



Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales



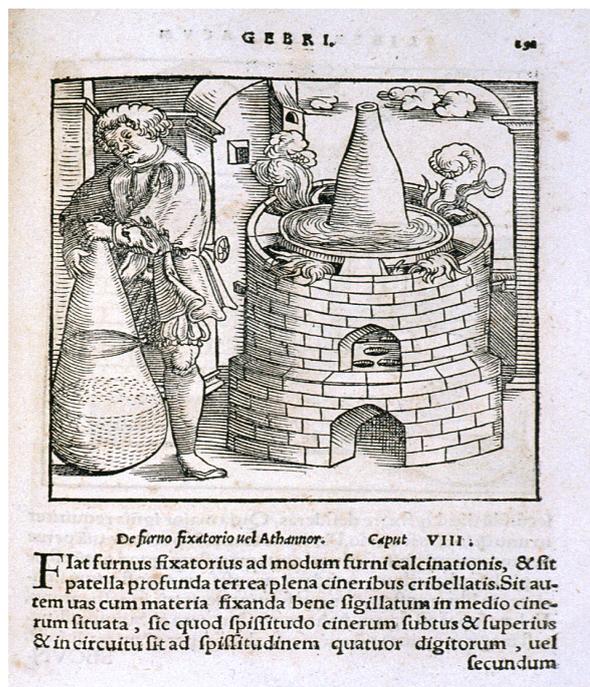
Universidad Politécnica de Madrid



TALLER DE QUÍMICA ESPECTACULAR

José Vicente Alonso Felipe

Ingeniero Técnico Industrial (UVa) & Master Universitario MIMARMA (UPM)



*“Me lo contaron y lo olvidé,
lo vi y lo entendí,
lo hice y lo aprendí”*

Confucio, pensador chino de 551 a. C. - 479 a. C.

*Mi más sincero agradecimiento al profesor Gabriel Pinto Cañón
por el interés y tiempo dedicado a la revisión de estos experimentos
demostrativos de Química.*

Octubre 2013



Bruma con CO_2 (más densa que el aire)

TALLER QUIMICA ESPECTACULAR.

Objetivos fundamentales.

- Divulgar la química y sorprender con experimentos visualmente muy atractivos. Demostrar que la Química es divertida, espectacular, entretenida y que nos acompaña a lo largo de nuestra vida.
- Observar reacciones químicas con reactivos de propiedades opuestas: oxidantes y reductores, combustibles y comburentes, ácidos y bases, precipitante y precipitado, etc.
- Percibir desde el punto de vista sensorial si la reacción es rápida o lenta, si desprende luz, calor, si genera olor, color y sonido; aspecto al tacto en su caso, si se generan gases, etc. En general apreciar aspectos que se relacionen con conceptos de química como velocidad de reacción y catálisis, reacciones exotérmicas y endotérmicas, reacciones *redox*, equilibrios de precipitación, cristalizaciones, estequiometría en las formulaciones, estados de equilibrio y oscilaciones, etc.
- Mostrar la aplicación de algunos de estos experimentos químicos o físico-químicos a la realidad cotidiana con productos químicos de uso doméstico.
- Educar en la prevención de riesgos para el ser humano, por el uso de los productos químicos y en la gestión de residuos tóxicos desde el punto de vista medioambiental. Emplear de forma económica y eficiente los reactivos.
- Fomentar la creatividad e imaginación de los alumnos. Motivarles a experimentar y plantearse cuestiones de tipo químico.

EXPERIMENTOS:

- 1.- Volcanes de dicromato y de permanganato.
- 2.- Serpiente del Faraón.
- 3.- El Jardín Químico.
- 4.- El monstruo de espuma. Los catalizadores y el agua oxigenada.
- 5.- Quimioluminiscencia y bioluminiscencia. La Química nos da luz.
- 6.- La magia de los indicadores de pH. Colores de frutas y verduras.
- 7.- Convertir el “vino en agua” y en otras “bebidas”.
- 8.- La pólvora. Fuegos artificiales. Aluminotermia.
- 9.- Reacciones oscilantes. El color en movimiento.
- 10.- La Lluvia de Oro. Del blanco al amarillo.
- 11.- El Reloj de Yodo y el Arco Iris Químico.
- 12.- **Química y caligrafía. *La tinta de los monasterios medievales.***
- 13.- Emisión a la llama. El color de los metales.

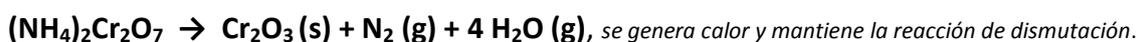
BREVE DESARROLLO Y JUSTIFICACIÓN DESDE EL PUNTO DE VISTA QUÍMICO:

1.- Volcanes de dicromato amónico y de permanganato potásico.

Fundamento.

El dicromato amónico, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (sólido de color naranja) a altas temperaturas, se descompone espontáneamente ($\Delta G < 0$) en óxido de cromo (III) sólido de color verde oscuro, nitrógeno gas incoloro y vapor de agua, simulando un volcán con desprendimiento de cenizas y chispas. Se genera calor. Se trata de un proceso exotérmico. Muchas sales de metales de transición y tierras raras tienen color e interactúan con la luz visible dado que poseen orbitales d y orbitales f , son precisamente los electrones de estos orbitales en diversos estados y configuraciones los que interactúan en las longitudes de onda del color o espectro visible entre 380 nm y 750 nm.

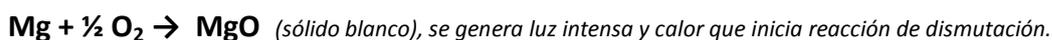
La reacción de descomposición del dicromato amónico es:



El óxido de cromo (III) que se va formando sale del centro del cono volcánico en forma de pavesas que se depositan en el borde y van creciendo hasta formar el cráter, en cuyo centro la alta temperatura produce incandescencia de color rojo encendido.

En la práctica la reacción se inicia por combustión de una cinta de magnesio metal que se introduce o planta a modo de arbolito o palmera en el cono de dicromato amónico.

Al arder el magnesio se produce una reacción exotérmica:



El calor generado en esta reacción es suficiente para iniciar la descomposición del dicromato amónico que se auto-oxida y reduce en un proceso que se denomina DISMUTACIÓN. El oxidante es la parte aniónica del compuesto es decir el dicromato, el reductor es la parte catiónica, es decir el ión amonio. El dicromato se reduce a óxido de cromo (color verde) y vapor de agua; por otra parte el ión amonio se oxida a nitrógeno. A su vez se pasa de un sólido cristalino ordenado, el dicromato amónico, a otro poco denso y esponjoso que ocupa un volumen mucho mayor.



Volcán dispuesto para la reacción

Material y reactivos:

Dicromato amónico QP

Magnesio metal en cinta o alambre QP

Pólvora o magnesio en polvo.

Diorama volcánico

Espátula, tijeras, papel de lija y encendedor.

La forma de proceder es la siguiente.

- 1.- Disponer un diorama de paisaje volcánico o similar para hacer más espectacular el experimento.
- 2.- Colocar en soporte al efecto un pequeño cono de dicromato amónico, por ejemplo 3 a 4 cucharaditas de espátula. Se puede añadir una pequeña cantidad de pólvora negra o magnesio en polvo para mayor sorpresa y espectacularidad.
- 3.- Clavar en el centro del cono un pequeño trozo de cinta de magnesio con el extremo superior cortado con tijeras a modo de flecos.
- 4.- Con ayuda de cerillas o mechero prender los flecos de la cinta de magnesio.
- 5.- Observar o fotografiar lo que ocurre. Explicar el fenómeno.



Volcán de dicromato en plena reacción

ATENCIÓN el cromo hexavalente Cr (VI) es altamente tóxico para el medio ambiente, se debe tener precaución al manejar sales de cromo; aunque en este caso no se produce este catión, también depende del *pH* del medio y del *pE*.

También se puede realizar un **volcán con permanganato de potasio**. El permanganato es muy oxidante, en particular, oxida a la glicerina dando una reacción muy exotérmica en medio ácido en la que se desprende gran cantidad de energía. Esta reacción hay que realizarla con pequeñas cantidades y, si puede ser, en una vitrina de extracción.

Reactivos:

Permanganato potásico QP.

Glicerina, calidad QP.

Procedimiento:

Colocar, en una cápsula o crisol, una cantidad de permanganato suficiente para hacer una "pequeña montaña" con un orificio en la parte superior. Añadir un poco de glicerina en el orificio y a esperar que empiece la reacción. La reacción es rápida, pero no instantánea, puede tardar de 6 a 10 segundos en iniciarse, es exotérmica.

Como experimento opcional se puede probar lo que ocurre si se añaden unas gotas de ácido clorhídrico concentrado.

La glicerina es un alcohol con tres grupos hidroxilo también llamada propanotriol o glicerol que en contacto con el permanganato potásico reacciona de forma violenta y exotérmica generando mucho calor, y dando como productos finales entre otros CO₂ y vapor de agua.

La reacción ajustada es:



Dado que la reacción no es completa quedan restos de permanganato sin reaccionar y aparece manganato de potasio que se reconoce fácilmente por su color verde

PRECAUCIONES.

Se usará equipo de protección como bata de laboratorio, gafas de seguridad, guantes y se operará en vitrina extractora. Prestar especial cuidado a los pictogramas de peligro de las etiquetas de los reactivos. No tocar el permanganato sin protección, manejar con cuidado.



Aspecto del volcán de permanganato

2.- La serpiente del Faraón.

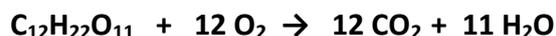
Fundamento.

Se trata de un experimento para realizar en exterior o en campana extractora. Se emplean como reactivos nitrato amónico, sacarosa (azúcar común) y un hidrocarburo combustible que puede ser tolueno ó gasolina. Como producto de la reacción se obtienen formas caprichosas de la sacarosa parecidas a hidras o serpientes de color negro. Se pueden hacer serpientes de color verde usando dicromato de amonio en lugar de nitrato de amonio.

Al calentar la mezcla por combustión del hidrocarburo, el nitrato de amonio se descompone para dar lugar a óxido de dinitrógeno, conocido como *el gas de la risa** y vapor de agua.



Al mismo tiempo la sacarosa se carameliza por acción del calor originado en la combustión. En este estado plástico y maleable el azúcar se infla en distintas direcciones de forma caprichosa por la acción del gas desprendido. Mientras el azúcar se infla y la reacción continúa, éste termina por quemarse originando cenizas de color negro-parduzco. Es una reacción que combina la deshidratación y la combustión:



Lo que se obtiene de la reacción es carbón inflado, en una forma muy especial que recuerda a serpientes ó hidras.

En ocasiones otra opción es emplear bicarbonato sódico en lugar de nitrato amónico como se verá más adelante.

En referencias bibliográficas se puede encontrar la reacción con tiocianato de mercurio (II). NUNCA se debe utilizar este compuesto ya que los derivados de mercurio desprendidos son MUY TÓXICOS.

(*) El óxido de nitrógeno (I), óxido de dinitrógeno, protóxido de nitrógeno, anhídrido hiponitroso, gas hilarante, o también gas de la risa (N_2O) es un gas incoloro con un olor dulce y ligeramente tóxico. Provoca alucinaciones, un estado eufórico y en algunos casos puede provocar pérdida de parte de la memoria humana. No es inflamable ni explosivo, pero soporta la combustión tan activamente como el oxígeno cuando está presente en concentraciones apropiadas con anestésicos o material inflamable. NUNCA DEBE RESPIRARSE; PUEDE PRODUCIR LESIONES.

Otra posible opción es hacer reaccionar el bicarbonato de sodio con azúcar en presencia de etanol, conforme a la siguiente reacción:



En este caso es el CO_2 el que hincha el azúcar y produce una serpiente como antes de color negro. Se percibe olor a caramelo.

Material y reactivos:

Nitrato amónico QP ó dicromato amónico.

Sacarosa o azúcar común

Hidrocarburo

Bicarbonato de sodio QP

Etanol

Cápsula grande de loza con arena.

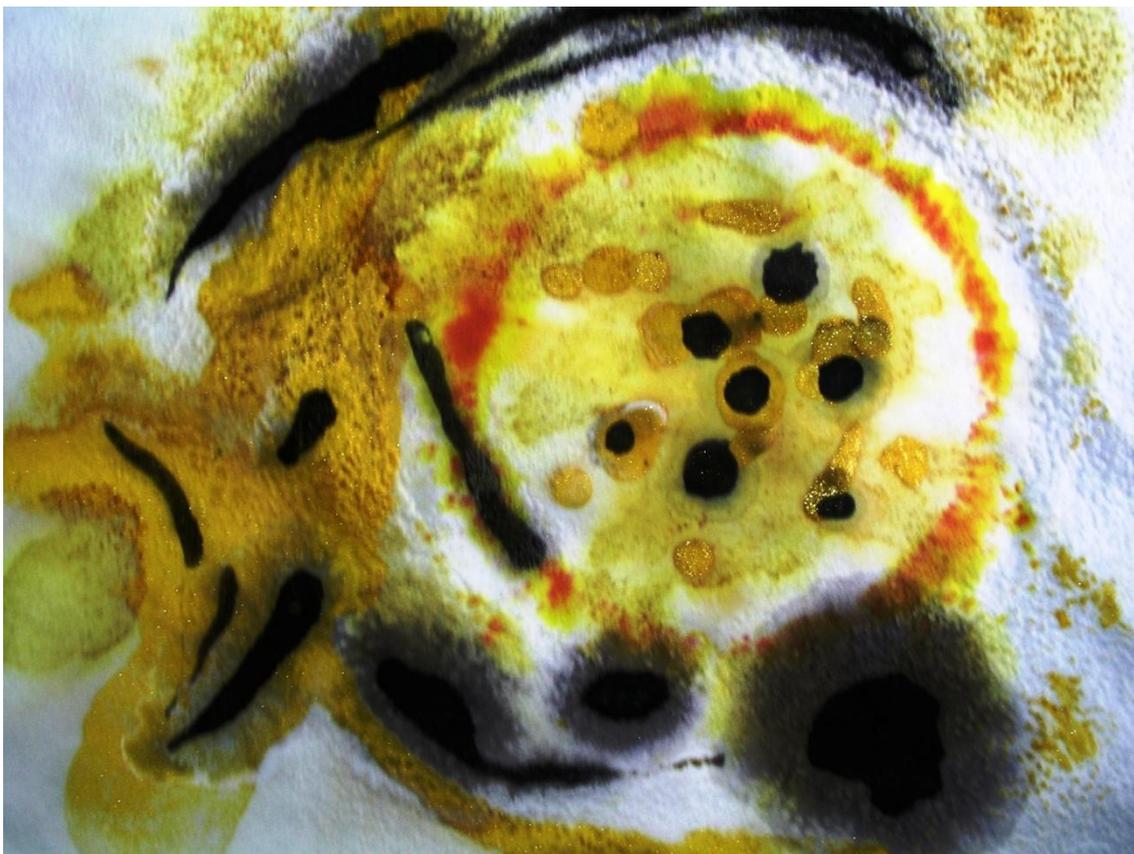
La forma de proceder es la siguiente:

- 1.- Mezclar en una cápsula de loza el nitrato de amonio y la sacarosa, a partes iguales. Por ejemplo, 4 a 5 cucharadas de nitrato de amonio y 4 a 5 cucharadas de sacarosa. No compactar la mezcla.
- 2.- Sobre un lecho de arena fina, impregnado con unos mililitros de tolueno o hidrocarburo similar, para favorecer la combustión, depositar la mezcla de nitrato y azúcar común (sacarosa).
- 3.- Proceder a la ignición de la arena con el combustible con ayuda de fósforo de seguridad.
- 4.- Cerrar vitrina extractora de gases, conectar aspiración, observar lo que ocurre y comentar.



Original serpiente Faraón

PRECAUCIONES: trabajar en vitrina con aspiración de gases, usar bata de laboratorio, guantes y gafas de seguridad. Atención el nitrato de amonio es higroscópico, deliquescente y tiende a formar aglomerados. Es explosivo.



Acetato de sodio y de cobre

3.- El Jardín Químico.

Fundamento.

El silicato de sodio, antiguamente llamado *licor de piedras* permite realizar una bella experiencia reaccionando con sales de metales de transición. Se obtienen estructuras parecidas a corales o algas submarinas o estalagmitas.

Desde principios del siglo XX, el médico Stéphane Leduc había estudiado todas las posibilidades de combinación entre sales metálicas y disoluciones a base de carbonato, fosfatos y silicatos de sodio. Pensó haber “recreado la vida” observando crecimientos sorprendentes a base de compuestos químicos completamente inertes.

La explicación de este crecimiento arborescente se fundamenta en dos fenómenos físicos:

La ósmosis. En presencia de silicato de sodio, los iones metálicos forman silicatos metálicos. Una envoltura sólida pero semi-permeable se forma alrededor del gránulo de sal metálica. A causa de la diferencia de concentración entre el interior y exterior y dado que la pared es porosa, el agua entra por ósmosis. La presión en el interior de la envoltura o burbuja aumenta hasta su rotura.

El empuje de Arquímedes. Es debido a la diferencia de densidad entre la solución de silicato de sodio y el interior de la envoltura porosa. Por ósmosis el agua que entra en la burbuja disuelve la sal metálica y la densidad disminuye, cuando esta se vuelve inferior a la densidad de la solución de silicato, una fuerza dirigida de abajo a arriba, rompe la envoltura y el líquido interior sube a través de la solución de silicato formando ramas.

Si la sal utilizada es muy higroscópica como **cloruro de hierro (III)** y el cloruro de cobalto hexahidrato **se obtienen grandes ramas de crecimiento rápido**. En caso de sales menos higroscópicas se forman ramas finas o más cortas.

Se observa también la aparición de burbujas de aire provenientes del aire disuelto en el agua destilada o del aire atrapado en los gránulos de la sal metálica. Estas burbujas tienen tendencia a subir a la superficie arrastrando la sal metálica y ayudando así a la formación de tentáculos o ramas.

El color de las ramas formadas depende del catión metálico:

Catión	Color
Cu^{2+}	Azul
Ni^{2+}	Verde claro
Fe^{2+}	Verde oscuro
Fe^{3+}	Naranja a rojo
Co^{2+}	Rosa, verde, azul a malva
Ca^{2+}	Blanco
Mn^{2+}	Blanco, rosa pálido a beige

Debemos observar también que la forma de las ramas depende del tamaño y geometría del gránulo de sal metálica. Así tenemos forma de hierba para el sulfato de níquel heptahidratado si está en polvo. Ramas finas para el sulfato de cobre pentahidratado, el cloruro de calcio y el cloruro de cobalto hexahidratado, también en polvo. Ramas irregulares para el sulfato de hierro (II) heptahidratado. Ramas espesas para el cloruro de hierro (III) si están en forma de granos gruesos.

Material y reactivos:

Frasco de vidrio

Arena

Silicato de sodio

Agua desionizada

Sulfato de cobre pentahidratado

Sulfato de níquel

Sulfato de hierro (II)

Cloruro de cobalto

Cloruro de calcio

La forma de proceder es la siguiente:

- 1.- En un recipiente de vidrio transparente colocar en el fondo un lecho de arena de 3 o 4 cm aprox. y verter de forma laminar resbalando por las paredes o con ayuda de un embudo un determinado volumen de silicato de sodio más agua destilada; mejor diluido a partes iguales con agua destilada, para ahorrar solución de silicato; así se evitan más costes y generar más residuos tóxicos. Homogeneizar bien.
- 2.- Plantar como "semillas" o espolvorear sobre la superficie de silicato de sodio diversas sales de metales de transición en forma de polvo o gránulos. Se pueden utilizar las siguientes sales: sulfato de cobre pentahidratado. Sulfato de níquel heptahidratado. Sulfato de hierro (II) heptahidratado. Cloruro de hierro (III). Cloruro de cobalto hexahidratado. Sulfato de manganeso monohidratado y cloruro de calcio.
- 3.- Después de algunos segundos comienzan a formarse ramas de diferente forma y color según la sal. Al cabo de 30 minutos el jardín o bosque químico ha terminado su crecimiento.
- 4.- Se puede conservar durante largo tiempo tapando para evitar que absorba CO_2 del medio. Observar y explicar lo que ocurriría de absorber mucho anhídrido carbónico.

PRECAUCIONES.

Siempre debemos tener presente las indicaciones de peligro y los consejos de seguridad de los reactivos que empleemos. La calidad de los reactivos es suficiente que sea QP. Es muy importante saber las características y los riesgos de lo que manejamos para evitar accidentes. Se debe evitar contacto con la solución de silicato de sodio pues esta contiene una gran cantidad de hidróxido de sodio muy corrosivo. También debemos usar los EPI's (Equipos de Protección Individual) y emplear campana extractora en caso se generen vapores o humos.

En este caso hay que emplear bata de laboratorio, guantes y gafas de seguridad.

En cuanto a la eliminación de productos de reacción se deben tener en cuenta el riesgo medioambiental. Así mismo, las sales metálicas producto de la reacción son tóxicas para el medio ambiente. Su eliminación deberá realizarse según un plan de gestión medioambiental de residuos.

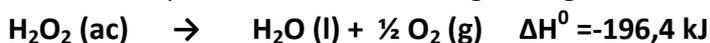


Aspecto del jardín o bosque químico

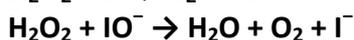
4.- El monstruo de espuma. Los catalizadores y el agua oxigenada.

Fundamento:

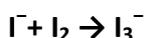
Se trata de otra reacción REDOX. En este caso, el agua oxigenada oxida el yoduro a yodo, de ahí el color amarillo. El agua oxigenada, al reducirse hasta agua, desprende oxígeno que, al arrastrar el detergente, produce gran cantidad de espuma. Se trata de una descomposición catalítica del agua oxigenada.



Para explicar la ecuación experimental de velocidad se supone que esta reacción de descomposición no se produce en un solo paso elemental, sino en dos, de los cuales el primero es el determinante de la velocidad.



Por otra parte, algunos aniones yoduro se oxidan a yodo molecular, que reacciona con los aniones yoduro presentes para formar el anion triyoduro (I_3^-) produciendo una coloración marrón, según la reacción:



Debido al gran número de agentes que actúan como catalizadores de la descomposición del peróxido de hidrogeno, sus disoluciones comerciales están estabilizadas y se conservan en envases de plástico y opacos (y no de vidrio o metal). Lo que hacen estos catalizadores es habilitar un mecanismo de reacción diferente, con menor energía de activación, acelerando así la reacción.

La descomposición catalítica del **agua oxigenada** hace que se utilice como **desinfectante**, pues el oxígeno formado es el que oxida y mata a los microorganismos. La cuestión clave es la velocidad de este proceso. Las disoluciones de agua oxigenada comerciales están estabilizadas para reducir la velocidad de descomposición y aumentar así la duración del producto. Cuando se aplica en una herida, el peróxido se pone en contacto con una enzima presente en la sangre, **la catalasa**, que lo descompone rápidamente, **produciéndose el oxígeno** que es responsable de la limpieza, del escozor y de las burbujas que observamos.

Material y reactivos:

Agua oxigenada (peróxido de hidrógeno) de concentración 30% o 110 Vol. calidad QP.

Disolución yoduro potásico, QP.

Detergente en polvo ó lavavajillas.

Probeta de 100 ml.

Jarritas de vidrio o recipientes similares.

Cápsula de loza de fondo plano.

Preparación 1. Receta efectista. “La superespuma.”

En una probeta de 250 ml añadir 60 ml de agua oxigenada concentrada (30%) y 40 ml de detergente. En un vaso de precipitados disolver 10 g de yoduro potásico en 20 ml de agua. Finalmente, añadir la disolución de yoduro potásico dentro de la probeta. Hacer la reacción dentro de recipiente de contención o de un cristizador grande. Se genera una gran cantidad de espuma.

Preparación 2. El monstruo de espuma. El yoduro de potasio como catalizador.

Esta experiencia se realiza en una probeta de 100 ml donde se añaden 30 ml de peróxido de hidrogeno comercial de 110 volúmenes (30% en masa) y una pequeña cantidad de lavavajillas (aproximadamente 1 ml) para poner más de manifiesto el desprendimiento del oxígeno gaseoso. Se debe colocar la probeta sobre un recipiente, pues tras la reacción se libera gran cantidad de espuma que llegara a rebosar.

Al añadir solo el agua oxigenada no se aprecia la descomposición, pero esta reacción se acelera cuando se añaden 10 ml de una disolución de yoduro de potasio 0,3 M (0,5% en peso). El anión yoduro actúa de catalizador y aparece de forma espectacular más y más espuma empujada hacia arriba debido al oxígeno desprendido en la reacción. Al ser la reacción fuertemente exotérmica, parte del agua formada está en fase de vapor. En este caso la generación de espuma es más moderada.

Otra forma llamativa de presentar esta reacción es añadir el agua oxigenada junto con el jabón líquido en una jarra.

Cuando se vierte la disolución de yoduro de potasio, parece que se convierte en “cerveza”, como se puede apreciar en la figura. Se puede simular la obtención de cerveza fingiendo que los reactivos empleados son “agua” (agua oxigenada), “malta y lúpulo” (solución verdosa de detergente) y “levadura disuelta” (disolución incolora de KI). Atención NO es un alimento, los compuestos empleados son TOXICOS, realizar una eliminación adecuada de los residuos de reacción.



Conviene tener en cuenta los siguientes consejos:

- La gran velocidad en la producción de oxígeno que da lugar a la formación de espuma, hace que esta experiencia se pueda emplear cuantitativamente midiendo el tiempo que tarda la espuma en alcanzar el borde de una probeta en función de la concentración de peróxido empleada.
- Este mismo experimento se puede realizar usando otros catalizadores como las enzimas peroxidasa que existen en el hígado o en una patata, el hierro contenido en la hemoglobina de la sangre u óxidos metálicos como el de manganeso (IV), de plomo (IV) o de hierro (III).
- Si se calienta en agua hirviendo el trozo de hígado o la patata antes de usarlos, no habrá efecto catalítico lo que confirma que el catalizador es una enzima que se desnaturaliza por el calor.
- Se puede comprobar la distinta eficacia del catalizador según su superficie de contacto utilizando óxido de manganeso más o menos pulverizado.

Utilización del óxido de manganeso (IV) como catalizador: “el genio de la botella”.

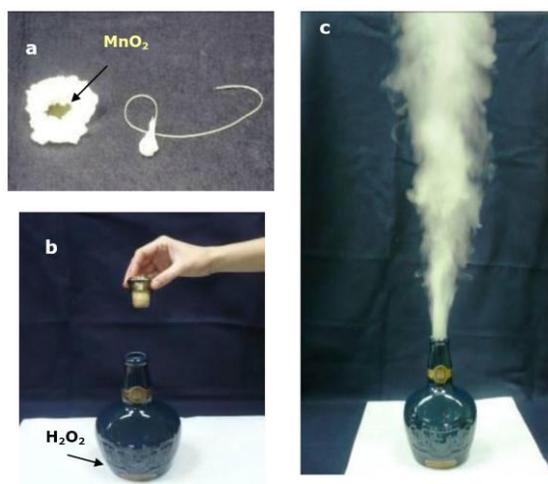
Para realizar este experimento, se añaden 30 ml de **agua oxigenada** de 110 volúmenes (30% en masa) dentro de una botella opaca y de un material resistente a altas temperaturas.

Se toma unos 0,5 g de **óxido de manganeso (IV)** (MnO_2) en polvo (cuanto más pulverizado, más efectivo será como catalizador, pues presenta mayor superficie de contacto) y se envuelve a modo de paquetito en un papel fino, como podría ser el de una servilleta. Se anuda con un hilo fino y largo y, con ayuda del tapón de la botella se sostiene, dejándolo en suspensión sin que haga contacto con el agua oxigenada.

Al destapar la botella, el “paquetito-catalizador” cae sobre el agua oxigenada acelerándose su descomposición. Al ser esta reacción fuertemente exotérmica, el agua formada está en fase de vapor.

Al salir y encontrar una temperatura menor, condensa originándose un gran chorro de micro-gotas de agua en forma de neblina o humo blanco, como puede apreciarse en la figura siguiente. Ha salido “el genio encerrado en la botella”.

Parece ser que el dióxido de manganeso no es en realidad el catalizador de esta reacción, sino que son trazas de otros óxidos encontrados en la superficie del dióxido de manganeso.



Esta experiencia se puede realizar también utilizando **permanganato de potasio** (KMnO_4) en vez de dióxido de manganeso, pero el permanganato no actuaría de catalizador sino que reaccionaría oxidando al peróxido según la reacción:



En este caso se libera más oxígeno que en la reacción de descomposición catalizada del agua oxigenada por lo que **la reacción es más violenta**.

PRECAUCIONES:

Como medida de seguridad, estas experiencias deberían ser realizadas por personas adiestradas con bata de laboratorio, utilizando gafas de seguridad (para evitar proyecciones a los ojos) y guantes, pues la disolución de agua oxigenada concentrada (110 volúmenes; 30% en masa) que se emplea es corrosiva, irritante a los ojos y a la piel (su contacto directo produce escozor y manchas blancas que desaparecen rápidamente sin dejar señal ni malestar). Prestar atención a los pictogramas de peligro del etiquetado de los reactivos y a las precauciones a tomar. Trabajar a ser posible siempre en vitrina de seguridad.

En ningún caso la descomposición del agua oxigenada líquida es explosiva, aunque puede ser muy rápida si se mezcla con un catalizador adecuado y solo puede ser peligrosa si se realiza en un recipiente cerrado o con dispositivos de ventilación insuficiente. En cambio, los vapores de peróxido de hidrogeno pueden descomponerse explosivamente. A la presión de 1 atm, la mezcla de una disolución de agua oxigenada de más de 26% en volumen con vapor de agua es explosiva por contacto con superficies calientes o dotadas de actividad catalítica.

También son peligrosos, en cuanto a explosión, los vapores emitidos por disoluciones de peróxido de hidrogeno de riquezas superiores al 84% en peso a la temperatura de 150°C.

5.- Quimioluminiscencia y bioluminiscencia. La Química nos da luz.

Introducción.

Las **luciérnagas** nos permiten comprender el fenómeno de bioluminiscencia (quimioluminiscencia hecha por un ser vivo), es decir, la emisión de “luz fría” por organismos vivos. Es una reacción química que usan las luciérnagas masculinas para atraer a las femeninas y éstas responden también emitiendo luz. La reacción se da cuando la *luciferina*, molécula responsable de la emisión de luz, es transformada en *oxiluciferina* por una enzima llamada *luciferasa*. La luciferasa consume oxígeno y una molécula de ATP, principal fuente de energía de los seres vivos, para liberar luz a 560 nanómetros. Posteriormente, la oxiluciferina, vía otras reacciones, es reciclada para formar nuevamente luciferina. De este modo es posible convertir la energía química en energía lumínica. Este fenómeno, que podemos observar en las luciérnagas, también se da en algunos hongos y bacterias y, principalmente, en especies marinas.



Luciérnaga (Lampyris noctiluca)

Existen peces que usan la luz emitida para atraer a la hembra o a su presa, iluminándola para facilitar el ataque, o como mecanismo de defensa para confundir al depredador y escapar.

En el medio marino encontramos distintas especies de peces que producen luz. El **pez abisal** (*Photoblepharon palpebratus*) por ejemplo, produce luz bajo los ojos gracias a unas bacterias que viven en simbiosis con él. Esta luz atrae presas, ayuda a la comunicación y a atraer pareja y confunde a los depredadores. Otros peces abisales (*Melanocetus johnsonii*) tienen una especie de antena o caña que brota de su nariz y acaba en una bolsita luminosa que utiliza como señuelo para atraer a otros peces que le sirven de alimento. Al igual que en el ejemplo anterior la luz la producen bacterias que viven en simbiosis. Además en el mar existen otras especies capaces de generar luz, entre ellas algunas especies de **calamares, equinodermos, moluscos, o krill** también tienen esta capacidad.

De este modo ocurren los fenómenos de bioluminiscencia pero existen muchos otros de naturaleza química en la que se emite luz, es decir, luminiscentes. Las sustancias que al excitarse emiten luz se conocen como fotoluminiscentes. Tanto la fosforescencia como la fluorescencia son fenómenos de este tipo y si bien en la vida cotidiana podemos referirnos a ambos de modo indistinto, se trata de conceptos diferentes.

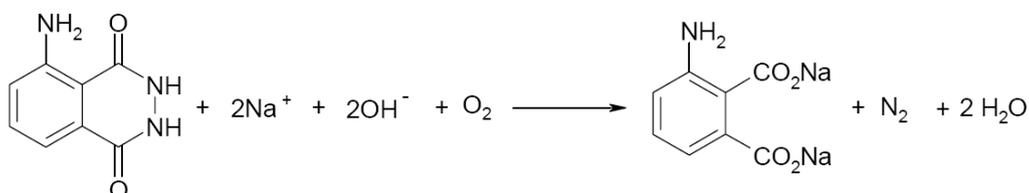
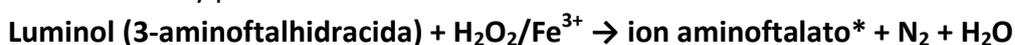
Reacción del *luminol* con el agua oxigenada.

Fundamento:

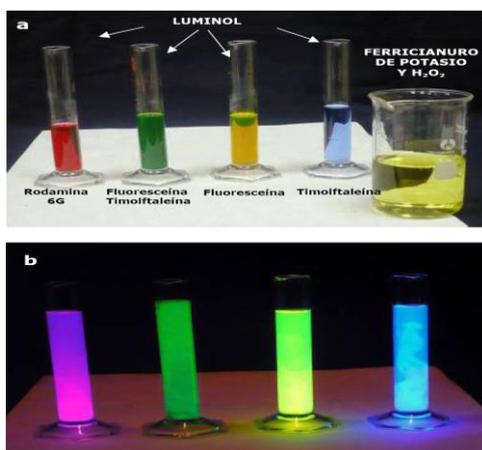
Para detectar la presencia de gotas microscópicas de sangre, la policía científica utiliza el hierro contenido en la hemoglobina de la sangre como catalizador de la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno. El oxígeno liberado es el agente oxidante de una sustancia conocida como *luminol* (3-aminofthalhidracida) produciéndose una reacción quimioluminiscente, es decir que la energía desprendida en esta reacción se emite en forma de luz de color azul (y no de calor como en la mayoría de las reacciones); es la llamada “luz fría”. Hay reacciones luminiscentes en las pequeñas barras que utilizan los pescadores y excursionistas, que se pueden adquirir en tiendas de equipamiento para aire libre, o bien en la luminiscencia natural de las luciérnagas, peces o minerales.

Otros reactivos quimioluminiscentes son la *lucigenina* (bis-N-metilacridinio nitrato) y el *rubreno* (5,6,11,12-tetrafenilnaftaceno).

El luminol en medio básico es oxidado por el oxígeno (liberado en la descomposición del peróxido de hidrógeno) con el catión Fe^{3+} como catalizador, a ion aminofthalato que se forma en un estado excitado, es decir de mayor energía, el cual se desactiva emitiendo luz y produciéndose la luminiscencia.



Se emplea como catalizador el ion hierro (III) contenido en el hexacianoferrato (III) de potasio, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ conocido también como ferricianuro de potasio. En ausencia de éste catalizador la reacción es lenta y no se produce luminiscencia.



Emisión luminiscente de las diversas probetas

Material y reactivos:

Luminol

Agua oxigenada 110 vol.

Hidróxido sódico en lentejas QP

Ferricianuro de potasio

Cromóforos: fluoresceína, rodamina B, rodamina 6G y eosina.

Agua destilada o desionizada.

Probetas, tubos de ensayo, vasos de precipitados, matraces aforados de 1 litro, etc.

Forma de proceder:

Para ello, se preparara previamente las siguientes disoluciones:

Disolución A: se disuelven 4 g de **NaOH** (sosa cáustica QP) y 0,4 g de **luminol** en un litro de agua destilada.

Disolución B: se disuelven 4 g de **ferricianuro de potasio** en un litro de agua destilada.

Las disoluciones de **cromóforos** se preparan al 0,5% en agua destilada o desionizada excepto la de rodamina 6G que es una disolución alcohólica.

Se preparan probetas (u otros recipientes), cada uno con:

Recipiente 1: 30-40 ml de la disolución A. Opcionalmente se puede añadir unas gotas de disolución de colorante cromóforo (unos 0,5ml).

Recipiente 2: 30-40 ml de la disolución B y unas gotas (10 gotas ó unos 0,5 ml) de la disolución de **agua oxigenada al 30%** (110 volúmenes).

A continuación, se añade poco a poco el contenido del recipiente 2 sobre el 1 y aparecerá un destello luminoso azul debido a la quimioluminiscencia del luminol. Para observar la luminiscencia conviene realizar la reacción en **cuarto oscuro**.

Si se ha añadido además diferentes cromóforos, aparecerán distintos colores para la luz emitida: amarillento, si se añade fluoresceína; rojo rosáceo, si se añade rodamina B; rojo violáceo, con rodamina 6G y naranja, si es eosina (mezclando fluoresceína y rodamina B en proporción 3:1 aparece rosa pálido).

En esta ocasión se ha utilizado como colorantes cromóforos: rodamina 6G, fluoresceína con timolftaleína (indicador de pH), fluoresceína y timolftaleína, como se muestra en la figura, dando lugar a luz de color azul, amarilla, verde y violeta respectivamente, como se observa en la fotografía.

Si se disminuye la temperatura de reacción, la luminiscencia es más duradera pero menos intensa.

QUIMIOLUMINISCENCIA DE ESTERES OXÁLICOS.



LUZ QUIMICA

Introducción y fundamento:

En la Grecia Antigua Venus era conocida como *Hesperos*, la estrella de la noche, mientras que la estrella de la mañana era llamada *Phosphorus*. En estos momentos, los artilugios que producen luz artificial forman parte de nuestra vida diaria.

Esta práctica muestra la reacción en que se basan las barras luminosas comerciales que se utilizan como fuente de emergencia de luz. La prolongada duración del efecto quimioluminiscente de estas barras es causada por la mezcla de un éster aromático de oxalato y un lecho fluorescente con peróxido de hidrógeno en presencia de una base débil que funciona como catalizador. La reacción tiene lugar en un tubo de polietileno que contiene una ampolla de cristal con la solución del peróxido.

El mecanismo exacto de la reacción no es conocido. Sin embargo, se puede suponer que el éster de oxalato es oxidado, en primer lugar, por el H_2O_2 a peroxioxalato, que es luego convertido en dioxetanodiona. Este forma un complejo de transferencia de carga con el lecho, y el complejo descompone para dar CO_2 y el lecho en un estado excitado. El retorno de la molécula de lecho a su estado de reposo provoca la emisión de luz.

El salicilato sódico produce un efecto catalítico en las reacciones mencionadas, por ello se aumenta el brillo de la quimioluminiscencia. Así mismo, la intensidad de la luz decrece notablemente cuando la mezcla de reacción es enfriada en un baño de hielo y aumenta cuando se calienta en un baño de agua.

Material y reactivos:

Vasos de precipitados de 250 ml

Baño termostático

Agitador magnético

Recipiente de polietileno reutilizable

Bata de laboratorio, gafas de seguridad y guantes protectores.

Peróxido de hidrógeno 30%

Ftalato de dimetilo

t-Butanol

Salicilato sódico

bis(2,4-dinitrofenil)oxalato DNPO ó bis(2,4,6-triclorofenil)oxalato TCPO.

Lecho fluorescente:

(I) 9,10-difenilantraceno, DPA (II) y 9,10-bis(feniletinil)antraceno, BPEA

(III) Rodamina B

Forma de proceder:

Se preparan dos disoluciones:

Disolución A.

Consiste en una disolución 0.01 mol/l de oxalato y 0.003 mol/l (aproximadamente 0.1 g/100 ml) de uno de los lechos en ftalato de dimetilo. La disolución de DNPO debe prepararse recientemente, mientras que la de TCPO se puede guardar indefinidamente.

Disolución B.

Consiste en 8 ml de H₂O₂ 30% y 80 ml de ftalato de dimetilo en 20 ml de t-butanol. Se puede hacer que la quimioluminiscencia sea más brillante añadiendo a esta disolución 0.02 ó 0.03 g de salicilato sódico

Las dos disoluciones se guardan en recipientes de polietileno que se cierran y guardan en la oscuridad.

La mezcla de 25 ml de las disoluciones A y B provoca la inmediata aparición de luminiscencia, dependiendo su color del lecho añadido:

Lecho fluorescente	Color	Tiempo de emisión de luz	
		DNPO	TCPO
(I)	Azul	12 min	3 h
(II)	Verde	15 min	3h
(III)	Rojo	2 min	30 min

Cuestiones para plantear.

- 1.- Describe los fenómenos observados.
- 2.- ¿Cómo crees que funcionan las barras luminosas comerciales?
- 3.- ¿Cómo varía la intensidad de la luz con la temperatura?

6.- La magia de los indicadores de pH. Indicadores naturales.

Introducción y fundamento.

Los indicadores son sustancias que presentan distinto color según el medio en que se encuentren, ácido, básico o neutro. Para explicar el mecanismo de funcionamiento de estos indicadores, se considera el indicador HIn (ácido débil), que en disolución acuosa establece el siguiente equilibrio:

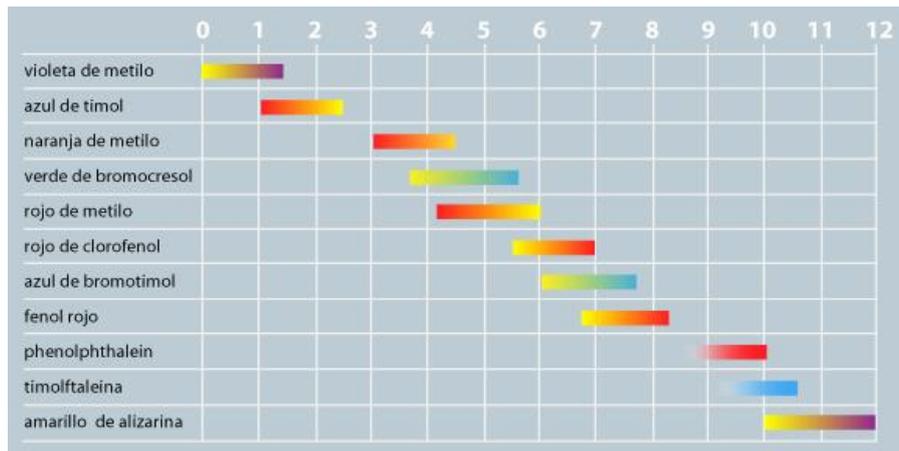


Forma ácida (color 1) ↔ Forma básica (color 2)

En función de cómo sea el medio ácido o básico predominará en una forma o en la otra. Algunos indicadores de uso frecuente en el laboratorio son la fenolftaleína, la tintura de tornasol, el rojo de metilo, anaranjado de metilo, etc. Basándonos en este cambio de color podemos saber si el medio en el que estamos es ácido, básico o neutro. En las siguientes imágenes se muestra la importancia de conocer el valor del pH desde punto de vista medioambiental y los rangos de los indicadores más usuales en el rango de variación del pH desde 0 a 14.

Efectos en el medio ambiente	Valores del PH	Ejemplos
Ácido	pH = 0	Ácido de baterías
	pH = 1	Ácido sulfúrico
	pH = 2	Jugo de limón, vinagre
	pH = 3	Jugo de naranja, bebida gaseosa
	pH = 4	Lluvia ácida (4.2-4.4)
Mueren todos los peces (4.2)	pH = 4.5	Lago ácido (4.5)
	pH = 5	Bananas (5.0-5.3)
Mueren los huevos de rana, renacuajos, cangrejos de río y efímeras (5.5)	pH = 5.6	Lluvia limpia (5.6)
Comienzan a morir las truchas arco iris	pH = 6.5	Lago saludable (6.5)
	pH = 6.8	Leche (6.5-6.8)
Neutro	pH = 7	Agua pura
	pH = 8	Agua de mar, huevos
	pH = 9	Bicarbonato de soda
	pH = 10	Leche de magnesia
	pH = 11	Amoníaco
	pH = 12	Agua jabonosa
	pH = 13	Blanqueador
	pH = 14	Limpiador líquido para desagües
Básico		

Otra situación en la que es interesante conocer y controlar el pH, es en el caso del agua de las piscinas y su salubridad. El cloro solo actúa eficazmente como bactericida cuando el agua donde se diluye tenga un pH entre 7,2 y 7,6. Si el pH está por encima de 7,6 el ácido disuelto en el agua formará compuestos insolubles, enturbando el agua y dándole un aspecto lechoso, obstruyendo rápidamente el filtro y precipitándose en las paredes y accesorios de la piscina. Si el pH está por debajo de 7,2 el agua será corrosiva, produciendo irritaciones en los ojos y mucosas nasales, pudiendo llegar a destruir las partes metálicas de la instalación de filtración.



Intervalos de viraje y color de los principales indicadores

Indicadores ácido-base naturales:

Se deben fundamentalmente a la proporción que contengan de los pigmentos naturales conocidos como **antocianinas** y **antoxantinas**.

La antocianina es roja en medio ácido, púrpura en medio neutro y azul en medio básico, sin embargo la antoxantina es amarilla en medio básico. La proporción en que se encuentre la mezcla de pigmentos hace que las flores tengan distintos colores y que se puedan modificar según el pH del medio. Por lo que ciertos vegetales nos pueden servir como indicadores aproximados de pH.

Las antocianinas o antocianos constituyen un grupo de pigmentos hidrosolubles responsables de la coloración roja, azul o violeta de muchas flores, frutas y hortalizas. También se utilizan en la alimentación como colorantes (E-163) obteniéndose a partir de fresas, cerezas, ciruelas, col lombarda, cebollas rojas, berenjenas, etc.

Son glucósidos, con estructura parecida, modificándose la posición de determinados grupos hidroxilo, con carácter ácido, que según el medio producen diferentes formas encuadradas en una tautomería ceto-enólica.

De su hidrólisis se extraen los pigmentos coloreados, las antocianidinas y antoxantidinas.

En general los compuestos coloreados naturales como xantofilas, antocianos, flavonoides como quercetinas, carotenos y polifenoles (resveratrol contenido en las uvas) son beneficiosos para la salud humana.



COLOR ROJO

Los alimentos de color rojo contienen **licopeno y antocianinas**. El licopeno es un potente antioxidante que pertenece a la familia de los **carotenoides**. La antocianina es un antioxidante que pertenece al grupo de los **bioflavonoides**.

Estos fitoquímicos ayudan a:

- Tener una mejor salud cardiovascular.
- Mantener una buena memoria.
- Disminuir el riesgo de cáncer y enfermedades del sistema urinario.

Se encuentran en frutas como: cereza, frambuesa, fresa, granada, acerola, manzana roja y sandía. En hortalizas como el pimiento rojo, rábano, tomate y remolacha.

COLOR BLANCO

Los alimentos de color blanco son ricos en **alicina**, que es un compuesto sulfuroso cuyo consumo nos ayuda a:

- Reducir los niveles de colesterol.
- Disminuir la presión arterial.
- Prevenir la diabetes.
- Combatir las infecciones bacterianas, víricas y producidas por hongos.

Se encuentran en frutas como: chirimoya, melón, pera y plátano. En hortalizas como el ajo, cebolla, coliflor, champiñones, endibia, nabo y puerro.

COLOR NARANJA /AMARILLO

Los alimentos de color naranja o amarillo son ricos en **carotenoides (beta caroteno), luteína, zeaxantina, vitamina A, B y C**. La luteína y la zeaxantina se conocen con el nombre de "pigmentos maculares".

Su consumo ayuda a:

- Tener una buena visión.
- Mantener la piel joven. Ayuda a proteger contra los efectos de los rayos ultravioleta. Favorecer la cicatrización.
- Reforzar nuestro sistema inmune.
- Mejora el estado de ánimo, en general y la memoria.

Se encuentra en frutas como: albaricoque, melocotón, níspero, naranja, mandarina, papaya, limón, mango y piña. En hortalizas como: zanahoria, calabaza y pimiento amarillo.

COLOR VERDE

Los alimentos de color verde son ricos en **isoflavones, luteína, beta sitosterol y ácido fólico**. El consumo de este tipo de alimento ayuda a:

- Equilibrar el sistema hormonal.
- Contribuye a minimizar el riesgo de algunos tipos cáncer como de ovario, mama y próstata.
- Aliviar la tensión o ansiedad.
- También brinda beneficios al aparato cardiovascular, al sistema nervioso, a la formación neurológica fetal y a la prevención de espina bífida.

Se encuentran en las siguientes frutas: aguacate, kiwi, uva verde y uva roja. En hortalizas como: la acelga, alcachofa, brécol, calabacín, col, esparrago verde, espinaca, judía verde, lechuga, guisantes y pepino.

COLOR AZUL-MORADO/ ÍNDIGO-VIOLETA

Los alimentos de color violeta son ricos en: **antocianina y quercetina**.

- La antocianina pertenece al grupo de los bioflavonoides y es un pigmento rojo azulado que protege a las plantas, flores y frutas de la luz ultravioleta.
- La quercetina es un fitoestrógeno polifenólico que pertenece al grupo de los flavonoides.

Su consumo nos ayuda a:

- Prevenir el envejecimiento celular.
- Proteger contra enfermedades del corazón.
- Regular la tensión arterial.

Se encuentra en las siguientes frutas: arándanos, ciruelas, higos, maracuyá, mora, uva negra, bayas azules y negras. En los vegetales como las berenjenas, col lombarda y remolacha de mesa.



Aparición “mágica” de un indicador.

Procedimiento:

- Se escribe un mensaje o dibujo en un papel de filtro blanco, utilizando un pincel mojado o pluma en una disolución de **fenolftaleína** y goma arábiga, en solución ligeramente ácida o neutra (forma incolora), no será visible. Algunos medicamentos laxantes contienen fenolftaleína como principio activo p.e. Damalax © Sure Lax©, etc. de aquí la podríamos obtener.
- Se deja secar el papel completamente al aire o forzar el secado con secador o estufa de laboratorio.
- Se pulveriza o nebuliza la hoja con una disolución de **hidróxido sódico diluida**.

¡¡El mensaje hasta entonces invisible aparecerá coloreado en tono rosa!!

Preparación de un indicador “natural”.

Algunos indicadores los podemos obtener de productos vegetales coloreados como la col lombarda, la remolacha roja o la cúrcuma.

Procedimiento para la **col lombarda**:

- Se hierve en un vaso con agua destilada, unas hojas troceadas de col lombarda durante 15 minutos. Se deja enfriar la disolución coloreada y se filtra. La disolución neutra presenta un color **azul intenso**. Conservar en frasco opaco y con unas gotas de etanol.
- Se preparan tubos de ensayo o botellas “tipo gaseosa” pequeñas con el indicador de col lombarda y se agrega en uno de ellos unos mililitros de disolución de hidróxido amónico o hidróxido sódico ($\text{pH} \approx 8$ a 9) (la disolución se vuelve **verde esmeralda**), y en el otro unos mililitros de disolución de limón o vinagre o disolución de ácido clorhídrico ($\text{pH} \approx 2$ a 3), el color de la disolución cambia a **rosa brillante**.
- Se puede utilizar el indicador para averiguar el carácter ácido o básico de otras sustancias cotidianas (vinagre, anti-ácido, aspirina, *sal fumant*, etc.)
- Observar lo que ocurre con la solución coloreada al cabo del tiempo y explicarlo. En la figura siguiente se puede apreciar la coloración con lombarda.



Procedimiento para la cúrcuma:

La cúrcuma procedente de la India es considerada como la de mayor calidad; principalmente por su elevado contenido en *curcumina*. La *curcumina*, que es su principal constituyente activo, posee un amplio abanico de efectos terapéuticos, incluyendo potentes propiedades antitumorales, antioxidantes y antiinflamatorias.

Forma de extracción: se agrega una cucharadita de cúrcuma, curry o raíz de cúrcuma a unos 50 ml de alcohol etílico o isopropílico. Se agita vigorosamente y se deja en reposo un par de minutos, filtrar. Realizar el proceso tres veces para obtener el mejor extracto. Se puede concentrar por evaporación a vacío en rotavapor.

Con la extracción por etapas o con extractor Soxhlet se favorece el proceso de extracción sólido-líquido. La lixiviación es mucho más efectiva.

El extracto se puede conservar tal cual, almacenado al abrigo de la luz o impregnar pequeñas tiras de papel de filtro y dejar secar. El color es **amarillo** para **pH < 6** (zona ácida), **naranja** para valores de pH entre 6 – 9 (zona neutra), **rojo** para **pH > 9** (zona básica).

También se pueden obtener fácilmente indicadores de pH naturales con extractos de **pétalos de rosa**, pétalos de violeta, **remolacha roja** que presenta los siguientes colores según el pH del medio: **violeta** en medio **ácido**, rosado en medio neutro, **amarillo** en medio **básico**. En la foto siguiente se aprecia el aspecto de la raíz de cúrcuma y la tonalidad rojiza en medio acuo-alcohólico del extracto de remolacha roja obtenido.





7.- Convertir el vino en agua y en otras “bebidas”.

Fundamento.

En este experimento se estudian diversas reacciones de oxidación-reducción y equilibrios de precipitación.

Se parte de una disolución de permanganato potásico que en su aspecto visual imita al vino. Se puede presentar para mayor espectacularidad en envase de vino y disponer de cinco copas o vasos de vidrio.

Visualmente lo que ocurre es lo siguiente: si se añade tiosulfato de sodio a la disolución de permanganato la disolución se vuelve transparente “se convierte en agua”. Si se añade permanganato más tiosulfato de sodio más cloruro de bario observamos que “se convierte en leche”. Con permanganato potásico más cloruro de bario se transforma en “batido de frambuesa.” Finalmente con permanganato de potasio más tiosulfato sódico más carbonato de sodio se obtiene “limonada gaseosa.” Esta experiencia se basa en la capacidad oxidante del permanganato de potasio (KMnO_4) en un medio ácido y en los equilibrios de precipitación que pueden tener lugar posteriormente con las especies reducidas procedente de dicha reacción *redox*.

El fundamento de esta experiencia consiste en reducir el permanganato de potasio, de color morado, semejante al vino tinto, hasta especies de manganeso Mn(II) , normalmente incoloras. Sin embargo, haciendo reaccionar el KMnO_4 con diferentes reductores es posible no sólo transformar “el vino en agua”, sino que se puede convertir en “leche” o “gaseosa”.

Material y reactivos.

Permanganato de potasio QP

Tiosulfato sódico QP

Cloruro de bario QP

Carbonato sódico

Ácido sulfúrico conc. QP

Material general de laboratorio, botella y copas de vidrio.

Disoluciones necesarias.

- 1000 ml de una disolución de concentración 0,05M de KMnO_4 en solución 0,05M de H_2SO_4 .
- 100 ml de una disolución de concentración 1M de tiosulfato sódico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).
- 100 ml de una disolución de concentración 1M de cloruro de bario (BaCl_2).
- 100 ml de una disolución de concentración 1M de carbonato sódico (Na_2CO_3).

Desarrollo del experimento.

Los cálculos de las cantidades están pensados para 100 ml de disolución de permanganato.

Para una visualización más espectacular, procura añadir los reactivos (el permanganato es lo último que hay que añadir) en cada vaso o copa sin que el auditorio se percate de que en el vaso existen reactivos. También si es posible, disponer de una botella de vino vacía para rellenarla con la disolución de permanganato.

En el primer vaso no añadir nada, utilizar la disolución de KMnO_4 preparada anteriormente para demostrar que "es vino".

En un segundo vaso echar 5 ml de tiosulfato de sodio, y añadir el permanganato de potasio. La reacción *redox* que tiene lugar produce una disolución final incolora: "el vino se ha transformado en agua".



En un tercer vaso verter 5 ml de tiosulfato de sodio y 2 ml de cloruro de bario. Añadir a esta disolución el permanganato de potasio. La reacción *redox* que tiene lugar produce una disolución final incolora. Además, tiene lugar la precipitación del sulfato de bario, de color blanco: "se ha transformado el vino en leche".



En el cuarto vaso echar 2 ml de cloruro de bario y añadir el permanganato de potasio, NO añadir tiosulfato de sodio. En esta ocasión no existe reacción *redox*, pero sí se produce la precipitación del sulfato bario, ya que el permanganato está en medio ácido (H_2SO_4), de color blanco. En la mezcla de color morado aparece un precipitado blanco: el vino se ha convertido en "batido de frambuesa".

En el quinto vaso, echar 5 ml de tiosulfato de sodio, 2 ml de carbonato de sodio y añadir el permanganato de potasio. La reacción *redox* que tiene lugar es la misma que la del segundo vaso, pero ahora la presencia de iones carbonato reaccionan con el ácido de la disolución de permanganato, generando dióxido de carbono (CO_2) que se libera de la copa/vaso: "se ha transformado el vino en gaseosa".



PRECAUCIONES.

Las disoluciones empleadas y resultantes, aunque tengan aspecto de alimento NO SON, y tienen que desecharse en un bidón de residuos químicos y hacer una gestión medioambiental adecuada del mismo. Usar en todo momento los EPI's adecuados y prestar especial atención a los pictogramas de seguridad del etiquetado de los reactivos.

8.- La pólvora. Fuegos artificiales. Aluminotermia.



La pólvora, el primer explosivo conocido, fue descubierta por casualidad en China en torno al siglo IX. Su hallazgo parece ser fruto de las investigaciones de algún alquimista que, en su búsqueda del elixir de la eterna juventud ó de la piedra filosofal, dio por accidente con la fórmula del explosivo. De hecho las primeras referencias a la pólvora las encontramos en textos herméticos advirtiendo de los peligros de mezclar determinadas sustancias.

En el siglo X ya se utilizaba con propósitos militares en forma de cohetes y bombas explosivas lanzadas desde catapultas. Se sabe que en el año 1126 se utilizaban cañones hechos de tubos de bambú para lanzar proyectiles al enemigo. Más tarde esos tubos serían sustituidos por otros de metal más resistente; el más antiguo del que se tiene noticia data del año 1290.

Desde China el uso militar de la pólvora pasó a Japón y a Europa. Se sabe que fue usado por los mongoles contra los húngaros en el año 1241 y que Roger Bacon hace una mención en el año 1248.

Hasta ese momento Europa sólo había contado con un producto inflamable llamado "fuego griego" que sin embargo no podría competir con la efectividad del invento recién llegado. Se han propuesto algunos de los siguientes ingredientes para *el fuego griego*: nafta, cal viva, azufre, nitrato, etc.; pero no se conoce su composición exacta, ya que ha sido uno de los secretos militares mejor guardado de la historia.

Lo que distinguió a los bizantinos en el uso de mezclas incendiarias fue la utilización de sifones presurizados para lanzar el líquido al enemigo, como se puede apreciar en el grabado anterior.

Durante el siglo XIV el uso de cañones se generalizó tanto en China como en Europa, pero el problema seguía residiendo en crear tubos de metal capaces de contener las tremendas explosiones que se producían en su interior. Este problema pudo haber conducido a la falsa afirmación de que los chinos sólo utilizaron la pólvora para hacer fuegos artificiales, lo que no es en absoluto cierto ya que está documentado que hicieron uso de ella con propósitos bélicos en numerosas ocasiones.

Así por ejemplo el grosor y la solidez de las murallas de Beijing deja bien a las claras que se diseñaron para resistir el ataque de la artillería enemiga y la dinastía Ming cambió la ubicación de la antigua capital Nanjing por el hecho de que las colinas de alrededor eran una localización demasiado tentadora para que el adversario ubicara sus cañones.

Cuenta la leyenda que la fórmula pudo llegar a Europa en el año 1324 de la mano de un monje peregrino. La receta consistía en **la mezcla de carbón, azufre y salitre** que el religioso comunicó al abad de un monasterio donde pernoctó. A la mañana siguiente el monje que se encontraba en la puerta, al ver salir al huésped, pudo comprobar con horror que debajo de los ropajes monacales le asomaba un rabo peludo: era el mismísimo diablo que con el terrible invento venía a perturbar para siempre y a sembrar el caos en la sociedad de la época.

La pólvora se extendió con rapidez por toda Europa y jugó un papel fundamental en el equilibrio de poder que se establecería a partir de entonces, ya que eran muy pocas las naciones que contaban con dinero y capacidad suficiente para fabricar armas.

Entre los siglos XV al XVII se asistirá a un amplio desarrollo de la tecnología relacionada con la pólvora. Los avances en el campo de la metalurgia hicieron posible la elaboración de armas de pequeños tamaño y mosquetes. Resulta curioso que todavía en el siglo XV, Enrique VIII de Inglaterra manifestara que "las armas de fuego nunca suplantarían al arco largo de la infantería inglesa". Incluso tiempo después, cuando las armas se habían generalizado en todos los ejércitos, muchos seguían considerando su uso como una vileza impropia de verdaderos caballeros. A partir de la segunda mitad del siglo XVI la fabricación de la pólvora en casi todos los países, estaba ya en manos del Estado y su uso sería reglamentado poco después.

En 1866 Paul Vieille* inventó un tipo de pólvora sin humo hecho con nitrocelulosa gelatinizada mezclada con éter y alcohol. Esta mezcla se pasaba por unos rodillos para formar finas hojas que después se cortaban con una guillotina al tamaño deseado. El ejército francés fue el primero en usar este nuevo tipo de explosivo, que no formaba humo y era mucho más potente que el anterior, y otros países europeos no tardaron en seguir su ejemplo. Muchas otras innovaciones se sucedieron en el campo de los materiales explosivos hasta llegar a la actualidad, pero sin duda la aparición de la pólvora en occidente en la Edad Media fue el acontecimiento más significativo.

(*) **Paul Vielle**, (París, 1854- id., 1934) Ingeniero francés. Fue colaborador de Berthelot, con quien llevó a cabo numerosos trabajos sobre termoquímica y explosivos. Inventó las pólvoras coloidales o pólvoras sin humo y perfeccionó la bomba manométrica.

Preparación de la pólvora ordinaria.

La pólvora ordinaria es una mezcla de 3 componentes, en las siguientes proporciones en peso:

75% de nitrato de potasio (KNO₃)

15% de carbón vegetal (C)

10% de azufre (S)

La reacción que ocurre cuando arde o explota la pólvora puede expresarse de la siguiente forma:



Método de preparación para 100 gramos de pólvora ordinaria. Triture **separadamente** en un mortero de loza, hasta reducir a un polvo muy fino:

- 75 gramos de nitrato de potasio
- 15 gramos de carbón
- 10 gramos de azufre

Se puede formular de forma más sencilla y efectiva con las proporciones **6:1:1** de los siguientes compuestos: **perclorato de potasio, azufre y carbón vegetal** respectivamente, mezclando en mortero de loza hasta granulometría muy fina.

Advertencia: se deben de triturar los compuestos por separado, de lo contrario podría producirse una explosión o provocarse un incendio.

Mezcle de la forma más uniforme posible los tres componentes, por ejemplo mezclador de sólidos o similar, de material plástico. Evitar fuerte abrasión, evitar chispas y calor por rozamiento. Esta es una pólvora ordinaria para su uso en la pirotecnia.

Como fuente de ignición opera el calor bien llama directa o chispa. Como catalizador se puede emplear polvo de aluminio o papel de aluminio como soporte.

ATENCIÓN la reacción es mucho más violenta.

¡¡Recuérdese que el conocimiento conlleva responsabilidad, NO proceder de forma inadecuada con esta formulación!!

Pirotecnia. Física, química y fuego.

Las cargas pirotécnicas son mezclas que queman rápidamente y que deben tener el oxígeno necesario para su combustión. La materia prima más utilizada es la pólvora negra finamente dividida a la que se le añaden otras sustancias con el objeto de modificar alguna de las propiedades. Existen sustancias que pueden reemplazar al aire ya que proporcionan el oxígeno necesario para la combustión.

La pirotecnia podríamos considerarla como una **unión de la Química y la Física** que proporciona un **espectáculo de luz, color y sonido**. Implica muchas aplicaciones de la Física (los fuegos tienen que elevarse, hacer piruetas, velocidad, proyectiles, trayectoria, fuerza de explosión, distancias.) y la Química (reacciones químicas, mezclas de sustancias, estabilizantes, aglomerantes, etc.).

Los componentes esenciales de la mayoría de los fuegos artificiales son una sustancia que suministra oxígeno, como el **nitrato de potasio o de Chile**, también utilizado como fertilizante, también perclorato potásico, clorato potásico, nitrato amónico, etc. y otras sustancias como el carbón vegetal y el azufre que reaccionan con el oxígeno produciendo luz y calor. Esta mezcla constituye la pólvora.

Los fuegos artificiales modernos emplean perclorato o clorato de potasio y sustancias orgánicas inflamables como almidón, goma, laca o azúcar, productos del petróleo y trazas de metales en polvo o sales de estos metales que al descomponerse comunican al gas de combustión una coloración característica, si no añadiésemos esto veríamos únicamente luz.

Ya hemos dicho que la pólvora es indispensable, pero para conseguir las chispas hay que añadir molido en polvo: acero, hierro, cinc, magnesio, aluminio, etc. Estos metales expuestos a altas temperaturas quedan incandescentes, y al contacto con el oxígeno desprenden parte de su sustancia activa. Las chispas son partículas minúsculas de cada elemento en exposición al calor.

Los fuegos artificiales pueden ser de tres tipos:

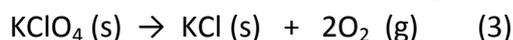
- Petardos que explotan (ruido). Tracas.
- Bengalas que producen luz y colores.
- Mixtos: cohetes, bombas pirotécnicas de mortero, etc.

También pueden ser de superficie, aéreos o bajo el agua.

Otros componentes vistosos para experimentos pirotécnicos son: papel especial de nitrocelulosa. Con esporas de licopodio se consiguen espectaculares llamaradas, a veces llamado azufre vegetal. Son esporas amarillas, pequeñas y muy reactivas. Son muy utilizadas por los magos.

Las sustancias base de toda mezcla pirotécnica son las siguientes:

- **Sustancias oxidantes:** son las encargadas de generar el oxígeno que reaccionará en la reacción de combustión. Existen fundamentalmente tres tipos distintos de oxidantes: los nitratos, cloratos y percloratos, que, respectivamente, se componen de los aniones: NO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^- más un catión metálico. Acorde a las reacciones de descomposición de los oxidantes más utilizados podemos observar una diferencia fundamental:



Dicha diferencia estriba en la cantidad de oxígeno que ceden en forma de oxígeno molecular. En el caso de los nitratos (1) acorde a la estequiometría de la reacción, de las 3 moléculas de oxígeno que se podrían liberar, solo se libera una. Es decir, que los nitratos ceden un tercio del oxígeno que contienen. Por el contrario, los cloratos y percloratos (2) y (3) ceden todo su oxígeno en forma de oxígeno molecular.

- **Sustancias reductoras:** son las encargadas de actuar como combustibles para reaccionar con el oxígeno molecular liberado por los oxidantes, dando lugar a la producción de grandes cantidades de gases calientes y humos. Entre las especies reductoras más comunes en pirotecnia podemos destacar al carbono (C) y al azufre (S). Sus reacciones de combustión dan lugar a la formación de CO_2 y SO_2 respectivamente.

Sin embargo, en el caso de los fuegos artificiales, un tercer elemento resulta clave: el responsable del color. Suele tratarse de sales o incluso sustancias metálicas, que resumimos en la siguiente tabla.

Color	Sustancias químicas
Rojo	Li_2CO_3 , SrCO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Naranja	CaCl_2 , $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 cromatos, dicromatos de K
Dorado	Fe, C, Aleación Ti-Fe
Amarillo	NaNO_3 , Na_3AlF_6 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, NaHCO_3 , NaCl
Verde	BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$, BaCO_3
Azul	CuCl , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Violeta	Mezcla de compuestos de Sr (rojo) y Cu (azul), sales de K
Plata	Al, Ti, Mg
Blanco	Al, Mg, Ti, BaO

Además de todos los compuestos a los que hemos hecho mención, se suelen adicionar otras sustancias que tienen como objetivo estabilizar la mezcla. Se añaden agentes aglomerantes para cohesionar la mezcla, protegerla de la humedad y garantizar que durante su almacenaje no se eche a perder. Entre estas sustancias suele destacar la goma arábica.

Algunos ejemplos de formulaciones típicas de color en pirotecnia.

Fuegos de color amarillo: azufre 15 partes, carbonato sódico desecado 23 partes y clorato potásico 61 partes de forma aproximada, mezclar finamente y compactar o aglomerar.

Fuegos de color azul: trisulfuro de antimonio 1 parte, azufre 2 partes y nitrato potásico 6 partes de forma aproximada, mezclar finamente y compactar o aglomerar.

También azufre 15 partes, sulfato potásico 15 partes, sulfato cupro-amoniaco 15 partes, nitrato potásico 27 partes y clorato potásico 28 partes de forma aproximada, mezclar finamente y compactar o aglomerar.

Fuegos de color blanco: algodón pólvora 15 partes, azufre 22 partes y nitrato potásico 64 partes de forma aproximada.

También nitrato potásico 30 partes, azufre 10 partes, sulfuro de antimonio 5 partes, harina 3 partes y alcanfor en polvo 2 partes aproximadamente mezclar bien y compactar.

Fuegos de color rojo: nitrato de estroncio 2 partes, resina-laca 5 partes y del 2 - 4% de clorato potásico, mezclar y compactar.

Fuegos de color verde: nitrato de bario 2 partes, resina-laca 5 partes se enfría la mezcla y se tritura, se añade del 2 al 5% de clorato de bario.



Modo en que los fuegos artificiales producen color.

Existen fundamentalmente dos mecanismos físico-químicos por los que los fuegos artificiales producen color: **la incandescencia y la luminiscencia**.

La incandescencia es la emisión de radiación (que en un intervalo de frecuencia o longitud de onda adecuada da lugar al color) como consecuencia de que el cuerpo emisor está a alta temperatura. La emisión de esta radiación suele comenzar en la zona infrarroja del espectro, y a medida que la temperatura aumenta, se desplaza hacia la zona del rojo/amarillo.

Una manera de observar este modo de emitir color lo tenemos en nuestros hogares. Cuando calentamos un horno a altas temperaturas y, con cuidado, miramos a las resistencias, podemos ver que tienen un color anaranjado. Incluso, si la temperatura es lo suficientemente elevada y la luz de la cocina está apagada, puede verse que el interior del horno está levemente iluminado. El problema que tiene la incandescencia es que los únicos colores que se pueden producir son los rojizos/amarillos, o si la temperatura es muy alta, el blanco.

Por su parte, **la luminiscencia**, viene a suplir este defecto de la incandescencia, pues con ella sí pueden obtenerse todos los colores del espectro visible. Como hemos comentado, para que haya color es necesario que un cuerpo emita radiación con una longitud de onda adecuada; el espectro visible está aproximadamente entre los 400nm (azul) y los 700nm (rojo).

En el caso de los fuegos artificiales, el cuerpo que emite la radiación son los cationes metálicos de las sustancias que hemos reflejado en la tabla anterior. Debido a las grandes cantidades de energía que se liberan en la reacción de combustión, los electrones más externos de estas sustancias metálicas son promocionados a niveles de energía superiores. Sin embargo, **los electrones suelen “tener vértigo”**, y en vez de quedarse en un piso superior, tienden a volver rápidamente al nivel energético que ocupaban antes de la excitación. Por ello, para coger el camino de vuelta deben emitir el exceso de energía que han adquirido con la combustión, lo que nos permite observar el color. Cuanto más energético sea el salto, más cerca estaremos de los colores azules, mientras que los saltos menos energéticos estarán relacionados con la zona roja del espectro.



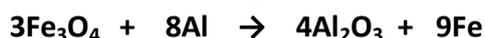
Aluminotermia. REACCIÓN DE LA TERMITA.

Fundamento.

Se trata de un experimento que entraña ciertos riesgos, para explicar un fenómeno conocido como *reacción termita o la bomba termita*.

Es una reacción *redox* entre metales y óxidos metálicos. Normalmente se realiza la reducción del óxido de cobre con hierro y la reducción del óxido de hierro con aluminio. Demuestra la diferente afinidad de los metales por el oxígeno. El proceso de la termita tiene importancia para la soldadura de piezas de hierro o para obtener grandes cantidades de hierro líquido.

La reacción ajustada quedaría de la forma siguiente:



Reactivos:

Óxido ferroso-diférrico (Fe_3O_4), también conocido como *magnetita*.

Aluminio en polvo.

Hierro en polvo.

Dióxido de manganeso

Óxido de cobre

Nitrato de bario.

Procedimiento.

La construcción de este artilugio de pirotecnia es muy sencilla ya que basta con preparar una mezcla de aluminio finamente dividido y óxido de hierro en polvo. Para su ignición basta con una mecha lo suficientemente potente como para iniciar la reacción, generalmente se utiliza un alambre o cinta de magnesio, pero una mecha cargada de fósforo también sirve.

Las proporciones estequiométricas serán 3 partes en peso de polvo de óxido de hierro con 8 partes de polvo de aluminio. Adicionando además nitrato de bario se incrementa el efecto visual de luz y color.

La reacción de la termita es una mezcla combustible oxidante, por la que el aluminio es oxidado por otro metal, generalmente óxidos de hierro, pero se puede utilizar también **dióxido de manganeso** (MnO_2) y **óxido de cobre**.

El aluminio tiene el punto de fusión a 660°C , por lo que es fácil fundir el metal, pero se requiere para iniciar la combustión de la termita esa temperatura para que empiece a reaccionar, lo cual es difícil con métodos pirotécnicos convencionales. Al fundirse tan fácil el aluminio, la reacción ocurre en fase líquida.

La reacción exotérmica alcanza una temperatura muy elevada de 2500°C , muy próximo al punto de ebullición del aluminio.

Como la reacción termita tiene su propia fuente de oxígeno, no necesita fuente de aire alguna; puede reaccionar hasta debajo del agua.

PRECAUCIONES.

ATENCIÓN se trata de un experimento peligroso, solo puede realizarse por un experto, con el equipamiento preciso y con las máximas condiciones de seguridad.

9.- Reacciones oscilantes. El color en movimiento.

La reacción de *Briggs-Rauscher*.

Introducción.

Se entiende por reacciones oscilantes aquellas que después de que la reacción se ha completado, el sistema regresa a su estado "inicial" y la reacción empieza otra vez. El ejemplo particular que usamos (la reacción de *Briggs-Rauscher BR*) es quizá la más impresionante de las oscilaciones químicas.

Tres soluciones incoloras se mezclan en un vaso de precipitados y la solución pasa a través de 15 o más ciclos de incoloro, a ámbar, a azul oscuro, antes de acabar como una mezcla azul negruzco con olor a yodo.

La reacción fue desarrollada por S. Thomas, C. Briggs y W. Rauscher del Galileo High School de San Francisco. Esta reacción es un híbrido de otras dos reacciones químicas oscilantes, la reacción de *Bray-Liebhafski* y la reacción de *Belousov-Zhabotinsky*.

Fundamento.

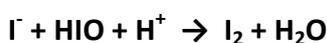
La explicación de la química involucrada en esta experiencia está tomada del libro de *Shakhashiri*. En la *reacción BR* la evolución del oxígeno y los gases de dióxido de carbono y las concentraciones de yodo e iones yodato oscilan. El mecanismo algo simplificado de esta reacción puede ser representado por la siguiente fórmula global:



Esta reacción transcurre a través de dos transformaciones directas:



Los espectaculares cambios de color se producen porque la reacción no se realiza en un solo paso, sino en una secuencia de las reacciones:



La solución se vuelve ámbar por la reacción directa que produce I_2 , cuándo el proceso radical mantiene la concentración de HIO mayor que la de yoduro. Pero el exceso de HIO es convertido a yoduro por el agua oxigenada.

La solución repentinamente se vuelve azul oscuro cuando la concentración de yoduro se vuelve mayor que HIO, y se puede combinar con I_2 para formar un complejo con el almidón. Con la concentración de yoduro alta, se inhibe el mecanismo de reacción tipo radical y se activa la reacción no radical lenta. Esto provoca la desaparición del yodo y por lo tanto del color violeta. Cuando la reacción cambia de nuevo al proceso radical, el ciclo se repite. Esta secuencia oscilante se repite hasta que se agota el ácido malónico o el IO_3^- .

Concentraciones de **ión cloruro superiores a 0.07 M suprimen las oscilaciones**, por eso los recipientes usados para el preparado de las soluciones deben estar limpios y se debe emplear agua destilada o desionizada para todas las disoluciones.

Material y reactivos.

Peróxido de hidrógeno 30%

Yodato potásico

Ácido sulfúrico concentrado.

Ácido malónico

Sulfato de manganeso (II) hidratado

Agua destilada ó desionizada.

Almidón soluble.

Matraces aforados de 1 litro, de 200 ml y material general de laboratorio.

Procedimiento experimental 1. Escalado 1/10 del procedimiento experimental 2.

Se preparan tres soluciones como sigue:

Disolución A: se añaden 40 ml de agua destilada en un matraz de 200 ml, se adicionan 41 ml de peróxido de hidrógeno al 30% en agua y la disolución se diluye hasta 100 ml con agua destilada.

Disolución B: en un vaso de precipitados se disuelven 4,3 g de yodato potásico (KIO_3) en aproximadamente 80 ml de agua destilada. Se agregan posteriormente 0,43 ml de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). Agitar y calentar hasta que el yodato potásico se haya disuelto totalmente y diluir con agua destilada en un matraz aforado de 200 ml.

Disolución C: se disuelven 1,6 g de ácido malónico y 0,34 g de sulfato de manganeso hidratado en aproximadamente 50 ml de agua destilada y en otro vaso se calientan 5 ml de agua destilada hasta hervir. Se mezclan 0,3 g de almidón soluble con aproximadamente 1ml de agua fría y se remueve la mezcla hasta formar una pasta densa. Se deposita la pasta en el agua hirviendo y se continúa calentando hasta que el almidón se haya disuelto totalmente (1-2 minutos). Se añade esta disolución de almidón al ácido malónico y se diluye la mezcla con agua destilada hasta 100 ml.

En un matraz Erlenmeyer o en vaso de precipitados provisto de agitador magnético, se vierten 50 ml de la disolución A, 50 ml de la disolución B y se agita bien la mezcla para producir un vórtice grande en la disolución. Entonces se adicionan 50 ml de C en la mezcla de reacción. La disolución inicialmente incolora se pondrá de color ámbar casi inmediatamente, entonces, de repente se pondrá azul-negro. El azul-negro tornará a incoloro, y el ciclo se repetirá varias veces con una secuencia que inicialmente dura 15 segundos pero que se alarga gradualmente. Después de unos minutos la disolución permanecerá azul-negruzco.

Procedimiento experimental 2.

No es muy recomendable ya que se preparan cantidades de reactivos elevadas, pero puede resultar más espectacular para visualizar o filmar.

Se preparan tres disoluciones esencialmente como las anteriores pero todas las cantidades multiplicadas por 10:

Solución A: añada 400 ml de agua destilada a un vaso de precipitados grande. Añada, con precaución y utilizando guantes protectores, 410 ml de agua oxigenada al 30 % en el agua. Diluya la solución a un litro con agua destilada en matraz aforado.

Solución B: pesar 43 g de yodato de potasio (KIO_3) y aproximadamente 800 ml de agua destilada en el segundo vaso de precipitados. Adicione 4.3 ml de H_2SO_4 concentrado a esta mezcla. Caliente y agite en agitador magnético la mezcla hasta que el yodato de potasio se disuelva. Cuando esté fría diluya la solución a un litro con agua destilada.

Solución C: disolver 16 g de ácido *malónico* (ácido propanodioico) y 3.4 g de sulfato de manganeso (hidrato) en aproximadamente 500 ml de agua destilada

En un vaso de laboratorio de 100 ml calentar 50 ml de agua destilada a ebullición. En otro vaso de laboratorio mezclar 3 g de almidón soluble con aproximadamente 10 ml de agua fría y bate la mezcla para formar una lechada (alternativamente el almidón puede ser disuelto en un poco de alcohol pero en este caso se debe poner especial cuidado al añadirlo en el agua hirviendo). Vierta la lechada en el agua hirviendo y manténgase calentando y agitando la mezcla hasta que el almidón se haya disuelto (1-2 minutos). Vierta esta solución de almidón en la solución del sulfato manganeso y ácido malónico y diluya la mezcla con agua destilada hasta un litro.

Coloque un vaso de precipitados de 2 litros en el agitador magnético y coloque la barra agitadora dentro del vaso. Añada 500 ml de solución A y 500 ml de la B en el vaso y ajustar la agitación para producir un vórtice grande en la mezcla. Luego añada 500 ml de solución C en el vaso.

La solución **incolora** inicial se convertirá en **ámbar** casi inmediatamente. Luego repentinamente pasará a **azul negruzco**. El azul oscuro se desvanecerá pasará a incoloro, y el ciclo se repetirá varias veces en un período que inicialmente dura aproximadamente 15 segundos pero gradualmente se alarga. Después de algunos minutos la solución se mantendrá azul oscuro.

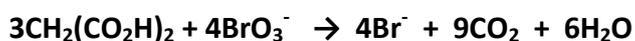
PRECAUCIONES.

El agua oxigenada 30% (100 vol.) es corrosiva y un agente fuerte de oxidación, el contacto con piel y ojos deben ser evitados. El ácido sulfúrico puede causar quemaduras severas, cuando está concentrado es un agente deshumidificador muy poderoso y genera una cantidad de calor considerable cuándo es diluido con agua. Si se derrama sobre la piel, se debe tener cuidado de que no provoque quemaduras debido al aumento de la temperatura al lavar (diluir) con agua. Si se tiene a mano, es recomendable usar agua enfriada con hielo y antes retirar la máxima cantidad del líquido corrosivo con un absorbente adecuado. Lavar con abundante agua y luego trate el área con bicarbonato sódico NaHCO_3 .

REACCIONES OSCILANTES.**La reacción de *Belousov-Zhabotinsky*.****Fundamento.**

La reacción de Belousov-Zhabotinsky (**BZ**) es la reacción oscilatoria que primero se observó y es, por ello, una de las mejor estudiadas. La reacción de Belousov-Zhabotinsky es un prototipo de las reacciones químicas oscilantes. Fue descubierta por Boris Belousov en la década de 1950, cuando intentaba producir un modelo de laboratorio del ciclo de Krebs de la respiración celular. Le costó mucho dar a conocer su trabajo, ya que la mayoría de las reacciones químicas tienden suavemente al equilibrio, sin oscilar de manera sostenida como hace ésta. Los trabajos de Belousov y de Zhabotinsky iniciaron el estudio de la cinética química no lineal, que floreció en las últimas tres décadas del siglo XX.

Básicamente la reacción puede considerarse como la oxidación de una sustancia orgánica (ácido cítrico, malónico, etc.) por bromato sódico y bromuro sódico en medio ácido en presencia del par $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ como catalizador. La reacción general es:



El ciclo de la reacción tiene dos fases de distinta duración. Durante la fase larga (ROJA) el ión bromuro (Br^-) se convierte lentamente en ácido bromoso (HBrO_2). Cuando se agota el Br^- , el ácido bromoso se autocataliza y cambia el Fe^{2+} (ferroína roja) en Fe^{3+} (ferriina azul). Finalmente el ácido malónico, catalizado por Fe^{3+} vuelve a producir bromuro y a convertir la ferriina azul en ferroína roja.

El curso de la reacción puede seguirse mediante medidas potenciométricas o mediante cambios de color que se producen si se añade un indicador redox; por ejemplo, presencia de ferroína (o-fenantrolina ferrosa) el medio oscila entre el color rojo (forma reducida) o color azul (forma oxidada). Para que en disolución se puedan producir oscilaciones sostenidas es necesario mantener el sistema en agitación continua con alimentación de reactivos y retirada de productos.

Cuando el proceso se lleva a cabo en una placa de Petri, en la que se extiende una delgada capa de disolución, en ausencia de agitación, el acoplamiento de la reacción oscilante con los procesos de difusión de reactivos y productos da lugar a estructuras espaciales como las que se muestran en la figura siguiente, donde la alternancia de zonas de oxidación (azul) y de reducción (rojo) se suceden en forma de bandas circulares, en forma de ondas. Estas ondas químicas de alguna forma de las ondas hidrodinámicas que se producen en la superficie de los líquidos; por ejemplo no sufren retroceso al llegar a las paredes del recipiente, se propagan circularmente indistintamente a izquierda o a derecha si encuentran algún obstáculo, etc.

Materiales y reactivos.

Bromato sódico o potásico.

Bromuro sódico o potásico.

Ácido malónico.

Ácido sulfúrico concentrado.

Nitrato amonio de cerio (IV), $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$

Disolución de ferroina.

Surfactante *Triton X-100* o similar.

Agua destilada o desionizada.

Matraces, vasos precipitados, probetas, pipetas y material general de laboratorio.

Procedimiento experimental.

Se preparan tres disoluciones como sigue:

Disolución A: añadir 2 ml de ácido sulfúrico concentrado y 5 g de bromato sódico a 67 ml de agua destilada.

Disolución B: disolver 1 g de bromuro sódico en 10 ml de agua destilada.

Disolución C: disolver 1g de ácido malónico en 10 ml de agua destilada y 0,019 M en nitrato amonio de cerio.

En un recipiente de vidrio se vierten 6 ml de la disolución A y se le añaden 0,5 ml de la disolución B. A continuación añadir 1 ml de la disolución C (ácido malónico más cerio).

Una vez que haya desaparecido el color del bromo añadir a la disolución 1 ml de solución 0,025 molar de sulfato ferroso de fenantrolina (un tinte también llamado a veces "ferroina") y una gota de surfactante *Triton X-100*.

Extender una capa delgada de líquido en una placa Petri limpia, agitar bien la solución y se verá como después de cinco minutos más o menos el color empieza a oscilar. A partir de entonces y de vez en cuando haga girar suavemente en la placa la solución dándole vueltas.

Los colores se sucederán con un periodo de aproximadamente un minuto, aunque el azul solo permanecerá unos cinco o diez segundos cada vez. También aparecerán pequeñas burbujas de dióxido de carbono en la solución: son producto de una de las reacciones involucradas en la oscilación y puede eliminarse agitando el fluido de vez en cuando.

Debe ponerse mucho cuidado en que los recipientes estén muy limpios y en procurar que los dedos no toquen la solución ni la superficie de los recipientes que posteriormente estén en contacto con dicha solución. El cloruro presente en las sales de la piel humana puede entorpecer las reacciones oscilantes.

Como ya se ha dicho anteriormente, las oscilaciones parecen violar la segunda ley de la termodinámica que impide las oscilaciones en torno al punto de equilibrio. No obstante, la paradoja se resuelve muy fácilmente observando que no hay ninguna ley termodinámica que impida las oscilaciones cuando los reactivos están lejos del equilibrio y a medida que las reacciones neta hacen decrecer la energía libre de Gibbs.

Así, en la mezcla las reacciones químicas netas consumen muy poco bromato y ácido malónico en cada ciclo de oscilación y los ciclos con los reactivos muy alejados de sus valores de equilibrio finales.

En el constante proceso de las reacciones netas hacia el equilibrio, las concentraciones de los componentes menores, bromuro y ferroina, pueden variar considerablemente aunque permanezcan bajas con relación a las concentraciones de bromato y ácido malónico. Con el tiempo el bromato y el ácido malónico se consumen en las reacciones netas lo suficiente para que el proceso total se pare y todas las concentraciones estén en el equilibrio. Así pues, la solución puede oscilar en la concentración de sus especies (con cambio de color en el caso que nos ocupa) siempre que los principales reactivos estén en abundancia y lejos de las concentraciones finales de equilibrio. Una vez se ha alcanzado el estado de equilibrio, cesarán las oscilaciones. No se viola pues la segunda ley de la termodinámica.

PRECAUCIONES.

Usar equipo de protección adecuado, estar atentos a los pictogramas de peligro de las etiquetas de los reactivos. Manejar con especial cuidado los compuesto de bromo y el catalizador de cerio.



Aspecto de la placa Petri

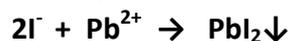
10.- La Lluvia de Oro. Del blanco al amarillo.

Fundamento.

Este experimento constituye una de las demostraciones más repetidas en química divertida ó espectacular, sin embargo es una cristalización tan original que siempre causa asombro aunque se haya realizado muchas veces.

Resulta una reacción muy ilustrativa tanto en líquido como en sólido cuando se desea que los alumnos se familiaricen con las reacciones químicas y lo que significan.

De forma cualitativa se demuestra un tipo de reacción iónica y por tanto muy rápida.



Se observa la formación de un precipitado, la variación de la solubilidad con la temperatura y finalmente una cristalización.

Ambas disoluciones, la de nitrato y la de yoduro, al ponerse en contacto forman de inmediato un precipitado de color amarillo intenso. Este compuesto es mucho más soluble en caliente que en frío. Si se calienta el recipiente donde se ha realizado la reacción, el precipitado prácticamente se disuelve y al enfriarse vuelve a precipitar en forma de escamas brillantes, llamada "lluvia de oro", que al iluminarlas dan un brillo intenso.

Material y reactivos.

Tres morteros de loza y manos, material general de laboratorio.

Yoduro potásico sólido (KI) Q.P.

Nitrato de plomo II sólido $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ Q.P.

Disolución 0,1 M de yoduro de potasio Q.P.

Disolución 0,1 M de nitrato de plomo (II) Q.P.

Procedimiento experimental.

Añada en un vaso de precipitados de 250 ml, 50 ml de la disolución de nitrato de plomo (II) y en otro 100 ml de la disolución de KI. Como se ve por la estequiometría de la reacción de precipitación, se añade doble volumen de un reactivo que del otro. Si los vasos llevan incorporada graduación, ésta nos sirve, y no es preciso medir con mayor precisión. Verter ambas disoluciones en el tercer vaso, de inmediato se forma un precipitado amarillo intenso.

La reacción química es inmediata de modo que simultáneamente a la caída de los dos chorros de reactivos se forma el precipitado.

Caliente este vaso (o si lo prefiere, para mayor rapidez utilice la mitad de esa disolución o la tercera parte) hasta que prácticamente se disuelva todo el precipitado.

Si utiliza todo el precipitado, caliente hasta casi ebullición y luego decante a un vaso limpio.

Deje enfriar la disolución, y todavía caliente la vierte sobre una probeta y espera a que se forme **la lluvia de oro**, para una visión más espectacular en recinto de poca luz, ilumine lateralmente la probeta, para que la cristalización en escamas doradas sea visible.



Aspecto de la lluvia de oro.

Del blanco al amarillo.

La influencia del estado físico de los reactivos se estudiará comparando cualitativamente los tiempos de formación de yoduro de plomo (II). Lo que vamos a observar es cómo al mezclar y entrar en contacto dos sustancias blancas, su color cambia a un amarillo fuerte.

Lo que acontece no es una mezcla sino una reacción donde los reactivos entran en contacto por mezcla y presión desde el estado sólido a partir de un tamaño de partícula adecuado. Se forma dos nuevos compuestos, uno blanco nitrato de potasio pero otro amarillo yoduro de plomo, aunque el aspecto final del sólido obtenido será amarillo. Además esta reacción es más lenta que la anterior en disolución acuosa. Por otra parte la reacción ajustada nos indica la estequiometría de los reactivos por lo que en el mortero de mezcla o reacción deberíamos poner doble cantidad de yoduro potásico que de nitrato de plomo (II). La reacción ajustada es:



Es un proceso rápido y vistoso. Se puede comprobar que se ha obtenido una sustancia con propiedades diferentes ya que tanto el yoduro potásico como el nitrato de plomo se disuelven fácilmente en el agua, mientras que eso no le sucede al polvo amarillo que se ha formado. Al realizar esta reacción en medio acuoso, se produce mucho más rápidamente porque los reactivos pueden moverse más rápido, se favorece el proceso de difusión.

En dos morteros echamos por separado unas porciones de yoduro de potasio y de nitrato de plomo. Majamos suavemente con la mano de mortero cada sustancia. Cuando cada sustancia ya este finamente pulverizada las mezclamos en el tercer mortero. Conforme entran en contacto, el polvo de la mezcla se va tornando amarillo.

11.- El Reloj de Yodo y el Arco iris Químico.

Fundamento.

La reacción del reloj de yodo tiene lugar en medio ácido, pero cuando se incrementa el pH hasta medio alcalino, la reacción se puede revertir. Aprovechando esta circunstancia realizaremos una experiencia que consiste en encadenar las reacciones del reloj de yodo y el arco iris químico.

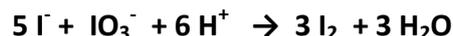


En este caso, la reacción del reloj de yodo se produce en varias etapas.

En la primera etapa los iones hidrogeno-sulfito (HSO_3^-) reducen a los iones yodato IO_3^- a iones yoduro (I^-) según la reacción:



En la segunda etapa los iones yoduro producidos en la etapa anterior reaccionan con los iones yodato en exceso produciendo yodo (I_2):



Esta reacción es muy rápida y el yodo producido reacciona con el almidón para producir un complejo almidón-pentayoduro que presenta un color **azul oscuro** (casi negro). La reacción del reloj de yodo tiene lugar en medio ácido, pero cuando se incrementa el pH hasta medio alcalino, la reacción se puede revertir y se ha aprovechado esta circunstancia para encadenar las reacciones del reloj de yodo y el arco iris químico.

Reactivos. Calidad QP.

Yodato de potasio (KIO_3) 0,03 M.

Hidrogeno sulfito de sodio o bisulfito de sodio (NaHSO_3) 0,03 M.

Almidón en solución.

Hidróxido de sodio 0,05 M.

Acido sulfúrico 2,5 M

Fenolftaleína. Disolución al 0,1%

Timolftaleína. Disolución al 0,1%

p-nitrofenol. Disolución al 0,1%

Procedimiento experimental.

Lo primero que debemos hacer es preparar los colores del arco iris; para ello mezclamos los indicadores de la siguiente manera:

ROJO: 5 ml de fenolftaleína + 2 ml de nitrofenol.

NARANJA: 1 ml de de fenolftaleína + 7 ml de nitrofenol.

AMARILLO: 5 ml de nitrofenol.

VERDE: 3 ml de timolftaleína + 5 ml de nitrofenol.

AZUL: 5 ml de timolftaleína.

AÑIL: 1 ml de fenolftaleína + 1 ml de timolftaleína.

VIOLETA: 5 ml de fenolftaleína.

Una vez preparadas las disoluciones se dispone de 7 vasos de precipitado de 250 ml y se vierten las cantidades siguientes:

Vaso 1: 1 ml de rojo + 2 gotas de H_2SO_4 2,5M.

Vaso 2: 1 ml de naranja + 2 gotas de H_2SO_4 2,5M.

Vaso 3: 2 gotas de amarillo + 2 gotas de H_2SO_4 2,5M.

Vaso 4: 1 ml de verde + 2 gotas de H_2SO_4 2,5M.

Vaso 5: 1 ml de azul.

Vaso 6: 1 ml de añil.

Vaso 7: 5 gotas de violeta.

A estos vasos se les añade 50 ml de la disolución de hidrogeno-sulfito sódico y 25 ml de almidón. A continuación se van añadiendo a cada vaso 50 ml de la disolución de yodato de potasio, y al cabo de unos 20 segundos, el líquido de las copas vira brusca y sucesivamente a **color negro**.

Por último, se vierten otros **50 ml de la disolución de hidróxido de sodio**, y el color negro va desapareciendo y aparece **el arco iris químico**.

PRECAUCIONES.

Las habituales cuando se manejan reactivos químicos. Prestar atención a los pictogramas del etiquetado del envase de reactivos. Prestar especial cuidado con el indicador p-nitrofenol y el NaOH sólido.

12.- La tinta de los monasterios: unión entre química e historia.

La tinta ferrogálica. **Caligrafía y química.**

Introducción histórica.

Muchas miniaturas medievales de San Juan de Patmos nos muestran la importancia de la tinta pues representan al Diablo tratando de robar al santo este preciado tesoro. En la Edad Media se utilizaban dos tipos de tinta negra: **la tinta de carbón** (una suspensión de carbón, agua y goma) y **la tinta ferrogálica** (obtenida de agallas de roble). La tinta de carbón se utilizaba ya en el 2500 a. C. mientras que la ferrogálica se empezó a usar a partir del s. III d. C. y fue la que emplearon personajes como Leonardo da Vinci, Johann Sebastian Bach, Rembrandt van Rijn y Vincent van Gogh. Según recientes investigaciones, se han encontrado trazas de tinta ferrogálica en los manuscritos del Mar Muerto y en el Evangelio perdido de Judas.

La reacción que da lugar al pigmento de la tinta no era utilizada inicialmente en el mundo antiguo para producir tinta, pero sí se conocía: en su *Naturalis Historia (Historia Natural)*, Plinio el Viejo (23-79 d. C.) describe cómo distinguir *el verdete o cardenillo* $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2]$, usado para tratar el cuero, de la caparrosa verde ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), más barata, con la que a menudo se adulteraba.

Así escribió:

“...El fraude se puede detectar usando una hoja de papiro que haya estado a remojo en una infusión de nuez de agallas: se volverá inmediatamente negra cuando se añada verdete adulterado...”

Las formulaciones desarrolladas son las recetas recogidas por el veneciano Pietro Caneparo en su obra *De atramentis cuiuscumque generis (De todos los tipos de tinta;* 1619). Ahí describe la composición en masa de la tinta en una rima en un dialecto italiano: *“Una, due, tre e trenta a far la bona tinta”* (“Una, dos, tres y treinta para hacer la tinta buena”). Ahora sabemos que estas proporciones de goma arábiga, sulfato ferroso, agallas y agua no son las mejores para la tinta ferrogálica; sale muy ácida y con el tiempo destruye el papel.

Las agallas que pueden utilizarse son de roble (tanto las de sus bellotas como las globulares de las ramas, agallas canica), de ciprés y agallas de Alepo algo más exóticas pero disponibles en el laboratorio.



La primera referencia fiable sobre la tinta ferrogálica está en el libro de Marciano Mineo Félix Capela (420 d.C.) *De Nuptiis Philologiae et Mercurii et de septem Artibus liberalibus libri novem* (Las nupcias de Filología y Mercurio y las siete artes liberales). Aunque se han conservado otras recetas, todas están de acuerdo con los ingredientes básicos: agallas, sulfato ferroso (caparrosa verde), agua y goma arábica.



Abadía de La Sacra de San Michele, Piamonte (Italia)

Como se puede observar en la novela del Nombre de la Rosa, en las abadías se intentaba preservar la cultura por medio de la copia de manuscritos antiguos. Era una manera de hacer perdurar el conocimiento utilizando a monjes hábiles en la copia de manuscritos. Por lo que era muy importante la obtención del papel y la fabricación de tinta. La vida en la abadía no era fácil, y se regían por las normas de San Benito: *ora et labora*.

Descripción de los componentes.

Agallas.

Las agallas o cecidias, son crecimientos anormales e inducidos que se encuentran en las hojas, tallos, flores o raíces de las plantas. El agente que induce su formación, normalmente una mosca o una avispa, deposita sus huevos en el tejido vegetal y las agallas crecen alrededor de las larvas que se alimentan y desarrollan dentro de este entorno protector. Cuando son adultas horadan la agalla y salen, por eso presentan un pequeño orificio.

La composición química de las agallas varía en función del agente inductor y de la planta en cuestión. Las agallas de Alepo son particularmente ricas en los ácidos tánico (65%) y gálico (2%), las de Basora (también conocidas como manzanas de Sodoma) contienen 26% de ácido tánico y 1,6% de ácido gálico; por su parte las agallas de bellota contienen 45 a 50% de ácido tánico. Estos tres tipos de agallas también contienen altas concentraciones de ácido galotánico.

Sulfato ferroso o caparrosa verde.

Antiguamente, la caparrosa verde ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) se extraía evaporando el agua de tierras ferrosas. Más tarde, a finales del siglo XVI, se obtenía añadiendo ácido sulfúrico a clavos de hierro. En el laboratorio partiremos de sulfato ferroso hidratado.

Goma arábica.

La goma arábica, una goma natural extraída de las acacias y utilizada como estabilizante alimentario, mantiene la calidad de la tinta por tres razones: mantiene los complejos de hierro (el pigmento) en suspensión. Hace más espesa la tinta evitando que fluya demasiado rápido de la pluma. Reduce la velocidad con la que la tinta es absorbida por el papel y así se obtienen trazos más claros y duraderos.

En cuanto al agua utilizada únicamente debe estar exenta de cloro, por lo que se utiliza agua destilada. Históricamente se debió utilizar agua de lluvia.

Forma de proceder.

Dispondremos de 3 partes en peso de agallas de Alepo preferentemente, 30 partes en peso de agua destilada, 2 partes en peso de sulfato ferroso y 1 parte en peso de goma arábica.

Comenzaremos por desmenuzar las agallas y molerlas con un mortero de mano de loza, poner las agallas trituradas en un vaso de precipitados y añadir el agua destilada. Dejar en maceración para que la mezcla fermente durante 72 horas en lugar soleado y a temperatura ambiente, con el recipiente tapado.

Al cabo de este tiempo filtrar la mezcla mediante técnica de filtración habitual de laboratorio y a la solución filtrada añadir el sulfato ferroso. Agitar en agitador magnético durante 30 minutos a temperatura ambiente y dejar en reposo durante otras 72 horas. Añadir finalmente la goma arábica finamente triturada, mezclar con agitador magnético durante 30 minutos aproximadamente, calentar suavemente si fuera necesario. La tinta ya estará lista para su empleo, almacenar en frasco tapado a temperatura ambiente.

Aunque las reacciones son fáciles de llevar a cabo, los aspectos químicos son relativamente complejos.

Una vez trituradas las agallas, las reacciones se producen en dos fases: la fermentación del ácido galotánico a ácido gálico y después la formación del pigmento de la tinta.

Las agallas contienen gran cantidad de ácido galotánico pero relativamente poco ácido gálico que es el necesario para obtener el pigmento de la tinta. En el proceso fermentativo se libera *tanasa*, enzima producida por los hongos *Aspergillus niger* y *Penicillium glaucum* que se encuentran en las agallas. Durante los tres días que se deja en reposo, la tanasa cataliza la hidrólisis del ácido galotánico a ácido gálico y glucosa.

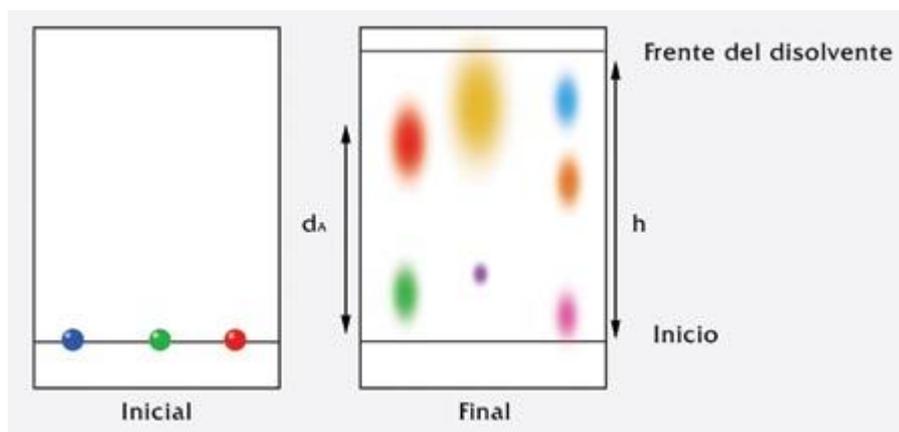
El pigmento de la tinta se forma en dos pasos sucesivos: una reacción ácido-base de Lewis y una reacción redox.

El ácido gálico y el sulfato ferroso forman el galato ferroso (compuesto hidrosoluble incoloro; además de H_3O^+ y SO_4^{2-}). Casi inmediatamente, el galato ferroso reacciona con el oxígeno para dar agua y pirogalato férrico, un complejo octaédrico negro e insoluble en el que los ligandos de cada catión férrico son dos moléculas de ácido gálico. El pigmento de la tinta es el pirogalato férrico. Debido a la presencia de los iones H_3O^+ , la solución es ácida.

La tinta ferrogálica se ha estado utilizando durante unos 1800 años pero no soporta bien el paso del tiempo. Con el transcurso de los siglos, la tinta se desvanece y decolora y también daña el papel. Esto se debe al exceso de ión ferroso: la relación 2/3 del sulfato ferroso respecto a las agallas es estequiométricamente incorrecta pues implica más sulfato ferroso del necesario para reaccionar con el ácido gálico.

Algunos de los cationes en exceso se oxidan para dar óxido férrico que, al ser más claro que el pirogalato férrico, difumina el color negro original de la tinta.

Finalmente se muestra en ilustraciones siguientes un ejemplo de algunos caracteres químicos o alquímicos obtenidos de *La Encyclopédie* de Diderot y D'Alembert como curiosidad histórica química para intentar reproducir con esta tinta, así como una prueba de escritura caligráfica realizada con la misma. También la podemos emplear como modelo para realizar cromatografía en papel o en capa fina de diversas tintas y así evaluar sus componentes y sus similitudes ó diferencias. Muy útil en ciencias forenses.



La cromatografía en capa fina (CCF) es la técnica de separación e identificación de sustancias químicas, por la diferente retención que experimentan los componentes de una mezcla, al ser más o menos adsorbidos por los componentes de una fase fija, cuando son arrastrados por un disolvente.



Cromatografía capa fina de diversas tintas

PV. 11

	Acide.		HE Coaguler		Mercure.		Sel Ammoniac
	Acide Vitriolique.		CC Corne de Cerf.		N Luter.		Sel Marin.
	Acide Nitreux.		X+V Creuset.		M Mercure.		Sel Gemme.
	Acide Marin.		C Cristal et Crystallisation.		N Nitre ou Salpêtre.		Soude.
	Air.		♀ Cuivre ou Venus.		♁ Or.		Soufre.
	Airain ou Cuivre brut et ses ustens.		C Cucurbite.		Phlegme.		Soufre des Philosophes.
	Alun.		D Décoction.		Phlogistique.		Soufre Vif.
	Amalgame.		Dis dissolution.		Phosphore.		Soufre Noir.
	An.		Distiler.		PC Pierre Calamitaire.		Stratum Super Stratum ou couche par couche.
	Antimoine.		Eau.		Purifier.		Sucre.
	Arsenic.		Eau de Pluye.		QE Quinte-essence.		Tartre.
	Bain.		Eau Bouillante.		Régule d'Antimoine.		Teinture.
	Bain de Vapeurs.		Eau Mere.		Régule d'Arsenic.		Terre.
	Bain de Sable.		Eau de Vie.		R Résine.		Terre absorbante.
	Bain de Turbier.		Effullition.		Safran de Mars.		Tridurer.
	Bismuth.		EF Effervescence.		Safran de Venus.		Verd de gris ou Verd.
	Bol d'Arménie.		Esprit.		Savon Noir.		Verre.
	Calciner.		FE Fermentation.		SH Seau d'Hermès.		Vinaigre.
	Cendre d'avelle ou Cravelle.		F Filtrer.		Sel.		Vinaigre distillé.
	Céruse.		F Fleurs d'Airain.		Sel Alkali.		Variet Verd.
	Chaux.		F Fleurs d'Antimoine.		Sel Alkali fixe.		Variet Bleu.
	Cinabre.		F Fourneau.		Sel Alkali Volatil.		Zinc.
	Cire.		G Gomme.				

Símbolos alquímicos de La Encyclopédie

Fuente: Alonso y Felipe
 G.L.

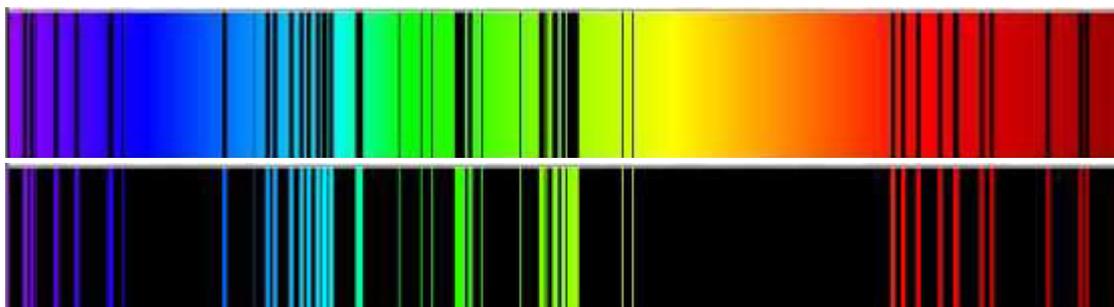
" - **Dispersión Luz** -
 Si se aísla uno de los colores del espectro, interceptando los demás con una pantalla y se les hace pasar a través de un segundo prisma, aún se observa una desviación, pero la luz queda idénticamente la misma demostrando así que los colores del espectro son simples, es decir, indescomponibles por el prisma.

Además los colores del espectro son desigualmente refringibles, es decir que poseen índices de refracción distintos. "

Isaac Newton
 a. de. N.S. 1666

Prueba escrita con tinta ferrogálica: Experimento dispersión luz (Isaac Newton).

13.- Emisión a la llama. El color de los metales. Identificación de los metales por la coloración de la llama.



Espectros de absorción y emisión del bario.

Introducción y fundamento:

En condiciones normales los átomos se encuentran en el estado fundamental, que es el más estable termodinámicamente. Sin embargo, si los calentamos absorbe energía y alcanza así un estado excitado. Este estado posee una energía determinada, que es característica de cada sustancia. Los átomos que se encuentran en un estado excitado tienen tendencia a volver al estado fundamental, que es energéticamente más favorable. Para hacer esto deben perder energía, por ejemplo, en forma de luz. Puesto que los estados excitados posibles son peculiares para cada elemento y el estado fundamental es siempre el mismo, la radiación emitida será también peculiar para cada elemento y por lo tanto podrá ser utilizada para identificarlo. Esta radiación dependerá de la diferencia entre los estados excitados y el fundamental de acuerdo con la ley de Planck:

$$\Delta E = h \cdot \gamma$$

ΔE : diferencia de energía entre los estados excitado y fundamental

h : Constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J· s).

γ : frecuencia

Por lo tanto, el espectro de emisión puede considerarse como “la huella dactilar” de un elemento. Este hecho se conocía ya desde antiguo, antes aún de entender como ocurría, por lo que los químicos han utilizado los “ensayos a la llama” como un método sencillo de identificación. En la actualidad existen técnicas de análisis basadas en este principio, tales como la espectroscopia de emisión atómica, que nos permiten no sólo identificar, sino cuantificar la presencia de distintos elementos.

A continuación indicamos los colores de los ensayos a la llama de algunos elementos:

Litio: rojo carmín, **Sodio:** amarillo, **Potasio:** violeta pálido, **Calcio:** rojo anaranjado, **Bario:** verde amarillento, **Cobre:** azul bordeado de verde, **Estroncio:** rojo carmín y **Hierro:** tono dorado.

De esta manera, un determinado elemento da lugar a una serie de radiaciones características que constituyen su espectro de emisión, que puede considerarse como su “*huella dactilar*” y permite por tanto su identificación.

Cada átomo es capaz de emitir o absorber radiación electromagnética, aunque solamente en algunas frecuencias que son características propias de cada uno de los diferentes elementos químicos.

Si, mediante suministro de energía calorífica, se estimula un determinado elemento en su fase gaseosa, sus átomos emiten radiación en ciertas frecuencias del visible, que constituyen su espectro de emisión.

Si el mismo elemento, también en estado de gas, recibe radiación electromagnética, absorbe en ciertas frecuencias del visible, precisamente las mismas en las que emite cuando se estimula mediante calor. Este será su espectro de absorción.

Se cumple, así, la llamada Ley de Kirchoff, que nos indica que todo elemento absorbe radiación en las mismas longitudes de onda en las que la emite. Los espectros de absorción y de emisión resultan ser, pues, el negativo uno del otro.

Puesto que el espectro, tanto de emisión como de absorción, es característico de cada elemento, sirve para identificar cada uno de los elementos de la tabla periódica, por simple visualización y análisis de la posición de las líneas de absorción o emisión en su espectro.

Estas características se manifiestan ya se trate de un elemento puro o bien combinado con otros elementos, por lo que se obtiene un procedimiento bastante fiable de identificación.

Podemos, en definitiva, identificar la existencia de determinados elementos químicos en la composición de sistemas inaccesibles, como pueden ser objetos astronómicos, planetas, estrellas o sistemas estelares lejanos, aparte de que, también, y debido al **Efecto Doppler-Fizeau**, podemos establecer una componente de velocidad de acercamiento o alejamiento de nosotros.

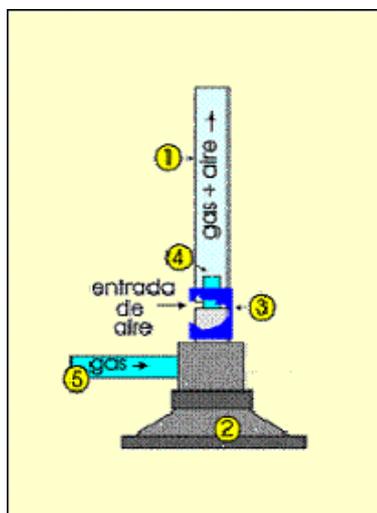


Fig. 3 Partes del mechero: 1) cañón; 2) base; 3) compuertas; 4) válvula; 5) entrada de gas.



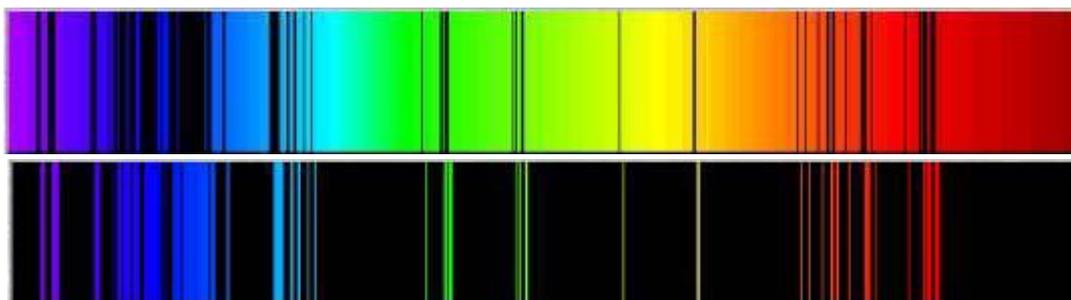
Fig. 4 a) se observa un ennegrecimiento producido por el depósito de carbón; b) combustión completa del gas a dióxido de carbono y agua.

¿CUAL ES EL ORIGEN DE LOS COLORES DE LA LLAMA (ESPECTRO DE EMISIÓN) DE CIERTOS ELEMENTOS? Materia, energía y sus cambios.

Los vapores de ciertos elementos imparten un color característico a la llama. Esta propiedad es usada en la identificación de varios elementos metálicos como sodio, calcio, etc. La coloración en la llama es causada por un cambio en los niveles de energía de algunos electrones de los átomos de los elementos. Para un elemento particular la coloración de la llama es siempre la misma, independientemente de si el elemento se encuentra en estado libre o combinado con otros.

De las sales metálicas solamente el catión produce el color, mientras que los aniones no influyen directamente en el color, aunque sí lo hacen en la temperatura de la llama, que está relacionada con la excitación de las moléculas.

ELEMENTO	COLOR DE LA LLAMA	INTENSIDAD	Å
Li	Rojo - Intenso	Alta	6.710
Na	Amarillo	Muy Alta	5.890 - 5.896
K	Violeta	Alta	4.044
Cs	Rojo Claro	Media	6.520 - 6.940
Ca	Rojo - Anaranjado	Media	6.060
Sr	Rojo	Media	6.620 - 6.880
Ba	Verde Claro	Baja	5.150
Cr	Amarillo	Media	5.790 - 5.850
Cu	Azul - verde intenso	Media	
In	Violeta - Rosado	Media	4.510
Pb	Azul- gris claro	Escasa	



SODIO. Espectros de absorción y emisión

Material y reactivos.

Mechero Bunsen o similar (Teclu, Meker, etc.)

Varilla o asa de platino o *nicrom* o pulverizadores (Lo ideal es una por cada elemento que queramos identificar).

Sales de distintos compuestos: cloruros de Li, Na, K, Sr, Ba, Ca. (Se pueden utilizar otro tipo de compuestos, como CuSO_4 , (pero los cloruros son más volátiles y dan mejores resultados. Por ejemplo:

Cloruro de sodio, NaCl , 0.5 g / 5 g

Sulfato de cobre(II) pentahidrato, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.5 g / 5 g

Cloruro de hierro(III) hexahidrato, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.5 g / 5 g

Cloruro de bario dihidrato, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.5 g / 5 g

Cloruro de cobre(I), CuCl , 0.5 g / 5 g

Cloruro de calcio dihidrato, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.5 g / 5 g

Ácido bórico H_3BO_3 , 0.5 g / 5 g

Nitrato de potasio, KNO_3 , 0.5 g / 5 g

Bórax, tetraborato de disodio decahidrato, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 0.5 g / 5 g

0.5 g para el ensayo a la llama, 5g para el ensayo con metanol.

Metanol, CH_3OH , 130 ml (10 ml para disolver 5 g de la sal en los 9 evaporadores, 10 ml para preparar la disolución de cada pulverizador).

Ácido clorhídrico 6M, 20 ml para limpiar el asa de platino o cromo-níquel (se preparan 10 ml del ácido concentrado comercial y se diluyen con agua destilada hasta 20 ml).

Etanol.

Agua destilada o desionizada.

Espectroscopio o espectrómetro en su caso, si se desean ver las líneas del espectro.

Forma de proceder.

El ensayo a la llama es un método de análisis cualitativo muy usado para identificar la presencia de un elemento químico determinado en una muestra. Para llevarlo a cabo hay que disponer de un mechero de gas. Usualmente un mechero Bunsen, ya que la temperatura de la llama es lo suficientemente elevada como para llevar a cabo la experiencia (no sirve un mechero de mecha con depósito de alcohol).

Primero se ha de ajustar la temperatura de la llama del mechero Bunsen hasta que deje de ser amarillenta y presente una tonalidad azulada en el cuerpo de la llama y una envolvente incolora.

Después se impregna la punta de una varilla limpia de platino o de nicromo (una aleación de níquel y cromo), o en su defecto de vidrio, de una pequeña cantidad de la sustancia que se desea analizar y, seguidamente, se introduce la varilla en la llama, procurando ubicar la punta en la parte menos coloreada de la llama.

Para analizar otra muestra, sumergir la varilla de *nicrom* en una solución de HCl para purificarla de los restos de las demás soluciones.

Otra opción sería:

Se prepara una disolución saturada de cada sal (con unos pocos miligramos es suficiente) en unos 10 ml de etanol. En general se disuelven mal en alcohol etílico. Por eso debemos filtrar la disolución, si no, nos podría obstruir el frasco pulverizador.

Se guarda cada una de las disoluciones en botellas debidamente etiquetadas para no confundirlas.

Ajustamos la boquilla del pulverizador para que proporcione una neblina lo más fina posible y la dirigimos hacia la llama de un mechero Bunsen. Aparecerá una coloración característica del elemento utilizado.

Si se dispone de espectroscopios de mano (consiste en un prisma que descompone las radiaciones complejas en simples), se puede observar las líneas espectrales.

También se pueden crear llamas de colores con el metanol y los metales que se desee.

Se toman 5 g de la sal se coloca en una cápsula y se añaden aprox. 10 ml de metanol.

A *nivel microscópico*, la interpretación de los sucesos es la siguiente: la energía, en forma de calor, suministrada por la llama excita fuertemente a los átomos que componen la muestra. Los electrones de estos saltarán a niveles superiores desde los niveles inferiores e, inmediatamente (el tiempo de que puede estar un electrón en niveles superiores es del orden de los nanosegundos), emitirán energía en todas direcciones en forma de radiación electromagnética, (luz) de frecuencias características. Es lo que se denomina un espectro de emisión atómica.

A *nivel macroscópico* se observa que la muestra, al ser calentada en el seno de la llama, proporcionará un color característico a esta. Por ejemplo, si se impregna la punta de una varilla con una gota de disolución de Ca^{2+} (la notación anterior indica que se trata del ión calcio, es decir, el átomo de calcio que ha perdido dos electrones), el color observado es rojo ladrillo.

Cuando los metales o sus compuestos, se calientan fuertemente a temperaturas elevadas en una llama muy caliente, la llama adquiere colores brillantes que son característicos de cada metal. Los colores se deben a átomos del metal que han pasado a estados energéticos excitados debido a que absorben energía de la llama; los átomos que han sido excitados pueden perder su exceso de energía por emisión de luz de una longitud de onda característica.

Los compuestos de estos elementos contienen a los átomos metálicos en forma de iones positivos en el estado sólido, no obstante, cuando se calientan a la elevada temperatura de una llama se disocian dando átomos gaseosos y no iones. De aquí que los compuestos confieran a la llama los mismos colores característicos que los elementos.

Estas llamas coloreadas proporcionan una vía de ensayo cualitativo muy adecuada para detectar estos elementos en mezclas y compuestos.

El color de la llama se debe a que los átomos del metal absorben energía de la llama; dicha energía se transforma en luz cuando el átomo vuelve a su estado normal. Los agentes productores del color se usan en forma de sales y raramente como metales en polvo.

De las sales metálicas solamente el catión produce el color, mientras que los aniones no influyen directamente en el color, aunque sí lo hacen en la temperatura de la llama, que está relacionada con la excitación de las moléculas.

El análisis a la llama es uno de los primeros ensayos que se hacen sobre una sustancia. Los únicos elementos que no dan color a la llama son el berilio y el magnesio. Ya en 1659, Johann Glauber observó que el color de la llama indica que metales están presentes.

A Bunsen y Kirchhoff (dos científicos alemanes del siglo XIX) mientras observaban, desde unos 80 km de distancia, un incendio en el puerto de Hamburgo, se les ocurrió hacer pasar por un prisma la luz que venía del incendio. Vieron una luz amarilla intensa como la que habían observado al quemar sodio. Pronto encontraron una explicación: lo que estaba ardiendo era un almacén de salazones.

Si era posible deducir la presencia de sodio a distancia observando la luz de las llamas, también sería posible deducir la composición del Sol y de las estrellas simplemente analizando la luz que recibimos de ellas.

El nitrato de estroncio es un producto indispensable en pirotecnia para obtener fuegos artificiales de color rojo. Algunos metales como el potasio y el estroncio se emplean en dar color a los fuegos artificiales. Merece la pena destacar que los fuegos artificiales fueron monocromos hasta el siglo XIX, ya que se utilizaba el sodio casi en exclusiva. Se necesitaron determinados adelantos químicos para introducir los vivos colores que disfrutamos hoy.

Así, la introducción del color rojo se encuentra estrechamente ligada a la historia del descubrimiento de los elementos químicos, concretamente del estroncio, que es, aún en la actualidad, uno de los componentes básicos en la fabricación de los fuegos.

También fue necesario disponer de sales de clorato para formar a partir de ellas los cloruros que dan diferentes especies responsables del color.

La llama de butano, además de su efecto calorífico y luminoso, actúa como reactivo químico sobre las sales volátiles de algunos compuestos, dando lugar a una coloración característica que sirve para identificar la presencia de algunos tipos de elementos.

Símbolo	Nombre	Color
As	Arsénico	Azul
B	Boro	Verde brillante
Ba	Bario	Verde amarillento
Ca	Calcio	Rojo anaranjado
Cs	Cesio	Pale Violeta
Cu(I)	Cobre(I)	Azul
Cu(II)	Cobre(II) (no haluro)	Verde
Cu(II)	Cobre(II) (haluro)	Azul bordeado de verde
Fe	Hierro	Dorado
In	Indio	Azul
K	Potasio	Violeta pálido
Li	Litio	Rojo carmín
Mg	Magnesio	Blanco
Mn(II)	Manganeso(II)	Verde amarillento
Mo	Molibdeno	Verde amarillento
Na	Sodio	Amarillo
P	Fósforo	Turquesa
Pb	Plomo	Azul
Rb	Rubidio	Violeta pálido
Sb	Antimonio	Verde pálido
Se	Selenio	Azul celeste
Sr	Estroncio	Rojo carmesí
Te	Teluro	Verde pálido
Tl	Talio	Verde puro
Zn	Zinc	Verde azulado

Coloración a la llama de metales usuales.

¿Cómo funciona un espectrómetro?

El modo de funcionamiento de un espectrómetro es relativamente sencillo de entender y es, con total seguridad, uno de los instrumentos científicos más importantes.

Su desarrollo ha desempeñado un papel decisivo en el avance global de la ciencia. La configuración de los espectrómetros actuales difiere muy poco de aquellos de principios del siglo XIX y este instrumento sigue siendo indispensable para la formación y la investigación diaria.

El rayo de luz entrante o incidente colima y se convierte en un rayo paralelo. Esto se debe a que o bien el rayo es conducido a través de una pequeña ranura o bien a que se ha hecho uso de una lente colimadora. De esta manera, se genera la diferencia de las longitudes de onda de la radiación a analizar desviando la dirección mediante refracción en un prisma o a través de la difracción en una rejilla. Efectuando una medición cuidadosa de la posición del elemento óptico receptor, se pueden analizar con exactitud las longitudes de onda. Así pues, el conocimiento acumulado durante dos siglos sobre los espectros sirve para identificar materiales.

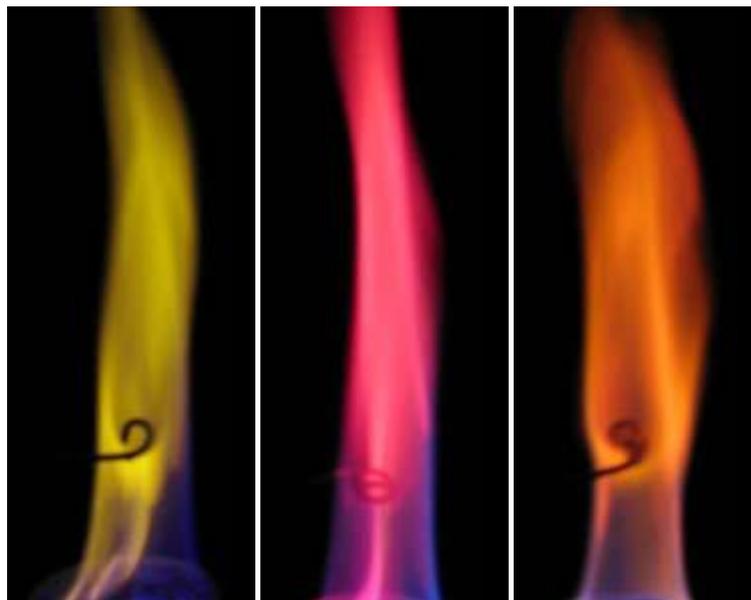
Los **elementos** tienen **espectros únicos** que se pueden considerar como sus **huellas dactilares**. Generan en el elemento óptico de captación bandas de un color específico. Probablemente el elemento más conocido es **el sodio**, el cual genera de manera inconfundible líneas espectrales gemelas muy próximas entre sí con una longitud de onda de 589 nanómetros. Estas líneas están separadas por tan solo 0,6 nanómetros y la representación de su dispersión como líneas gemelas (en vez de una sola línea) es un método muy antiguo para comprobar la calidad óptica de un espectrómetro sencillo.



Espectrómetro-goniómetro 1836

© A.KRÜSS Optronic GmbH 2014

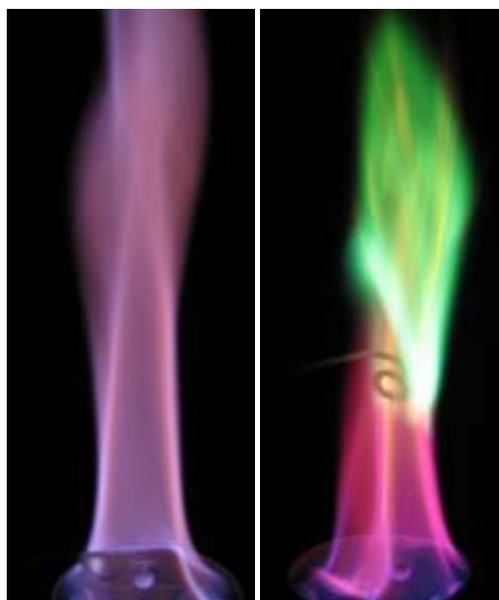
Algunas imágenes de colores de la llama:



LiCl

SrCl₂

CaCl₂



KCl

CuCl₂

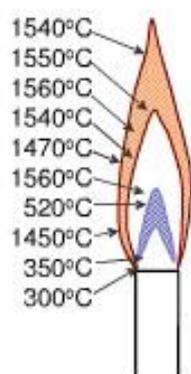
Se pueden ver espectros de absorción y emisión de elementos del sistema periódico en la página web interactiva:

<http://herramientas.educa.madrid.org/tabla/espectros/spespectro.html>

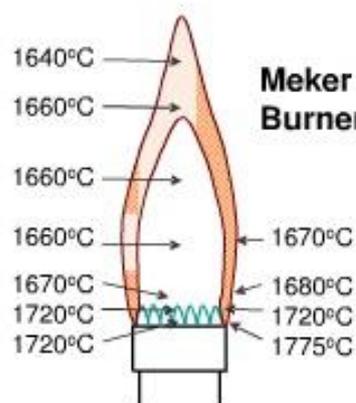


Varias sales ardiendo en cápsulas con metanol

**Bunsen / Tirrill
Burner Flame**



**Meker
Burner Flame**



Temperaturas en diversas zonas de la llama de mecheros de laboratorio.

BIBLIOGRAFÍA.

- 1.- <http://pendientedemigracion.ucm.es/info/analitic/Asocien/VolcanEspectacular.pdf>
- 2.- <http://www.quimicefa.com/127/la-serpiente-del-faraon.html>
- 3.- http://wiki.scienceamusante.net/index.php?title=Les_jardins_chimiques
- 4.- http://reuredc.uca.es/index.php/tavira/article/viewFile/249/pdf_55
- 5.- <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=92030108>
- 6.- <http://www.uah.es/quimica/estudios/Documentos/Cuadernillo.pdf>
- 7.- http://www.madrimasd.org/experimentawiki/feria/Conversi%C3%B3n_del_vino
- 8.- <http://www.historiacultural.com/2009/05/la-polvora-explosivo-arma-conquista.html>
- 9.- La Química de los fuegos artificiales. Antonio José Sánchez. Año Internacional de la Química 2011.
- 10.- <http://es.cyclopaedia.net/wiki/Bomba-termita>
- 11.- <http://e-spacio.uned.es:8080/fedora/get/bibliuned:revista100cias-2011-4ne-5360/Documento.pdf>
- 12.- <http://www.kimico.info/leeds/reaccion%20oscilante.htm>
- 13.- <http://uvadoc.uva.es/bitstream/10324/3454/1/TFM-G%20165.pdf>
- 14.- <http://www.eduinova.es/monografias2010/PRACTICASLABORATORIO.pdf>
- 15.- <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=92030108>, Experiencias sorprendentes de química con indicadores de pH caseros. Santiago Heredia Avalos (2006).
- 16.- <http://www.scienceinschool.org/2007/issue6/galls/spanish>, La tinta ferrogálica.
- 17.- Recetario Industrial Hiscox-Hopkins. Editorial Gustavo Gili. Barcelona (2007)
- 18.- Laboratory Experiments Chemistry School-University. PHYWE 2013.
- 19.- http://campus.usal.es/~licesio/Biofisica/09_BFBQ.pdf
- 20.- Leonard A. Ford, E. Winston Grundmeier. **Chemical Magic**. Second Edition. Dover Publications, Inc. New York (1993).

- 21.- Keeney A., Walters C. and Cornelius R.D. ***Making Sparkles. An Introductory Laboratory Experiment.*** Journal of Chemical Education Vol. 72 nº 7, July 1995.
- 22.- Paul E. Smith *et al.* Purdue University. ***A Multicolored Luminescence Demonstration.*** Journal of Chemical Education Vol. 69 nº 10, October 1992.
- 23.- Nicholas C. Thomas. Auburn University at Montgomery. ***A Chemiluminescent Ammonia Fountain.*** Journal of Chemical Education Vol. 67 nº 4, April 1990.
- 24.- Henry A. Carter. ***Chemistry in the Comics. Part 1. A Survey of the Comic Book Literature. Part 2. Classic Chemistry. Part 3. The Acidity of Paper. Part 4. The Preservation and Deacidification of Comic Books.*** Journal of Chemical Education Vol. 66 nº 12, December 1988, Vol. 66 nº 2 February 1989, Vol. 66 nº 11 November 1989 y Vol. 67 nº 1 January 1990 respectivamente.
- 25.- Thomas G. Waddell and Thomas R. Rybolt. University of Tennessee. ***The Chemical Adventures of Sherlock Holmes. A Christmas Story.*** Journal of Chemical Education Vol. 68 nº 12, December 1991.
- 26.- Michael N. Quigley. *A Chemistry Whodunit. Forensic Examination of Pen Inks.* Journal of Chemical Education Vol. 68 nº 7, July 1991.
- 27.- William H. Batschelet. *Tested Demonstrations. Photochemical Energy Conversion.* Journal of Chemical Education Vol. 63 nº 5, May 1986.
- 28.- Robert S. Pearson. University of Arkansas. *Tested Demonstrations. Manganese Color Reactions.* Journal of Chemical Education Vol. 65 nº 5, May 1988.
- 29.- John R. Peyser and John R. Luoma. Cleveland State University. ***Flame Colors Demonstration.*** Journal of Chemical Education Vol. 65 nº 5, May 1988.
- 30.- <https://www.uclm.es/profesorado/afantinolo/proyecto/.../d1.htm>
- 31.- tenttiarkisto.fi/media/exams/6798.pdf
- 32.- <http://aulas.iesjorgemanrique.com/calculus/quimica/practicaslaboratorio/llama>
- 33.- <http://www.fiq.unl.edu.ar/culturacientifica>.
- 34.- <http://www.drosophila.es/blog/2013/05/23/brillando-con-luz-propia/>
- 35.- <http://herramientas.educa.madrid.org/tabla/espectros/spespectro.html>