitiva.

Desde el punto de vista químico el proceso es complejo ya que la goma arábiga es un exudado natural formado por polisacáridos de alta masa molecular que se encuentran entrelazados formando una estructura sólida de color amarillento que es soluble e hidrolizable dependiendo de las condiciones (no es fácil solubilizar una piedra de goma a baja temperatura y sin agitación continua)[45]. El dicromato oxida particularmente los grupos alcohol de esos polisacáridos[46], convirtiéndolos en grupos cetonas, aldehídos o ácido según el caso, proceso facilitado por la radiación ultravioleta. Como consecuencia de esos grupos alcohol la goma arábiga es reductora por lo que reducirá al $K_2Cr_2O_7$ que pasará a Cr_2O_3. Ese Cr_2O_3 se forma en el mismo interior del polímero, cosiéndolo estructuralmente e insolubilizándolo[47]. El óxido de cromo (III)

---

[44] James, C., *The book of alternative photographic processes*, 3ª edición, *Course Technology, Cengage Learning,* Boston, 2015, pp. 222 y ss. Este excelente libro se puede utilizar para llevar a cabo todo el procedimiento de este apartado, aunque nosotros lo hemos complementado con informaciones procedentes de otras fuentes, debido a la gran variedad de protocolos existentes para la elaboración tanto de la masa de dicromato como para el proceso de revelado.
http://www.christopherjames-studio.com/build/materials/The%20Book%20of%20Alt%20Photo%20Processes/SAMPLE%20CHAPTERS/GumBichromateSm.pdf

[45] http://www.fao.org/docrep/w6355e/w6355e0g.htm#TopOfPage

[46] Kumar, P., Khan, Z., Oxidation of gum Arabic by soluble colloidal MnO_2, Carbohydrate Research, 2005 May 23;340(7):1365-71.

[47] Bjoerngaard, H., The Chiba System 千葉方式 : A Non Toxic Alternative to the Dichromate Processes, Graduate School of Science and Technology, Chiba University, 2007, p. 4.
file:///C:/Users/User/Downloads/TheChibaSystem-HR.pdf

queda a modo de grapa entre la maraña de los polisacáridos, como la paja de un adobe, impidiendo que el agua pueda hacer efectivos los puentes de hidrógeno y solubilizar la goma. No obstante estos procesos de oxidación son complejos y la formación del Cr_2O_3 puede tener más de un origen, teniendo en cuenta la gran cantidad de reductores que podemos encontrar en el ambiente.

De cualquier forma, y teniendo siempre en cuenta la toxicidad del $K_2Cr_2O_7$, el método es tan fácil como espectacular a la hora de realizarlo en clase con nuestro alumnado. Además las cantidades de dicromato que se emplean pueden minimizarse para poder confinar y reutilizar los residuos, o reducirlos a Cr_2O_3, mucho menos tóxico. No obstante siempre se pueden buscar otras alternativas[48].

El procedimiento a seguir es el siguiente:

1) Preparación de la mezcla fotosensible[49]:

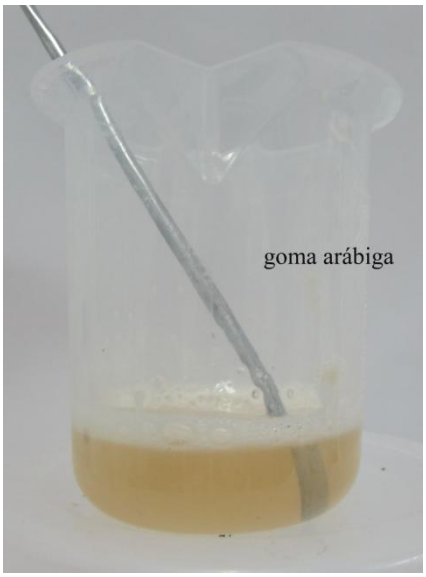
Para la disolución de dicromato se propone unos 13 g disueltos en unos 100 ml de agua caliente, mientras que para la goma arábiga se empleará una proporción de unos 30 g de goma disueltos en 90 ml de agua.

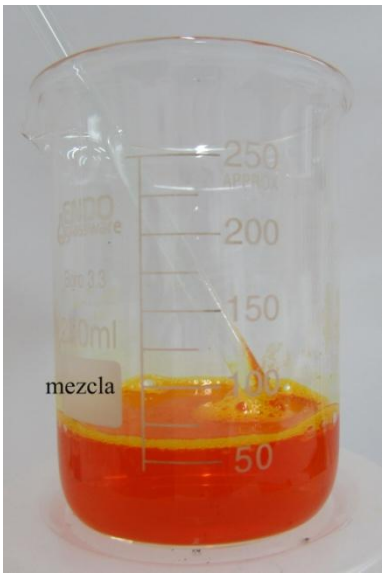
Como la cantidad de masa que vamos a usar es pequeña, ya que la extensión de papel que emplearemos es la parte central de un din-A3 reduciremos las cantidades a unos 2,2g de $K_2Cr_2O_7$ disueltos en unos 16 ml de agua y 5g de goma arábiga disueltos en 15 ml agua.

Comenzamos calentando agua a una temperatura de entre 50 y 60º disolviendo la goma poco a poco, echando pequeñas cantidades hasta formar una papilla (si se le echase toda el agua a la vez se formarían innumerables grumos difíciles de eliminar).

[48] El texto citado de Halvor Bjoerngaard se basa precisamente en ello.
[49] Las cantidades las tomamos directamente de esta interesante propuesta así como el protocolo: http://www.alternativephotography.com/an-introduction-to-the-gum-bichromate-process/

Hacemos otro tanto con el dicromato que se disuelve rápidamente en el agua caliente formando una disolución concentrada. Ambas disoluciones se pueden mezclar formando una disolución relativamente estable en disolución acuosa, siempre que la luz no incida sobre ella por lo que se puede guardar en un bote de vidrio opaco.





Después se realizará una mezcla que quede suficientemente viscosa con unos mililitros de pintura soluble. Nosotros hemos puesto un poco de esa pintura a ojo y hemos añadido la mezcla del dicromato con la goma arábiga poco a poco. Debe quedar de modo que pueda utilizarse una brocha para extender la pintura y por tanto debe tener una textura semejante a la de los pigmentos de ese tipo.

Esta mezcla debe aplicarse inmediatamente o guardarse en un lugar oscuro.

2) Aplicación de la mezcla fotosensible:

Como base de aplicación tenemos un papel de acuarela [50] donde extenderemos la mezcla con un pincel. Lo mejor hubiera sido emplear una paleta ancha y de cerdas finas, pero nosotros empleamos un pincel de paleta estrecha y cerdas endurecidas que dejaba más surcos de los que eran convenientes. Una vez extendida en varias capas (sin que resultase demasiado gruesa) se deja secar en condiciones de oscuridad absoluta. Se puede observar las ondulaciones que se han formado en el papel por no tener la calidad suficiente y por no haber aplicado ninguna técnica para impedirlo, como hubiera podido ser humedecerlo previamente con agua templada.

3) Preparación de la exposición:

Una vez que se ha secado colocaremos encima el negativo. Para obtener el negativo hemos tomado dos fotografías y hemos invertido los colores empleando una de las herramientas propias de Photoshop [51] . Para probar hemos realizado dos negativos impresos en una sola lámina de acetato. El negativo debe colocarse sobre la capa fotosensible de forma correcta, es decir, de manera que la imagen que genere esté derecha. Además se fija con cinta adhesiva por los extremos, para evitar que se mueva y la imagen salga difuminada. Por último la enmarcamos de modo que quede bien estanca protegida por el vidrio y preparada para la exposición al sol.

Hemos elegido imágenes con fuertes contrastes para asegurarnos al menos que tras la exposición quedase algo en el papel tras el revelado. En la imagen inferior tenemos una panorámica de Olvera y en la de arriba una escena de una fotografía antigua de la época soviética, escaneada a partir de un original de escasa calidad pero con fuertes contrastes.

[50] De calidad ínfima como comprendimos poco después de comenzar con la experiencia. Se aconseja comprar el d mayor calidad que encontremos, ya que será mucho más grueso y podrá lavarse tantas veces como hiciera falta.

[51] El proceso paso a paso lo hemos seguido de aquí donde se explica a la perfección: http://fotografiaprocesoshistoricos.blogspot.com.es/2009/08/elaboracion-de-negativos-digitales.html

Aquí podemos ver cómo quedan los archivos de imagen manipulados a través del programa informático y después imprimidos sobre la lámina de acetato. Se prevé que en los lugares de mayor luminosidad de la imagen apenas salgan rasgos, aunque en una buena impresión con este método sí se logren excepcionales imágenes.

4) Exposición al sol:

El tiempo de exposición varía mucho dependiendo de la época del año, de la latitud, de la hora y de las condiciones del cielo (presencia de nubes). En nuestro caso hemos tenido la placa al sol unos 25 minutos desde las 16:05 hasta las 16:30 de la tarde, a finales del mes de noviembre, con un cielo en el que durante los últimos diez minutos había nubes altas y finas que suavizaban la luz procedente del sol. Viendo el resultado creemos que se nos ha «quemado» por lo que la próxima vez la dejaremos menos tiempo. La placa se ha colocado perpendicularmente a la posición del sol, para maximizar la irradiación.

Una vez retirada desarmamos el marco para extraer el papel para lavarlo con agua templada. Antes de ello, nada más retirar la lámina plástica del negativo comprobamos cómo se ha operado un cambio en la capa de pigmento fotosensible pues se puede reconocer la escena vagamente. Sabemos que no es la tinta de la impresora porque entonces lo que se hubiera visibilizado sería precisamente la parte complementaria de la escena. Aquí podemos ver la imagen ampliada.

5) Revelado:

Consiste en la eliminación de la goma arábiga soluble por no haber recibido radiación por inmersión del papel en un baño con agua templada. El lavado se realiza con movimientos lentos de manera que el papel se dañe lo menos posible. A veces, si la goma tarda en despegarse, se pueden utilizar métodos más eficaces, como aplicar agua desde el grifo con cierta presión, frotar con un pincel suave o incluso con las yemas de los dedos, sin quitarnos nunca los guantes, pues los restos del dicromato saldrán al mismo tiempo que la goma soluble.

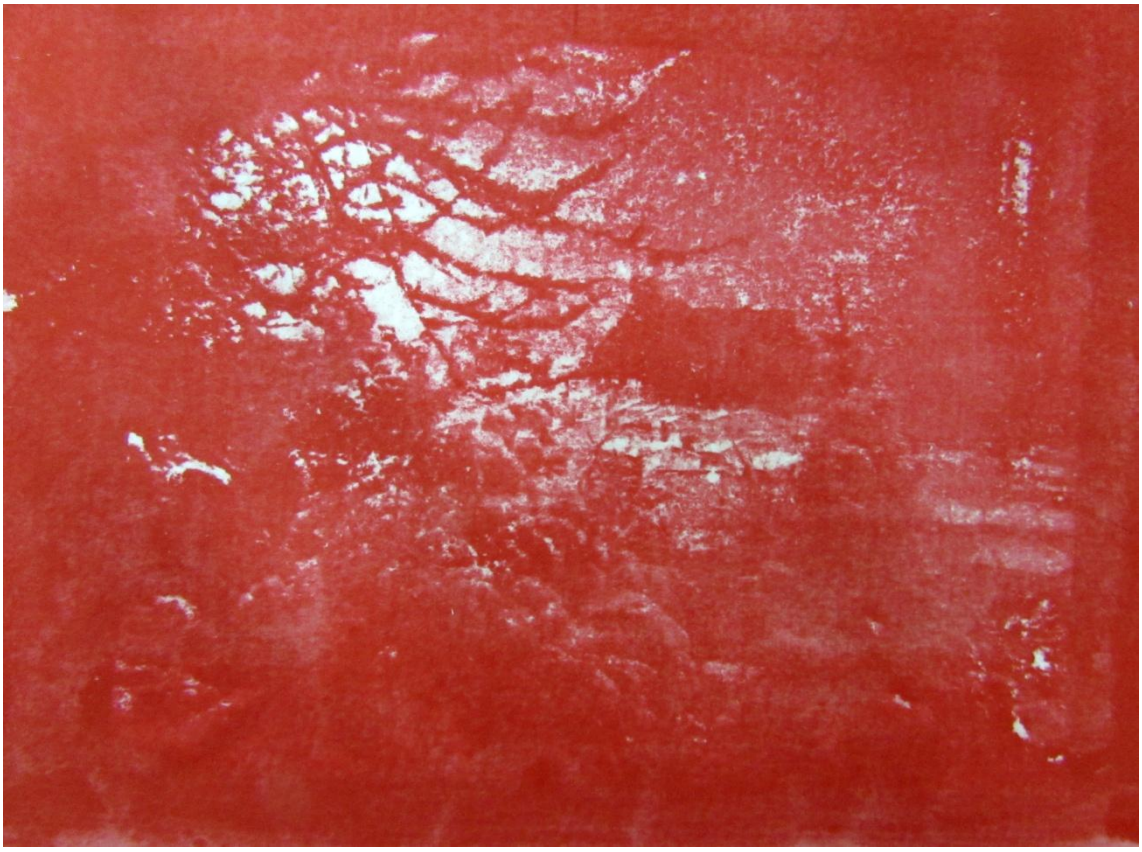
Nosotros hemos utilizado una palangana absolutamente inadecuada, pues para realizar el lavado había que doblar la hoja hasta provocar grietas en los laterales. Además, para facilitar el proceso tuvimos que cortar uno de los laterales del pliego. Tras un cuarto de hora la imagen se fue revelando poco a poco. Debido a que tal vez hemos empleado más goma arábiga de la necesaria, ha costado despegarla. El juego de claros oscuros en la imagen revelada no es el adecuado (como era de esperar por otra parte en un primer intento donde descubríamos que todo era inconveniente).

La idea nos ha parecido tan atractiva que con seguridad retomaremos esta técnica así como otras semejantes para optimizar el proceso y obtener algunos revelados que sean de cierta calidad. La imagen poco nítida que suelen ofrecer estas técnicas las hacen ser particularmente atractivas, estando a caballo entre la pintura y la fotografía[52].

Por otra parte nos resulta interesante la relativa inestabilidad de la imagen obtenida ya que la goma arábiga, a pesar del Cr_2O_3 que la arma, sigue siendo una estructura de polisacáridos y como tal, un lugar perfecto para que todo tipo de microorganismos proliferen y se alimenten, por lo que habrá que añadir a la mezcla anterior algún tipo de conservante del tipo de los que habitualmente se añaden como ácido acetilsalicílico o incluso $HgCl_2$[53].

Por último, dejamos las imágenes obtenidas junto a las originales. Es obvio lo deficientes que son, pero a fin de cuentas, nosotros somos químicos y no necesariamente artistas.

[52] Se comprende esta relación echando un vistazo a las sugerentes imágenes del libro de Christopher James.
[53] James, C., Op.cit. p. 521.



CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

La química correspondiente a cromatos y a dicromatos es particularmente rica y atractiva desde el punto de vista educativo, no sólo por la gran variedad de colores, sino por la importancia académica de muchos de los procesos en los que participan. La cara amarga de esta circunstancia es su toxicidad y el cuidado que hay que tener al manejarlos. Sus residuos además deben de ser reducidos a Cr^{+3} para disminuir su toxicidad, lo que implica siempre un cuidado adicional para el trabajo en un laboratorio de las Enseñanzas Medias.

Las conclusiones de este artículo recopilatorio son simples, a pesar de su peligrosidad, estas sales de cromo son de gran importancia educativa pues no sólo familiarizan al alumnado con la manipulación de sustancias tóxicas, sino que exhiben una química diversa y más que significativa.

La ley de Le Châtelier puede ser perfectamente ilustrada gracias a la reversibilidad de la reacción de interconversión entre cromatos y dicromatos, empleando los conceptos de acidez y basicidad para ello. De esta manera resulta particularmente atractiva para un 2º de Bachillerato.

La cristalización de cromatos no deja de ser una mera práctica aprovechable en cualquier nivel simplemente para eliminar residuos, en vez de tirarlos al bidón de inorgánicos.

Su utilización en el tradicional baño crómico, a pesar de su importancia en laboratorios de mayor entidad, no es apropiada para nuestro laboratorio porque carece de interés pedagógico.

En cambio la recreación de un volcán siempre resulta atractiva, aunque es preferible reducir la emisión de Cr_2O_3 al aire. Su espectacularidad convierte a esta experiencia en una práctica inolvidable y para muchos de los estudiantes resulta todo un incentivo a la hora de interesarse por nuestras asignaturas y por la ciencia en general. Por supuesto como experiencia de cátedra adecuada a los niveles de Secundaria.

La elaboración del cromato de plomo (II) puede ser de interés si se enfoca desde un punto histórico y se estudia paralelamente cómo muchos pintores pudieron intoxicarse con el plomo o cómo muchos de los cuadros que se pintaron durante la vanguardia con este pigmento amarillo se decoloraron o “verdearon” por la paulatina reducción del cromato a Cr^{+3}. Un enfoque cultural resultaría indispensable y sería enriquecedor para poder ser trabajado desde diferentes departamentos en 4º o 1º de Bachillerato, aunque es una cuestión de preferencias.

La práctica de síntesis del alumbre de cromo es sencilla y muy gratificante. Se puede llevar a cabo sin grandes problemas en 2º o 3º de ESO y es de interés pedagógico tanto a la hora de interpretar cómo se pueden separar sustancias como para explicar cómo se produce el crecimiento de cristales.

La práctica correspondiente a la elaboración de un alcoholímetro debe acompañarse de un análisis de la problemática vial y en particular del peligro de la conducción temeraria o inadecuada, particularmente bajo el efecto del alcohol u otras drogas. Puede ser apropiada para 4º de ESO ya que requiere ciertas habilidades manipulativas que se han debido de adquirir en cursos anteriores, pero también sería adecuada para cursos superiores.

El cromado electrolítico no nos parece una práctica adecuada para nuestro alumnado, primero por la dificultad real de obtener un acabado mediocre (ya no decimos digno) sino por la peligrosidad que conlleva la manipulación del óxido crómico, el medio fuertemente ácido y el montaje eléctrico en baño caliente que hay que realizar.

En cambio la valoración rédox de Fe (II) es simple y muy visual, suponiendo una alternativa a la manida valoración ácido-base con fenolftaleína. De esta manera resulta muy adecuada para ser realizada en 2º de Bachillerato, ilustrando con ella los conceptos de óxido-reducción.

Por último encontramos que el revelado de negativos mediante la técnica de la goma bicromatada resulta de gran interés y atractivo, no tanto por la química que contiene, sino por la espectacularidad del resultado, que sorprende aún siendo malo como lo ha sido el nuestro. Es muy adecuada para 1º de Bachillerato, tanto por la manipulación que requiere, como por la apreciación de la química como una rama de conocimiento que rebase los límites estrictamente científicos. Ilustrar aunque sea someramente los primeros intentos de imprimir un negativo resultaría de gran efecto.

BIBLIOGRAFÍA

- Alonso F. V., Taller de Química Espectacular, Universidad Politécnica de Madrid, 2013.
- Arancibia-Araya, E., Manual de laboratorio, Química Analítica II, Universidad de la Serena, 2007.
- Bailar, J.C., Moeller, T., Kleinberg, J., Química Básica, Editorial Alhambra, Madrid, 1968.
- Bjoerngaard, H., *The Chiba System* 千葉方式 : *A Non Toxic Alternative to the Dichromate Processes, Graduate School of Science and Technology*, Chiba University, 2007
- Burriel, F. et al., Química Analítica Cualitativa, Editorial Paraninfo, 14ª Edición, Madrid, 1992.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G., Química Inorgánica Avanzada, Editorial Limusa, México, 1990.

- Doerner, M., Los materiales de pintura y su empleo en el arte, 6ª Edición, Reverté, Barcelona, 1998.
- Espinoza-Fernández, H., Pigmentos orgánicos e inorgánicos utilizados en las industrias de pinturas o recubrimientos y del plástico, Universidad de Chile, Santiago, 2008.
- James, C., *The book of alternative photographic processes*, 3ª edición, *Course Technology, Cengage Learning*, Boston, 2015.
- Julve, E., Perspectiva general del cromado industrial: Características físicas del recubrimiento y tipos de cromado, Anales de la Real Sociedad Española de Química.
- Kroh, L.W., Caramelisation in food and beverages, Food Chemistry, 51, 373-379, 1994.
- Kumar, P., Khan, Z., *Oxidation of gum Arabic by soluble colloidal* MnO_2, *Carbohydrate Research*, 2005, Mayo 23; 340(7):1365-71.
- López, J.D., Ortega, E., Prácticas de Química Inorgánica, UNED, Madrid, 1998.
- Luzardo, M., Manual de Laboratorio de Química Analítica, Universidad Nacional Experimental Politécnica Antonio José de Sucre, Caracas, 2006.
- Mahieu, B., Apers, D.J., Capron P.C., *Thermal decomposition of ammonium dichromate, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, Volume 33, Issue 9, September 1971, pp.*2857–2866.
- Martínez-Troya, D., Martín-Pérez, J.J., Estudio para la utilización experimental de los óxidos e hidróxidos de cromo en las enseñanzas medias, Bórax, 2 (1), 2017.
- Martínez-Troya, D., Martín-Pérez, J.J., Propuesta para la diferenciación experimental entre óxidos e hidróxidos usando compuestos de hierro, Bórax, 1 (1), 2016.
- Moldoveanu, S.C., *Techniques and instrumentation in Analytical Chemistry, vo. 28 Pyrolysis of Organic Molecules: Applications to Health and Environmental Issues*, Elsevier, Amsterdam, 2010.
- Obaid, N., et al., *Modelling the Electroplating of Hexavalent Chromium*, COMSOL-Conferencia de Boston, 2013.
- Oyola-Martínez, R., Titulación REDOX: determinación de hierro en un mineral, Universidad de Puerto Rico, Humacao, 2014.
- Pillay, G. (ed.), *Industrial Electrochemistry and Electrochemical Engineering (General)* vol.13 nº 11, The Electrochemical Society, Pennington, 2008.
- Saravanan, G., *Studies on the electrodeposition of chromium and its alloy from eco-friendly Cr(III) electrolytes and room temperature ionic liquids-RTIL*, tesis doctoral, Bharathidasan University, 2009.
- Sharpe, A.G., Química Inorgánica, Reverté, Barcelona, 1993.