

ESTUDIO DE LOS PEROXOCOMPLEJOS DEL CROMO PARA SU UTILIZACIÓN EN LAS ENSEÑANZAS MEDIAS

Autores: Martínez-Troya, D.¹

RESUMEN

Los peroxocomplejos del cromo son sustancias tóxicas, inestables y en algún caso peligrosamente inflamable al aire o incluso explosivo, por lo que hay que manejarlas siempre con cuidado. A pesar de estas dificultades, nos permitirán acercar la química del cromo con alta valencia al alumnado y profundizar en la química de reacciones, particularmente en cómo la importancia del pH o de la temperatura, hace que una misma combinación de reactivos pueda generar cuatro compuestos diferentes, cada uno con un color particular.

Palabras clave: Peroxocomplejos del cromo; Peróxido de cromo.

ABSTRACT

Chromium peroxocomplexes are toxic, unstable and they can also be dangerously inflammable or explosive in air, so they are always to be used with care. Notwithstanding, they help us to present high valence chromium chemistry to our students, and permit us to go further in the chemistry of reactions, showing the importance of pH and temperature in the synthesis of compounds. In this case, variations of pH or temperature produce four different peroxochromoxides, using only the same reagents.

Key words: Chromium peroxocomplexes; Chromium peroxide.

INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN

La química del cromo tiene la particularidad de su colorido y de su riqueza, gracias a los numerosos estados de oxidación que posee y a la extraordinaria paleta de color que nos ofrece con cada uno de ellos. Esta posibilidad hace que el alumnado de las enseñanzas medias cuente con un aliciente extra al margen del contenido propiamente académico de esta parte de la química práctica.

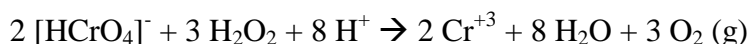
Aquí nos proponemos trabajar con sustancias tóxicas, en vitrina y con guantes, para comprobar cómo afectan las condiciones de reacción a los productos finales de la misma. Es sorprendente que combinaciones diferentes de pH y temperatura permitan la obtención de cuatro peroxocomplejos de cromo distintos, algo que es muy útil para

¹ Daniel Martínez Troya vaergael@gmail.com

plasmar empíricamente ante nuestro alumnado el hecho de que los mecanismos de reacción son de gran importancia a la hora de predecir el producto. Obviamente no nos centraremos en ese mecanismo de reacción, cuestión que para estos compuestos está abierta aún, sino en el contraste de los resultados en relación a las características de temperatura y pH en las que se desarrollan las reacciones.

DESCRIPCIÓN DE LA ACTIVIDAD

En general se parte de dicromato potásico en disolución acuosa ácida, por lo que la especie dominante será $[\text{HCrO}_4]^-$, que reaccionará con H_2O_2 al 30% en volumen para dar Cr^{+3} de color verde². De esta manera, las reacciones evolucionarán siempre hasta generar una disolución verdosa de Cr^{+3} que ya no tiene la toxicidad de los derivados del cromo con valencias más altas.



Como intermedio de reacción aparecen peroxocomplejos de cromo, que varían dependiendo de las condiciones concretas de reacción, por lo que nuestro interés en este caso no es el resultado final, sino el intermedio, cuya vida trataremos de alargar, bien bajando la temperatura o bien mediante una fase de éter dietílico.

Repitiendo la reacción a pH ácido, neutro y básico, combinándolo con temperaturas de entre -10°C a -5°C , en la horquilla de 0 a 5°C o directamente a una temperatura ambiente de más de 25°C obtendremos los cuatro peroxoderivados de cromo que nos interesan.

Evidentemente, dado el colorido de los complejos, abundaremos en fotografías para que el artículo sea lo más atractivo posible. Pocos elementos son tan agradecidos como el cromo.

DESARROLLO DE LA ACTIVIDAD

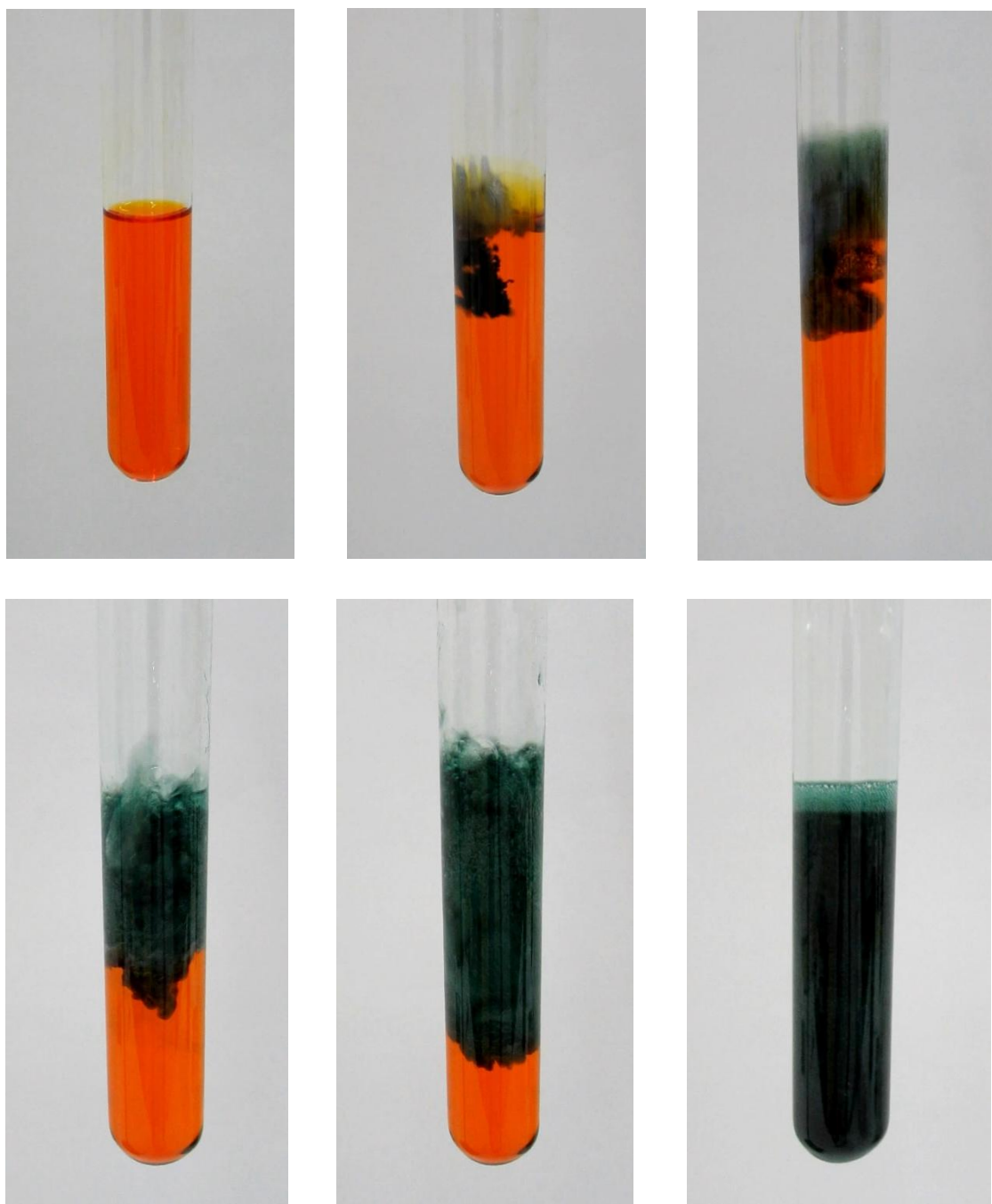
A) OBTENCIÓN DEL PERÓXIDO DE CROMO (VI)

La primera de las experiencias la realizaremos a temperatura ambiente de unos 25°C y a pH ácido. Para ello disolvemos una punta de espátula en una pequeña cantidad de agua destilada y acidificamos con unas gotas de H_2SO_4 . La disolución naranja del dicromato no tarda en intensificarse por la adición del ácido y la formación de la especie $[\text{HCrO}_4]^-$ combinada con las de dicromato.

² Martínez-Troya, D., Martín-Pérez, J.J., Estudio para la utilización experimental de los óxidos e hidróxidos de cromo en las enseñanzas medias, Revista Bórax, 2(1) 2016, p.64.

Todas las manipulaciones se hacen con guantes y con mascarilla (por el polvo a la hora de pasar el dicromato al tubo), ya que los compuestos de Cr^{+6} son mutágenos y cancerígenos³.

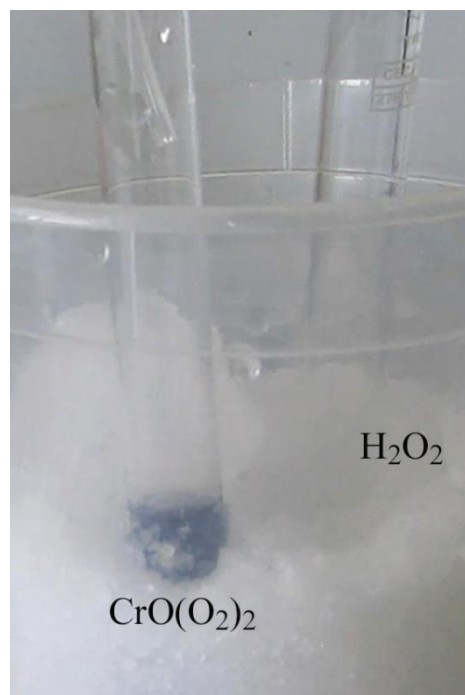
La adición de H_2O_2 al 30% en volumen provoca la reducción del cromo de forma instantánea. El tiempo de vida del $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ de color azul intenso es mínimo, de ahí que no se aprecie, salvo en la interfaz de contacto.



³ *Ibidem*, p. 60.

Se aprecia el color azul intenso, casi negro en la segunda de las imágenes y en la interfaz de contacto entre ambas disoluciones, pero aislar el color es prácticamente imposible para el ojo.

Cuando repetimos la reacción introduciendo unos minutos la disolución de dicromato (realizada en las mismas condiciones que la anterior) en un baño de hielo y sal, de manera que la temperatura se encontrara entre los -5°C y los 0°C , el azul intenso del CrO_5 o escrito como $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ para evidenciar su naturaleza de peróxido, es evidente, y se descompone muy lentamente a medida que aumenta la temperatura. El agua oxigenada también se ha puesto a enfriar y su temperatura es la misma que la de la disolución de dicromato, entre -5 y 0°C . La adición del agua oxigenada se ha llevado a cabo con una pipeta Pasteur para controlarla al máximo. Se le ha añadido hasta la aparición de un intenso color azul procedente del $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$.

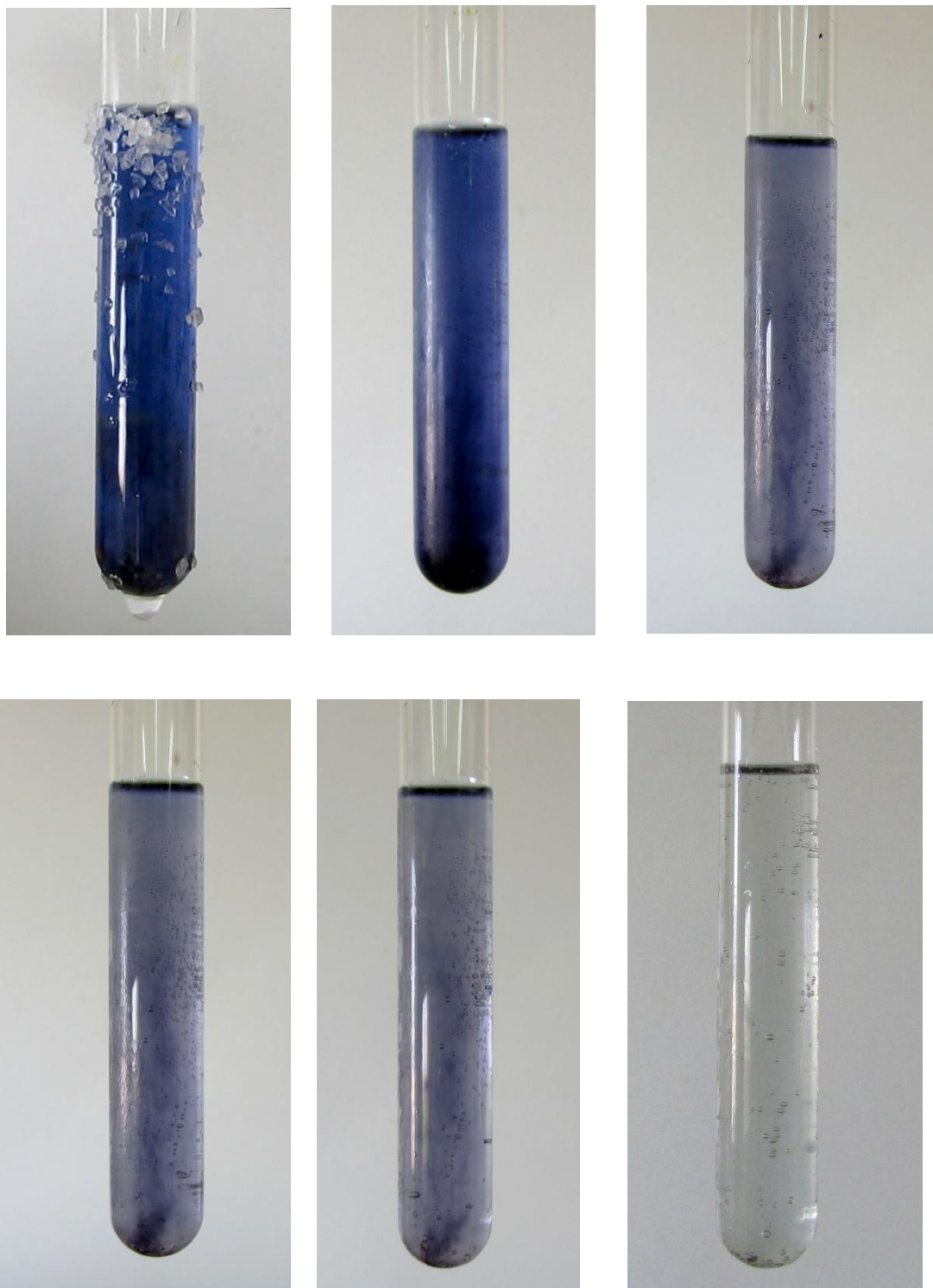


La reacción química que se ha producido es la siguiente⁴:



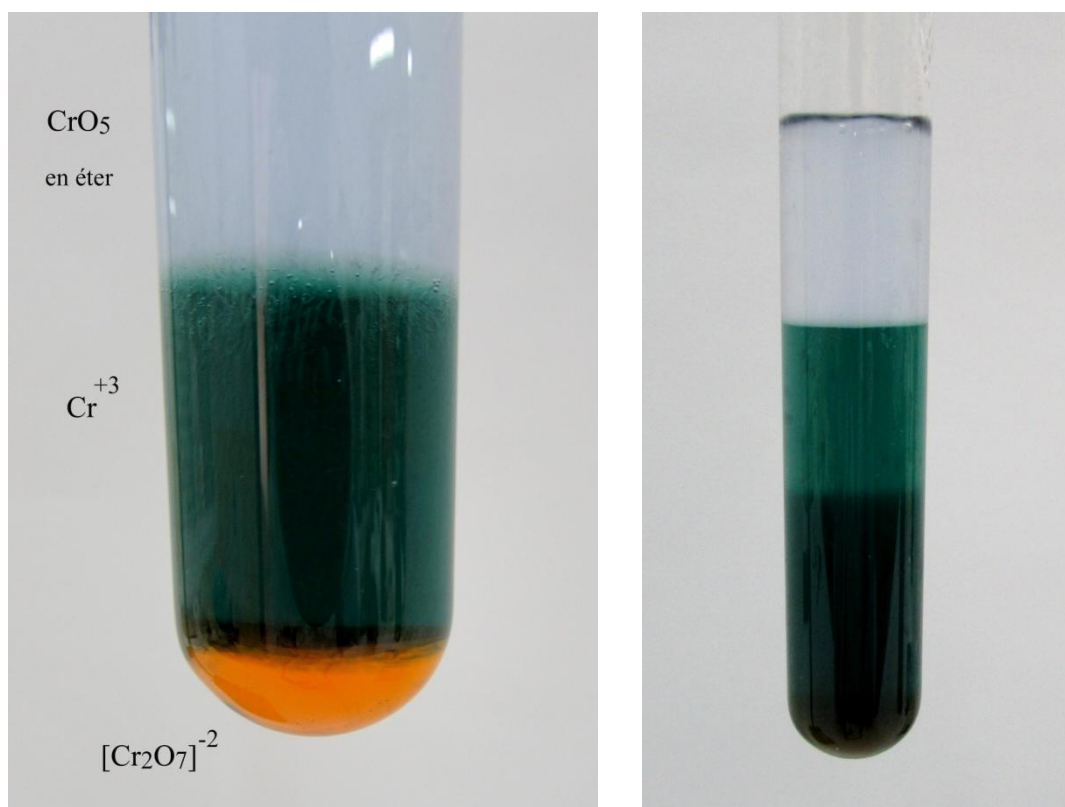
⁴ Cotton, F.A., Wilkinson, G., Química Inorgánica Avanzada, Editorial Limusa, Méjico, 1990, p. 887.

En la imagen anterior, a la izquierda, se puede ver aún el color anaranjado del dicromato potásico en forma de nubes, dentro de la disolución. La evolución en imágenes del $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ es la siguiente.



La estabilidad del peróxido de cromo (VI) por debajo de 0°C es mucho más elevada⁵, como puede verse en las anteriores imágenes, por lo que puede durar más, y como al formarse el peróxido de cromo (VI) se consumen protones, el pH sube hasta que posibilita que se forme la especie violeta⁶ $\text{CrO}(\text{O}_2)_2(\text{OH})^-$ que es el anión de la especie $\text{CrO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, aunque esta especie se forma preferentemente a pH neutro.

Sin embargo, también se puede emplear éter dietílico para estabilizarlo⁷, simplemente añadiendo una cantidad determinada que queda sobre la disolución de dicromato por la diferencia de densidades. El $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ es más soluble en éter que en la disolución acuosa, por eso pasa fácilmente y se extrae con facilidad. Repitiendo la reacción a temperatura ambiente de unos 25°C y con un pH ácido (en torno a 1-2) se puede apreciar el contraste de colores, con un débil azul claro en el éter (que podría intensificarse si lo hiciésemos a baja temperatura).



La cantidad que pasa al éter es pequeña, pero se aprecia bien. Vemos que la mayor parte del $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ se descompone en Cr^{+3} de color verde esmeralda⁸ que se oscurece con la concentración. En la imagen segunda aún queda en el fondo del tubo dicromato sin reaccionar.

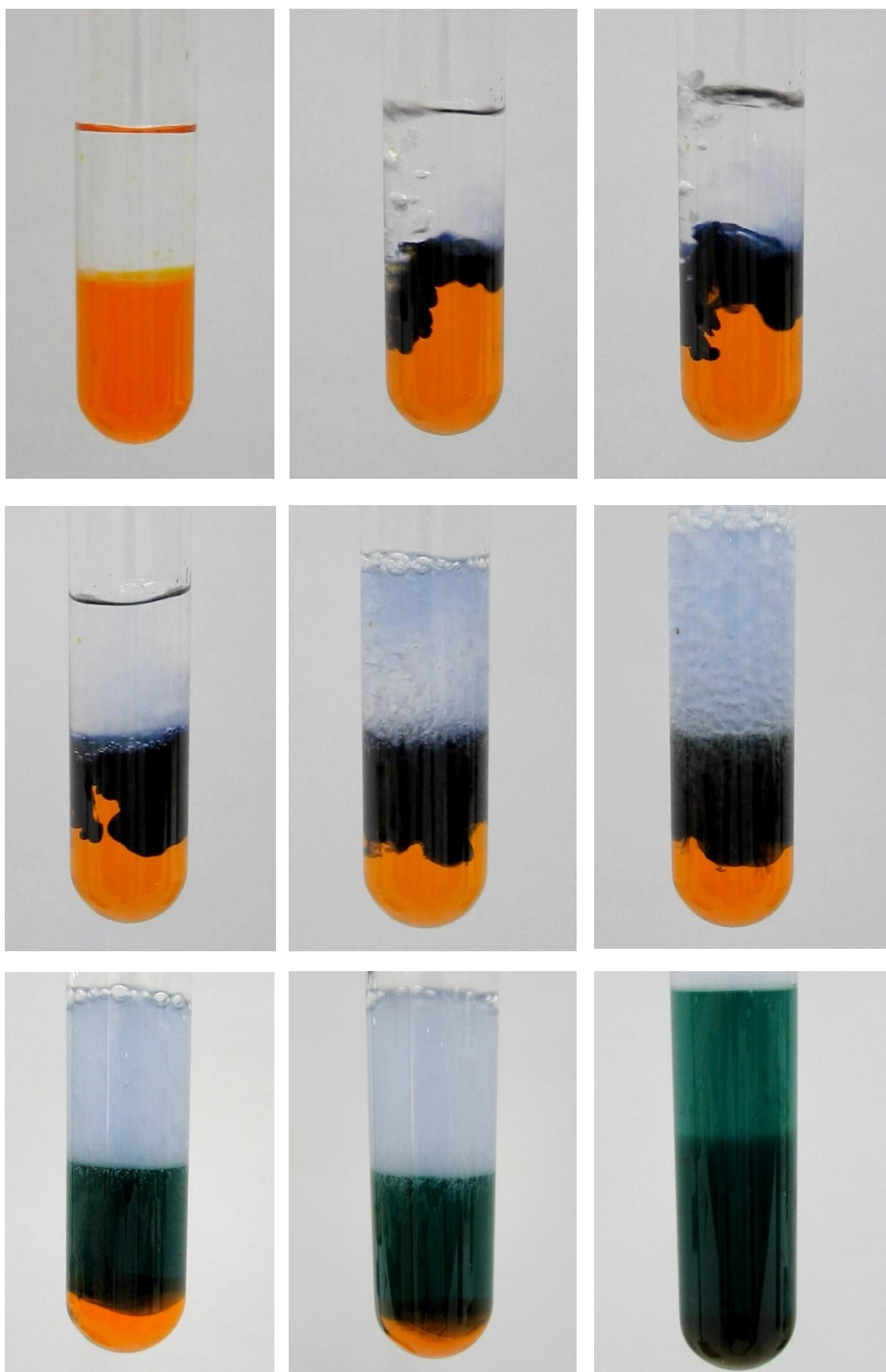
⁵ Rich, R., *Inorganic Reactions in Water*, Ed. Springer, Berlín, 2007, p. 115.

⁶ Mackay, R.A., Henderson, W., *Introduction to Modern Inorganic Chemistry*, 6ª Edición, Cheltenham, 2002, p. 326.

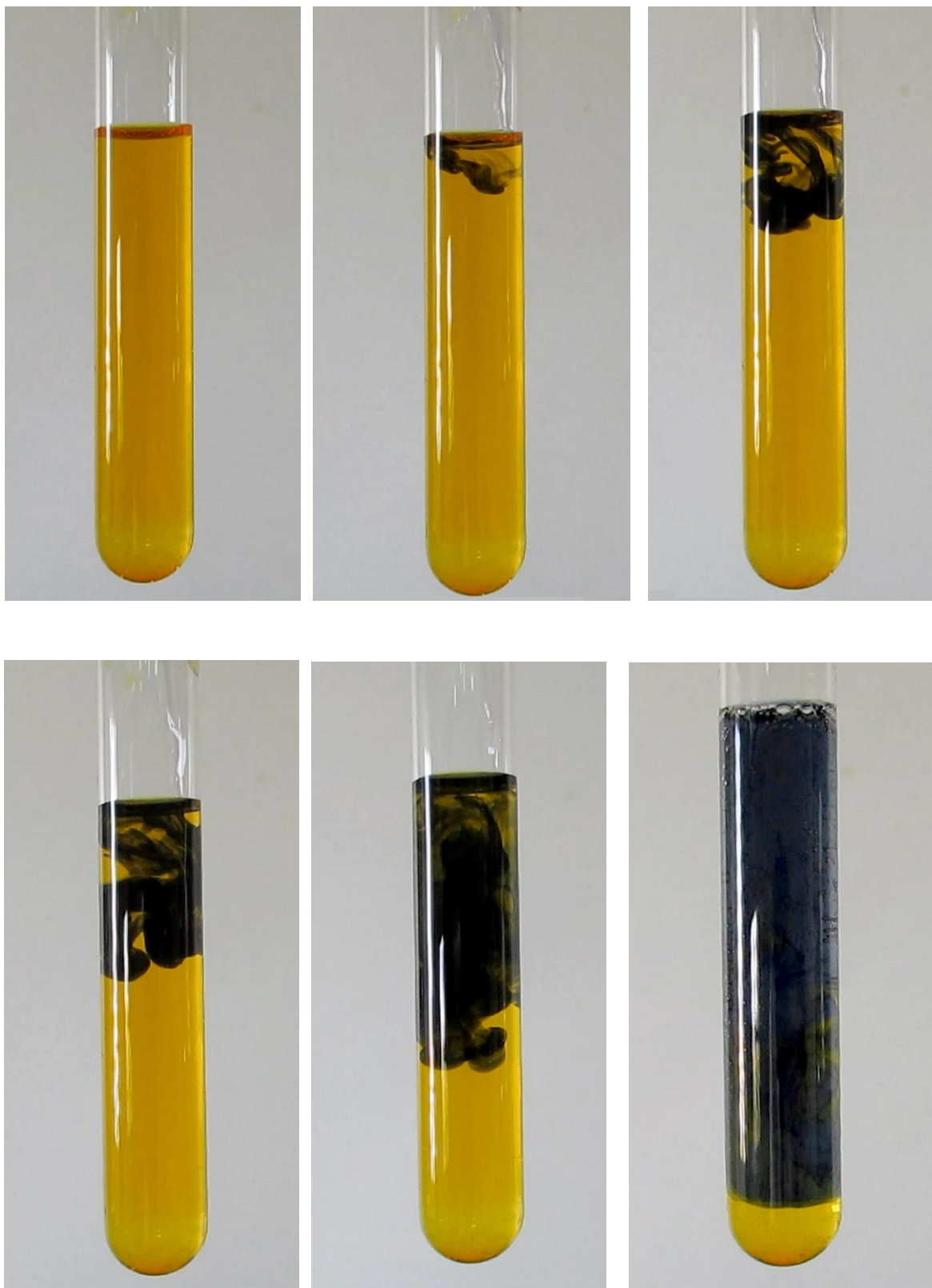
⁷ Cotton, F.A., Op.cit. p. 887.

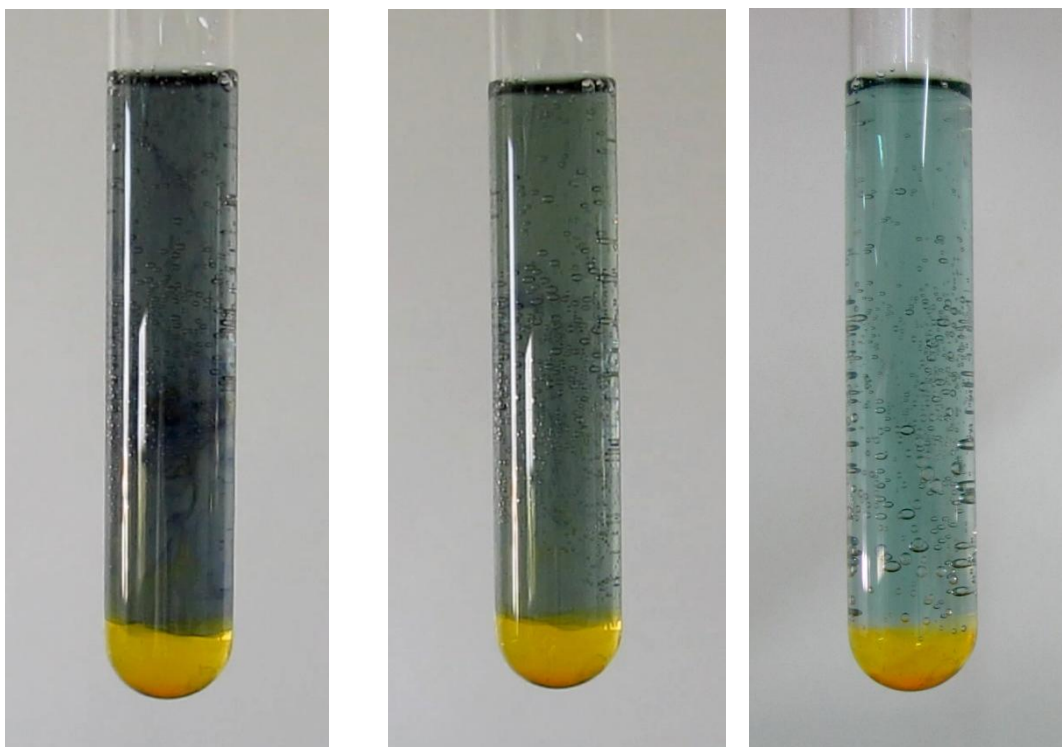
⁸ Martínez-Troya, D., Martín-Pérez, J.J., op.cit. pp. 43 y ss.

Serie a 25°C, con éter y un pH entre 1 y 2.



Cuando se repite la misma reacción en frío (pero ahora entre 0 y 5°C) con una concentración de pH menos ácido (en torno a 2-3) y sin éter, la reacción se produce mucho más lenta y permite disfrutar de todo un abanico de colores intermedios.



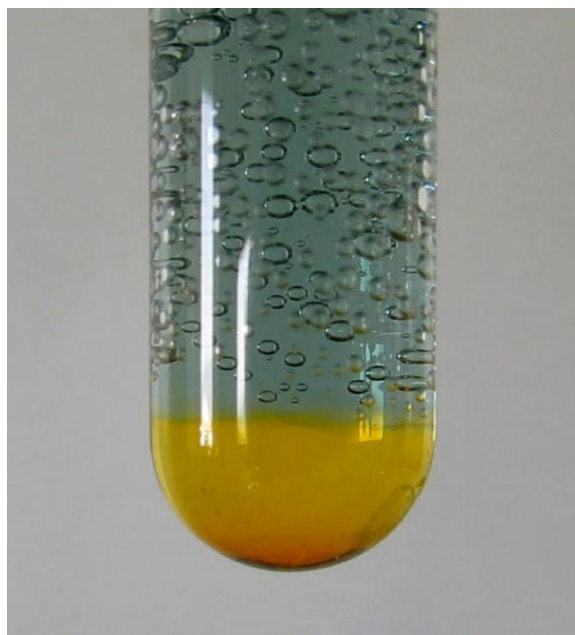


El bonito contraste entre el amarillo anaranjado del dicromato en medio ligeramente ácido y el peróxido de cromo (VI) se desarrolla mostrando los tonos verdosos correspondientes a los complejos del Cr^{+3} . El color del $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ se aprecia perfectamente en la sexta fotografía de la serie, estabilizado por la baja temperatura.

La delicadeza de las texturas de los diferentes compuestos se aprecia perfectamente gracias a la baja temperatura, que hace que aumente la densidad, por lo que el avance del agua oxigenada se produce con gran lentitud definiendo formas tan bellas como la de la fotografía donde el dicromato, el cromo (III) y el peróxido de cromo (VI) conviven durante bastantes segundos, pudiéndose comparar la evolución sin que nos moleste la velocidad que encontramos cuando la temperatura es la ambiente (en casos como el nuestro, con 25°C , la reacción es prácticamente instantánea).



El burbujeo de oxígeno es continuo y muchas de las burbujas permanecen largo tiempo adheridas al vidrio. A medida que la temperatura aumenta, ascienden y se eliminan. En el fondo, como consecuencia de la baja temperatura y de la diferencia de densidades puede permanecer durante horas una parte de la disolución de dicromato sin reaccionar, pero con el tiempo acabará desapareciendo.



Esta misma reacción se produce a pH=5 y a una temperatura de -5°C , con una cantidad de dicromato semejante (una punta de espátula) por lo que parece que es la vía favorable en condiciones de temperatura baja con pH no excesivamente ácido. Algunas de las imágenes de esta última experiencia las podemos ver aquí, con el tubo de la disolución ácida de dicromato y el de agua oxigenada en un baño de hielo y sal. Como es de esperar acaba primero completamente azul oscuro para ir evolucionando hasta el color verde característico del Cr^{+3} .



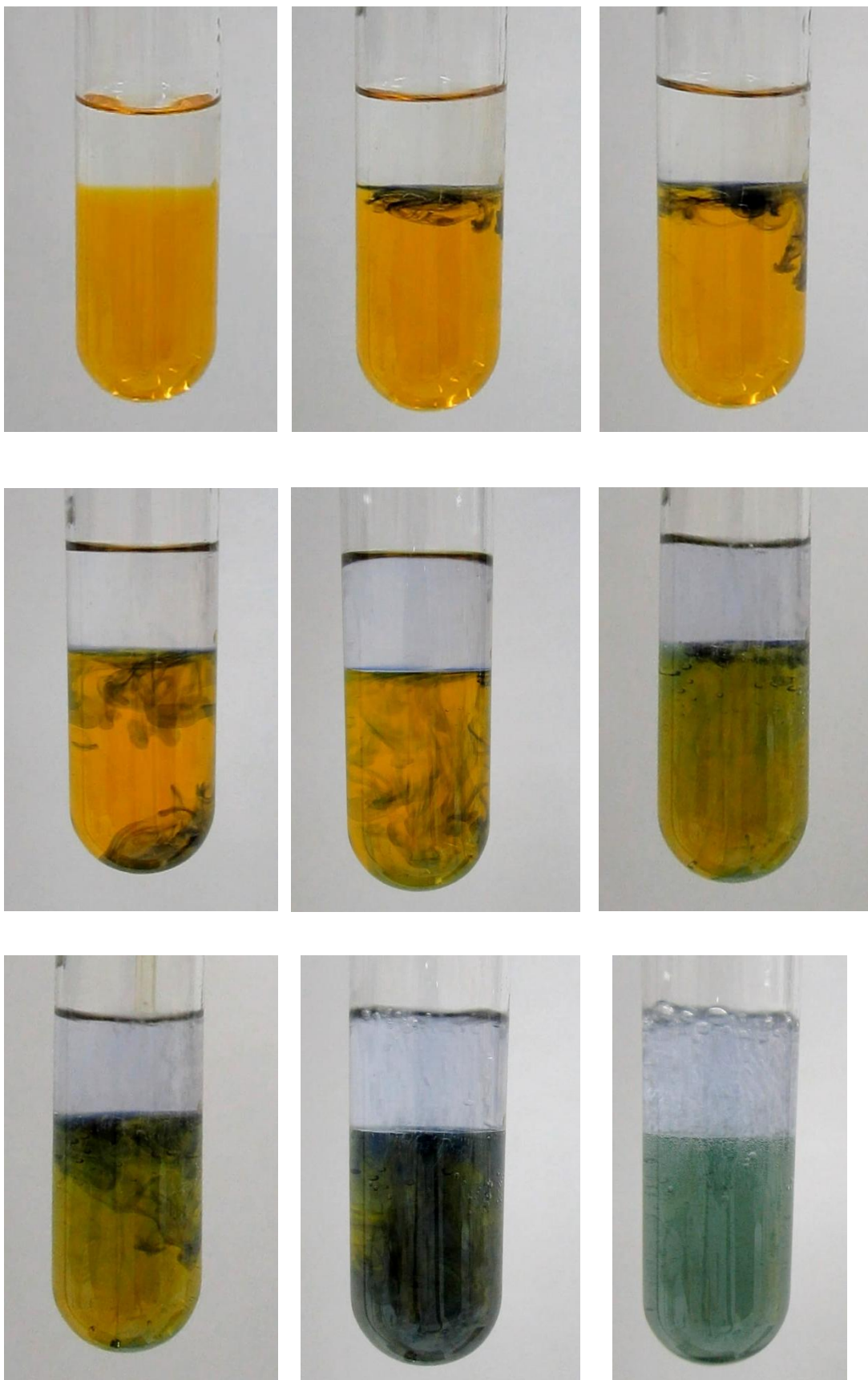


Al realizar las diferentes series de fotografías para cada experimento en concreto, nos damos perfecta cuenta de que tanto la cinética como la reacción en sí es muy sensible respecto a las condiciones y que habría que haber realizado un estudio sistemático cubriendo el rango de pH, el rango de temperaturas adecuado y las concentraciones de los reactivos, para mostrar el espectro completo, algo que a nosotros se nos escapa tanto por la complejidad a la hora de identificar especies como en lo que a nuestro enfoque, propio de las enseñanzas medias. Es teniendo esto en cuenta cuando tiene sentido indicar que usamos “una punta de espátula” en la preparación de cada una de las muestras.

Cuando se hace el mismo experimento a una temperatura ambiente de unos 20°C, usando una punta de espátula de dicromato y un pH en el rango de a 3-4, usando al mismo tiempo una capa de éter para estabilizar el CrO_5 obtenemos un resultado semejante, pero la reacción sólo evoluciona al final, apareciendo unas tonalidades verdosas que creemos se deben a la mezcla del azul y del anaranjado. Hay que tener en cuenta que la temperatura baja es importante a la hora de que el peróxido de cromo (VI) pase a la fase éter, ya que si es demasiado alta, no tiene tiempo de pasar al formar rápidamente Cr^{+3} . Al menos eso es lo que consideramos que ocurre. Hay que darse cuenta de que el $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ pasa al éter sólo cuando en la interfaz ha desaparecido el Cr^{+6} en forma de Cr^{+3} , por lo que el $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ que se forma puede pasar a la fase éter entonces (a partir de la quinta fotografía se ve muy bien). Una de las cuestiones que nos resultan más difíciles de interpretar es el burbujeo final, pues entendemos que la reacción se produce desde el principio, pero las burbujas de O_2 sólo se producen al final y de forma repentina.

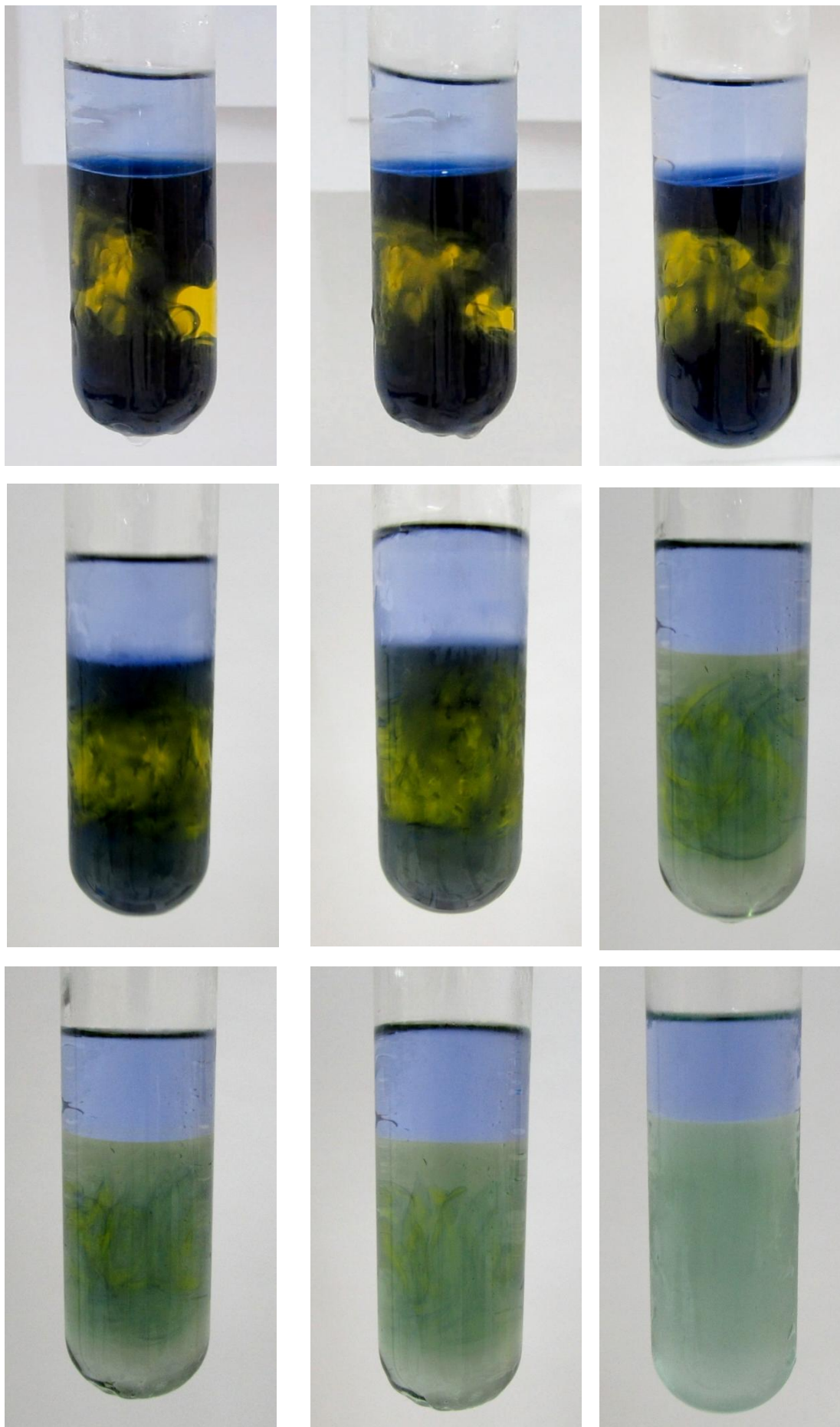
Al repetir el mismo experimento a una temperatura en el rango de -5°C y 0°C, observamos que la cantidad de $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ que pasa a la fase éter es mucho mayor, al haber disminuido la velocidad de reacción, pudiendo entonces pasar al éter antes de desaparecer.

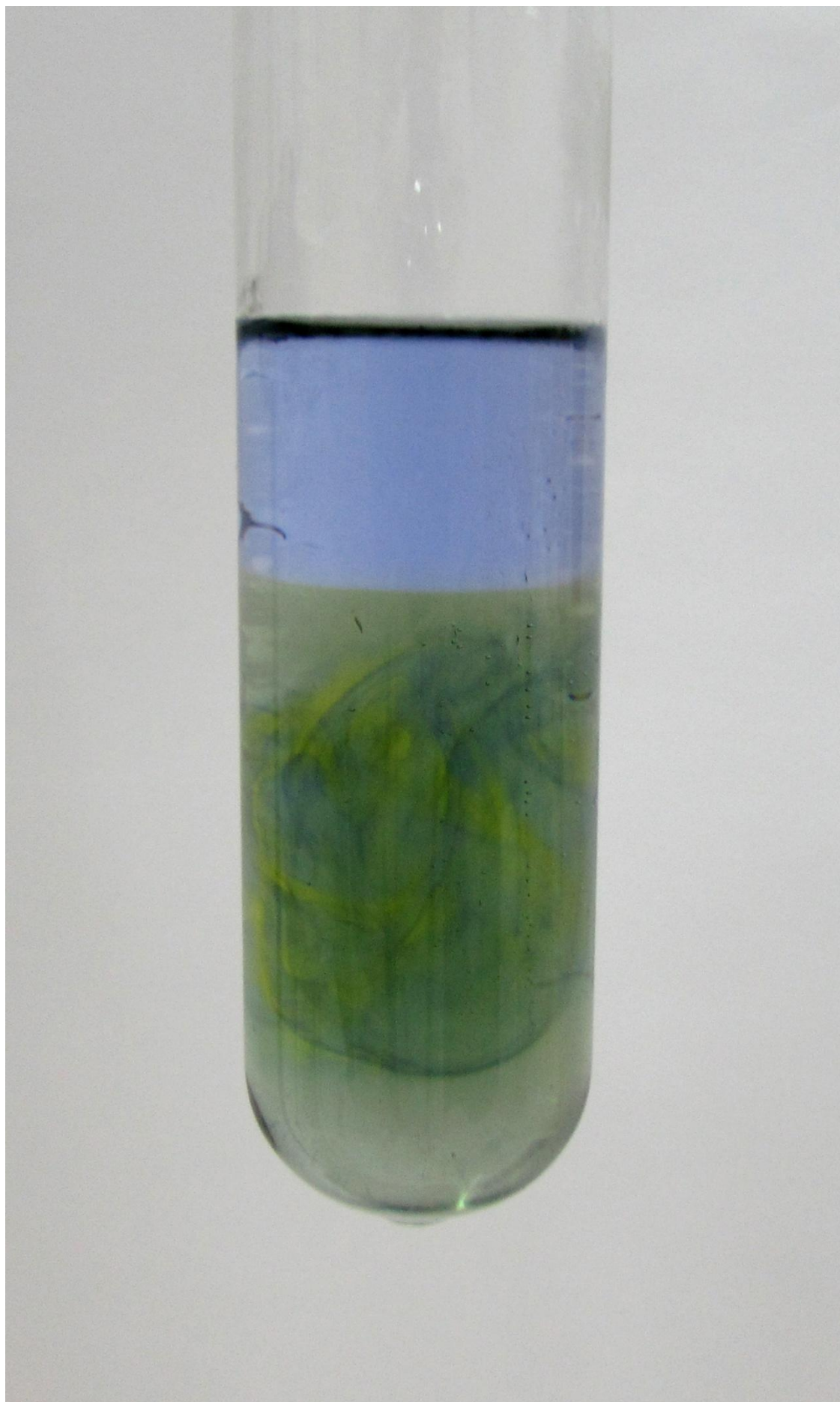
Serie de imágenes con reactivos a 20°C y un pH = 3-4.



Serie de imágenes con reactivos entre los -5°C y los 0°C y a un $\text{pH} = 3-4$.



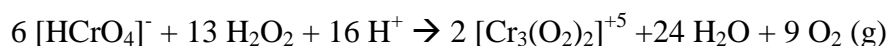
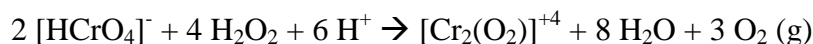






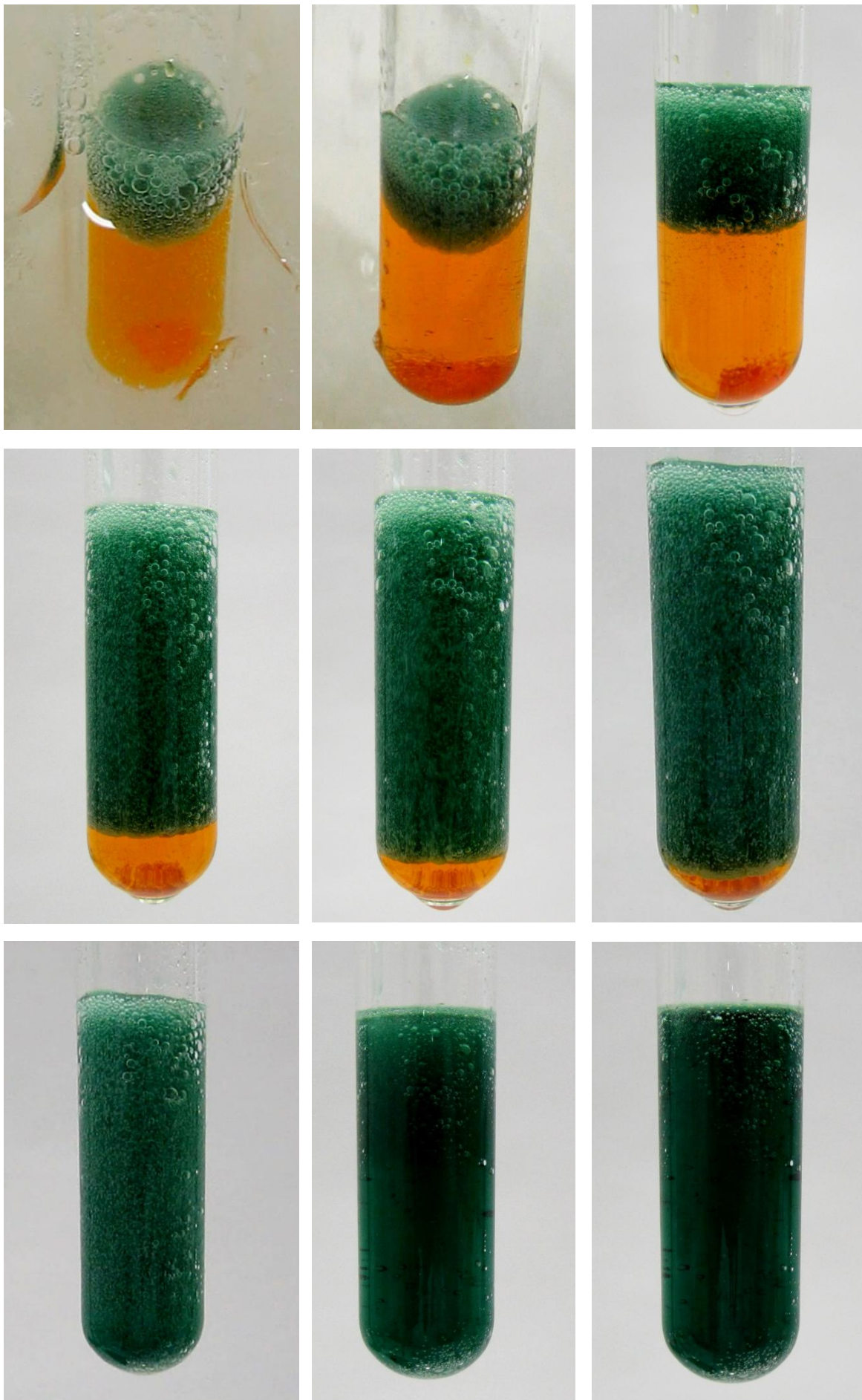
A veces conviene olvidar el carácter eminentemente químico de nuestros artículos para recrearnos en el juego de colores que se nos ofrece cada segundo en cualquiera de estas reacciones, como en la imagen anterior o ésta de al lado. Es difícil incluso no prestar atención a las primeras tres imágenes de la serie y no percibir de forma un tanto filosófica la imagen de una joven en la primera que se transforma en una calavera en la siguiente mientras que en la tercera se nos ofrece en un estado aún más avanzado de decaimiento.

Por último, para concluir todo este largo apartado comentamos los resultados de la reacción llevada a cabo en condiciones de baja temperatura, entre -4 y -2 °C, con un pH muy bajo de entre 0 y 1 y una cantidad de dicromato potásico de una punta de espátula, como siempre. Aquí la reacción transcurre de forma lenta, pero comienza de forma inmediata con un característico burbujeo y con la coloración verdosa incluso de la espuma, algo que no ocurría a estas temperaturas, donde el $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ azul es la especie que se forma al principio. Creemos que sucede lo mismo que en el primer caso tratado, aunque más lento, sin que la formación del peróxido de cromo (VI) sea visible. No obstante cabe seriamente la posibilidad de que se hayan producido especies peroxo de color verde, con un cromo (III), que se producen a baja temperatura (e intuimos que a pH muy ácido, porque son especies de carga muy alta que a pH menos ácidos no tardarían en incorporar un OH^- como ya veremos más adelante. Estas especies son dímeros y trímeros tales como las que surgen en estas reacciones⁹:



No podemos afirmar que sean o no sean estas especies las responsables del color inicial que se produce en la reacción. A continuación ilustramos nuestro resultado para las condiciones de reacción señaladas y simplemente reseñar la gran diferencia apreciada a baja temperatura entre disoluciones con una acidez media (en las que no se formarían especies peroxo de color verde) y las disoluciones con pH muy bajo (donde sí cabría esperarlas a temperaturas por debajo de 0°C).

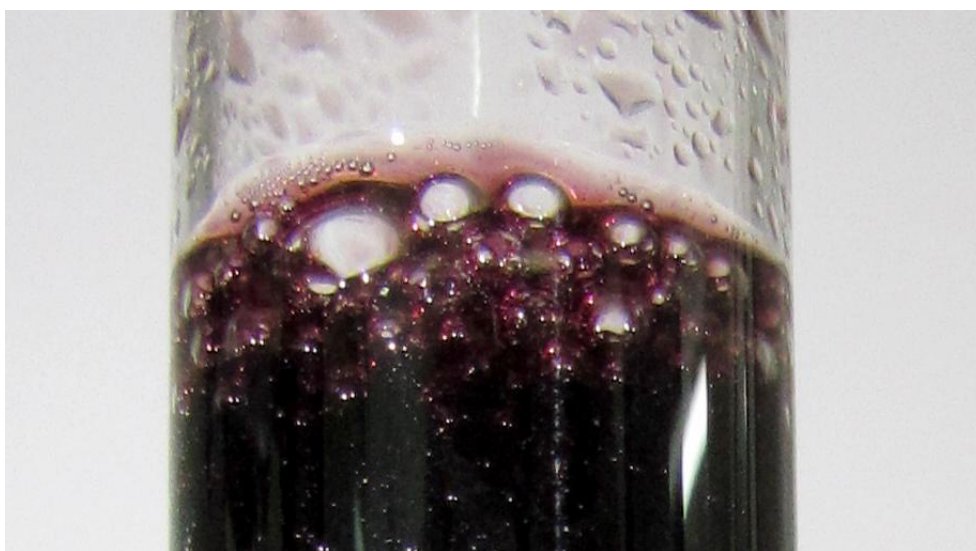
⁹ Cotton, F.A. Op.cit. p. 887.



B) REACCIÓN EN MEDIO NEUTRO

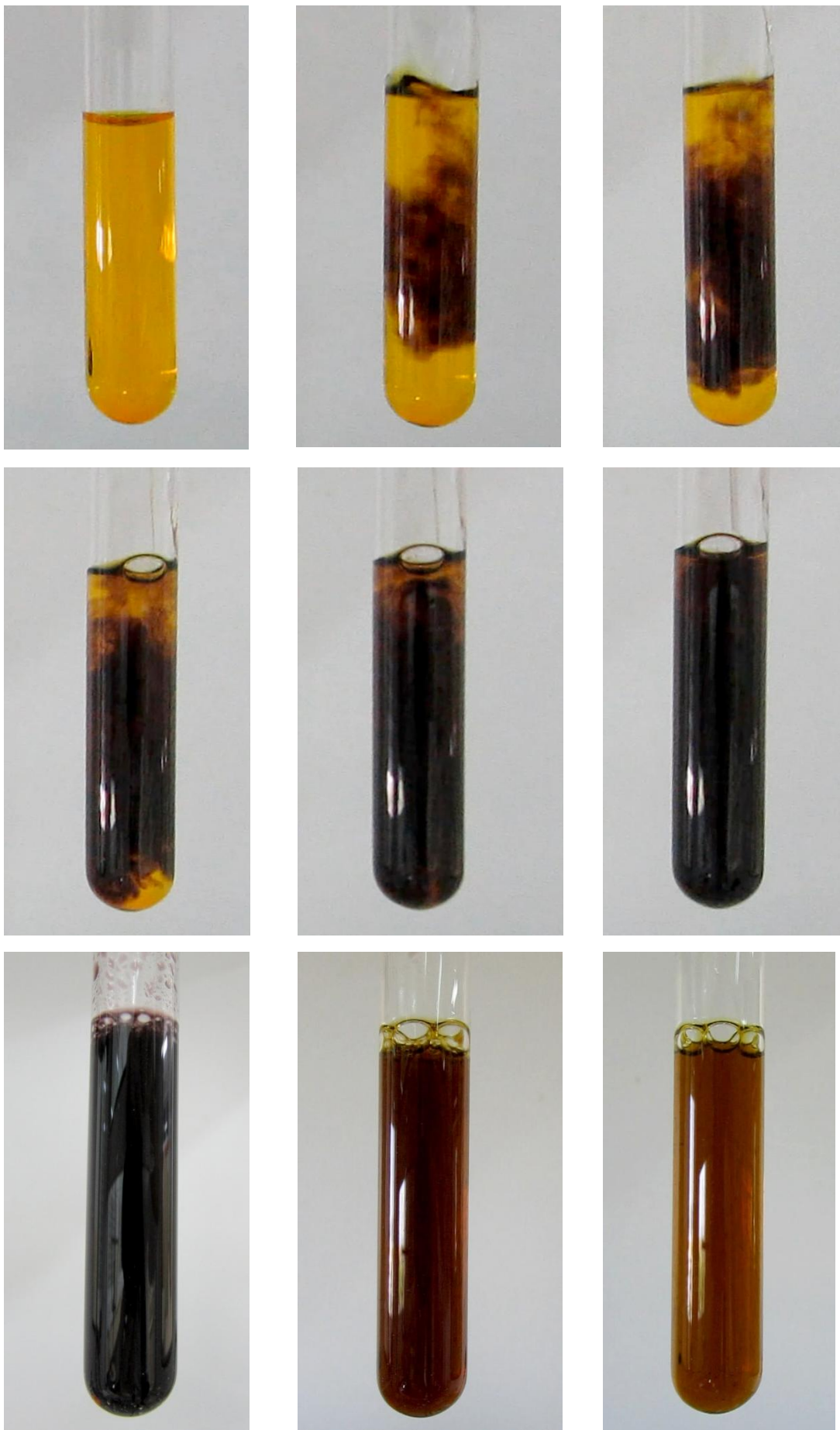
Cuando la reacción entre el agua oxigenada y el dicromato de potasio se lleva a cabo en medio neutro (o levemente ácido) se produce un anión de Cr^{+6} de color violeta o más bien púrpura¹⁰, $\text{CrO}(\text{O}_2)_2(\text{OH})^-$. La concentración mayor de grupos hidroxilos permite que éstos se unan al cromo, generando especies aniónicas explosivas que pueden llegar a cristalizarse¹¹, como KHCrO_6 . Además esto ocurre con independencia de la temperatura a la que reaccionen. La reacción se dispara cuando la cantidad de H_2O_2 que se le añade es grande (no unas gotas) y de forma instantánea la disolución se vuelve púrpura y comienza a burbujear durante un buen rato, hasta que se consume todo el H_2O_2 .

Aquí vemos algunas fotografías donde se aprecia bien el color violáceo, casi tinto, del complejo en el proceso realizado a temperatura ambiente de unos 20°C:

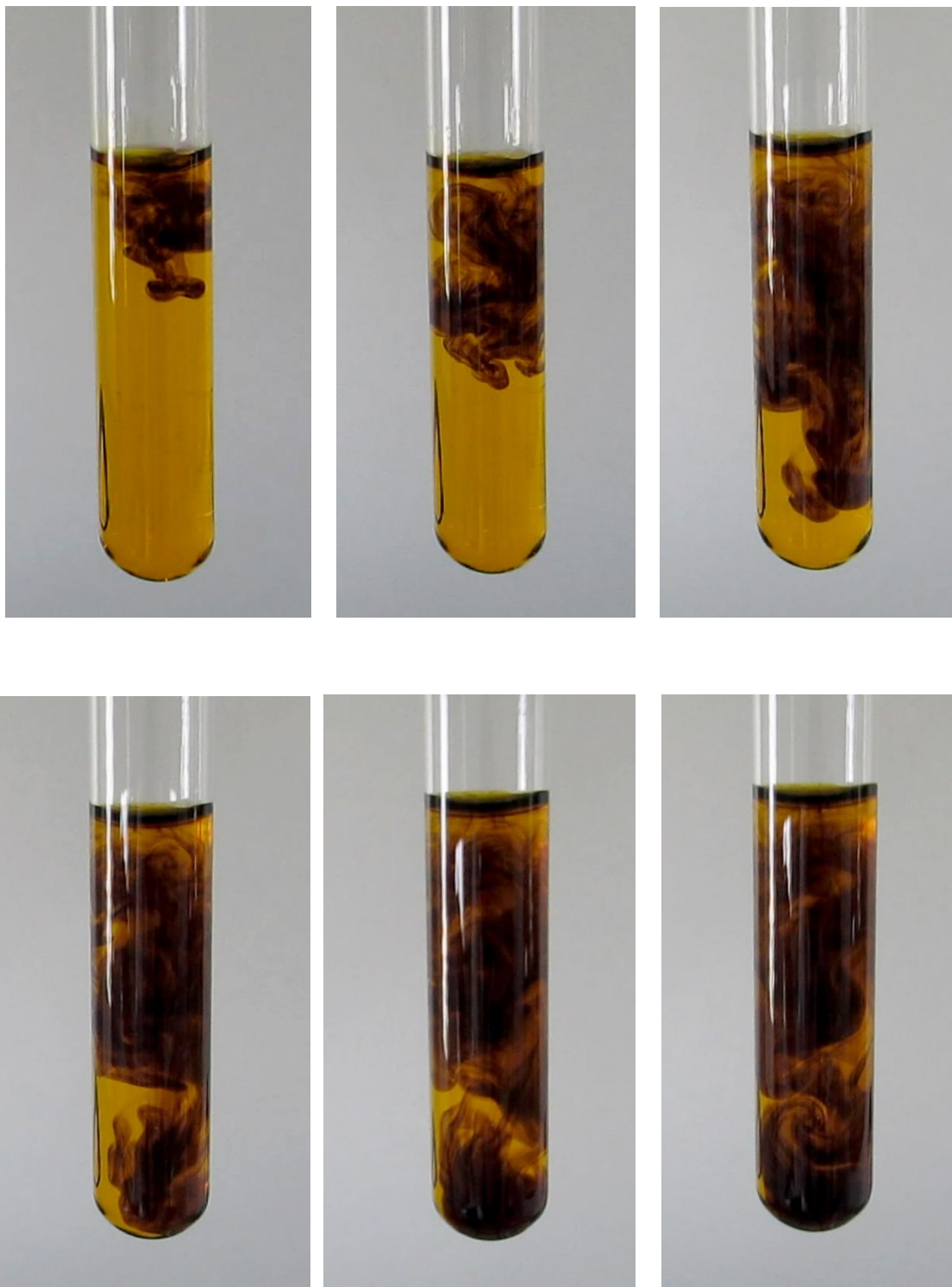


¹⁰ Cotton, F.A., Op.cit. p. 888.

¹¹ Mackay, R.A., Henderson, W., Op.cit. p. 326.



El resultado es el mismo en frío, aunque la forma en la que el oxocomplejo de cromo se expande por el interior es mucho más lenta y permite obtener formas mucho más nítidas como vemos aquí (también hay que considerar que hemos usado gotero).



Después la evolución es la misma, con el $\text{CrO}(\text{O}_2)_2(\text{OH})^-$ de color púrpura generando el Cr^{+3} verde una vez que comienza el burbujeo indicativo de que la reacción se está produciendo. El proceso es largo y habría que haber añadido más H_2O_2 para que se completase la reacción y sea patente el color verde.

C) FORMACIÓN DE PERÓXIDOS DE CROMO A pH ALTO

Cuando realizamos la reacción a pH alto y en frío haciendo la disolución del dicromato de potasio en un poco de agua destilada en la que previamente hemos disuelto unas escamas de sosa, el producto de la reacción es diferente de los anteriores. Con un pH en la horquilla de 10-11 y por tanto con la especie cromato como mayoritaria, se llevan a cabo diferentes reacciones cuya suma escribimos aquí¹²:



El anión $[\text{CrO}_8]^{-3}$ de color marrón o rojo café y en gran medida es responsable de los tonos más rojizos de las reacciones a pH neutro y a baja temperatura, porque a esas condiciones compite con la formación del $\text{CrO}(\text{O}_2)_2(\text{OH})^-$ de color púrpura que ocurre preferentemente en un rango de pH de 5 a 7. Además son fácilmente cristalizables los peroxocromatos del tipo K_3CrO_8 de ese mismo color rojo café que se aprecia casi negro¹³ (con K un alcalino) que son bastante estables a pesar de su carácter explosivo.

Este tetraperoxocromato (V) que hemos escrito como $[\text{CrO}_8]^{-3}$ se puede desarrollar como $[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]^{-3}$ para apreciar su carácter peróxido y se descompone a $[\text{CrO}_4]^{-2}$ siguiendo la reacción¹⁴:



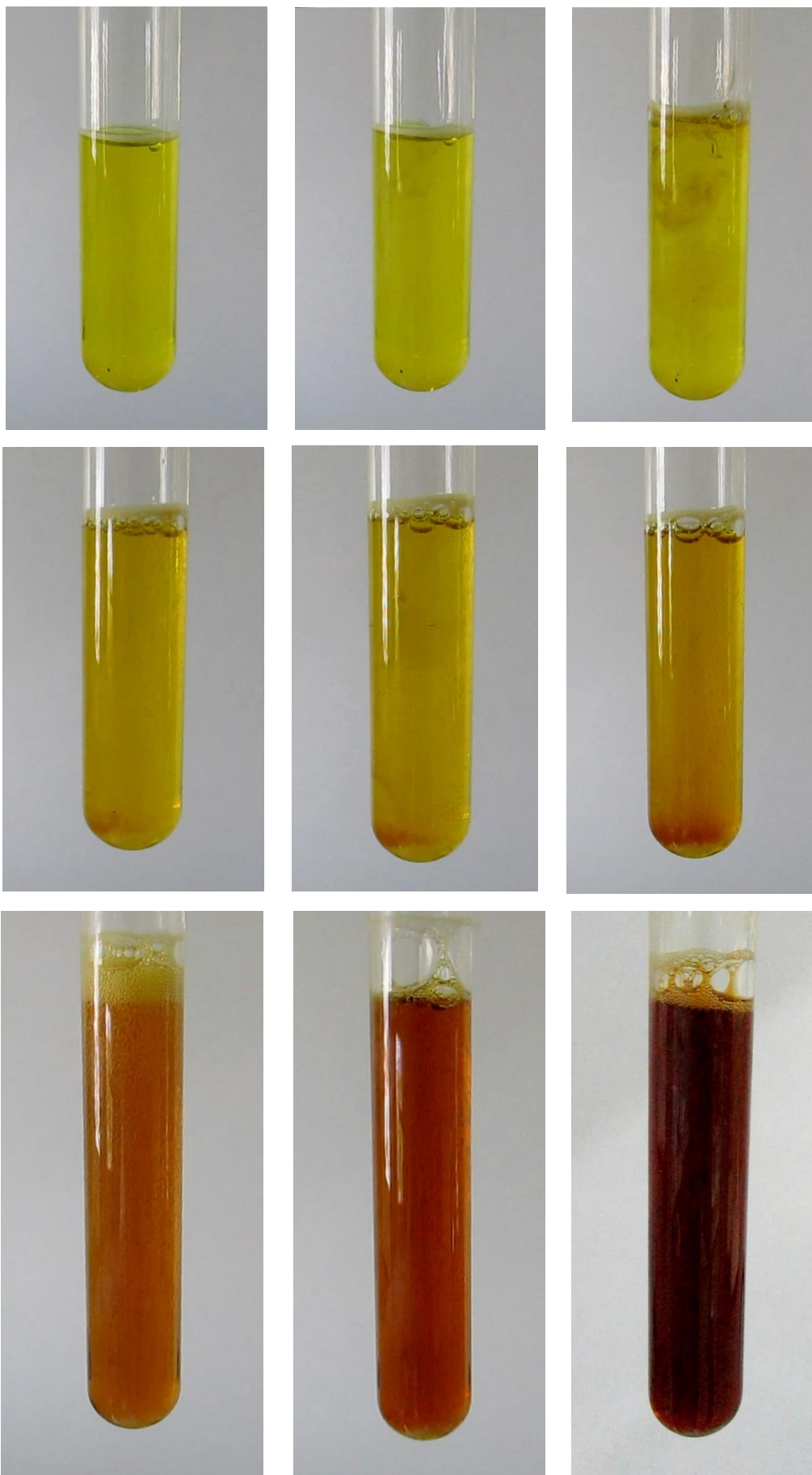
Nosotros hemos llevado a cabo la reacción a una temperatura de 0°C aproximadamente y a un pH en el rango de 10 a 11 por lo que hemos registrado la aparición del color marrón rojizo del $[\text{CrO}_8]^{-3}$. Al principio el color marrón del complejo tarda en apreciarse debido a la semejanza con el color de la disolución de cromato, pero poco a poco se va apreciando en el fondo del tubo la aparición de un color rojizo que no tarda en extenderse al resto del tubo.

El burbujeo que se observa en la séptima fotografía se debe a la descomposición del tetraperoxocromato (V) a medida que sube la temperatura del tubo, que va lentamente alcanzando la del laboratorio, entonces unos 20°C.

¹² Wiberg, E., Wiberg, N., *Inorganic Chemistry, Academic Press*, Berlín, 2001, p.1373.

¹³ Cotton, F.A., Op.cit. p. 888. Cf. Mackay, R.A., Henderson, W., Op.cit. p 326.

¹⁴ Rich, R. Op.cit. p. 115.



CONCLUSIONES

Es muy agradecido trabajar con derivados del cromo, a pesar de la peligrosidad que conlleva su manejo. Si se usa la vitrina de gases, una mascarilla adecuada y guantes de látex, tendremos ante nosotros todo un conjunto de reacciones coloridas y de un interés pedagógico envidiable. Los peroxocomplejos del cromo son por tanto uno de los conjuntos químicos más atractivos en este sentido.

La conclusión principal de nuestro trabajo es que las reacciones de formación de los peroxocomplejos del cromo son de enorme interés a la hora de explicar en el laboratorio la relación existente entre cómo se producen las reacciones y su dependencia con la temperatura y el pH. Los resultados difieren tanto de unos casos a otros, según se use alta o baja temperatura, o empleemos medios más o menos ácidos, neutros o decididamente básicos, siempre con productos finales coloridos, que permiten hacer un seguimiento completo de las mismas. Incluso se puede intentar la identificación de los productos gracias a los colores observados, pudiéndose sacar conclusiones acerca de lo que ha ocurrido según cada circunstancia de una manera más fácil, sobre todo teniendo en cuenta que en un laboratorio de las enseñanzas medias, el color es de las pocas características útiles a la hora de saber qué ha sucedido.

Obviamente hay que tener en cuenta que a pH neutro se dan mezclas de diferentes complejos, lo que dificulta el análisis a la hora de precisar exactamente cuál de ellos tenemos o es el mayoritario. De cualquier forma, esto no es óbice para que se use al menos comparativamente respecto a lo obtenido en los otros casos.

BIBLIOGRAFÍA

- Cotton, F.A., Wilkinson, G., Química Inorgánica Avanzada, Editorial Limusa, México, 1990.
- Mackay, R.A., Henderson, W., *Introduction to Modern Inorganic Chemistry*, 6ª Edición, Cheltenham, 2002.
- Martínez-Troya, D., Martín-Pérez, J.J., Estudio para la utilización experimental de los óxidos e hidróxidos de cromo en las enseñanzas medias, *Revista Bórax*, 2(1) 2016.
- Rich, R., *Inorganic Reactions in Water*, Ed. Springer, Berlín, 2007.
- Wiberg, E., Wiberg, N., *Inorganic Chemistry*, Academic Press, Berlín, 2001.