

REACCIONES TOPOQUIMICAS

Aplicación a la identificación de algunos residuos insolubles

POR

S. ARRIBAS JIMENO Y A. ALLUÉ CHÉOUX

Laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo

Kolschutter llamó reacciones topoquímicas (del griego *topos*=lugar), aquellas que se encuentran localizadas sobre una superficie. Han sido comentadas y estudiadas en muchos de sus aspectos por Feigl¹. Abarcan un campo muy amplio, y, en general, tienen lugar en toda reacción entre sólidos. Tienen un papel relevante en muchos procesos técnicos importantes, tales como la corrosión y pasividad de los metales, galvanización, flotación, activación de las tierras de blanqueo, mordientes para teñido de textiles, catálisis de sistemas heterogéneos, reacciones químicas de sólidos en procesos de síntesis, etc.: Dada su intervención en la formación de precipitados, tienen un particular interés las relaciones entre la genética de una sustancia y sus efectos topoquímicos, a menudo íntimamente relacionados, de donde

se infieren conclusiones importantes desde el punto de vista analítico, especialmente con relación a especificidad, selectividad y sensibilidad de procesos.

Así, en relación con la formación de precipitados a partir de una solución, es de sobra conocido el hecho de que la aparición de núcleos está frecuentemente influenciada por substratos sobre los que pueden depositarse dichos núcleos, de lo que es un ejemplo el hecho corriente de que soluciones sobresaturadas son precipitadas por partículas invisibles de polvo. Si un sólido indiferente se introduce en un líquido reaccionante sobresaturado, los núcleos de precipitado se originan más de prisa sobre este sólido. También las paredes de la vasija de reacción, esquinas, heterogeneidades, etc., pueden adquirir un gran significado con respecto a la formación de precipitados y a la velocidad de reacción por la retención permanente o transitoria de los productos de reacción. El papel que sirve de soporte de reacciones a la gota, frecuentemente ejerce una influencia en las especies formadas y en la reactividad de los precipitados, aunque no tomen parte directa en la reacción química.

Interesantes investigaciones respecto al quimismo de ciertas reacciones anómalas llegan a la conclusión de que dichas reacciones pueden explicarse teniendo en cuenta los procesos topoquímicos. Así, los componentes de productos coprecipitados se pueden comportar de manera muy diferente según sea la mezcla de que proceden; la concurrencia de una reacción de precipitación causa la precipitación de una segunda sustancia fácilmente soluble. Esta clase de reacción anómala llamada "precipitación inducida", puede explicarse por efectos topoquímicos.

Hay otra clase de reacciones topoquímicas por medio de las cuales, los precipitados se contaminan de la misma manera que ocurre en el caso de las precipitaciones inducidas. Ha sido demostrado² que si se agita sulfato de bario con solución diluida de perclorato de plomo, el plomo es retenido por el sólido a cambio del bario que pasa a la solución. Desde el punto de vista puramente formal, la reacción puede escribirse: $\text{BaSO}_4 + \text{Pb}^{2+} = \text{PbSO}_4 + \text{Ba}^{2+}$. Sin embargo, esa ecuación implicaría que el sulfato de plomo se produjese como precipitado y como tal cons-

tituyese una nueva fase. Ello no es posible porque el sulfato de plomo es más soluble que el sulfato de bario. La interacción puede ser interpretada como sigue: La reacción tiene lugar en la superficie del sulfato de bario sólido; los átomos de bario de la red cristalina son sustituidos por átomos de plomo, produciéndose, por así decirlo, un nuevo compuesto entre átomos de Pb y de Ba y el radical sulfato. La incorporación de átomos de Pb en el sulfato de bario está en concordancia con el hecho de que el sulfato de plomo y el sulfato de bario coprecipitados actúan solo en parte como si se tratara de una mezcla de esos sulfatos. Por ejemplo, la fácil solubilidad del sulfato de plomo en acetato amónico es fuertemente disminuída en los sulfatos coprecipitados. Este ejemplo indica claramente la influencia de la fase sólida en la formación de la reacción insólita o anómala.

En todas las etapas de la producción de un precipitado hay que considerar no solo la reactividad de las partículas, sino también la intercambiabilidad y reactividad de los iones o moléculas absorbidos con otras especies iónicas derivadas de cosolutos. Es necesario, además, tener presente cualquier sustancia absorbida por las partículas de un precipitado durante el proceso de crecimiento. Los fenómenos topoquímicos que conducen a la retención de cosolutos en los precipitados no pueden ser desatendidos en análisis cualitativo y cuantitativo porque pueden falsear los resultados.

Este mismo hecho puede, sin embargo, aprovecharse en algunas ocasiones, como por ejemplo cuando se trate de concentración de trazas³.

En relación con el mecanismo de estas reacciones topoquímicas, se consideran varios casos: mientras que algunas de ellas tienen lugar directamente en la superficie de un sólido, otras ocurren a través de sus porciones disueltas en la inmediata vecindad de la superficie y los productos resultantes se fijan luego sobre esa superficie. También puede señalarse que muchas absorciones son casos topoquímicos, en los cuales las moléculas de una sustancia, que es absorbida, forma complejos de adición con moléculas de la superficie de un sólido absorbente, o reacciona con él.

En algunas reacciones de sólidos con sólidos o con reactivos gaseosos o disueltos, la retención de los productos de reacción topoquímica en el sitio de producción es de importancia para la especificidad y sensibilidad del ensayo. Entre los primeros, puede citarse el ensayo de March para el arsénico, donde la variedad negra del arsénico depositada como espejo no es una forma particular del elemento determinada por el substrato. Como ejemplo de reacción entre sólido y gases o vapores, tenemos la separación de óxido estánnico por calentamiento con ioduro amónico: el ioduro de hidrógeno resultante de la descomposición térmica es mucho más activo en estado gaseoso que en solución ⁴⁻⁵. En estudios hechos sobre auto-oxidación del Mn (II) para la determinación del oxígeno contenido en el agua, Feigl llega a la conclusión de que una reacción directa del hidróxido sólido es más probable que un camino que suponga partículas disueltas y productos de disociación. Se apoya en que sales manganosas tales como el carbonato, más solubles en el agua que el hidróxido manganoso, no son auto-oxidables. Feigl considera este comportamiento como un ejemplo de reacción directa entre sólidos, sin intervención de porciones disueltas.

Reactivos sólidos, difícilmente solubles, son frecuentemente la base de ensayos excepcionalmente sensibles. Son ampliamente empleados, principalmente en la forma de papeles reactivos, en análisis a la gota. Feigl ha estudiado con detalle esta técnica⁶. Estas reacciones han sido incluídas entre las topoquímicas porque hay siempre la posibilidad de que las reacciones puedan comenzar justamente sobre la superficie del reactivo sólido. Que sea este el único camino o que la reacción proceda también a través de las partículas disueltas, es un hecho difícil de dilucidar. Es muy probable que la reacción, en tales casos, no tenga lugar a través de las porciones disueltas del sólido cambiado, sino directamente sobre su superficie bruta, con lo que la naturaleza estrictamente topoquímica quedaría bien manifiesta. Clarke y Hermance⁷ en un estudio muy importante para ensayos a la gota llegaron a la consecuencia de que si se emplean papeles impregnados con reactivos insolubles en agua, es posible aumentar la sensibilidad con relación al ensayo

hecho con reactivos solubles. La utilización de papeles reactivos por incorporación en el papel de filtro del reactivo, está con frecuencia estrechamente unida a la formación genética de sustancias y a la aparición de reacciones topoquímicas.

Efectos análogos a aquellos en que se emplea el papel de filtro impregnado en reactivos insolubles se han encontrado en el método de impresión introducido por Baumann⁸ y Heyn⁹ en metalografía. Feigl cita numerosos ejemplos de ensayos de impresión de superficies metálicas y minerales pulimentados y posibles ensayos a la gota sobre papeles reactivos. Las reacciones topoquímicas sobre estas superficies no están limitadas solamente a la detección de heterogeneidades por procedimientos de impresión y electrografía sino que se conocen también ejemplos en los que la superficie del metal compacto puede funcionar como reactivo y también como lugar de reacción. Un caso muy conocido es el de formación de Ag_2S negro o pardo por acción de una gota de sulfuro alcalino sobre plata. Un efecto topoquímico interesante sobre una superficie metálica es el ensayo del ácido selénioso por acción de una gota de solución acidificada de un seleniato alcalino sobre una hoja de cobre.

Ejemplos de reacciones que pueden ser utilizadas con fines analíticos y que ilustran la gran variedad en los mecanismos topoquímicos en las reacciones sobre superficies metálicas son, entre otros muchos: Ensayo del antimonio por acción de una gota de solución problema acidificada sobre una lámina de platino y adición posterior de una pizca de cinc. Ensayo del aluminio para sales de mercurio. Ensayo para azufre sulfuro o sulfuro de hidrógeno sobre mercurio metálico, lo que supone la formación topoquímica de un sulfuro de mercurio, reacción altamente sensible a causa de que el sulfuro de hidrógeno originalmente distribuido en un amplio volumen es retenido sobre la superficie de la gota de mercurio, y el producto de reacción, HgS , queda así fijado; en este ensayo, la gota de Hg actúa como colector de trazas. Ensayos por el método Pierson¹⁰, para detectar pequeñas cantidades de oro, platino, paladio, telurio, selenio y arsénico, empleando como reactivo cloruro mercurioso precipitado (calomelanos), utilizando láminas metálicas; de cobre

para Hg^{2+} , de aluminio para MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} y VO_3^- , de estaño para Sb^{3+} y Sb^{5+} .

Reacciones topoquímicas ocurren también cuando sustancias sólidas, tanto fragmentos como polvo, se ensayan con soluciones que tienen acciones específicas o selectivas, resultando productos de reacción coloreados característicamente. Este hecho se aplica profusamente en ensayos no destructivos de la muestra¹¹.

A veces, en las reacciones topoquímicas se forma una película protectora del producto de la reacción formada. Por ejemplo, en el reconocimiento de azufre o selenio disueltos en productos orgánicos en el siguiente ensayo¹²: Una gota de solución de uno de aquellos elementos en disulfuro de carbono o piridina, se pone sobre un papel reactivo de sulfuro de talio y una vez lograda la evaporación del solvente, el S o el Se se combinan inmediatamente con el sulfuro de talio del reactivo, finalmente dividido y forman un polisulfuro o selenio-sulfuro. Estos compuestos, en contraste con el sulfuro de talio son resistentes a los ácidos minerales y al peróxido de hidrógeno; en consecuencia si el papel de sulfuro de talio manchado se pone en ácido diluido o en agua oxigenada, el color desaparece y queda una mancha roja parduzca. La mancha es debida a una película de polisulfuro o seleniuro de talio que protege el sulfuro de talio.

En relación con la formación de esta capa protectora cabe preguntarse por qué una reacción no es detenida siempre que el producto insoluble de la reacción se deposita sobre la superficie de una sustancia química como resultado de un cambio también químico. Parece lógico que aún una ligera capa de un precipitado originado por reacción sobre un sólido pueda impedir la continuación de la reacción. Sin embargo, se conocen experiencias en que, tanto en el caso de los papeles de filtro impregnados con un reactivo insoluble, como cuando ocurren con muestras pulverizadas, por ejemplo, en ensayos topoquímicos en análisis a la gota, las reacciones topoquímicas dan lugar a productos coloreados insolubles, y si hay presente suficiente cantidad del reactivo se desarrollan al mismo tiempo, coloraciones intensas, o bien un color que es claro al comienzo y oscurece

ce muy rápidamente. La misma imagen de color con tendencia a oscurecer se encuentra en los procesos de pasivado, y esta observación puede ser tomada como evidencia de que una reacción de este tipo que ocurre en una superficie intermedia, puede continuar a pesar del desarrollo de una capa. Finalmente, se sabe que películas adherentes de un producto de reacción se forman en muchas reacciones de superficies, mientras que en otros casos, (frecuentemente independientes de las relaciones de concentración) los productos de reacción forman flóculos fuera de las superficies libres en las cuales se forman. Estas diferencias comprueban que la formación de sustancias en la superficie libre de un reactivo sólido no puede ser considerada solamente como la realización de cambios que pueden ser representados estequiométricamente. De hecho, ocurren reacciones parciales en extensiones diversas, y es su suma total, así como las propiedades físicas de los productos de reacción, lo que determina el rumbo y extensión de las reacciones topoquímicas.

Es muy probable que dos tipos de mecanismos bastante diferentes estén englobados en las reacciones topoquímicas de reactivos disolventes que se sitúan en la superficie de sólidos reactivos. El primero es la conocida reacción entre sustancias disueltas. Ocurre que las soluciones acuosas de reactivos, continuamente remueven porciones de la superficie libre de la fase sólida, y esas porciones disueltas se difunden entonces en el agua, y reaccionan entre sí para producir una fase insoluble. Pero el mecanismo por el cual el agua funciona como transportador de los dos reactivos difiere fundamentalmente de la posible reacción directa de las fases sólidas. Que ese último tipo de reacción es posible se ve indudablemente por el número considerable de casos conocidos en los cuales los sólidos reaccionan en ausencia de un disolvente y también por el pasivado de metales. Es obvio que en esta clase de procesos de pasivado pueden ocurrir reacciones topoquímicas en el caso de aquellas fases sólidas en las cuales hay solubilidad del sólido en el disolvente que contiene el reactivo. Un ejemplo es la tinción de ioduro cuproso o del tiocainato cuproso por soluciones alcohólicas de α - α dipiridilo u o-fenantrolina. La formación de tales compuestos de adi-

ción coloreados con bases dipirídicas ocurre rápidamente a pesar de la completa insolubilidad de los haluros cuprosos en alcohol. Un mecanismo análogo puede aplicarse a otras reacciones de tinción de compuestos insolubles y asimismo a la iniciación catalítica de reacciones de iodo azida en la superficie de sulfuros insolubles¹³.

Así pues, podemos resumir que *reacciones topoquímicas son las que ocurren cuando iones, átomos o moléculas superficiales del sólido reaccionan directamente*¹⁴. En este caso, podrían distinguirse las siguientes posibilidades: a) El producto de reacción inicialmente se convierte en solución y entonces precipita como fase separada en la proximidad inmediata de la superficie reaccionante. b) El producto de reacción no forma una fase separada pero permanece en la fase asociada del sólido; este es el caso de la absorción química. c) La reacción empieza en la superficie y avanza hacia el interior del sólido.

Aplicaciones analíticas de interés: Aparte de las citadas en el transcurso de esta exposición, se han descrito ensayos muy sugestivos en los que, mediante técnicas sencillas es posible efectuar reconocimientos difíciles, aprovechando el comportamiento topoquímico de reactivos sobre sólidos. Un ejemplo de los mismos son: Distinción entre láminas de paladio y platino, distinción entre magnesita y dolomita o braunerita; investigación del cal en magnesita; distinción entre calcita y aragonito; distinción entre yeso y anhidrita cuyas técnicas se exponen en el texto de Feigl citado¹⁵.

Más recientemente se han descrito nuevos ensayos topoquímicos o trabajos dedicados al estudio teórico de estas reacciones. Por ejemplo: M. B. Neiman y V. A. Shuskunov¹⁶ describen un nuevo tipo de reacciones topoquímicas; M. Kulberg¹⁷ se ocupa de reacciones topoquímicas de identificación por adsorción, de fluoruros de calcio, bario y estroncio; V. A. Shuskunov y J. N. Baryshnikov¹⁸ estudian la influencia de la luz en la velocidad de las reacciones topoquímicas; A. Kutzeilnig¹⁹, las reacciones topoquímicas en electrodeósitos; J. Bohm y W. Kleber²⁰ la topoquímica de corrosión de cristales sencillos de dolomita;

y W. Kleber²¹, la teoría de adsorción topoquímica de corrosión de cristales sencillos.

PARTE EXPERIMENTAL

Con objeto de ver la posibilidad de encontrar reacciones rápidas que por efecto topoquímico nos permitan la identificación de sólidos sin necesidad de disolverlos, hemos efectuado un conjunto de ensayos sobre productos insolubles o difícilmente solubles como Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 y SiO_2 , solos o en presencia de otros óxidos solubles, MgO y BeO , que puedan acompañarles. Nuestro objetivo es eliminar la laboriosa disgregación de aquellos productos muy insolubles, como el Al_2O_3 calcinado, o del ZrO_2 , y conseguir la identificación de los mismos mediante un simple ensayo de adición de un reactivo.

En principio hemos escogido como reactivos aquellos que pueden formar lacas coloreadas o productos de reacción coloreados con los respectivos hidróxidos o cationes.

Reactivos empleados: Alizarina (solución acuosa al 0,1 por 100); Alizarina S (solución acuosa al 0,1 por 100); Quinalizarina (solución alcohólica saturada); Amarillo de Titánico (solución al 0,1 por 100 en alcohol etílico); Acido cromotrópico (solución acuosa al 5 por 100); Acido fenilarsínico (solución al 1 por 100 en ácido acético de 50 por 100); Acido nitrofenilarsínico (solución al 1 por 100 en ácido acético de 50 por 100); Magnesón (solución al 0,1 por 100 en alcohol etílico de 50 por 100); α nitroso- β naftol (solución saturada en ácido acético de 50 por 100); p-dimetilamino-azo-fenilarsínico (solución al 2,5 por 100 en C_1H_1ON).

Los ensayos se han realizado en tubo, placa y a la gota sobre soporte de papel de filtro, operando del mismo modo en los tres casos, y para un mismo reactivo, según se indica a continuación. Los resultados y colores logrados en los distintos soportes solo varían en el tono que aparece mucho más pronunciado y destacado en los ensayos a la gota sobre papel, por lo que los resultados expuestos a continuación se refieren a los obtenidos sobre papel de filtro.

Operaciones realizadas:

- Con alizarina } sustancia sólida + 1 gota del reactivo
 Con alizarinaS }
- Con quinalizarina: sustancia sólida + 1 gota de reactivo.
- Con amarillo de titanio: sustancia sólida + 1 gota de reactivo + 1 gota de NaOH 2N.
- Con ácido cromotrópico: sustancia sólida + 1 gota de SO_4H_2 2N + 1 gota de reactivo.
- Con ácido fenilarsínico: sustancia sólida + 1 gota de reactivo + 1 gota C1H 2N.
- Con ácido nitrofenilarsínico: sustancia sólida + 1 gota del reactivo + 1 gota de NaOH 2N.
- Con magnesón: sustancia sólida + 1 gota de NaOH 2N + 1 gota de reactivo.
- Con α nitroso— β naftol: sustancia sólida + 1 gota de reactivo + 1 gota de C1H 2N.
- Con p-dimetilamino-azofenilarsínico: sustancia sólida + 1 gota de reactivo.

Resultados obtenidos:

Sustancia ensayada	COLORACION OBTENIDA CON									
	Alizarina	Alizarina S	Quinalizarina	Amarillo de Titanio	Acido cromotrópico	Acido fenilarsínico	Acido nitrofenilarsínico	Magnesón	α nitroso β naftol	p - dimetil amino - azofenilarsínico
Al_2O_3	rojo ladrillo	rosado	púrpura	amarillo	siena tostada	blanco	amarillo limón	gris azulado	verde aceituna	rojo vivo
Zr O_2	violeta claro	blanco	lila grisáceo	blanco	rosa sucio	blanco	amarillo	pardo verdoso	pardo verdoso	rosa sucio
Ti O_2	blanco	blanco	blanco	amarillo claro	violeta claro	blanco	blanco	blanco	pardo	rosa sucio
Si O_2	ocre pardo	violeta	ocre	amarillo claro	sepia	blanco	amarillo claro	grisáceo	amarillo verdoso	rojo vivo
Be O	violeta grisáceo	violeta rosado	pardo rosado	rosa grisáceo	violeta	violeta	amarillo	parduzco	gris verdoso	granate
Mg O	lila claro	lila tuerte	rosado	amarillo claro	parduzco	blanco	amarillo	Azulado	sepia	amarillo

Conclusiones: El Al_2O_3 puede identificarse aún en presencia de todos los demás por el color rojo ladrillo que da con alizarina y por el color púrpura que toma con quinalizarina, así como por el verde aceituna con α -nitroso- β naftol.

El ZrO_2 se puede identificar con p-dimetilazo-fenilarsínico; con el que se obtiene un color rojo más negro que los obtenidos con los demás productos. Puede interferir el BeO que comunica color granate, pero mientras que este da coloración voileta rosado con alizarina S, el ZrO_2 da blanco, y por lo tanto aclara el tono de la laca.

BeO: Es el único que da laca coloreada con ácido fenilar-sínico: color violado; todos los otros óxidos ensayados quedan blancos.

TiO_2 : Se distingue mal entre todos los otros si se considera cada reactivo aisladamente, sin embargo, por comparación con los tonos obtenidos se llega a conocer su presencia.

SiO_2 : perturba fuertemente en aquellas reacciones que dan lugar a la lacas de colores claros. No se ha encontrado para él reactivo que permite identificarle.

MgO: Se identifica claramente, incluso junto a todos los demás por el color rosa que da con amarillo de titanio.

RESUME

Nous avons fait une étude théorique des réactions topochimiques, tout en indiquant ses applications plus intéressantes trouvées dans la bibliographie. Dans la partie pratique, nous avons fait une investigation sur l'action des diverses substances qui peuvent former des réactions colorées sur les oxides d'aluminium, de zirconium, de titanium, de silicium, de beryllium et de magnesium, dans l'intention de trouver des réactions d'identification rapides et simples sur des produits aussi difficiles à dissoudre ou à disgréguer, tout en étudiant les interférences possibles des réactifs essayés: Alizarine, Alizarine S, Acide nitrophényl-arsinique, Magnésion, α -nitreux β -naphtol et p-diméthylamino-azo-phénylarsinique.

BIBLIOGRAFIA

- (1) F. FEIGL.—*Chemistry of specific, selective and sensitive reactions*. Academic Press, N. Y. (1949).
- (2) I. M. KOLTHOFF AND E. B. SANDELL.—*J. Am. Chem. Soc.*, 55, 2170 (1933); 59, 1543 (1937)
- (3) F. FEIGL.—Cita (1), Cap. V y X.
- (4) L. MOSER.—*Monatsh.*, 53, 39 (1929).
- (5) E. R. CALEY AND M. G. BURFORD.—*Ind. Chem. Anal.*, Ed. 8, 114 (1936).
- (6) F. FEIGL.—*Análisis cuantitativo mediante reacciones a la gota*. Aplicaciones Inorg. y Org. Traducción de R. Rincón Sánchez y S. Arribas Jimeno.
- (7) B. L. CLARKE AND H. W. HERMANCE.—*Ind. Eng. Chem. Anal.*, Ed. 9, 292 (1937).
- (8) R. BAUMANN.—*Metallurgie.* 3, 416, (1906).
- (9) E. HEYN.—*Stahl u. Eisen.* 26, 8 (1906).
- (10) G. G. PIERSON.—*Ind. Eng. Chem. Anal.*, Ed. 6-437 (1934) 11, 86 (1939).
- (11) S. ARRIBAS JIMENO Y S. MARTINEZ MENÉNDEZ.—*Análisis de productos sin deterioro sensible de la muestra*. Revista de la Universidad de Oviedo, Facultad de Ciencias, Vol. 1, Pág. 41.
- (12) F. FEIGL Y N. BRAILE.—*Chemist Analyst.* 33-28-1944.
- (13) F. RASCHIG, *Ber* 48-2088. 1915.
- (14) F. FEIGL, op. cit. (1), pág. 669.
- (15) F. FEIGL, cita (6), págs. 514 y sig.
- (16) M. B. NEIMAN AND V. A. SHUSKUNOV.—*Chem. Abs.* 2760,1951.
- (17) M. KULBERG.—*Chem. Ab.* 5568 h-i. 1951.
- (18) V. A. SHUSKUNOV AND J. N. BARYSHNIKOV.—*Chem. Ab.* 8658, 1954.
- (19) A. KUTZEHNIG.—*Chem. Ab.* 2215f, 1955.
- (20) J. BOHM AND W. KLEBER.—*Chem. Ab.* 19.712, 1959.
- (21) W. KLEBER.—*Chem. Ab.* 16.833h, 1959.