

TRANSFERENCIA DE CARGA INTERMOLECULAR EN EL SnI_4 UNA EXPERIENCIA EN SÍNTESIS INORGÁNICA Y ESPECTROSCOPIA.

Arnoldo González

Vladimir Zupan

Armando Carrasquero-Durán

Universidad Pedagógica Experimental Libertador

Instituto Pedagógico de Maracay

Resumen

En este trabajo se propone la síntesis de un complejo inorgánico cuyo color puede ser explicado sobre la base de transiciones electrónicas intramoleculares. El SnI_4 se obtuvo por reacción entre el Sn metálico y el I_2 en reflujo, el producto consistente de un sólido cristalino anaranjado fue purificado por recristalizaciones en cloroformo. Se sintetizó el SnCl_6^{2-} por reacción entre el Sn metálico y el gas de cloro. Por medio de los espectros de absorción se pudo comprobar que el color del complejo ($\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$) no era debido a la absorción de radiación por sus componentes aislados (Sn^{4+} , I_2 , I), sino a una transición de un electrón desde un orbital del yodo hacia un orbital vacío del Sn^{4+} . Con esta experiencia de laboratorio el estudiante obtiene un compuesto sintetizado por él mismo y puede explicar una de sus propiedades más importantes por medio de la aplicación de una teoría química importante del color. Asimismo, la construcción de espectros de absorción y su posterior interpretación contribuyen a que el trabajo de laboratorio permita integrar la química inorgánica con la química analítica y la espectroscopia.

Palabras clave: yodo, espectroscopia, recristalización, síntesis, inorgánica.

Abstract:

This work proposes the synthesis of an inorganic complex whose color may be explained on the basis of an electronic intramolecular transition. SnI_4 was obtained by reaction between iodine and metallic Sn in reflux. The product, which consisted in an orange crystalline solid, was purified through recrystallization in CH_3Cl . Another complex, SnCl_6^{2-} , was obtained in the reaction between metallic tin and chlorine. Absorption spectra showed an absorption band at 400 nm for SnI_6 due to an electronic transition from iodine to an empty orbital of Sn^{4+} . This band was not associated with isolated components (Sn^{4+} , I_2 , I) With this experience the student synthesizes an inorganic compound and he may explain one of its most important physical property by using the chemical theory of color. Construction of absorption spectra and its interpretation leads to an laboratory work which integrates theory and practical aspects of the chemical science.

Keywords: Iodine, spectroscopy, recrydatallization, synthesis, inorganic.

Introducción

El color es una propiedad de los materiales que ha sido una parte integral de la experiencia humana desde los primeros tiempos de la civilización y su origen siempre ha provocado mucho

interés; sin embargo, no fue sino hasta los experimentos de Isaac Newton en el siglo XVII que se desarrolló una teoría relacionada con la naturaleza del color.

En la actualidad la ciencia del color no solo desempeña un papel de suma importancia en los negocios, la ciencia y la industria; sino que es una ciencia transdisciplinaria que se integra al arte, biología, física, química, psicología, geología, mineralogía y muchas otras. Los químicos siempre han estado muy interesados en el color de las sustancias, tanto desde un punto de vista descriptivo como cuantitativo, ya que la intensidad del color de muchas sustancias se relaciona con los átomos que la componen y con la concentración de los mismos en disoluciones acuosas.

El amplio uso que se da en la industria del color hace que este aspecto de la química sea muy importante, principalmente para introducir a los alumnos en problemas de la vida real como por ejemplo, las causas que producen el color de los avisos luminosos, las pinturas de las paredes, la naturaleza de los pigmentos naturales, la fotografía etc.

Por otro lado, en la educación química el color de las sustancias provee el enlace perfecto entre una propiedad fácilmente observable y la teoría subyacente. Por ejemplo, la espectroscopia en la región visible del espectro electromagnético provee un punto de partida familiar para los alumnos y que permite al docente tener un punto de partida para introducir a los estudiantes en los otros tipos de espectroscopia. En general, el color en sí mismo puede promover el interés de los alumnos en los cursos elementales de química.

El propósito de este trabajo es el de proponer una experiencia de laboratorio basada en la síntesis de un compuesto cuyo color pueda ser explicado por medio de una transferencia de carga intermolecular. Esta experiencia puede ser aplicada en los cursos básicos de química inorgánica a nivel universitario.

Fundamentos teóricos.

La teoría de campo de ligandos y de orbitales moleculares dan interpretaciones sobre el origen de los colores en los compuestos de metales de transición (Orgel, 1964). En un metal libre, los orbitales d se encuentran degenerados y por lo tanto, las transiciones electrónicas están prohibidas. Cuando el elemento se asocia a otros para formar un complejo, las interacciones entre los orbitales d del metal y los orbitales de los ligandos hacen que el sistema se desestabilice y un grupo de suborbitales del metal ganan energía, mientras que otros la pierden. En ese momento, es posible la transición de un electrón de un orbital d de baja energía hacia otro de energía superior; si esta transición se produce por la absorción de radiación electromagnética en la región visible del espectro, entonces el compuesto mostrará algún color.

Teoría de la transferencia de carga (Rao, 1970; Chang, 1971)

Existen complejos en los que la absorción de un fotón de radiación produce el reordenamiento de la carga por transferencia de un electrón desde un componente del complejo hacia otro. De acuerdo a la teoría de Mulliken (Orna, 1978), el componente del complejo que cede los electrones es considerado como el donador (D), mientras que el que recibe el electrón se denomina aceptor (A). Se puede considerar que el complejo es un híbrido entre dos formas extremas: la no enlazada (D A) y otra estructura en la cual ambas especies están enlazadas por medio de una unión covalente coordinada (D^+A^-). El complejo se forma cuando la especie donadora absorbe un cuanto de energía

radiante y un electrón a un nivel de mayor energía que corresponde a un orbital de la especie aceptora de electrones.

El proceso de transferencia de carga puede representarse esquemáticamente de la siguiente manera:

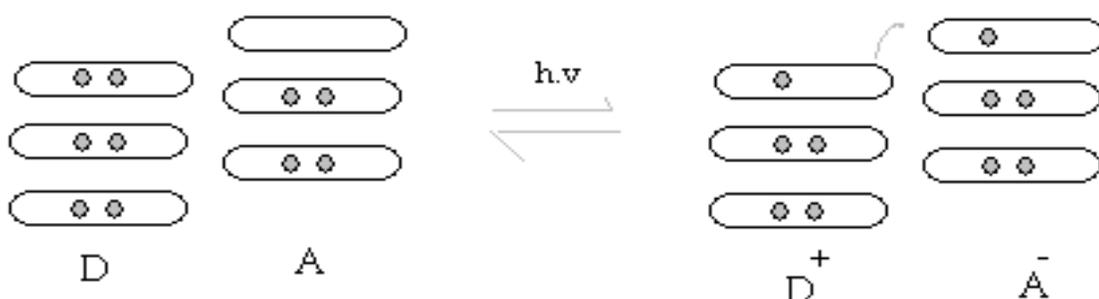


Figura 1: Esquema de una transferencia de carga intermolecular.

Este proceso es reversible ya que el electrón se encuentra en una transición permanente entre los orbitales de alta y baja energía, para lo cual absorbe y emite cuantos de luz visible que es la causa del color observado. En el caso en que este proceso no fuese reversible, ocurriría una reacción de óxido-reducción fotoquímico.

La explicación mecánico cuántica dada por Mulliken es semejante a la formación de un enlace covalente en una molécula biatómica. Se asume que el compuesto formado entre el donador y el aceptor es un híbrido de resonancia entre una estructura no enlazada (DA) y una estructura enlazada (D^+A^-). La función de onda para el estado fundamental (Ψ_f) viene representada por la suma de dos funciones de onda, una correspondiente al estado no enlazado y la otra del estado enlazado, siendo la contribución del no enlazado predominando:

$$\Psi_f = a\Psi_{(D,A)} + b\Psi_{(D^+A^-)}$$

Donde a y b son constante y $a > b$. En la formación del estado excitado, predomina la forma enlazada con una contribución pequeña de la forma no enlazada, es decir:

$$\Psi_e = b^*\Psi_{(D^+A^-)} + a^*\Psi_{(D,A)}, \text{ ahora } b^* > a^*$$

Muchos complejos inorgánicos muestran transferencias de carga intermoleculares, como por ejemplo el complejo que se produce entre el catión Fe^{3+} y el anión tiocianato, que muestra un color fuertemente rojo con un máximo de absorción a $\lambda = 500$ nm. Asimismo se pueden mencionar el color amarillo brillante de los cromatos o el violeta intenso del anión permanganato.

En el caso de los complejos inorgánicos se pueden observar varios tipos de transferencia de carga: En primer lugar, el metal (M) presenta una alta carga y los ligantes (L) bajo potencial de ionización, se produce una transferencia del electrón $L \rightarrow M$; este es el caso del complejo $Fe^{3+}-SCN^-$. En el caso opuesto se produce la transición $M \rightarrow L$, como en el complejo Fe^{2+} -ofenantrolina. Un tercer tipo ocurre cuando el metal presenta dos estados de oxidación ($M^{n+} \rightarrow M^{(n+1)+}$), este fenómeno es el responsable del intenso color azul de Prusia del ferrocianuro férrico y de las soluciones amarillas de Fe^{3+} .

Un ejemplo que también es interesante mencionar es el caso de las coloraciones de yodo en diferentes solventes. Cuando el I_2 se disuelve en CCl_4 , que es un solvente inerte, la disolución es violeta, pero cuando se disuelve en un solvente que contenga pares de electrones solitarios, la solución se torna de color marrón, debido a la formación de un complejo donador-aceptor.

Materiales y métodos.

La actividad propuesta consiste en tres fases. En primer lugar se realiza la síntesis del ioduro de estaño y cloruro de estaño. Posteriormente se disuelven ambos compuestos así como el yodo molecular en cloroformo y se construyen los espectros. El espectro del ioduro se realiza disolviendo el soluto en etanol al 99 %. La última fase corresponde a la interpretación de los espectros sobre la base de la teoría de transferencia de carga.

Procedimiento para la síntesis de los compuestos.

a) Síntesis del Ioduro de Estaño (IV)

Tomar 500 mg de estaño metálico y 2 g de yodo. Colocar en un balón de fondo redondo de 100 ml de capacidad 25 mL de anhídrido acético y 25 mL de ácido acético glacial. Agregar al mismo balón el estaño y el yodo. Se acopla al balón un refrigerante y se calienta a reflujo (figura 1) hasta que desaparezcan los vapores violetas del yodo. El sólido anaranjado que se obtiene se separa de la mezcla de solventes por filtración. El SnI_4 se recrystaliza en cloroformo para separar el exceso de I_2 y se filtra. Hay que calentar con precaución para evitar descomponer el compuesto.

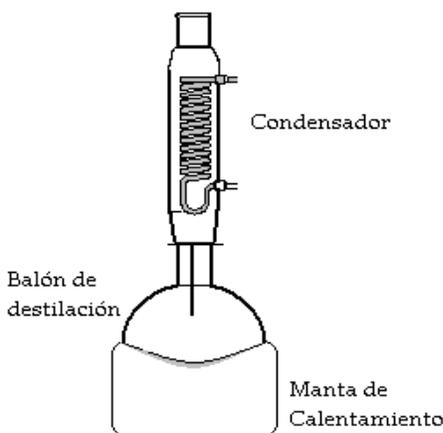


Figura 1 Dispositivo para reflujo.

b) Síntesis del cloruro de estaño (IV), primera opción.

En primer lugar se monta el aparato esquematizado en la figura 2. Se pesan 200 mg de MnO_2 y se colocan en el matraz erlenmeyer de 125 mL. En los tubos de ensayo identificados como A y B se colocan 10 g de CaCl_2 anhidro. 200 mg de estaño metálico se colocan en el tubo C. A través del tubo de seguridad se agregan al erlenmeyer 10 mL de ácido muriático y se calienta suavemente. El gas Cl_2 pasa a través de los desecantes y una vez seco el gas reacciona con el Sn para producir el cloruro estánnico en el tubo C.

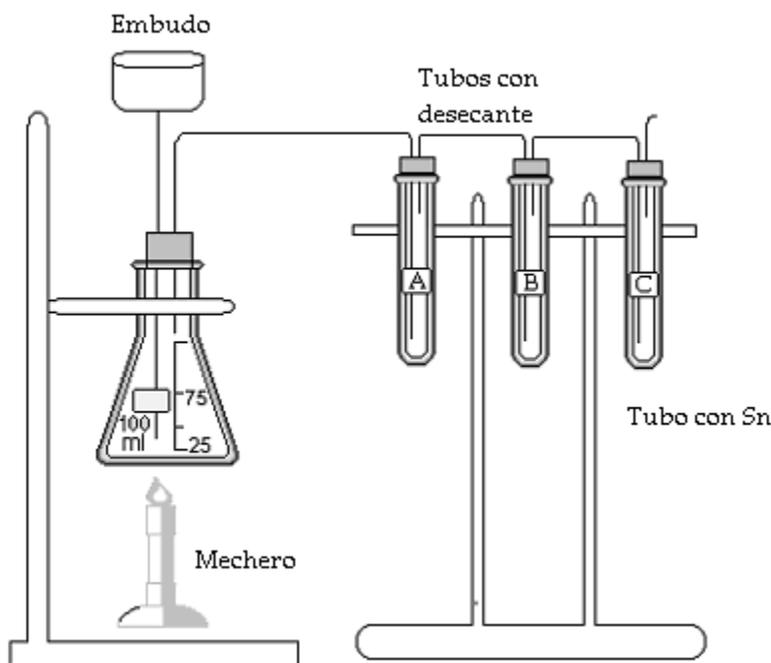


Figura 2: Aparato para la obtención del SnCl_4

c) Síntesis del cloruro de estaño (IV), segunda opción.

Se pesan en un matraz erlenmeyer 500 mg de SnCl_2 , y se agregan 1 mL de agua destilada y 2 mL de $\text{HCl}_{\text{concentrado}}$. Inmediatamente se agregan cinco gotas de H_2O_2 (30 %) y se agita hasta disolver el sólido. Se añaden 5 mL de $\text{HCl}_{\text{concentrado}}$ y se deja en reposo por 15 min. Los cristales de cloruro estánnico se separan por filtración.

d) Preparación de las soluciones.

Se preparan 100 mL de soluciones de KI, SnCl_4 , SnI_4 y I_2 a una concentración de $600 \mu\text{g mL}^{-1}$. Para ello se pesan 30 mg de cada soluto y se disuelven en Cloroformo, se traspa a un balón de 50 mL y se completa hasta la marca con el mismo solvente. Una solución de KI a la misma concentración es preparada utilizando etanol 99 % como disolvente.

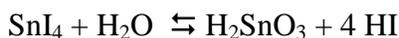
e) Obtención de los espectros de absorción.

En primer lugar se realiza un barrido fotométrico del solvente entre 380 nm y 720 nm utilizando un espectrofotómetro Spectronic 20 y celdas de vidrio de 1 cm. Posteriormente se construye el espectro de cada soluto entre las mismas longitudes de onda. Se identifican los máximos de absorción.

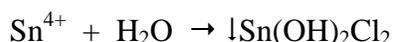
Resultados y discusión.

Síntesis de los compuestos:

El procedimiento empleado para la síntesis del SnI₄ resultó adecuado, obteniéndose 1,76 g de un sólido en forma de cristales octaédricos monorefringentes de color anaranjado, que representa un rendimiento de 71,3 %. La hidrólisis del ión estannico quedó evidenciada cuando al disolver una pequeña cantidad del producto en acetona y posteriormente se agregaron 5 gotas de agua destilada se produjo una suspensión de color blanco debida a la formación de hidratos cristalinos, según la reacción:



Con respecto al SnCl₄ la primera opción no resultó adecuada debido a que parte del vapor de agua generado en el matraz erlenmeyer llegaba al tubo de ensayos contenía el ión estannico, lo cual resulta inconveniente debido a que el catión se hidroliza fácilmente con la formación de un precipitado blanco insoluble:



En la segunda opción se trabajó con la siguiente reacción redox entre el H₂O₂ y el SnCl₂:



Como $\Delta G = -nF\varepsilon^\circ$ y $\Delta G = -RT\ln(K_e)$, se puede determinar que la constante de equilibrio (K_e) es $3,17 \cdot 10^{54}$ lo que indica que la reacción ocurre en su totalidad. Se emplea el ácido clorhídrico concentrado para reducir la hidrólisis del ión Sn⁴⁺ y al mismo tiempo facilita la formación del complejo SnCl₆²⁻.

Espectros de absorción.

La figura 4a muestra el espectro de absorción del cloroformo donde se constata que no hay absorción apreciable del solvente en el intervalo de longitudes de onda utilizado, ya que su máximo de absorción se produce a 245 nm, es decir, en la región ultravioleta del espectro. La disolución de SnI_4 en CHCl_3 presentó un color anaranjado con una banda de absorción a 400 nm (figura 4b), la cual se atribuye a un complejo de transferencia de carga intramolecular. El ión Sn^{4+} presenta un elevado estado de oxidación lo que lo convierte en un agente oxidante fuerte, mientras que el anión yoduro es muy grande de forma que por efecto de apantallamiento los electrones del último nivel energético sienten poca atracción por el núcleo, por lo tanto, la banda de adsorción se debe a la transición de un electrón desde el I^- al Sn^{4+} (Brittain y col. 1970).

El color del complejo se observa debido a que el electrón regresa al estado fundamental, emitiendo la energía absorbida en forma de radiación electromagnética con una longitud de onda de 400 nm. De esta forma se establece el siguiente equilibrio:

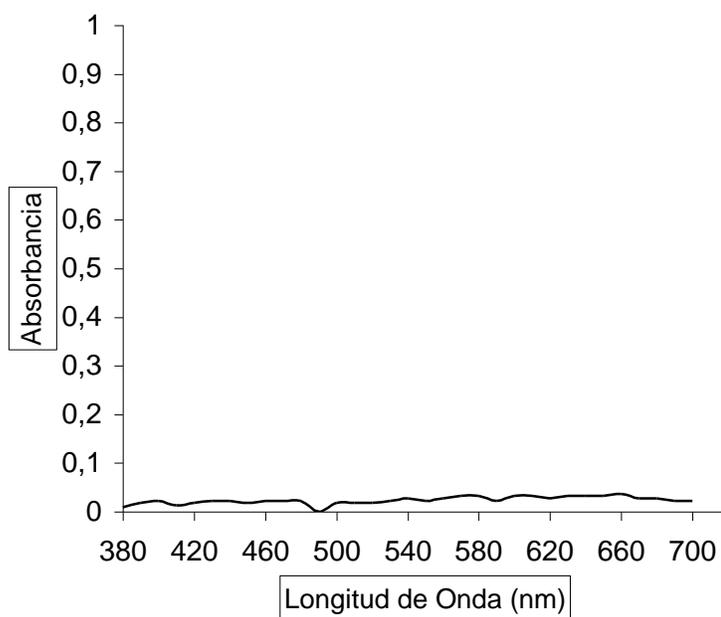
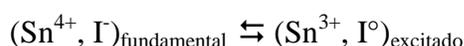


Figura 4a: Espectro de absorción del CHCl_3 .

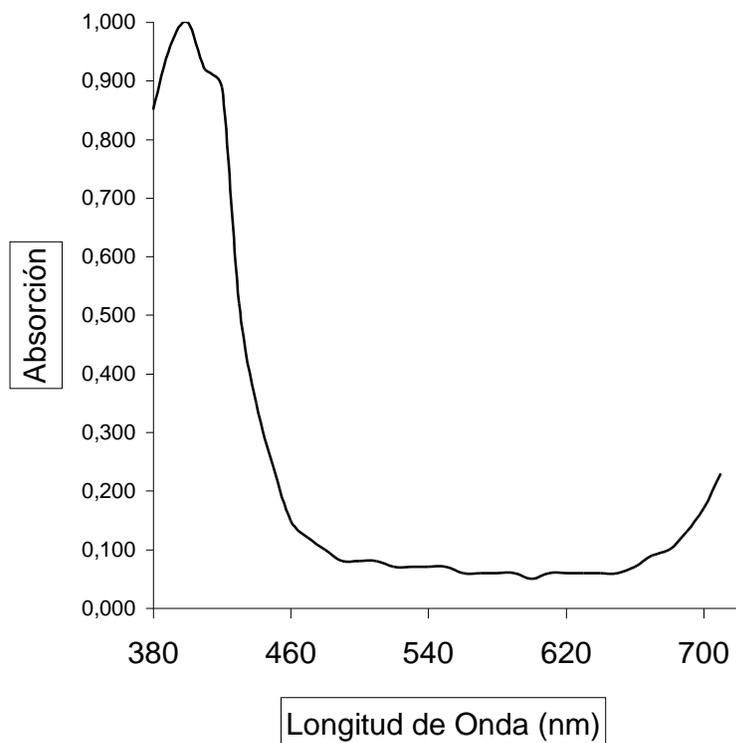


Figura 4b: Espectros de absorción del SnI₄.

Aunque son extremadamente raros los compuestos de estaño en el estado de oxidación 3+, su presencia durante el corto tiempo de existencia del estado excitado es posible. Por lo tanto, el color anaranjado es consecuencia de la transición electrónica que se establece entre el catión central y el ligante. Por lo tanto, el compuesto formado está constituido por un donador de electrones (I⁻) y un aceptor (Sn⁴⁺) que forman un híbrido de resonancia entre una especie sin enlace (Sn⁴⁺,I⁻) y otra iónica (Sn³⁺,I⁰), por lo tanto, las funciones de onda de los estados fundamental y excitado son las siguientes:

$$\Psi_{\text{fundamental}} = a\Psi_{(\text{Sn}^{4+}, \text{I}^{-})} + b\Psi_{(\text{Sn}^{3+}, \text{I}^0)} \quad a > b$$

$$\Psi_{\text{excitado}} = b^*\Psi_{(\text{Sn}^{3+}, \text{I}^0)} + a^*\Psi_{(\text{Sn}^{4+}, \text{I}^{-})} \quad b^* > a^*$$

Esta banda de absorción no se observa en los componentes aislados Sn⁴⁺ y I⁻ (figura 5). La ausencia de absorción del SnCl₆²⁻ es debida al menor tamaño del anión cloruro con respecto al I⁻, hace que la transición electrónica de los complejos de transferencia de carga intramolecular sea más difícil y por lo tanto el complejo es incoloro. Por otro lado, el yodo muestra un máximo de absorción a 520 nm, que no coincide con el máximo del SnI₄, por lo que no se puede atribuir al yodo el color anaranjado del complejo.

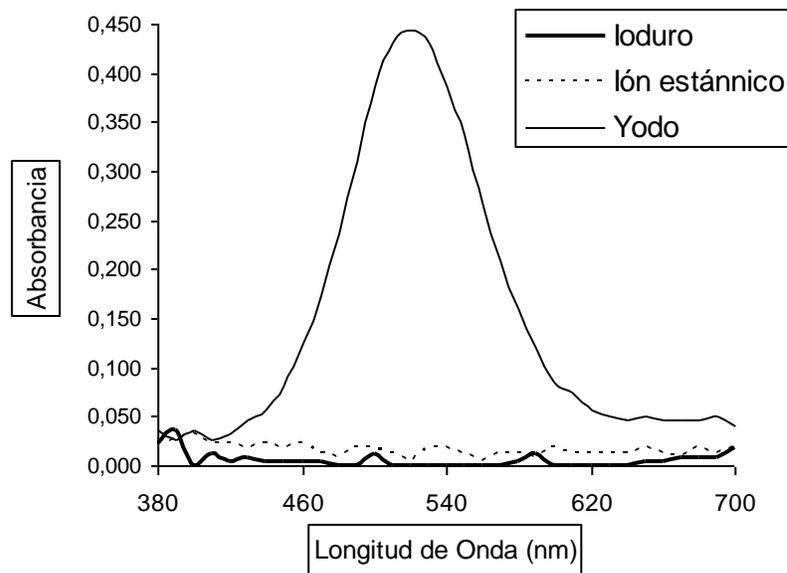


Figura 5: espectros de absorción del I^- , I_2 y SnCl_6^{2-} en la región visible del espectro electromagnético.

Conclusiones.

Desde el punto de vista didáctico, esta experiencia permite al alumno obtener en el laboratorio dos compuestos inorgánicos por medio de esquemas sencillos de síntesis que pueden llevarse a cabo en cualquier laboratorio universitario adecuadamente dotado. A través de evidencias experimentales, el alumno puede explicar tanto el color del SnI_4 como la ausencia de color en el SnCl_4 por medio de la teoría de transferencia de carga, considerando asimismo que los constituyentes aislados de ambos complejos no son los responsables de la coloración anaranjada.

Esta actividad práctica es integral ya que el alumno obtiene por sí mismo la sustancia con la cual va a trabajar, prepara las soluciones requeridas y maneja el espectrofotómetro a fin de obtener los espectros. De esta forma se logra el objetivo de que el estudiante adquiere habilidades y destrezas en las técnicas básicas del laboratorio química, entre ellas la pesada, montaje de aparatos, recristalizaciones, purificación y disolución. Se complementa la formación con el uso de equipos de mayor sofisticación que le permiten observar, recolectar datos y representar gráficamente esos datos a fin de extraer información.

Una vez cumplidas esas etapas se produce el momento de la integración teoría-práctica, aquí el estudiante debe retomar los principios aprendidos en las clases teóricas a fin de interpretar la información obtenida en el laboratorio. Se valora la calidad de los resultados y se proponen mejoras o vías alternas para los experimentos, por ejemplo, en la síntesis del cloruro estánnico, la opción que se escogió inicialmente no resultó la más adecuada debido a la presencia de agua en el medio que favorecía la hidrólisis del ión estánnico afectando las medidas espectrofotométricas, por ello se seleccionó la segunda opción que produjo mejores resultados.

Referencias

- Brittain, E. George, W. y C. Wells. 1970. Introduction to molecular spectroscopy. Editorial Academia Press. US: 158 p.
- Chang, R. 1971. Basic principles of spectroscopy. Mc. Graw Hill Books. New York. 159 p.
- Orgel, L .1964. Introducción a la química de los metales de transición. Teoría de campo ligante. Editorial Reverté. Londres. 278 p.
- Orna, M.V. 1978. The chemical origin of color. Journal of Chemical Education. 55: 478-484.
- Rao, C. 1970. Espectroscopia ultravioleta y visible. Editorial Alambra. Madrid. 420 p.

LOS AUTORES

Arnoldo González

Profesor de Química egresado del IPMAR-UPEL
Investigador del Núcleo de Investigación en
Didáctica de la Química

Vladimir Zupan

Instituto Pedagógico de Maracay-UPEL
Investigador del Núcleo de Investigación
En Didáctica de la Química

Armando Carrasquero Durán

Prifesor del Departamento de Química del
Instituto Pedagogico de Maracay-UPEL
Núcleo de Investigación en Didáctica de la Química
Miembro del Programa de Promoción al Investigador
(PPI-FONACIT)
Acarrasquerrod@latinmail.com

Datos de la Edición Original Impresa

González, A. Zupan, V, y Carrasquero Duran, A. (2003, Junio). Transferencia de carga intermolecular en el sni4 una experiencia en síntesis inorgánica y espectroscopia. *Paradigma*, Vol. XXIV N°1, Junio de 2003 / 137-150