

F. OBERHAUSER B. y A. ASENS S.

De la Cátedra de Química Inorgánica del Instituto Pedagógico. Universidad de Chile

III. ACCION DE PERYODATOS ALCALINOS SOBRE LAS SALES DE NIQUEL

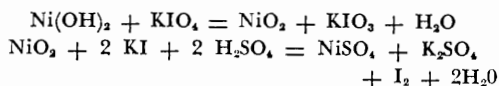
GENERALIDADES. Los compuestos de níquel estables son aquéllos en que el elemento actúa con valencia II. Ellos, por acción de agentes oxidantes, forman combinaciones con valencias superiores a II, que corresponden a óxidos e hidróxidos de composición variable.

Los oxidantes actúan sobre las sales níquelosas en ambiente alcalino; así, BELLUCCI y CLAVARI¹, usando como oxidante hipobromito alcalino, obtuvieron una mezcla de óxidos de níquel de valencias II y IV, considerada como Ni₂O₃, niquelato níqueloso. Otros oxidantes, tales como persulfatos alcalinos, hipocloritos, bromo, cloro, etc., dan resultados análogos.

En el presente trabajo hemos estudiado la acción de un oxidante poderoso, el peryodato de potasio, sobre las sales níquelosas con el propósito de conseguir el óxido superior de níquel tetravalente, todavía no aislado.

FUNDAMENTO. El peryodato de potasio, en medio alcalino fuerte, bajo condiciones especiales, precipita las sales de níquel de color café oscuro. El producto obtenido y filtrado oxida, acidulando previamente, al yoduro de potasio, formando yodo elemental.

La reacción es sencilla y puede interpretarse de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



ESTUDIO DE LA REACCIÓN. Se procedió agregando a una solución de catión níqueloso una solución de álcali fuerte y luego una cantidad determinada de peryodato en solución; se estudiaron los diversos factores que influyen en la precipitación, tales como alcalinidad del medio, temperatura, concentración de los componentes, etc.

1. Alcalinidad del medio: Cuando se trabaja en un medio alcalino débil se ob-

tiene un precipitado, probablemente de peryodato de níquel de composición semejante al peryodato de cobalto, tanto en frío como en caliente; en cambio, en un medio fuertemente básico, por ejemplo, solución de hidróxido alcalino de 10 a 25%, se obtiene un precipitado café oscuro.

2. Orden en que se deben agregar las sustancias a reaccionar: Para que sea cuantitativa la precipitación, se debe conservar el siguiente orden: al catión níqueloso se le agregan el álcali y luego el peryodato en solución.

3. Temperatura y tiempo de calentamiento: Es necesario calentar la mezcla indicada arriba, sobre 50°C, un tiempo superior a 30 minutos.

4. Cantidad de níquel a reaccionar: Hemos comprobado que los resultados son más satisfactorios cuando las cantidades de níquel II varían entre 20 y 30 mg en 2 cc de solución, es decir, solución al 1 ó 1,5%. Si se trabaja con cantidades inferiores a la indicada, resultan precipitados escasos, de manera que la más mínima pérdida provoca una alteración considerable en los resultados. Si se sobrepasa la cantidad de catión níqueloso señalada, se obtienen precipitados muy abundantes, que impiden un lavado en buenas condiciones.

5. Cantidad de peryodato: Esta varía de acuerdo con la cantidad de catión níqueloso con que se trabaja; para los 20 a 30 mg es preciso agregar 300 a 400 mg de peryodato de potasio disuelto en 50 a 100 cc de agua caliente.

Filtración y lavado del precipitado: El líquido que contiene el precipitado se deja decantar y luego se filtra en caliente, consiguiéndose con esto eliminar el yodato formado y el exceso de peryodato, cuya solubilidad es mucho mayor en caliente. El lavado del precipitado se debe hacer con un electrólito para evitar que aquél se haga coloidal; en nuestro caso empleamos una solución caliente de acetato de

¹PAUL PASCAL: *Traité de Chimie Minérale*. Tomo X, pág. 113.

sodio al 5% hasta eliminación completa del yodato y peryodato.

PROPIEDADES DEL PRECIPITADO. Es un polvo amorfo de color café oscuro cuando está húmedo y negro cuando está seco. Es insoluble en acetato e hidróxido alcalino, cloroformo y acetona; con ácidos minerales y orgánicos se descompone dejando oxígeno libre, el cual se reconoce por los métodos clásicos; esta característica nos demuestra que el precipitado es un polióxido de níquel y no un peryodato, como pudiera pensarse. Con algunos reductores orgánicos, tales como etanol, ácido oxálico y ácido tártrico, se descompone. Además, hemos comprobado que se comporta como un oxidante frente a reductores inorgánicos, oxida al arsenito sódico hasta arseniato, al yoduro de potasio hasta yodo elemental en ambiente ácido, etc. Con agua oxigenada también demuestra propiedades oxidantes.

El compuesto no presenta las características de los peróxidos, pues da reacciones negativas con el sulfato de titanio y con dicromato de potasio; no forma en su descomposición agua oxigenada.

TITULACIÓN. La titulación está basada en la reacción del yoduro de potasio con el precipitado; en ambiente ácido queda libre yodo, el cual se titula con tiosulfato sódico 0,1 n.

Técnica de titulación: El precipitado con el papel filtro se pasa a un matraz de Erlenmeyer, se agrega agua destilada, yoduro potásico en exceso y luego ácido sulfúrico al 25%; después de un reposo de 15 minutos se titula usando solución de almidón como indicador. El papel filtro retiene pequeñas cantidades de yodo, el cual se hace reaccionar al final con tiosulfato, agitando fuertemente; deben, por lo tanto, usarse matraces con tapa esmerilada.

Incluimos a continuación una tabla con una serie de ensayos y sus respectivos resultados; la cantidad de níquel corresponde a 26,78 mg y se ha mantenido constante. La cantidad de hidróxido potásico en todos los casos es de 10 cc de una solución 3 n. Sólo se ha hecho variar la cantidad de peryodato agregada.

	<i>Cantidad de peryodato agregada (mg)</i>	<i>cc de tiosulfato 0,1 n gastados (cc)</i>
1	90	14,8
2	130	16,1
3	180	16,6
4	240	17,6
5	340	17,9
6	380	18,1
7	430	18,1
8	490	18,1
9	540	18,1
10	580	18,1
11	620	18,1
12	660	18,1

En estos resultados se observa gran uniformidad después del quinto ensayo, a pesar del notable aumento de la cantidad de peryodato agregada. Este valor constante nos demuestra la formación de una especie química bien definida.

Los 18,1 cc de tiosulfato sódico 0,1 n gastados indican el yodo puesto en libertad por 0,02678 g de níquel, valor equivalente a 0,22968 g de yodo o a 0,01448 g de oxígeno. Expresadas estas cifras en átomos-gramos, obtenemos las siguientes cantidades:

<i>Níquel</i>	<i>Yodo</i>	<i>Oxígeno</i>
0,02678 g	0,22968 g	0,01448 g
58,68 g	503,00 g	31,7 g
1 átomo g	3,97 átomo g	1,92 átomo g

Por lo tanto, a cada átomo-gramo de níquel corresponden prácticamente 4 átomos-gramos de yodo, y en consecuencia, 2 átomos-gramos de oxígeno: Dado que el níquel, que queda en solución, es bivalente, podemos deducir que el compuesto obtenido tiene la fórmula NiO_3 , en que el níquel presenta valencia.

Resumen: Hemos preparado, por primera vez, el polióxido de níquel de fórmula NiO_3 en estado puro en forma hidratada, empleando como oxidante peryodato potásico (1).

(1) En ensayos posteriores hemos podido obtener también un polióxido de níquel pentavalente.