

ESTUDIO PARA LA UTILIZACIÓN EXPERIMENTAL DE LOS ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS DE CROMO EN LAS ENSEÑANZAS MEDIAS

Autores: Martínez-Troya, D.¹, Martín-Pérez, J.J.²

RESUMEN

El cromo es uno de los metales que presentan mayor variabilidad de compuestos coloreados, lo que siempre es un aliciente para el alumnado. En este artículo trataremos de identificar cuáles son las reacciones de formación de óxidos e hidróxidos que podrían tener un mayor interés para el aprendizaje de la química en las enseñanzas medias.

Palabras clave: Óxidos de cromo; Hidróxidos de cromo.

ABSTRACT

Chromium is one of the metals that present a greater variety in colored compounds, and that is always a good incentive for students. In this paper we try to identify which are the oxide and hydroxide synthesis reactions that would be interesting for teaching chemistry in middle school.

Key words: Chromium oxide; Chromium hydroxide.

INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN

La química del cromo presenta, como principal atractivo para nuestros niveles de enseñanza, la variedad de sus compuestos coloreados. Muchos de sus compuestos presentan hermosos colores de gran intensidad lo que han hecho del cromo un metal muy usado en pigmentos desde la antigüedad.

A lo largo del artículo nos centraremos básicamente en los acuo complejos del cromo, así como en sus principales óxidos e hidróxidos, analizando de forma tangencial el interés de la química de los cromitos, cromatos y dicromatos en relación a la síntesis de los óxidos e hidróxidos.

El Cr(VI) presenta a su vez un alto grado de toxicidad, por lo que sus compuestos son de gran utilidad para aprender las técnicas de trabajo con sustancias peligrosas. En particular los compuestos de Cr(VI) están catalogados como irritantes y cancerígenos, por lo que trabajaremos con guantes y en vitrina cuando sea necesario.

¹ Daniel Martínez Troya vaergael@gmail.com

² Juan Jesús Martín Pérez. Departamento de Física y Química, IES. Zaframagón (Olvera)

DESCRIPCIÓN DE LA ACTIVIDAD

La actividad que pasamos a describir supone toda una serie de experimentos que tienen como principal interés mostrar diferentes síntesis de óxidos e hidróxidos de cromo que pueden llevarse a cabo en laboratorios de Secundaria y Bachillerato.

El principal objetivo consiste en la diferenciación química entre ambos compuestos, pero paralelamente se llevarán a cabo otros ensayos de interés histórico y químico que pensamos resultan de interés para nuestro alumnado.

Algunos de estos ensayos paralelos de interés para nuestro alumnado son los siguientes:

a) Usaremos la reacción de Jones para la reducción del Cr(VI) del $[\text{CrO}_4]^{2-}$ al Cr(III) que permite a su vez convertir alcoholes primarios y secundarios en ácidos y cetonas respectivamente, mientras tratamos de obtener el $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

b) Utilizaremos el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ para elaborar el Viridián, un pigmento verde tradicional elaborado a partir de dicromato potásico y ácido bórico.

DESARROLLO DE LA ACTIVIDAD

OXIDACIÓN-DISOLUCIÓN DEL CROMO METÁLICO A Cr (II)

Para obtener $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ vamos a disolver en medio ácido un poco de cromo metálico puro. El cromo elemental es un metal de color gris claro brillante, que en un medio ácido se disuelve por oxidación formando el acuocomplejo correspondiente. Nosotros vamos a emplear una disolución de ácido sulfúrico (nosotros hemos usado una concentración 50% en volumen), desoxigenada por calentamiento, para que no se nos forme el Cr^{+3} por oxidación causada por la presencia del O_2 (g) ya sea disuelto en la disolución o en el tubo³.



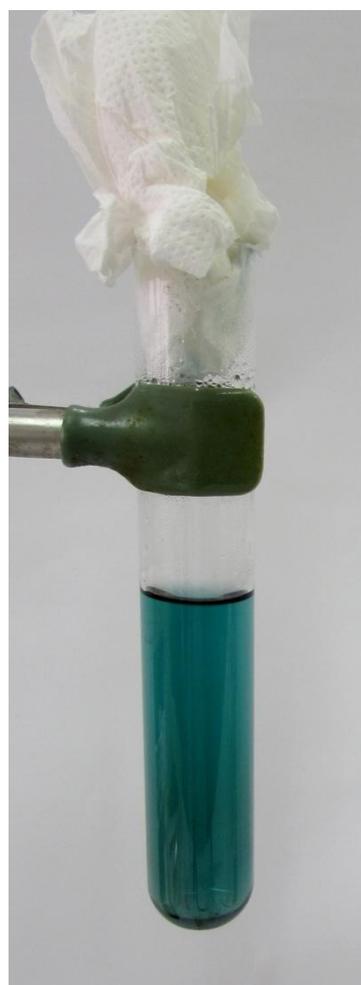
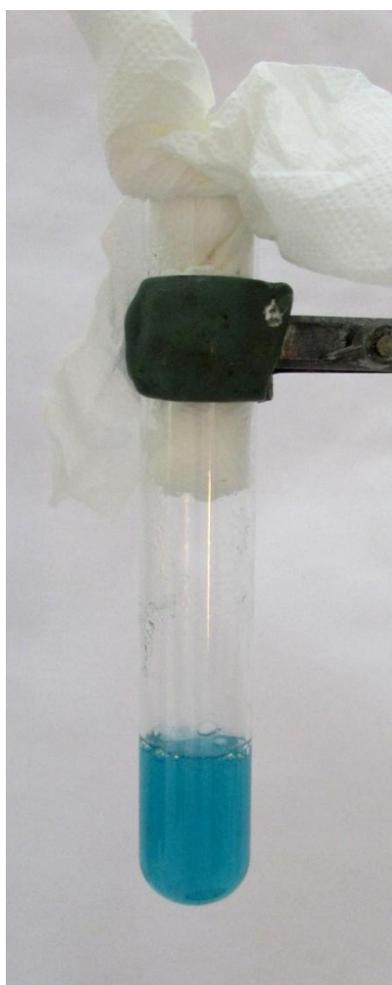
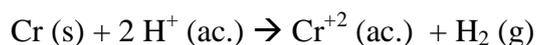
El color azul brillante⁴ del $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ se diferencia perfectamente del color verde-azulado del complejo trivalente, pero hay que asegurarse de que la disolución está completamente desoxigenada. El método de calentar el tubo tapando la boca con un papel requiere su tiempo y con un poco de paciencia se pueden obtener buenos resultados con él, aunque el color de la disolución varía mucho dependiendo de las condiciones de reacción y de la pureza del trozo de cromo utilizado. A veces alguna impureza ha coloreado la disolución de un rosa intenso desde el principio, otras veces ha costado mucho disolver el metal a pesar de calentar y de tener una acidez muy baja. Más de una vez la disolución se nos ha coloreado directamente de verde, indicando la

³ Cotton, F.A., Wilkinson, G., Química Inorgánica Avanzada, Editorial Limusa, México, 1990, p. 874.

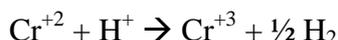
⁴ Moody, B., *Comparative Inorganic Chemistry*, 3ª Edición, Ed. Edward Arnold, New York, 1991, p. 449.

formación de un Cr^{+3} indeseado por la presencia de un oxígeno que no hemos logrado eliminar a pesar de todos nuestros cuidados. La idea de utilizar algodones para tapar la boca del tubo no es aprovechable, ya que la fibra se descompone y ensucia el interior del tubo, invalidando el resultado.

Aquí tenemos el color azul celeste típico del complejo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ cuando su concentración aún es baja. En el fondo del tubo se puede observar el trozo de cromo metálico, desde cuya superficie se emite H_2 gas que burbujea en la superficie a medida que se calienta con un mechero de alcohol. Si no calentamos o la disolución es demasiado diluída la reacción no se produce. Para ello se mantuvo la disolución ácida en burbujeo continuo con la boca del tubo de ensayo cerrada por un papel de tipo servilleta. A medida que pasa el tiempo el color de la disolución se va haciendo más intenso, como puede verse en las dos fotografías siguientes.



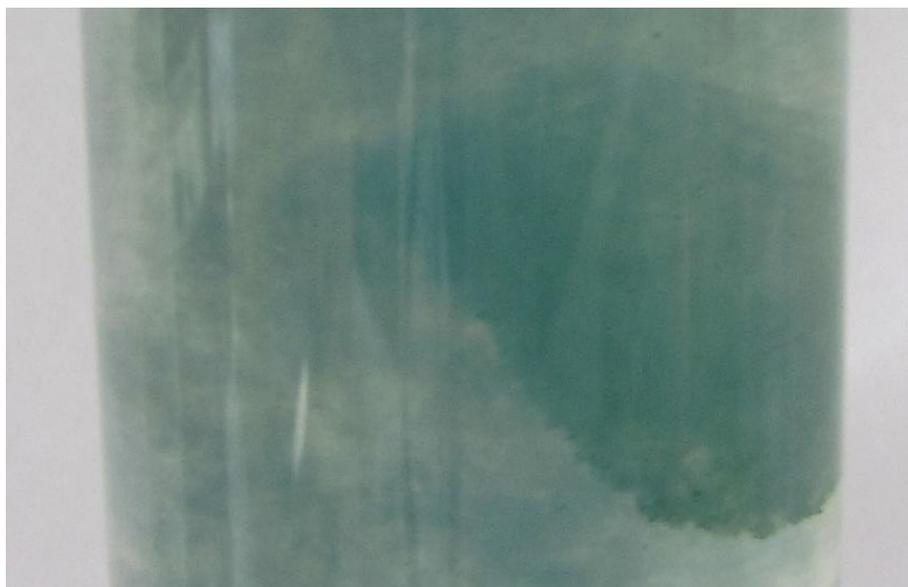
Es fácil ver cómo en la segunda de las fotografías anteriores, obtenida en una repetición de la experiencia pero dejándola esta vez reaccionar más tiempo y con el metal cromo aún en el fondo del tubo, ya hay una leve tonalidad verdosa que indica que parte del cromo divalente a pasado a trivalente probablemente a causa de la presencia de O_2 en medio ácido. La estabilidad del Cr^{+2} es escasa incluso en ausencia de oxígeno, lo que hace particularmente difícil su obtención, ya que la presencia de pequeñas impurezas catalizan la reacción de oxidación por reducción del protón⁵.



OBTENCIÓN DEL HIDRÓXIDO DE CROMO (II) POR CALENTAMIENTO

Si ya la obtención del $[Cr(H_2O)_6]^{+2}$ azul cielo es complicada, la obtención del hidróxido es aún más difícil, ya que requiere la adición de una disolución de NaOH desoxigenada y una posterior deshidratación lenta, en ausencia de oxígeno y sin la presencia de contaminantes metálicos que catalicen la oxidación del Cr^{+2} .

Aún así es inevitable la aparición de $Cr(OH)_3$ azul verdoso, que precipita al mismo tiempo que el $Cr(OH)_2$ de color pardo oscuro⁶. Tras la adición de una disolución concentrada de NaOH, que se ha desoxigenado con cuidado, calentándola y manteniéndola hirviendo durante más de 5 minutos, hemos obtenido lo que parece ser hidróxido de cromo (III) por su color azul verdoso, pero que contendría a su vez hidróxido de cromo (II), que habría quedado oculto tras la presencia del trivalente (al añadir sosa en cantidad, precipitan ambos simultáneamente, no fraccionadamente⁷).



⁵ Wiberg, E., Wiberg, N., *Inorganic Chemistry*, Academic Press, Berlín, 2001, p. 1379.

⁶ Íbidem, p. 1379.

⁷ $K_{psCr(OH)_2} = 2 \cdot 10^{-16}$; $K_{psCr(OH)_3} = 6,3 \cdot 10^{-31}$.

Lo que nos hace asumir la presencia del $\text{Cr}(\text{OH})_2$ en la masa amorfa del precipitado, no es su color, que nos hubiese llevado a pensar que todo el cromo se encuentra como $\text{Cr}(\text{III})$, aunque puedan apreciarse en la imagen anterior algunas tonalidades amarillentas, sino la aparición de un residuo pardo en el tubo de ensayo una vez llevado a sequedad, entremezclado con un evidente pigmento verde⁸, claramente diferenciado. La presencia de un sulfato de sodio, blanco, ni camufla ni oculta el color pardo-amarillento, en todo caso lo aclararía, de la misma forma que el Cr_2O_3 lo oscurece. De cualquier forma es innegable la presencia de un compuesto ocre en el tubo, cuya superficie exterior se ha limpiado repetidas veces de la carbonilla depositada por la combustión del alcohol en el mechero.



A medida que se calienta el precipitado, obtenemos una mezcla de lo que interpretamos, con todas las precauciones, es $\text{Cr}(\text{OH})_2$ de color marrón oscuro, muy contaminado con Cr_2O_3 de color verde. A medida que se continúa aplicando la llama la mezcla se va transformando en Cr_2O_3 de color verde oscuro⁹.

POSIBLE OBTENCIÓN DEL ÓXIDO DE CROMO (II)

Una de las formas aparentemente más simple de obtener el CrO , un polvo de color negro, inestable, que tiende a pasar a Cr_2O_3 de color verde oscuro, es la que emplea una “amalgama” de cromo para evitar que el metal se oxide directamente hasta Cr^{+3} por la acción del oxígeno ambiental¹⁰.

Sin embargo, lograr la aleación cromo-mercurio no es nada fácil ya que el cromo no es muy soluble en el mercurio, con valores que van desde los 10^{-7} a los 10^{-4} %, cuando no aún menores¹¹. Hemos barajado la idea de obtener una amalgama usando un método electrolítico¹² pero hemos preferido probar antes la acción directa del polvo de

⁸ Rollinson, C.L., *The Chemistry of Chromium, Molybdenum and Tungsten*, Pergamon Press, Exeter, Reimpresión 1975, p.660.

⁹ Wiberg, E., op. cit. p. 1379.

¹⁰ Holmyard, E.J., *Inorganic Chemistry*, Edward Arnold & Co., Londres, 1922, p.472.

¹¹ Kertes, A.S. (Editor jefe), *Solubility Data Series, Volumen 25: Metals in Mercury*, Pergamon Press, Oxford, 1986, pp. 278 y ss.

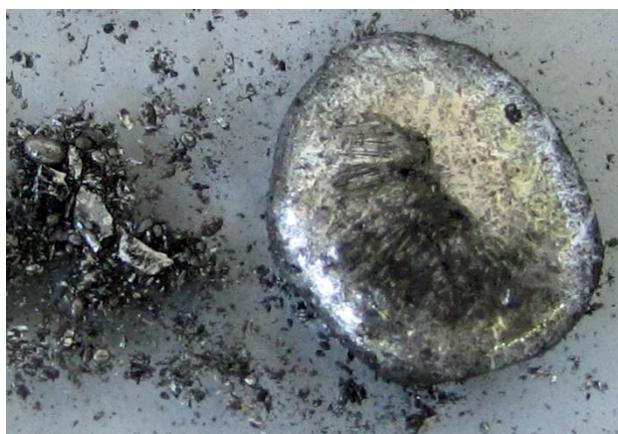
¹² V.V.A.A., *Inorganic Syntheses, Volumen 1*, McGraw-Hill, York, 1939, p. 8.

romo sobre el mercurio, pensando en que la adsorción sobre mercurio podría ser suficiente para que la oxidación se produzca por exposición directa al aire. De hecho hemos obtenido un evidente oscurecimiento del polvo, hasta un color negro que asumimos puede ser el CrO formado, cosa que con nuestros medios no es fácil de corroborar, sobre todo con una cantidad insignificante. Aquí podemos ver algunas de las fotografías del proceso, comenzando con la imagen aumentada de las limaduras de cromo y una gota de mercurio.

Las propiedades del mercurio cambian al adsorber el polvo de cromo, cambia de color, se hace más viscoso y se puede separar fácilmente sin que se vuelva a unir, lo que evidencia que hay un cambio en sus propiedades superficiales causado por la presencia del cromo. El oscurecimiento observado no tiene por qué ser CrO .



Podemos comparar el estado de las limaduras de cromo varios días más tarde con el que teníamos nada más poner en contacto ambos metales. La imagen de la izquierda se corresponde con el momento inicial y la de la derecha con unos cuatro días a la exposición del aire, a una temperatura de unos 12°C de media.

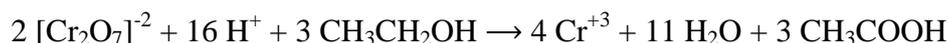


REACCIÓN DE JONES Y FORMACIÓN DE Cr (III)

La reacción de Jones consiste en la oxidación de alcoholes primarios y secundarios a ácidos y cetonas respectivamente usando el ácido crómico como oxidante en medio acetona. La oxidación de los alcoholes primarios se lleva a cabo pasando primero por el aldehído, pero el exceso de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ acaba provocando su oxidación a ácido, mientras que el $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ acaba convirtiéndose en $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ con un color ambiguo (verde-azul-violeta) que tiende a ser verde a medida que se calienta a causa de la sustitución de una molécula de agua por una de sulfato.

El reactivo de Jones¹³ consiste en una disolución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (aunque valdría cualquier otro oxidante con Cr^{+6}) y H_2SO_4 en proporciones 1:2 aproximadamente (o 1:1 si se utilizase CrO_3) disueltos en una mezcla de agua y acetona. La acetona modera el efecto oxidante del ácido crómico. Como no nos preocupa demasiado que la conversión del alcohol sea completa, las proporciones no tienen por qué ser estequiométricas.

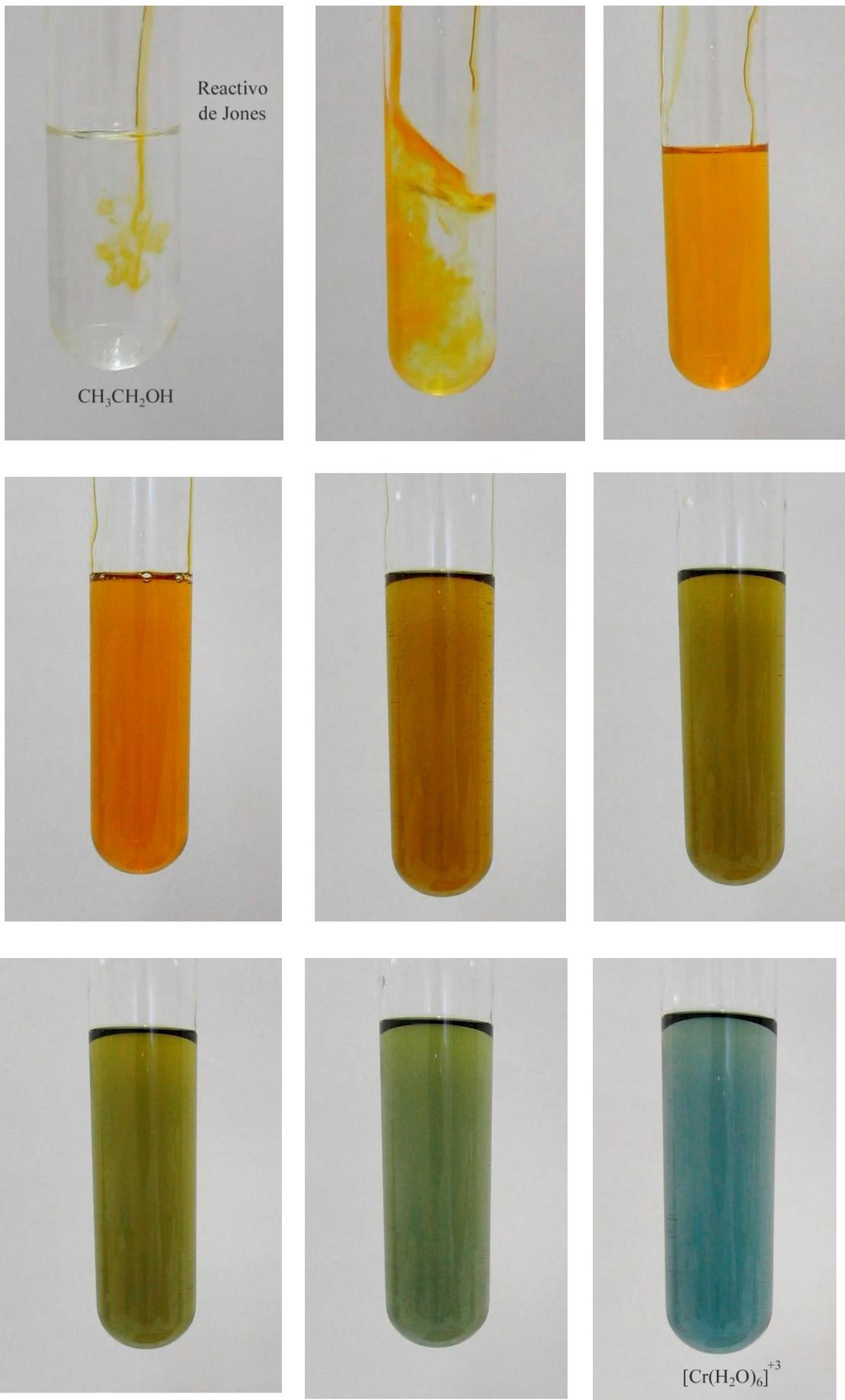
El reactivo de Jones se usa para comprobar la presencia de alcoholes primarios y secundarios en una disolución problema, descartando la posibilidad de tener un alcohol terciario, que no podría oxidarse y no daría cambio de color. A nosotros nos interesa aprovechar esta interesante reacción de síntesis orgánica para pasar el $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ a $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ para lo que usaremos etanol como alcohol primario, obteniendo así ácido acético como resultado.

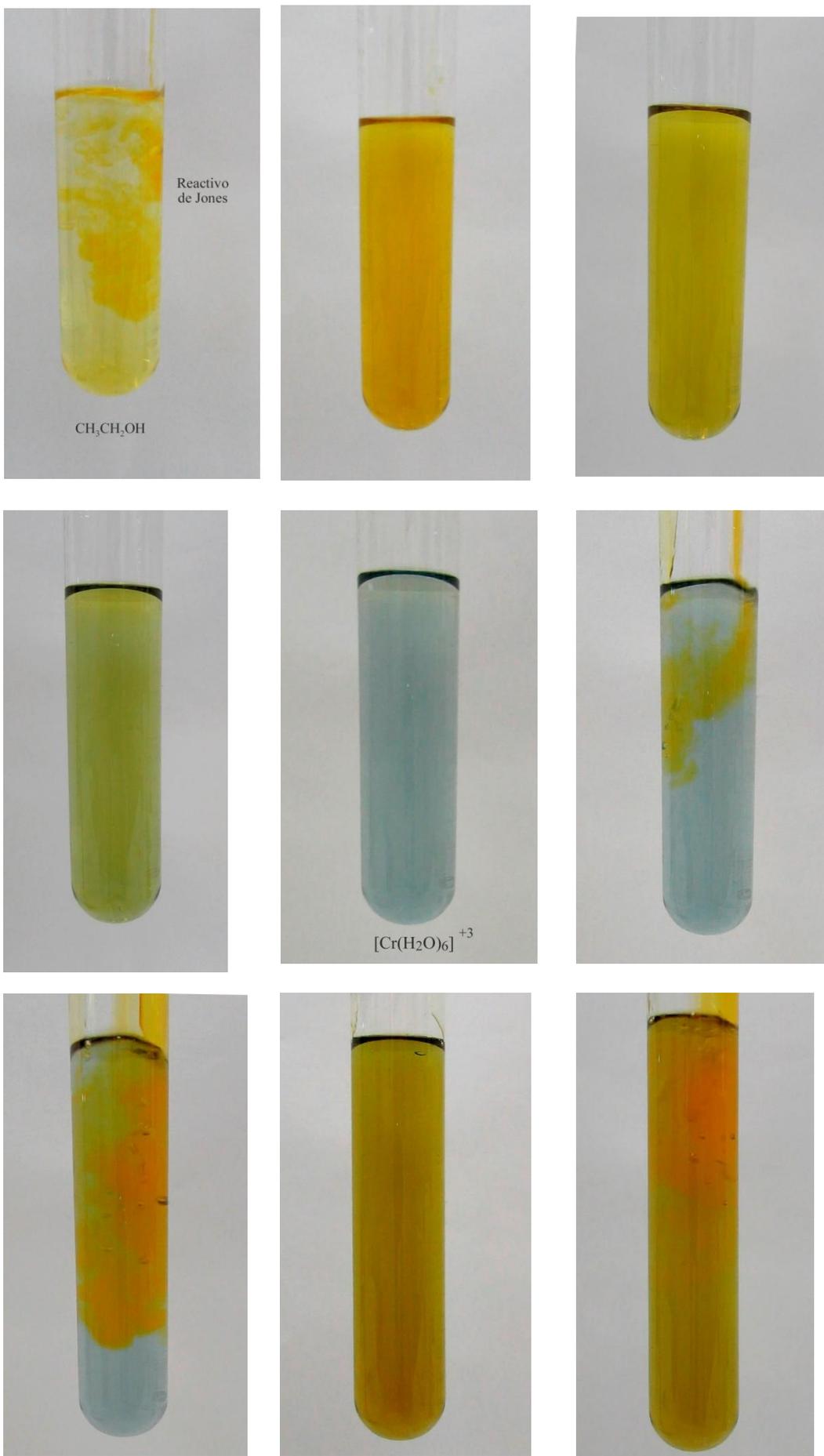


Las dos series de imágenes ayudan a seguir el proceso de reducción del Cr^{+6} que acaba abarcando casi todo el espectro de colores. En la segunda de las series hemos adicionado varias veces reactivo de Jones tras haberse alcanzado diferentes equilibrios, para así oxidar por completo el etanol. Todas las combinaciones de colores que observamos proceden de la combinación de los procedentes de las especies en reacción y en equilibrio, básicamente el naranja del dicromato y los azules verdosos del cromo (III), lo que origina por combinación las tonalidades marrones y garzas de las fotografías intermedias.



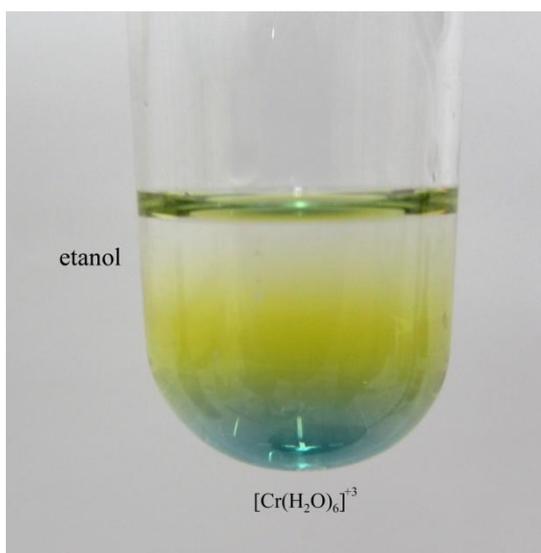
¹³ Para prepararlo hemos seguidos las pautas descritas por este enlace de la Universidad de Rochester: http://chem.chem.rochester.edu/~nvd/pages/how-to.php?page=prepare_jones







El color del hexaacuocomplejo del cromo (III) es una de las cuestiones más particulares de la química del cromo en nuestros niveles. Obtener el $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ sin que algún ligando de agua sea sustituido por un grupo sulfato es difícil, pero a un pH bajo se puede conseguir, caracterizándose entonces por un color azul claro¹⁴ que tiende a un tono azul-violeta a medida que aumenta su concentración. Aquí lo vemos al añadir algunas gotas de reactivo de Jones sobre el etanol.



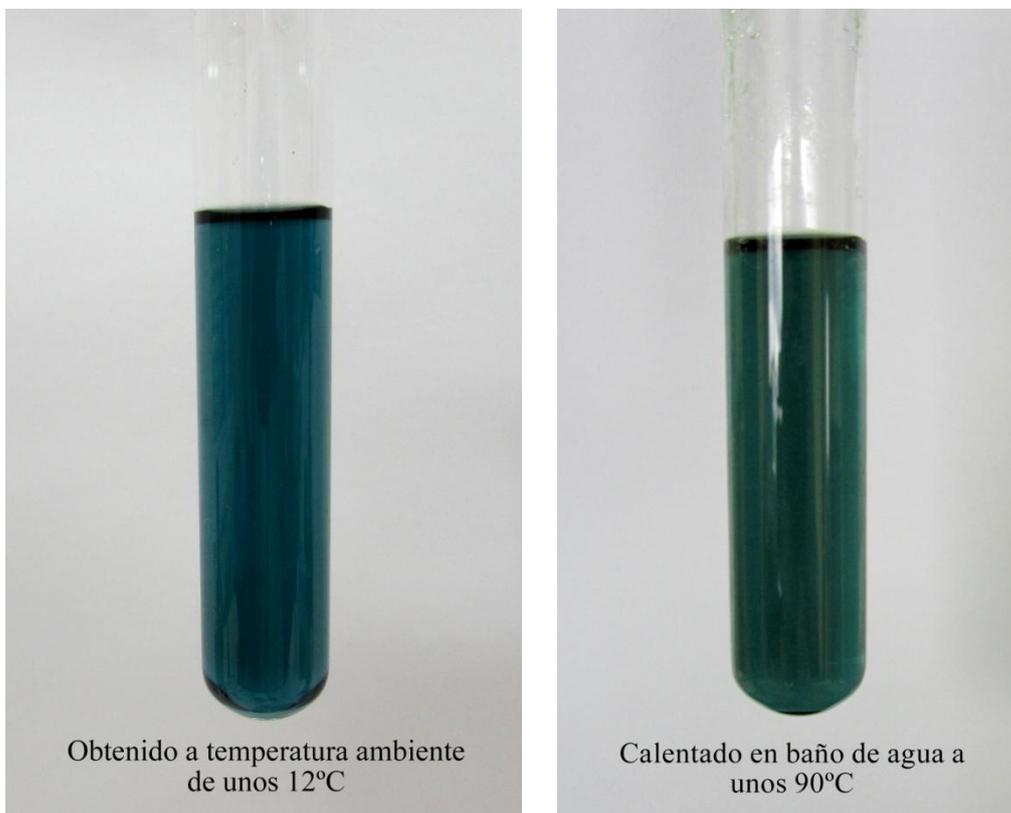
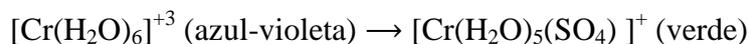
El Cr^{+3} aparece como $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ en medio ácido con un color que varía sensiblemente dependiendo de las condiciones de pH, temperatura y concentración¹⁵. El mero hecho de calentar la disolución, permite que podamos lograr que una de las moléculas de agua de la esfera de coordinación sea sustituida por una molécula de sulfato, tornándose la disolución de un intenso color verde. Es una reacción que se produce ya a temperatura ambiente, por lo que el resultado final de las reacciones de obtención del complejo de cromo (III) no es una disolución violeta, sino azul verdosa

¹⁴ Lunk, HJ., *Discovery, properties and applications of chromium and its compounds*, ChemTexts (2015) 1: 6.

<http://link.springer.com/article/10.1007/s40828-015-0007-z>

¹⁵ Burriel, F. et al., *Química Analítica Cualitativa*, Editorial Paraninfo, 14ª Edición, Madrid, 1992, p. 594.

por la existencia de ambos complejos. De esta manera, si calentamos el tubo de ensayo con el Cr(III) obtenido, desplazaremos la reacción hacia la formación del complejo con el sulfato, por lo que el color de la disolución se torna de un verde intenso de una manera casi inmediata.



A LA BÚSQUEDA DEL CROMO (III) VIOLETA

La obtención del $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ a partir de la reducción del cromo (VI) vía Jones, es difícil, pues requiere la aplicación de calor para que se lleve a cabo la reducción del cromo y la oxidación del alcohol. Pero si disminuimos la cantidad de H_2SO_4 que usamos respecto a la de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, aumentamos la cantidad de acetona¹⁶, y enfriamos en baño con hielo, entonces la reacción de Jones se produce muy lentamente (de hecho en el baño de hielo ni siquiera comienza) y podemos hacer un seguimiento del color con gran facilidad, desde el color celeste del hexacuocomplejo de cromo, cuando está muy diluido y aún es soluble, hasta apreciar la aparición de un precipitado violeta de

¹⁶ La acetona interviene como moderador de la oxidación, evitando sucesivas oxidaciones en los compuestos orgánicos, además de ser un buen solvente para los compuestos orgánicos y ser miscible con el agua.

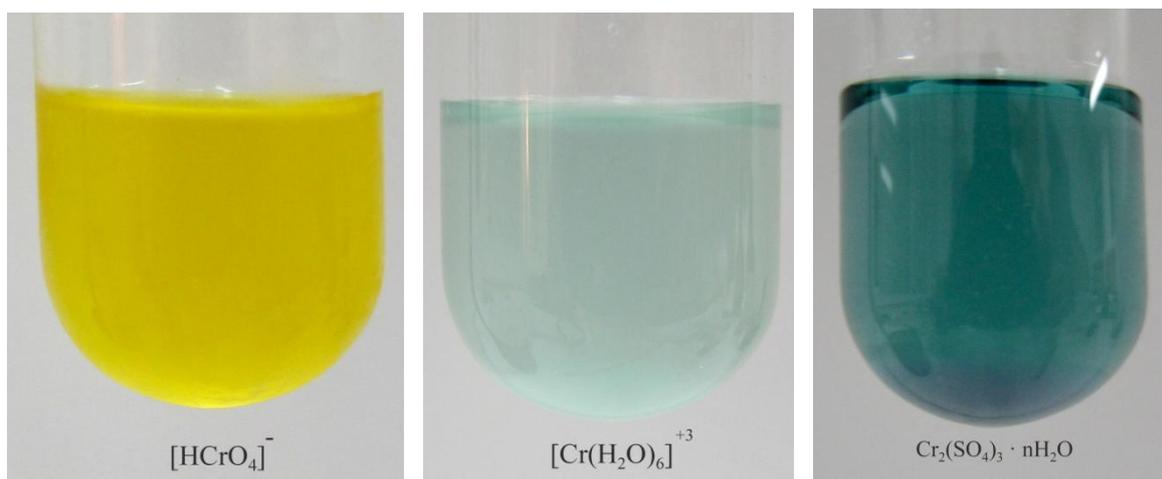
Cf. VVAA, *Comprehensive Organic Synthesis, Volumen 7: Oxidation: Selectivity, Strategy & Efficiency in Modern Organic Chemistry*, Editorial Pergamon, Oxford, 1991, p. 253.

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{SO}_4]_3$ hidratado, que precipita parcialmente en una disolución que tiene un claro exceso de compuestos orgánicos de una polaridad insuficiente para disolver por completo al sulfato.

De esta manera, partimos de una cantidad de etanol, la enfriamos en un baño de hielo y adicionamos lentamente pequeñas alícuotas del reactivo de Jones, calentando con la mano y agitando la disolución a la temperatura ambiente. Poco a poco se va formando el complejo celeste del $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ en una disolución muy diluida, que enfriamos poco a poco para tratar de que no haya inserción de un grupo sulfato en lugar de una molécula de agua, algo que, en principio, debería de favorecerse con el aumento de la temperatura y con el aumento de la concentración de sulfato.

A medida que se va concentrando el $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ se va formando un precipitado en el fondo que no es el hidróxido de cromo (III) (nos cercioramos añadiendo unas gotas de ácido sulfúrico concentrado manteniendo el tubo en agua fría y posteriormente corroborando el pH ácido de la disolución). Se ha formado $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{SO}_4]_3$ hidratado que precipita en el seno de una disolución de polaridad disminuida, aunque en ella permanezca la especie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ violeta junto con $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4)]^+$ verde, cuyas combinaciones producen hermosas tonalidades de color azul.

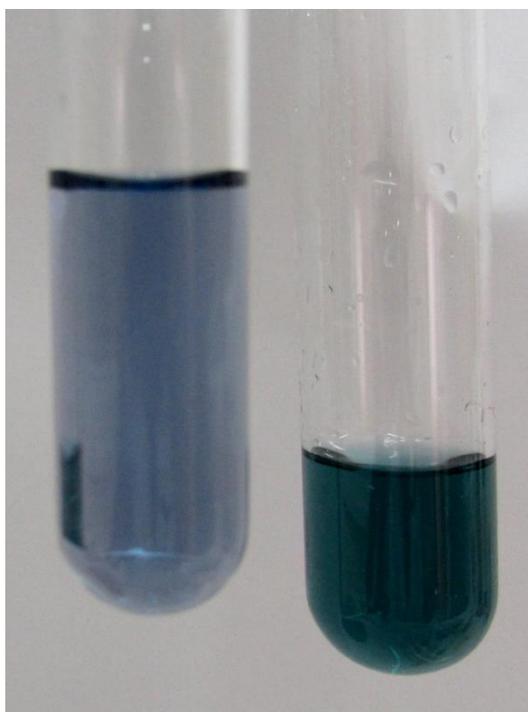
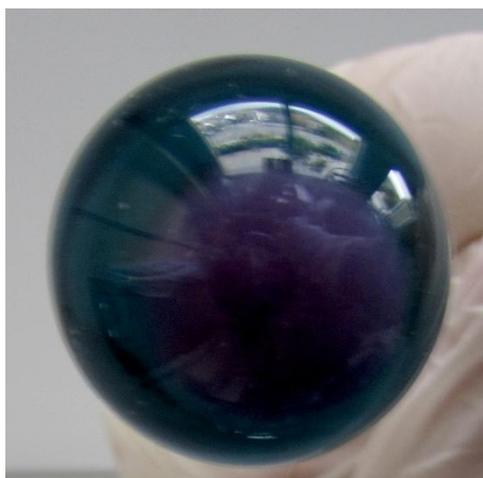
Al final retiramos la disolución sobrenadante y disolvemos en agua destilada el precipitado violeta, que evidentemente se disuelve sin problemas, generando una disolución de tonalidad violeta en el que el $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ es la especie dominante. En las imágenes podemos apreciar el proceso tras sucesivas adiciones de reactivo de Jones a etanol frío, al principio permanece de color amarillo por la formación¹⁷ del $[\text{HCrO}_4]^-$, especie de un color amarillo más intenso¹⁸ que el propio cromato $[\text{CrO}_4]^-$.



¹⁷ Leonard, M.S., *Introductory Organic Reaction Mechanisms: A color-coded approach to arrow pushing*, Washington and Jefferson College, Lulu Publishing, 2013, pp. 41 y ss.

¹⁸ Chávez-Ramos, K., Bonilla-Martínez, D., La formación de precipitados bajo el efecto de la acidez en el método de Mohr, *Educ. quím.*, 25(4), 440–445, 2014.

<http://www.scielo.org.mx/pdf/eq/v25n4/v25n4a6.pdf>



Finalmente, tras separar el precipitado de la disolución madre y redisolverlo, nos queda la disolución de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ de un color violáceo (algo más azul que en el precipitado, la verdad). En la imagen podemos ver la clara diferencia entre los dos compuestos de coordinación, el violeta con $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ a la izquierda y el de tono verdoso, con una buena mezcla del $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4)]^+$, a la derecha, semejante al que hemos obtenido en el apartado anterior. De cualquier forma ambas tonalidades resultan más intensas en la realidad que en la fotografía.

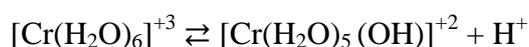
Hay que tener en cuenta que el precipitado obtenido también puede ser el alumbre¹⁹ de cromo $\text{KCr}(\text{SO}_4)$ hidratado, por la presencia de potasio en el medio, aunque el color del precipitado no sea particularmente oscuro. Igualmente se debe considerar que en esta oxidación del etanol, debido al control de temperaturas que hemos llevado a cabo, se ha obtenido etanal y no el ácido correspondiente.

¹⁹ Se denominan alumbres los sulfatos dobles de metales trivalentes y monovalentes, generalmente de aluminio o de cromo como trivalentes y algún alcalino de monovalente.

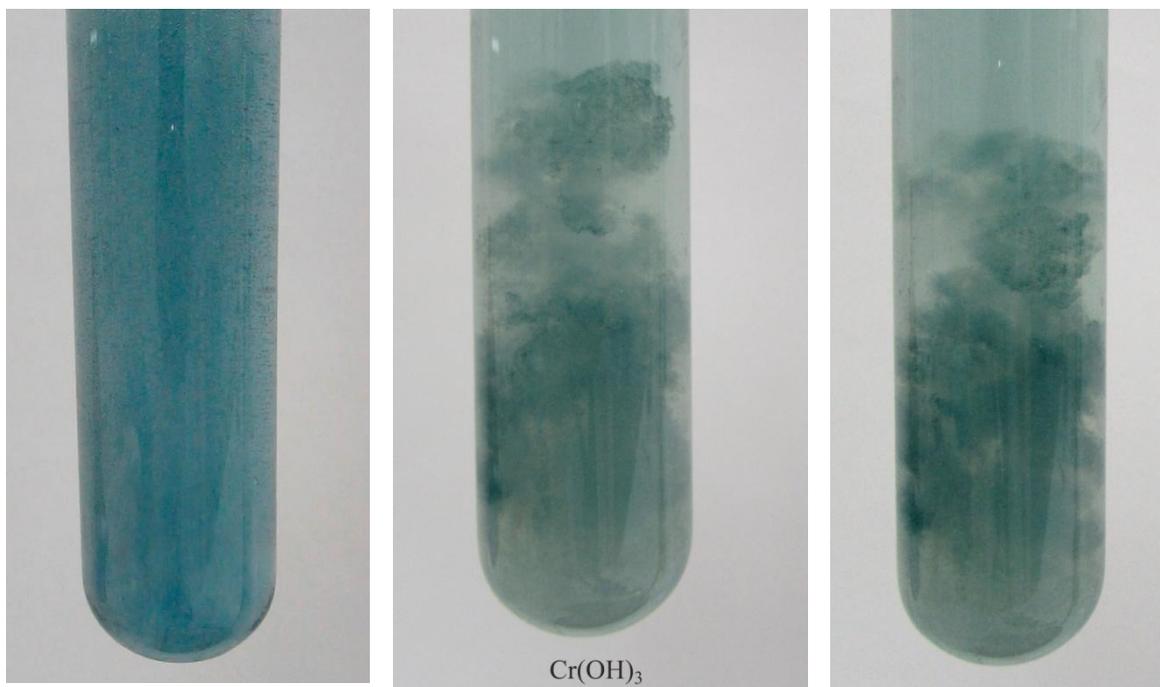
FORMACIÓN DEL HIDRÓXIDO DE CROMO (III)

Al igual que hemos hecho con otros metales de la primera serie de transición vamos a obtener el $\text{Cr}(\text{OH})_3$, un precipitado de color gris azulado (de nuevo con esas tonalidades azuladas y grises difíciles de describir). Para ello añadiremos poco a poco una disolución de NaOH concentrada sobre la disolución obtenida anteriormente tras la aplicación del reactivo de Jones. Los otros productos como el ácido acético formado o el etanal, no interferirán en los colores del hidróxido, que es lo que nos interesa.

A medida que el pH sube aparecen equilibrios debidos al carácter ácido del Cr^{+3} que pasa a captar grupos hidroxilos con facilidad o si se quiere a hidrolizar el agua, con la inserción de grupos hidróxidos o la formación de dímeros con los hidróxidos como puentes, o geles poliméricos²⁰.



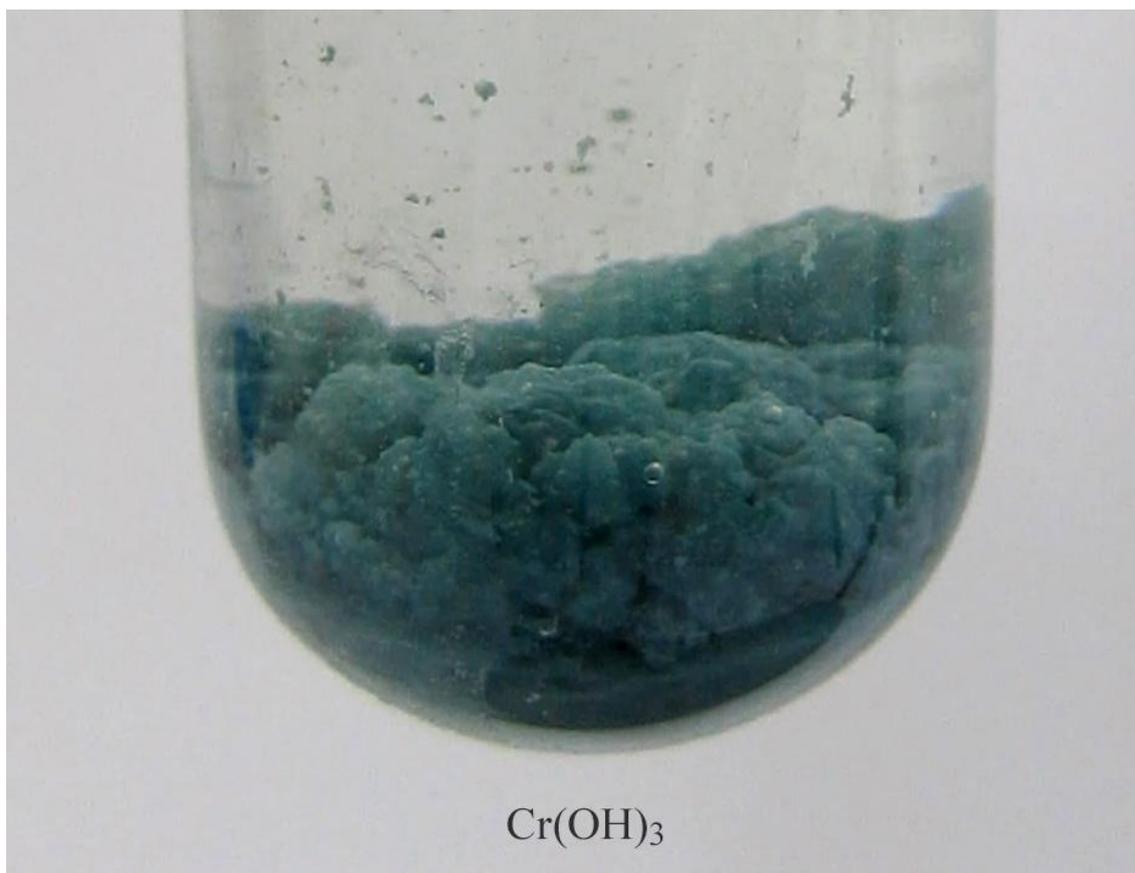
El $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$ que se forma siguiendo la serie de reacciones, presenta una textura grumosa y gelatinosa a causa de los puentes hidróxido que se forman entre los cromos²¹. Como es lógico sólo aparece cuando el medio es neutro, por lo que la adición de NaOH debe hacerse con cuidado, a causa de la exotermia de la reacción de neutralización. Este hidróxido se puede usar para la elaboración de pigmentos, como mordiente en tintes o para curtir pieles²².



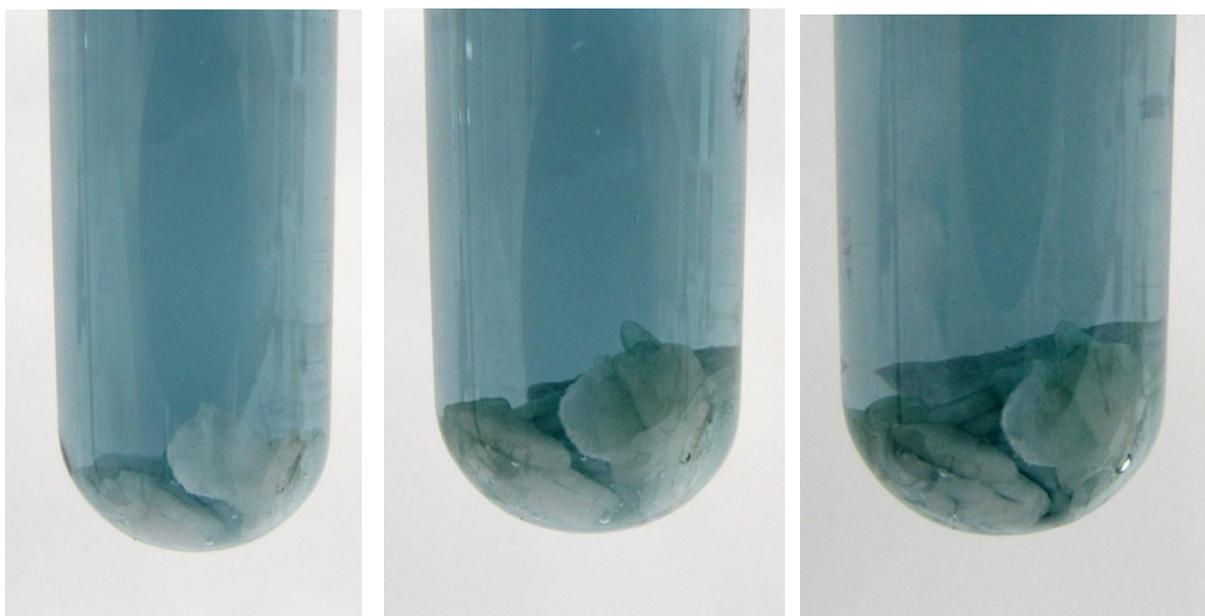
²⁰ Cotton, F.A., op.cit. p. 878.

²¹ Bailar, J.C., Moeller, T., Kleinberg, J., Química Básica, Editorial Alhambra, Madrid, 1968, p. 528

²² Larrañaga, M.D., Lewis, R.J., Lewis, R.A., *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, 16ª Edición, Editorial Wiley, New Jersey, 2016, p. 332.



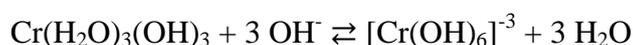
Si en vez de añadir la sosa en una disolución concentrada en agua destilada, la añadimos en forma de escamas (un buen número para que el pH disminuya suficientemente) entonces el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ se forma sobre la superficie de las escamas, que está en contacto con la disolución ácida que queda tras la reacción de Jones.





EL CARÁCTER ANFÓTERO DEL HIDRÓXIDO DE CROMO (III)

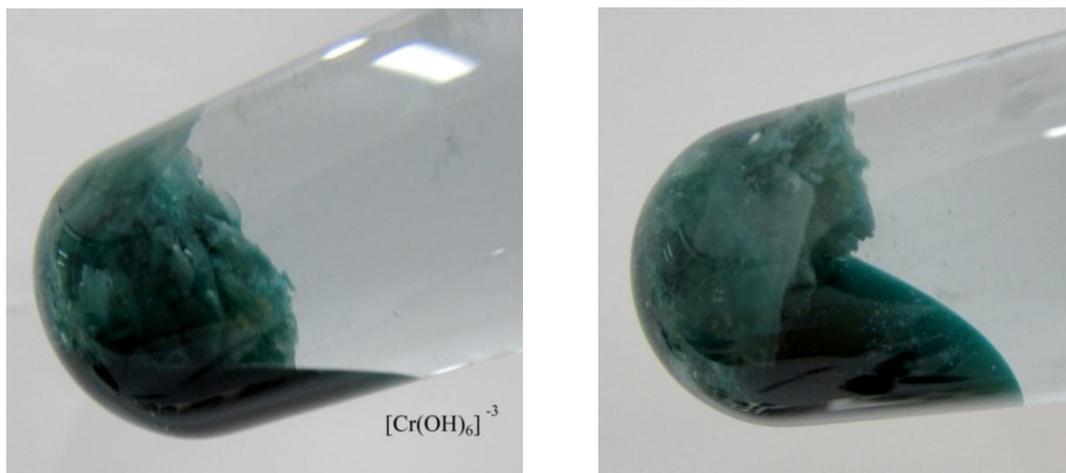
Un interés adicional que presentan los hidróxidos de cromo para nuestras enseñanzas medias, es el de poder estudiar su carácter anfótero con nuestro alumnado, ya que al igual que se disuelve en ácidos, lo hace igualmente al aumentar al pH, formando estructuras poliméricas y “cromitos” de color verde. Así si la disolución se hace aún más básica por la adición continuada de una disolución concentrada de NaOH, el precipitado gris azulado de $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$ pasa a formar aniones de variado color verde²³ como el $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$ o el $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, estructuras válidas que podemos usar para representar a las especies poliméricas de color verde intenso que aparecen siguiendo el esquema de reacciones semejantes a ésta:



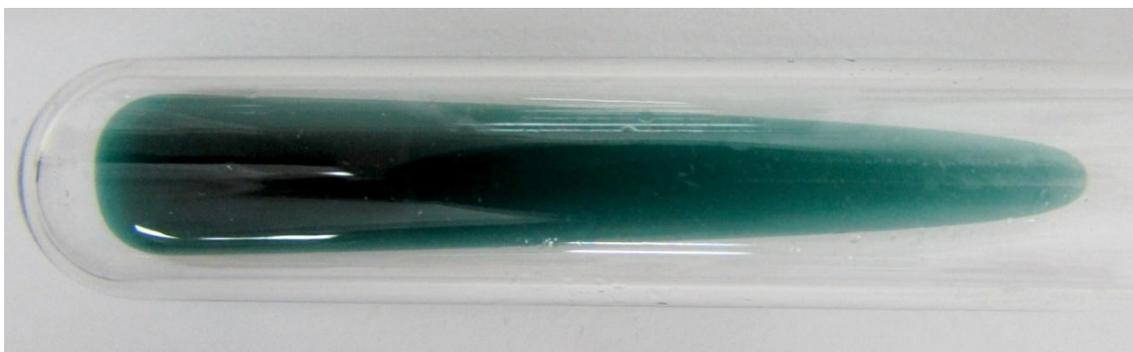
Aquí vemos cómo la adición continuada de base sobre la primera disolución neutra de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, la obtenida sin las escamas de sosa, provoca transformación del $\text{Cr}(\text{OH})_3$ en un compuesto soluble de color verde claro, que se redisuelve lentamente y de manera parcial formando el anión $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ en la disolución básica que nos queda en el tubo de ensayo. En el fondo del tubo nos queda la especie polimérica, de aspecto grumoso y denso, formada por cadenas de complejos de cromo unidos por puentes hidroxilo.

²³ Para el $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$ ver: Aguilar Sanjuán, M., Introducción a los equilibrios iónicos, 2ª Edición, editorial Reverté, Barcelona, 1999, p. 218-219.
Para el $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ ver: Bailar, J., op.cit. p. 528.

Es probable que la especie con menor carga, es decir $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$, prevalezca sobre la especie de mayor carga, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{-3}$. De forma eventual, aparecen geles aún más viscosos y densos²⁴, como el que hemos obtenido añadiendo a la disolución resultante de la reacción de Jones, un buen número de escamas de sosa (lentamente por la neutralización) que forman especies poliméricas que tienen un espectacular color verde esmeralda, que justifica que el Cr^{+3} se haya usado y se use como pigmento. En estas imágenes puede verse perfectamente el complejo diferenciado de la disolución de acetona sobrante del reactivo de Jones.



Separado en un tubo de ensayo exhibe su color esmeralda.



Podemos dejar evaporarse el agua de la disolución y obtener el compuesto $\text{Na}_3\text{Cr}(\text{OH})_6$ que una vez deshidratado acabaría dando el “cromito” sólido correspondiente NaCrO_2 . La existencia de “cromitos²⁵” en la disolución, como especie mayoritaria a partir de un pH superior a 13 (representados²⁶ por el anión $[\text{CrO}_2]^-$), es relevante sobre todo cuando dejamos que se evapore la disolución en un vidrio de reloj y obtenemos NaCrO_2 de color verde intenso. Evidentemente precipitará junto con el resto de sales incoloras existentes, pero esto es algo que no nos preocupa para lo que

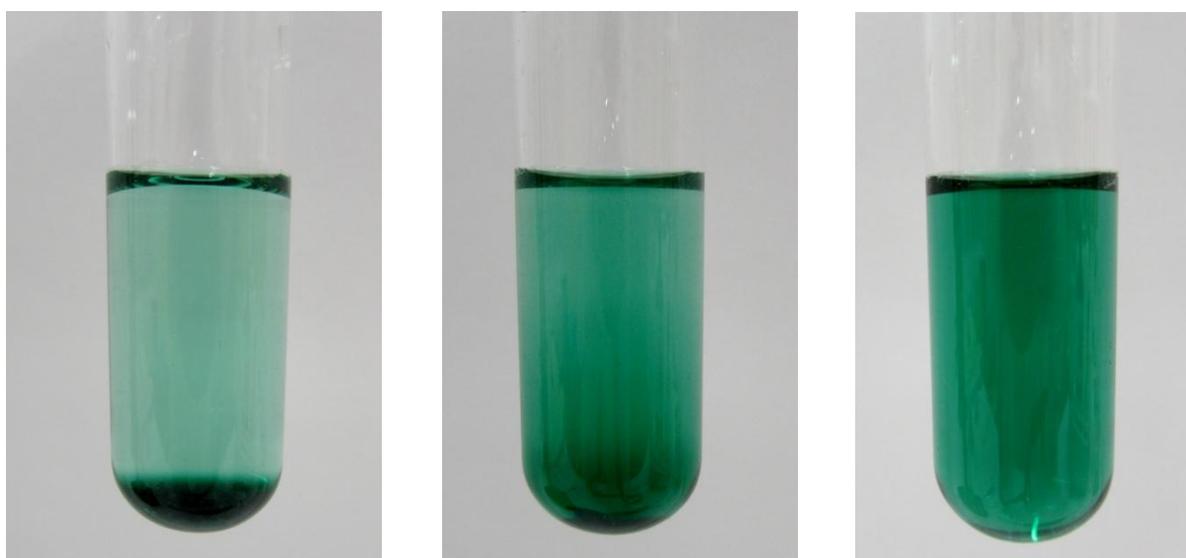
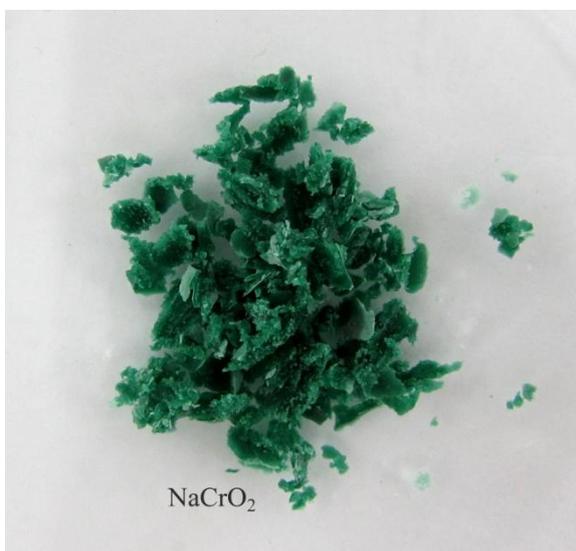
²⁴ Cotton, F.A. op.cit. p.878.

²⁵ Kumar, A., *A Textbook of Inorganic Chemistry*, 9ª Edición, New Age International, Bombay, 2003, p. 694.

²⁶ Burriel, op.cit. p. 595. Indica que probablemente existan también $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{-3}$ y $[\text{Cr}(\text{OH})_5]^{-2}$ aunque $[\text{CrO}_2]^-$ sea la mayoritaria.

deseamos hacer, que es mostrar el hermoso color verde del compuesto hidratado NaCrO_2 . La naturaleza concreta de la especie cromo (III) a pH extremadamente básico varía aparentemente según la bibliografía consultada²⁷ por lo que ambas estructuras parecen representar realmente a la misma molécula que se expresa de una u otra forma, más o menos hidratada en la esfera de coordinación del cromo, según la perspectiva del análisis.

Nosotros hemos optado por escribir el compuesto obtenido, una vez que se ha evaporado el agua de la disolución, como $\text{Na}_3\text{Cr}(\text{OH})_6$. Una vez deshidratado, mediante un calentamiento moderado y dejando que pasen varios días expuesto al aire²⁸, se obtiene el “cromito” NaCrO_2 . Este compuesto se disuelve rápidamente al volver a añadir agua destilada, como vemos abajo.



²⁷ El $[\text{CrO}_2]^-$ aparece en el diagrama de Pourbaix para el cromo del artículo de Per Møller:

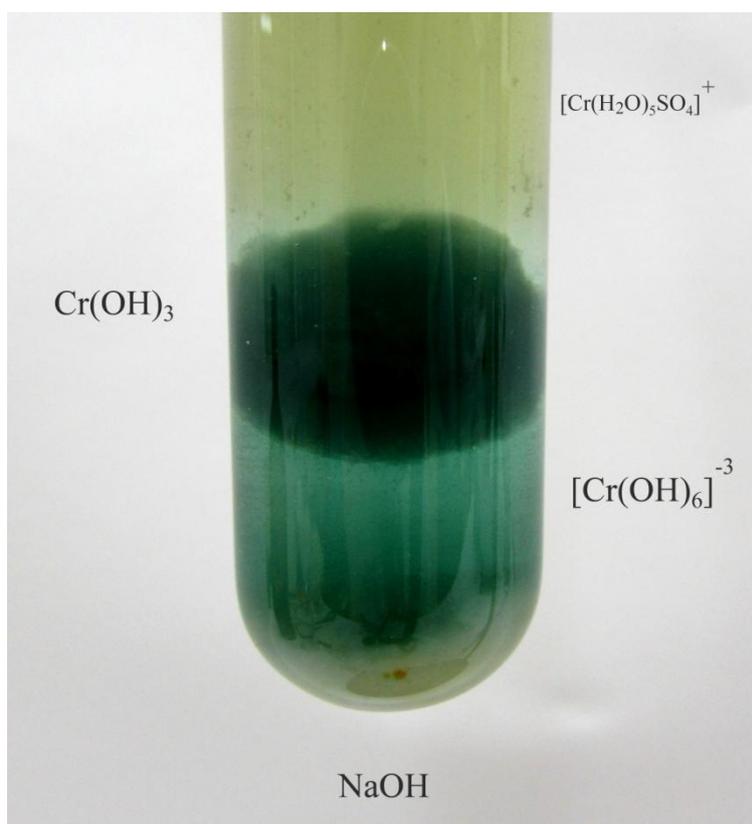
Møller, P., *Evaluation of Atmospheric Corrosion on Electroplated Zinc and Zinc-Nickel Coatings by Electrical Resistance (ER) Monitoring, NASF Sur/Fin 2013 in Rosemont, Ill., on June 12, 2013.*

<http://www.pfonline.com/articles/evaluation-of-atmospheric-corrosion-on-electroplated-zinc-and-zinc-nickel-coatings-by-electrical-resistance-er-monitoring>

Mientras que el $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ es la especie que aparece en: Ščančar y Milačič en: Ščančar, J., Milačič, R., *A critical overview of Cr speciation analysis based on high performance liquid chromatography and spectrometric techniques, J. Anal. At. Spectrom., 2014,29, 427-443. DOI: 10.1039/C3JA50198A.*

²⁸ Vasovič, D., Stojakovič, D., Radosavljevič, S., *Possibility of Utilizing mixed hydrous chromium oxide for preparation of alkaline chromate (III) solutions, Bulletin de la Société chimique, Beograd, 47 (11) 605-609, 1982.*

El mejor experimento que podemos hacer con el alumnado a nuestro entender en este apartado es el de, partiendo de una disolución ácida de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$, añadir escamas de sosa en buena cantidad sin agitar, dejando que transcurra un día para que se separe en capas. La disolución de cromo (III) se calentará desde abajo gracias a la reacción de neutralización, formándose el hidróxido insoluble en el medio, quedando la parte de arriba aún ácida/neutra con el $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4]^+$ y el $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{-3}$ en la básica. Con el tiempo la estructura de capas se deshace y la disolución se hace básica por completo, pero es lo suficientemente estable como para poder usarla para explicar el carácter anfótero del hidróxido y para apreciar la formación de diferentes complejos según el pH.



Estos aniones “cromito” se descomponen a medida que se aumenta la temperatura, revertiendo a $\text{Cr}(\text{OH})_3$ por inestabilidad de los mismos²⁹. Así si colocamos el primer tubo en un vaso de precipitados con agua hirviendo, al baño maría, durante un tiempo, vemos cómo el color verde oscuro del complejo $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ desaparece para formar el color grisáceo del $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Esto mismo ocurriría si lo hacemos sobre la disolución de NaCrO_2 obtenida anteriormente.

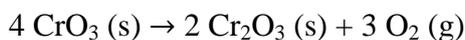
²⁹ Sharma, S.P., Baboo, A., *ISC Practical Chemistry, Vol. II, Edición Revisada, Editorial S.C Chand School, Nueva Delhi, 2014, p. 81.*



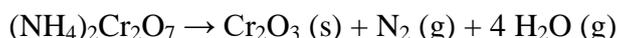
Es necesario esperar un buen rato para apreciar la reaparición del hidróxido precipitado, pero al enfriarse se forman de nuevo los aniones, de ahí que habitualmente se tengan mezclas de los tres.

FORMACIÓN DEL ÓXIDO DE CROMO (III)

El Cr_2O_3 es uno de los compuestos de cromo más estables, por lo que puede obtenerse de muchas formas diferentes a partir de los compuestos de Cr (II) o de Cr (VI) como más habituales. Es un polvo de color verde que se usa y se ha usado como pigmento³⁰ desde hace siglos. La archiconocida reacción de descomposición del dicromato de amonio, que se ha usado como símil de una erupción volcánica, convierte el dicromato en Cr_2O_3 , de la misma manera que ocurre cuando calentamos el CrO_3 por encima de 197° hasta su descomposición, generando oxígeno según la reacción³¹:



Para obtener el óxido de cromo (III) vamos a emplear una de las reacciones más conocidas en el mundo de la química educativa, la descomposición térmica del dicromato de amonio³².



A pesar de sus múltiples variantes, nosotros hemos diseñado un montaje que reduce la dispersión del óxido de cromo (III), que habitualmente acaba ensuciando la vitrina por completo (aunque ciertamente eso sea parte de la espectacularidad de esta reacción). Para ello usaremos un erlenmeyer, una goma de ajuste de kitasato y un tubo de ensayo.

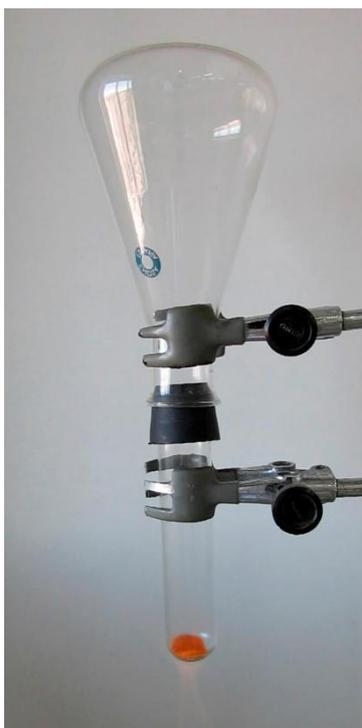
³⁰ Doerner, M., Los materiales de pintura y su empleo en el arte, Edición 6ª, Editorial Reverté, Barcelona, 1998, p.73.

³¹ Cotton, op.cit. p. 873.

³² Alonso F., V., Taller de Química Espectacular, Universidad Politécnica de Madrid, 2013.

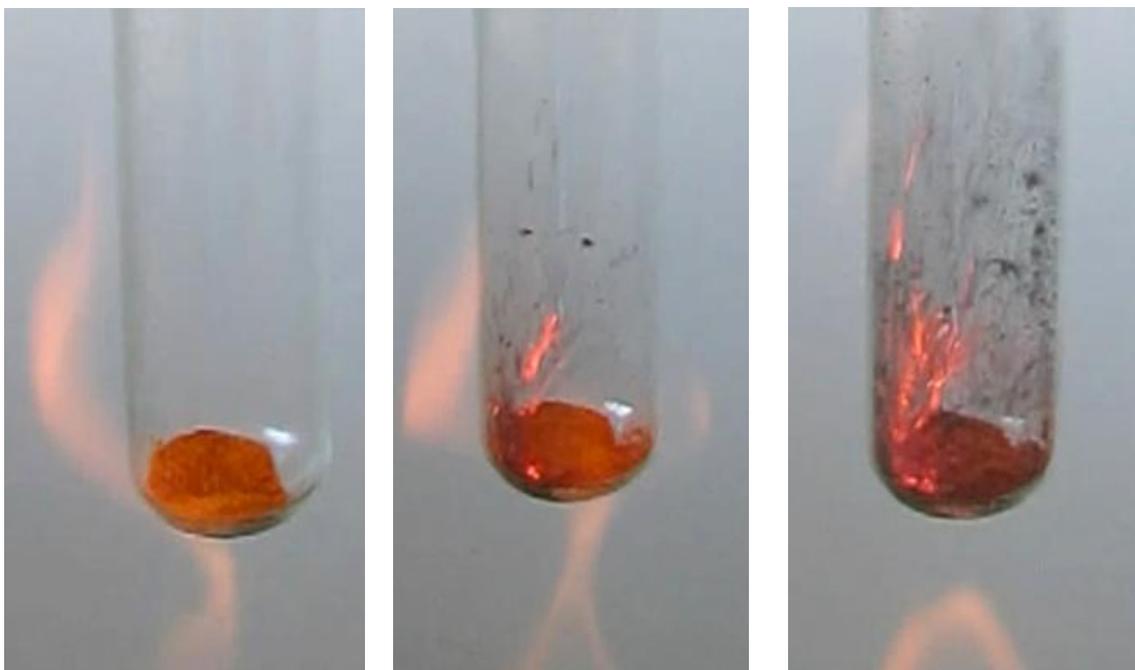
<http://quim.igi.etsii.upm.es/vidacotidiana/Tallerquimicaespectacular.pdf>

Cf. Mahieu, B., Apers, D.J., Capron P.C., *Thermal decomposition of ammonium dichromate*, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Volume 33, Issue 9, September 1971, pp.2857–2866.

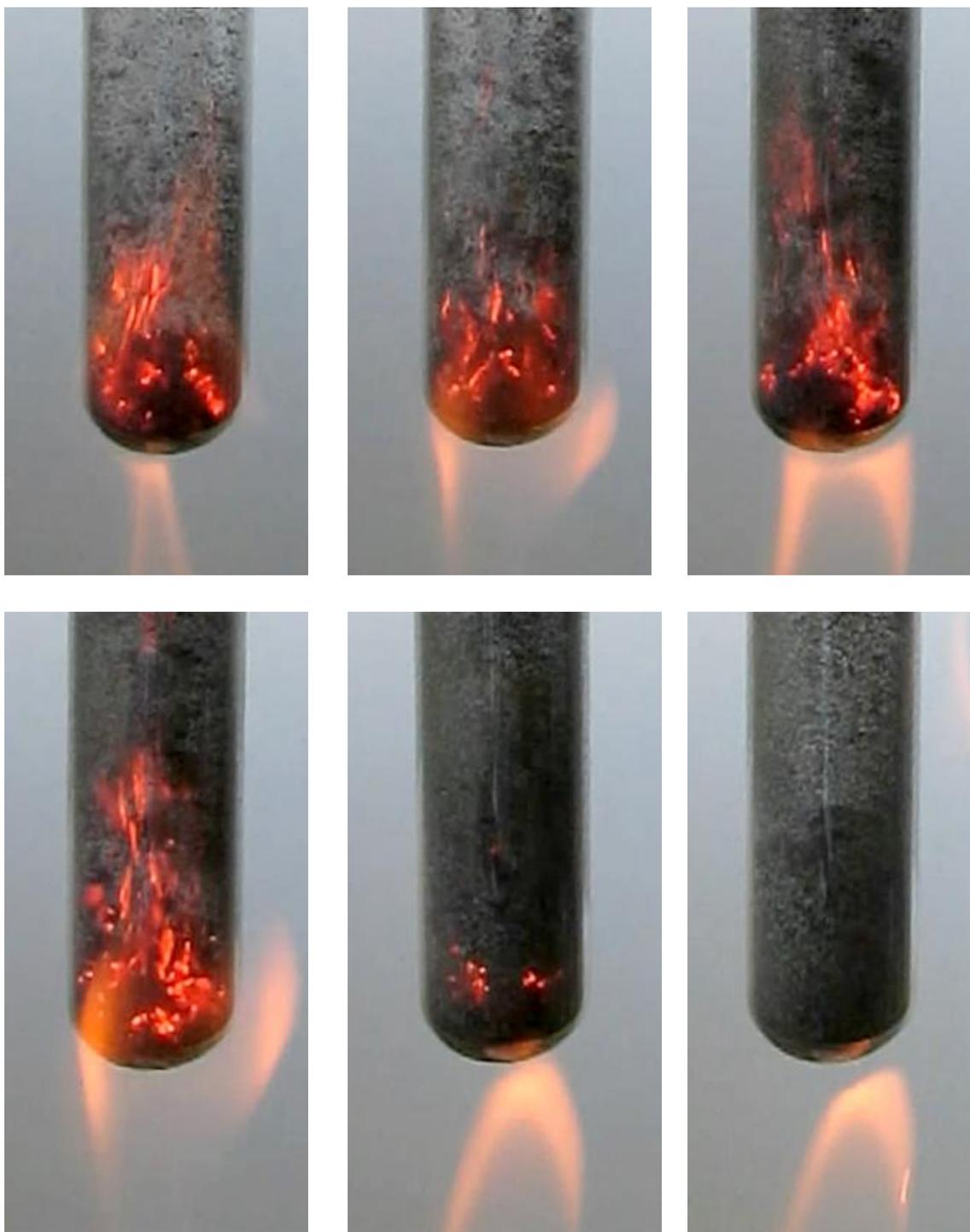


Si añadimos en vitrina y usando guantes, unas tres puntas de espátula de dicromato de amonio en el interior del tubo de ensayo, y colocamos una goma de kitasato invertida (es decir al revés de cómo se usa habitualmente), de modo que un erlenmeyer ajuste perfectamente al llevarlo sobre ella, tenemos un sistema cerrado que no dejará escapar nada de la “ceniza” procedente de la descomposición térmica, donde pudiera ir algún inquemado del dicromato. En nuestro caso, esa ceniza es precisamente el compuesto buscado, el Cr_2O_3 verde, que habitualmente no es más que un mero residuo que no se aprovecha desde el punto de vista educativo una vez concluye este espectacular experimento. Es fundamental sostener los dos recipientes de vidrio con sendas pinzas y encajar el sistema antes de aplicar debajo la llama del mechero de alcohol. No tarda en producirse la descomposición a unos 180°C ³³.

Algunas fotografías de la secuencia de descomposición son las siguientes:



³³ Haynes, W.M. (ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition*, CRC Press LLC, Boca Raton: Florida, 2014-2015, p. 4-46.



La ceniza aparentemente negra se torna en verde al enfriarse. El Cr_2O_3 así formado tiene un aspecto escamoso, con las “hojuelas” del óxido formando un volumen mucho mayor que el que le corresponde. Tras machacarlas levemente en un mortero, se puede apreciar ya mucho mejor su aspecto purulento. Este óxido de cromo (III) es un compuesto muy estable, inocuo y que se ha usado tradicionalmente como pigmento en todo tipo de pinturas.



Se aprecia el contraste entre la ceniza negra purulenta y el aspecto de hojarasca verde en el que se acaba convirtiendo nada más se enfría. Este óxido así obtenido puede usarse en cualquier técnica pictórica, aunque es poco usado en el arte, por su color apagado³⁴ y mate, sobre todo comparado con el de otros pigmentos semejantes.



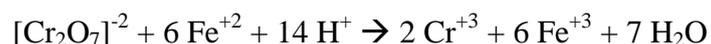
Una vez molturado cambia no sólo su consistencia, sino también su color, tornándose algo menos brillante. Se usa preferentemente como colorante en cerámicas gracias a su estabilidad a la temperatura del horno³⁵. Consideramos indispensable aprovechar todas estas circunstancias para que nuestro alumnado sea consciente de la diversidad de colores que pueden presentar los pigmentos dependiendo de la temperatura y de cómo se presentan.

³⁴ Matteini, M., Moles, A., La Química en la Restauración, Segunda Edición, Ed. Nerea, San Sebastián, 2008, p. 63.

³⁵ Morales Güeto, J., Tecnología de los materiales cerámicos, Ediciones Díaz de Santos, Madrid, 2005, p.155.

PREPARACIÓN DEL ÓXIDO DE CROMO (VI)

Como ocurre con todos los compuestos de Cr (VI) hay que llevar a cabo los experimentos en la vitrina, usando guantes de protección y evitando cualquier contacto directo con los mismos. Además de tener un carácter irritante, son mutágenos y carcinogénicos³⁶ por lo que siempre almacenaremos los residuos tras tratarlos con Fe^{+2} siguiendo la reacción del dicromato como ejemplo de reducción cuantitativa de Cr (VI)³⁷.



Para obtener el CrO_3 partiremos de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ debido a que es un reactivo básico en la dotación de la mayor parte de los laboratorios de enseñanzas medias. Para ello disolveremos un par de puntas de espátula del compuesto en la menor cantidad posible de agua destilada y lo ponemos a enfriar en un baño de agua con hielo³⁸ agitando continuamente. Después se adiciona ácido sulfúrico concentrado poco a poco, agitando de manera que la disolución no se caliente. A partir de ahí el ácido ira retirando el agua y aparecerán pequeños cristales muy brillantes en el seno de la disolución, semejantes a espículas, que puedes hacerse crecer hasta formar escamas (algo que no nos interesa aquí). A medida que se adiciona el ácido sulfúrico la disolución se hace más y más oscura, hasta convertirse en un líquido marrón intenso.



Si la temperatura se ha mantenido baja y la cantidad de ácido (generalmente un volumen igual al del agua destilada) es suficiente, la cosecha de cristales no se hace esperar. Se filtra sobre filtro de vidrio (si usamos papel de filtrado se nos descompondrá con el ácido y será oxidado por el CrO_3 que pasará a Cr^{+3} de color verde esmeralda).

³⁶Ficha de seguridad:

<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/1101a1200/nspn1194.pdf>

³⁷ Riaño Cabrera, N., Fundamentos de Química Analítica Básica, Editorial Universidad de Caldas, Manizales, Colombia, 2007, p.261.

³⁸ Daintith, J., Martin, E.A., *A Dictionary of Science*, 4ª Edición, Oxford University Press, Oxford, 2010, p. 163. Cf. http://www.ug.edu.au/School_Science_Lessons/topic12B.html#12.5.2

De la Universidad de Queensland.

Aquí podemos ver el resultado obtenido siguiendo este método. Los cristallitos son particularmente finos y tan brillantes, que al ser observados a la luz del sol muestran una disolución que pareciera estar llena de diminutas espículas doradas. Para filtrarlas hay que hacerlo en frío a través de un lecho cerámico, y lavarlas posteriormente con ácido nítrico. Nosotros hemos decidido no hacerlo, reducir el Cr^{+6} a Cr^{+3} con un sulfato de hierro (II) y pasarla directamente al bidón de residuos inorgánicos.



Realizando esta misma experiencia en caliente (saturando el agua destilada con dicromato) y dejando enfriar lentamente tras la adición de sulfúrico, hemos obtenido en cambio un precipitado de mayor tamaño (de hecho aparece directamente en el fondo y no por toda la disolución) y de un color bastante más oscuro y menos brillante que el anterior.

Siguiendo otro protocolo³⁹ para su preparación, tomamos 2,5g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y lo disolvemos en un vaso de precipitados empleando unos 10 ml de agua destilada, llevada a ebullición hasta que queden unos 5ml aproximadamente. Después se deja enfriar hasta que la disolución alcance la saturación a la temperatura ambiente (es normal que cristalice algo de dicromato en el fondo del vaso de precipitados). Entonces añadimos con cuidado unos 3,5 ml de ácido sulfúrico concentrado, que se deja actuar durante dos horas, formándose inmediatamente un precipitado rojo de un color llamativo que inconfundiblemente nos identifica al CrO_3 . Se retira el agua sobrenadante y los cristales o escamas formadas se lavan con un poco de ácido nítrico si se desea.

En las aguas recogidas por decantación simple se puede formar todavía una buena parte del CrO_3 por lo que se puede forzar su cristalización. Nosotros nos hemos quedado sin embargo con lo obtenido en la primera cosecha, suficiente para lo que necesitamos.

³⁹ Detallado en la página de la Universidad de Queensland:
http://www.uq.edu.au/_School_Science_Lessons/topic12B.html#12.5.2

Al calentar la disolución de $K_2Cr_2O_7$ logramos que se disuelva hasta saturación cuando la temperatura baja. Al añadir el ácido sulfúrico concentrado aparece de manera instantánea, de un modo sorprendente, el color rojo de CrO_3 , desapareciendo la práctica totalidad de las aguas madres con el ácido.

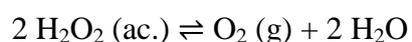


OBTENCIÓN DE CROMATO POR OXIDACIÓN DE CROMO (III)

Una de las reacciones más interesantes que podemos realizar en el laboratorio, por su espectacularidad y por la facilidad con la que se produce, es la oxidación con agua oxigenada del $Cr(OH)_3$, del $[Cr(OH)_6]^{-3}$ o de cualquiera de los derivados en medio básico del Cr^{+3} . Basta con tomar una disolución de Cr^{+3} y añadir un poco de base hasta que el pH sea alcalino, para adicionar posteriormente H_2O_2 de 30° en pequeñas cantidades, calentando la disolución con un secador hasta que la reacción se produce y se mantiene por sí misma⁴⁰.



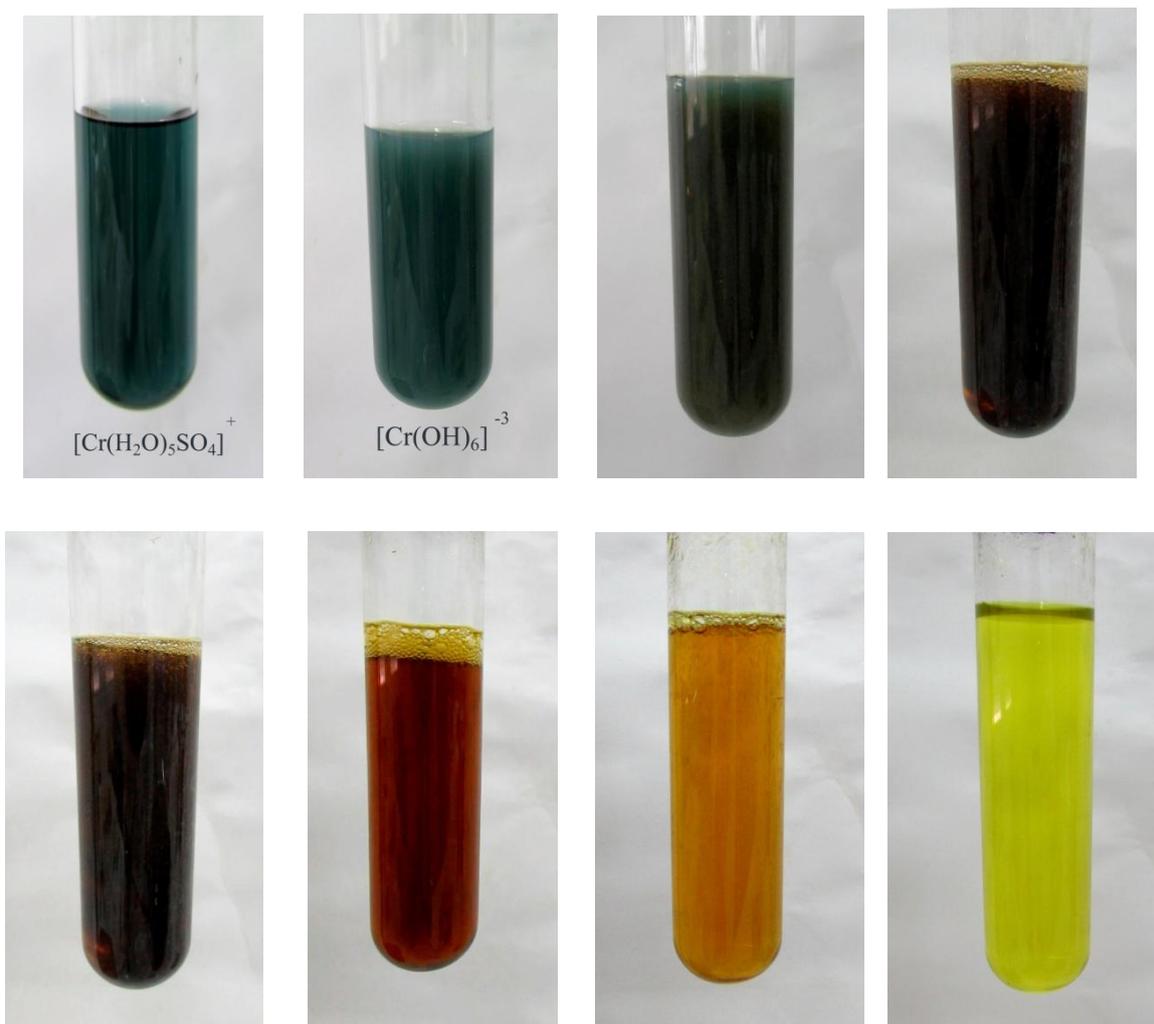
La aparición de burbujas se debe a la descomposición del peróxido de hidrógeno, con la consecuente formación de O_2 (g), lo que hace que la oxidación del Cr^{+3} se ralentice.



⁴⁰ Burriel, op.cit. p. 595.

Para evitar la formación de burbujas⁴¹, habría que limitar la concentración del peróxido a menos del 0.15%, algo irrelevante para nosotros. Esas mismas burbujas tienen un atractivo innegable para nuestro alumnado, precisamente para facilitar la comprensión del proceso de descomposición paralelo que se produce y reduce la efectividad de la oxidación.

Aquí podemos ver algunas imágenes del proceso, tras la adición de NaOH primero y después tras la adición paulatina del peróxido, calentando con un secador:

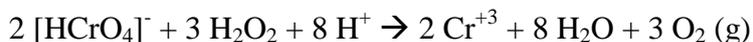


Hay que tener en cuenta que debemos añadir exceso de base si queremos obtener el color amarillo propio del cromato, ya que al consumirse la base en la reacción el pH queda neutro y el color que se obtiene es una mezcla entre el del dicromato y el cromato, por lo que conviene añadir un poco de sosa al final.

⁴¹ Andersen, J. E.T., *Introduction of hydrogen peroxide as an oxidant in flow injection analysis: speciation of Cr(III) and Cr(VI)*, *Analytica Chimica Acta*, 361, 1998, pp. 125-131.

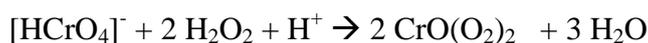
REDUCCIÓN DEL DICROMATO HASTA CROMO (III) USANDO H₂O₂

Es interesante hacerla a continuación de la oxidación del Cr (III) con el peróxido de hidrógeno, acidificando para que el cromato se torne en dicromato y empleando el mismo peróxido, que ahora deja de ser oxidante para convertirse en un reductor. La reacción de óxido-reducción se basa en la oxidación del H₂O₂ a O₂ debido al mayor poder oxidante del [Cr₂O₇]⁻². La reacción real sería⁴²:

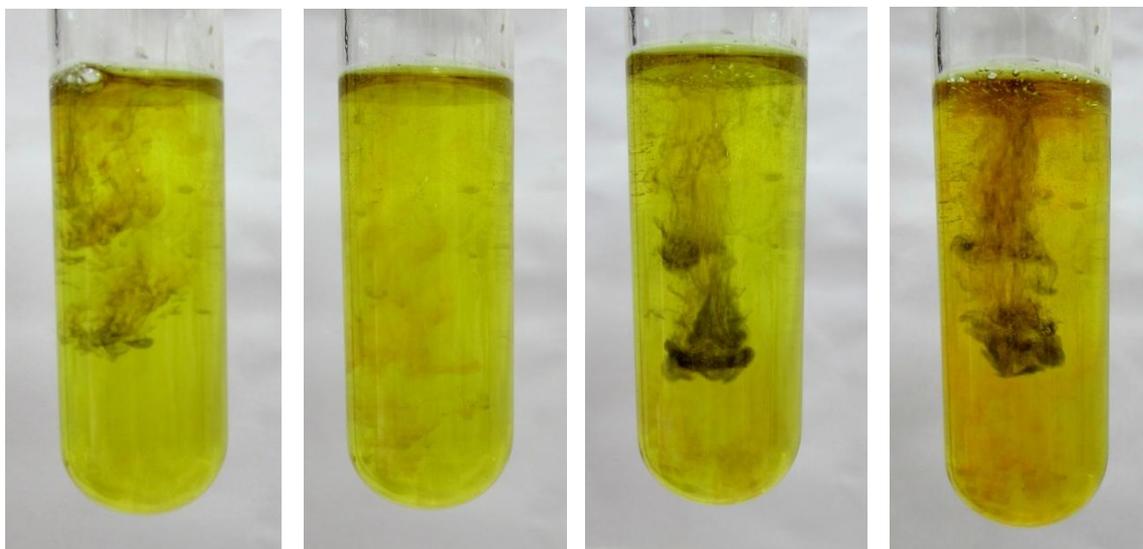


Hemos acidificado la disolución obtenida en el apartado anterior (hay que tener en cuenta que si queda H₂O₂ en exceso, la reducción del dicromato hasta cromo (III) se produce de manera instantánea. Lo mejor es calentar un poco y eliminar los restos de peróxido, para así ver cómo se van llevando a cabo las transformaciones de forma paulatina. La reacción se completa con calentamiento. Hemos usado para ello un secador potente.

Es muy interesante comprobar cómo durante un breve momento se forma el ácido percrómico o peroxocomplejo de cromo⁴³, de color azul intenso, muy inestable, y que se descompone rápidamente para dar la especie verde de Cr⁺³.

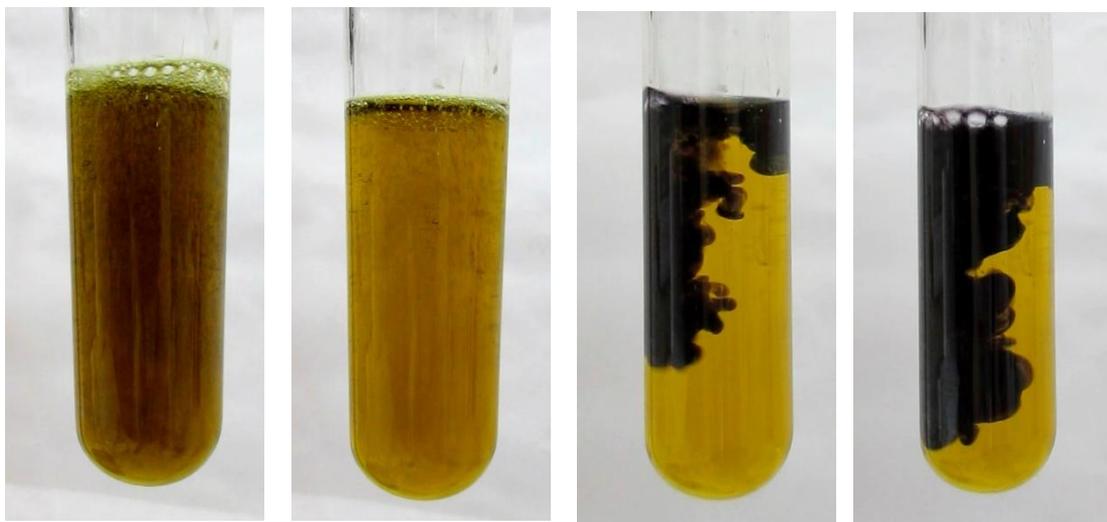
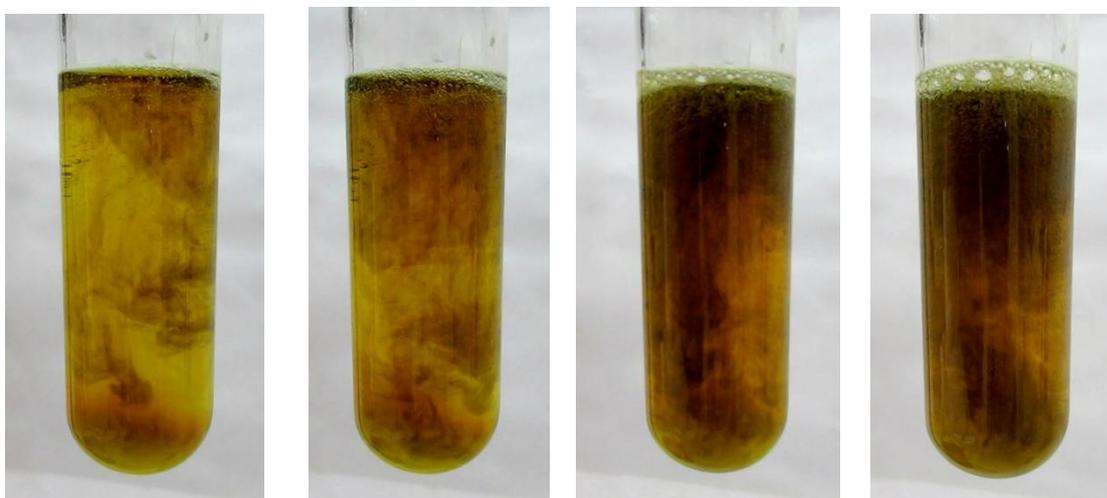
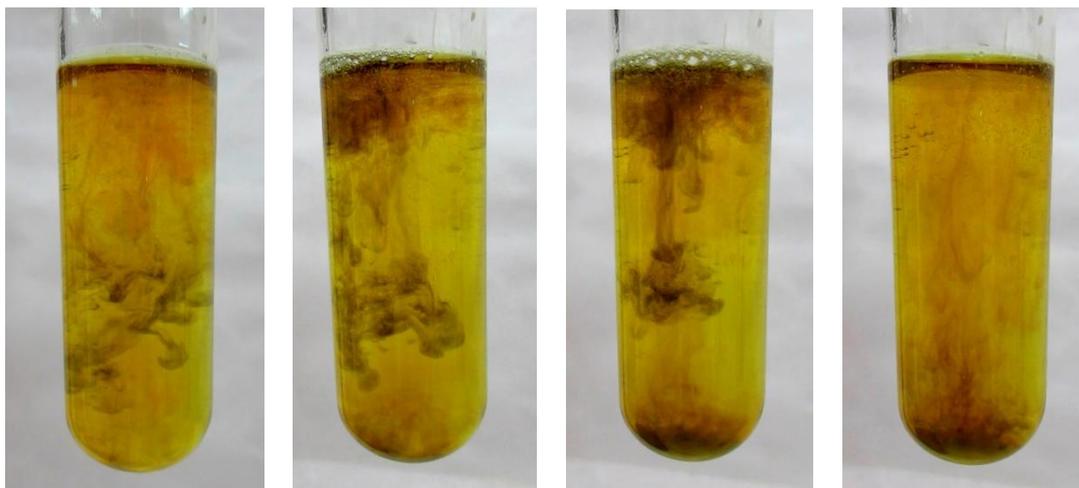


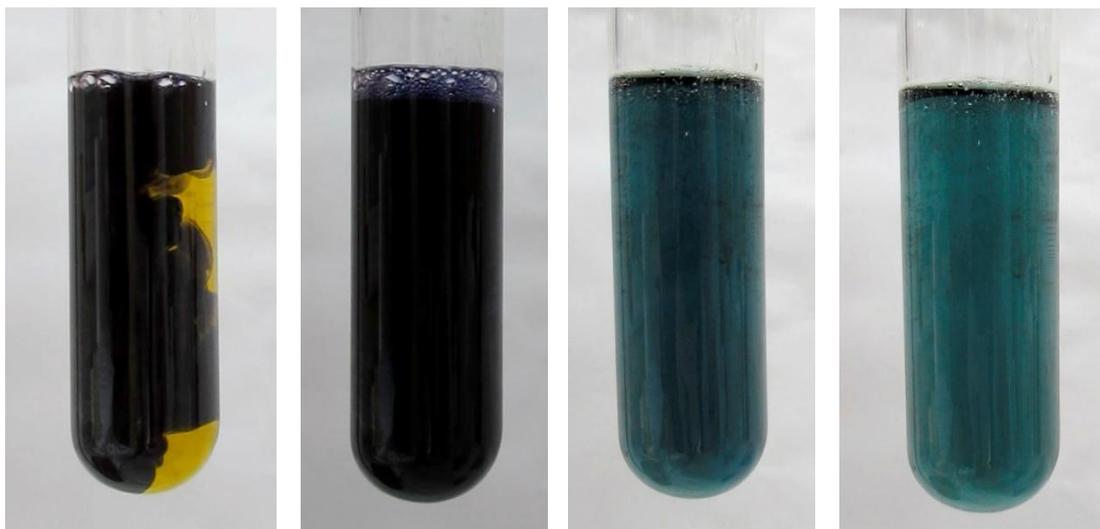
Las imágenes del proceso de acidificación del [CrO₄]⁻² y posterior adición del peróxido de hidrógeno son las siguientes:



⁴² Cotton, op.cit. p. 887.

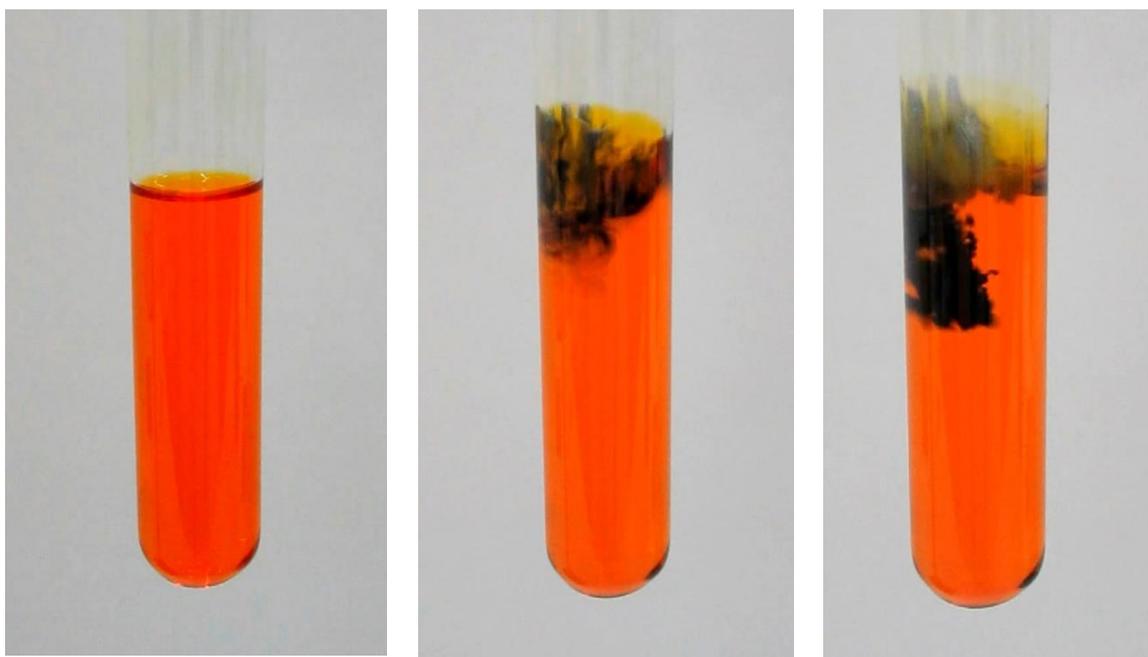
⁴³ Ibidem, p. 887.

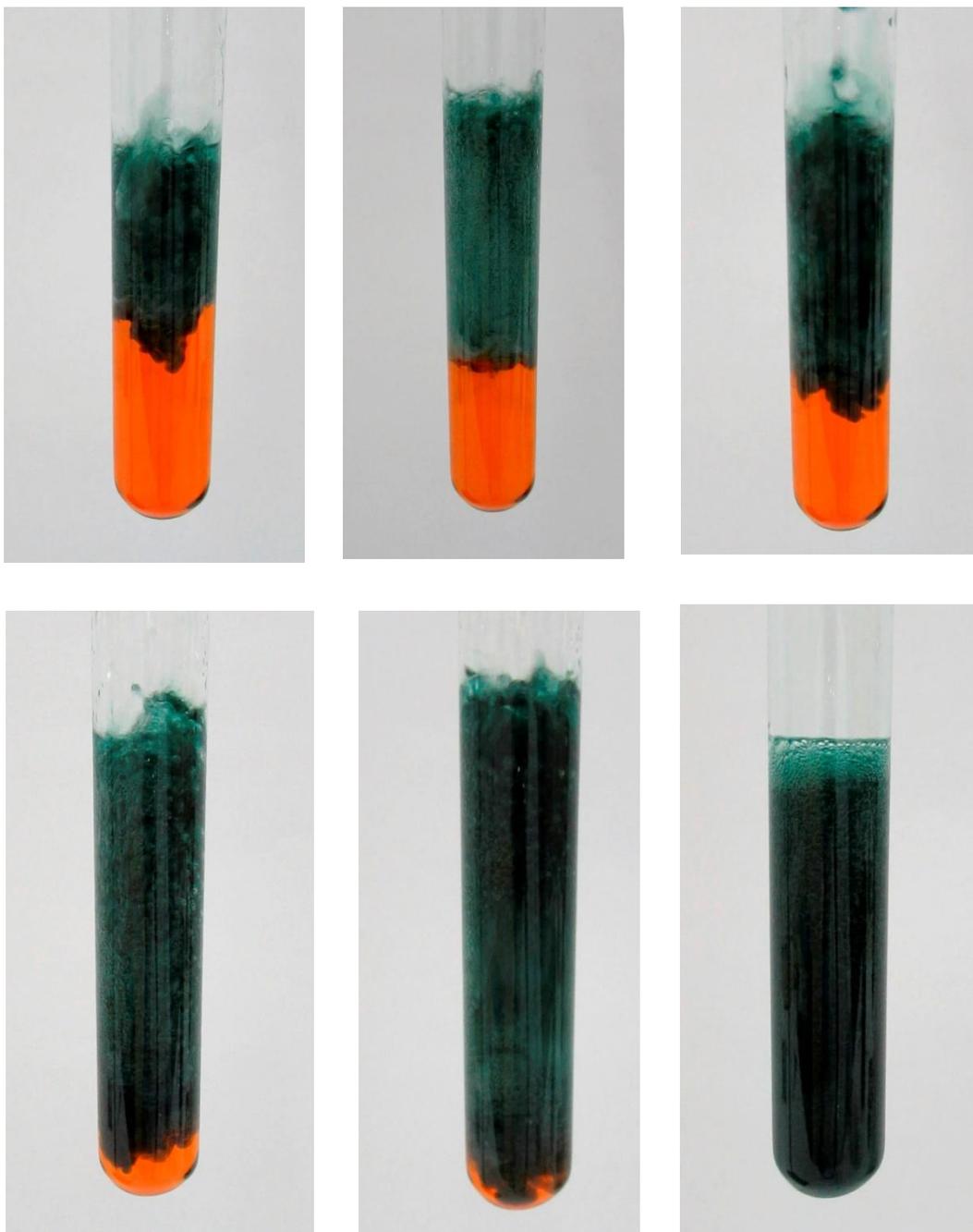




Se reconoce el intenso azul oscuro, casi negro, del peroxocomplejo de cromo que se forma inmediatamente y desaparece breves instantes después para formar el complejo de cromo (III).

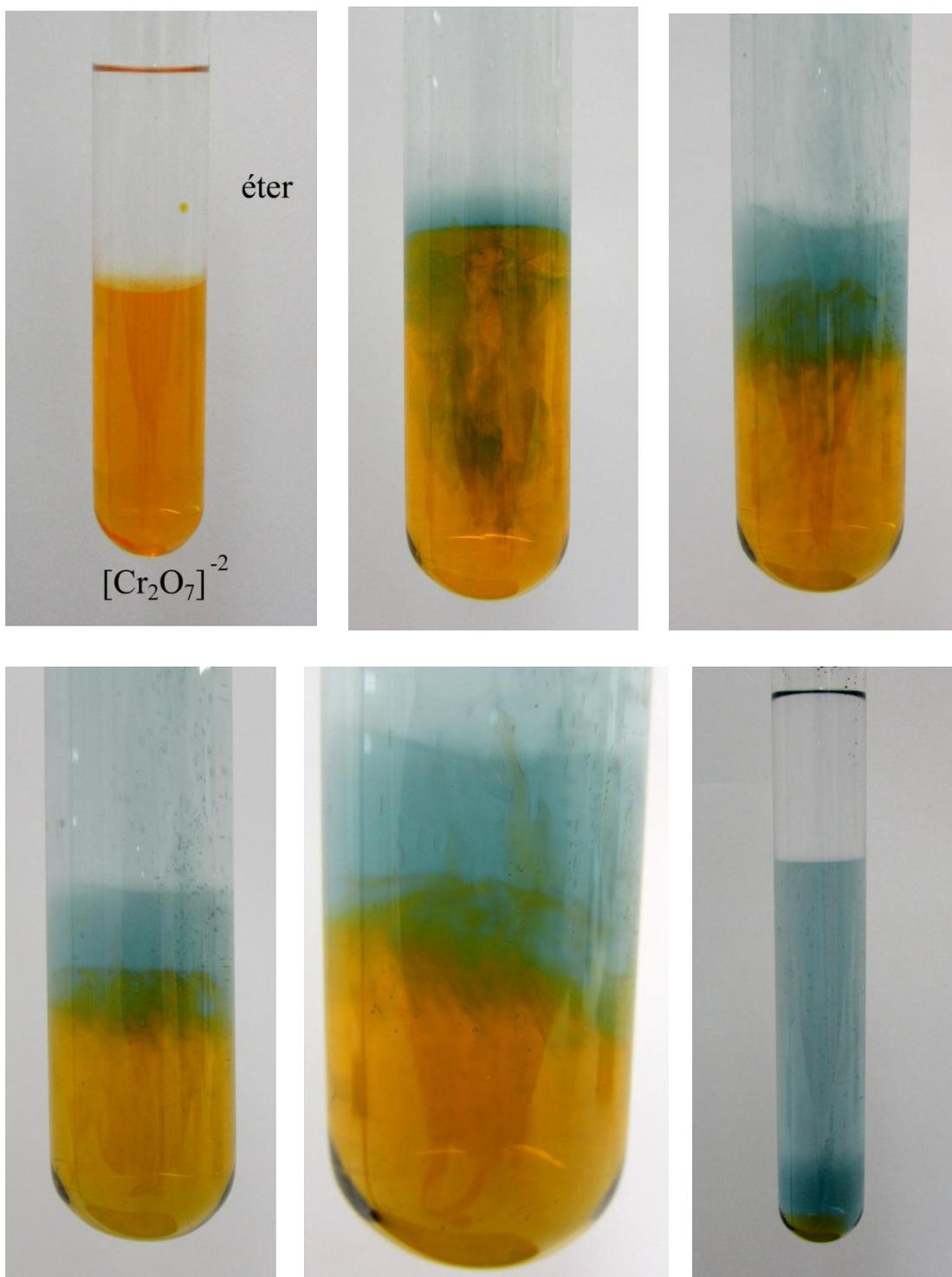
Al margen de la belleza de las imágenes que proporciona, la reducción del Cr^{+6} a Cr^{+3} con peróxido de hidrógeno, permite reducir los tóxicos compuestos de cromo hexavalente, hasta los trivalentes, prácticamente inocuos, de ahí que sea un paso necesario a la hora de eliminar los residuos de cromatos y dicromatos. Aprovechando esto último, hemos realizado una serie de experimentos en los que la finalidad principal era la reducción de dicromatos concentrados en medio ácido, empleando H_2O_2 al 30%. En ellos el peroxocomplejo inicial da paso inmediatamente al complejo de cromo (III).



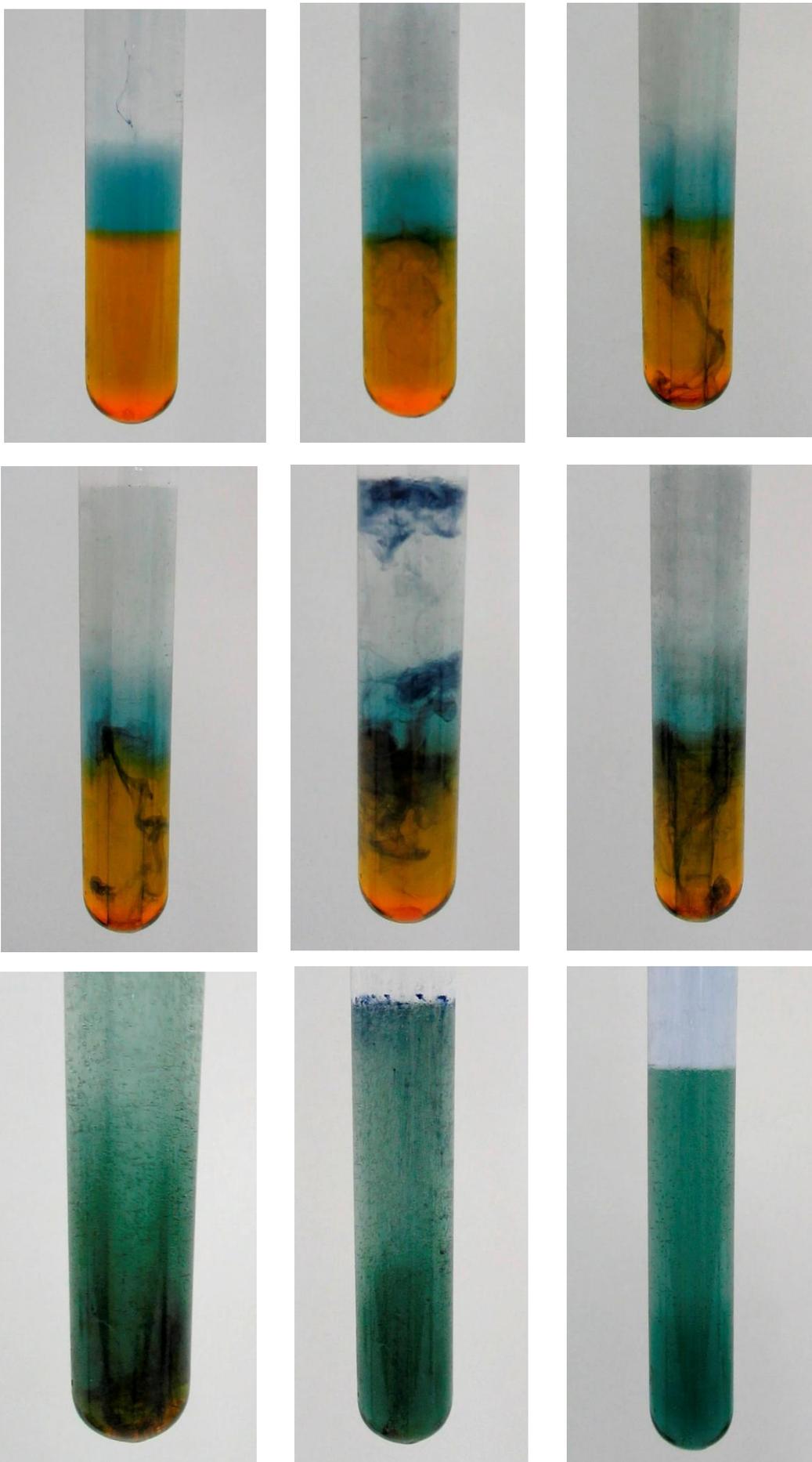


De forma análoga, se puede llevar a cabo la misma reacción disminuyendo las concentraciones de reacción y añadiendo una capa de éter dietílico para estabilizar el $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ que se forma y se desintegra prácticamente al instante. Si nuestro objetivo fuera aislar ese complejo azul, entonces las concentraciones de H_2O_2 habrían de reducirse y trabajar en un rango de pH de entre 4 y 7⁴⁴. Vemos las imágenes en la página siguiente.

⁴⁴ Gili, P. et al., *On the interaction of compounds of chromium(VI) with hydrogen peroxide. A study of chromium(VI) and (V) peroxides in the acid–basic pH range*, *Inorganica Chimica Acta* 331 (2002) 16–24. [file:///C:/Users/User/Downloads/On the interaction of chrom.pdf](file:///C:/Users/User/Downloads/On%20the%20interaction%20of%20chrom.pdf)



También podemos repetir la reducción de dicromato concentrado (incluso han quedado algunos cristales sin disolver en el fondo del tubo), en medio ácido y con una capa de éter dietílico para estabilizar el $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ que se forma brevemente y se convierte a cromo (III). De cuando en cuando, hemos introducido una varilla de vidrio para poner en contacto los reactivos, obteniéndose unos efectos singularmente bellos.



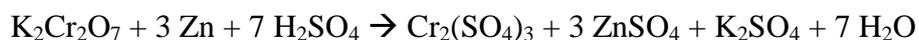




En ambas fotografías se puede apreciar el naranja intenso del $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{-2}$ en el mismo fondo del tubo, el tono negro o azul del peróxido de cromo, $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$, dependiendo de en qué parte de la disolución se encuentra, así como los tonos verdes y celestes de los variados complejos de cromo (III) que adquieren uno u otro color dependiendo del pH y de las diferentes proporciones con las que aparezcan. En la fase éter dietílico se observa una suave tonalidad azulada, particularmente en las dos últimas imágenes de la serie de tres, correspondiente al $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$, extraído y estabilizado durante unas horas, ya que después se descompone en Cr^{+3} .

REDUCCIÓN DEL DICROMATO A CROMO (III) Y CROMO (II) CON ZINC

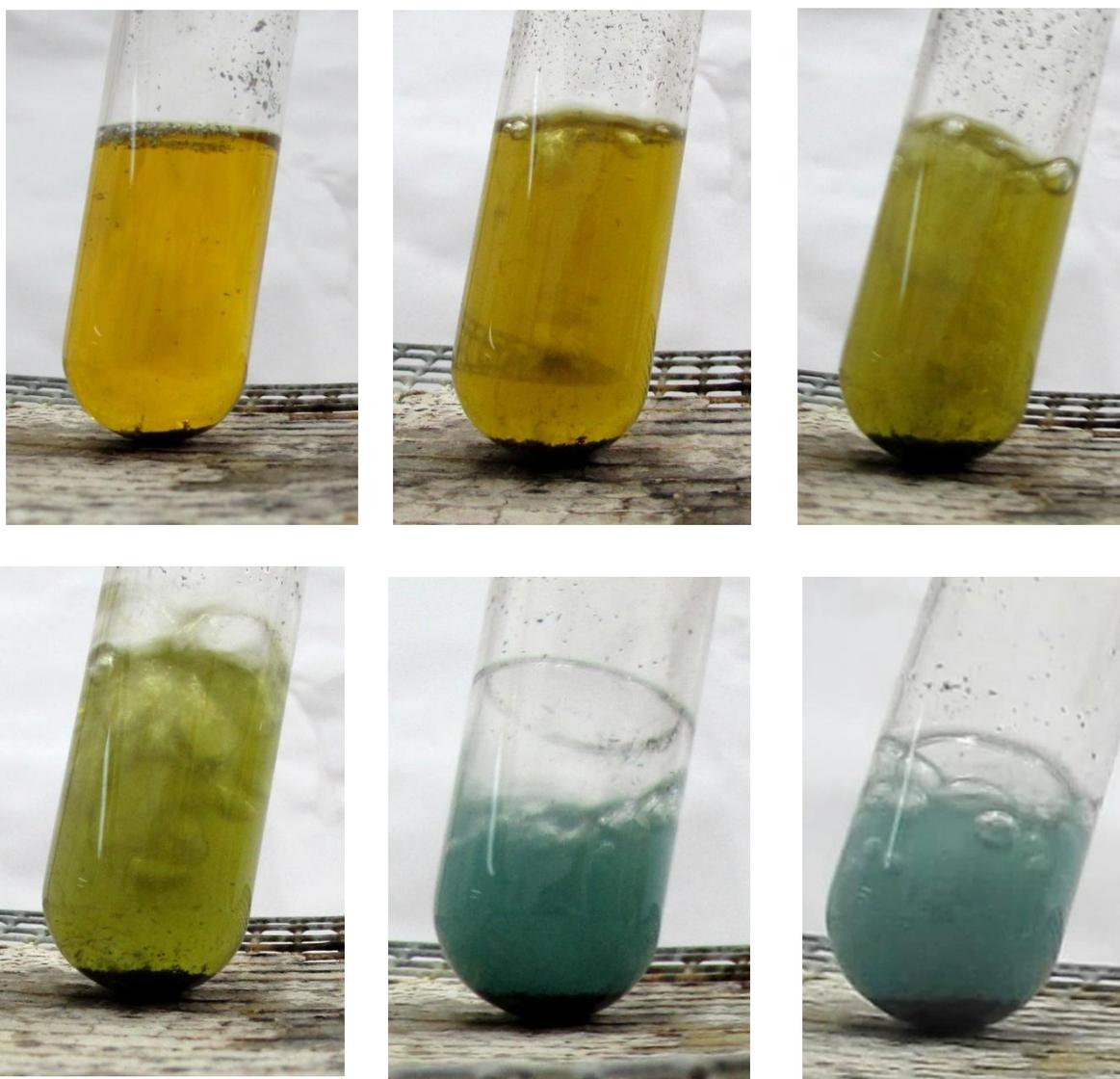
En este caso vamos a partir de una disolución de dicromato potásico acidificada con sulfúrico a la que hemos añadido limaduras de zinc en exceso, para poder pasar progresivamente por el complejo de Cr^{+3} y finalmente llegar al Cr^{+2} cuidando de que no haya oxígeno en el tubo de ensayo⁴⁵, ya que oxidaría al Cr^{+2} hasta Cr^{+3} fácilmente. Basta con ver los potenciales de los pares rédox correspondientes, para comprender que las dos reducciones progresivas del cromo son viables⁴⁶. La reacción hasta Cr^{+3} se puede representar como:



Una vez añadidas las limaduras de zinc al tubo, se tapa la boca con un papel para evitar la entrada del O_2 pero permitiendo la salida del vapor de agua que se producirá por el calentamiento, necesario para que la reacción se produzca adecuadamente. El calentamiento se llevará a cabo mediante un mechero de alcohol, pero para evitar el contacto directo con la llama, se empleará un trípode y una rejilla de amianto, sobre la que se apoyará el fondo del tubo. Así el calentamiento será más suave y las transformaciones químicas, más lentas, como podemos seguir en las imágenes.

⁴⁵ Lister, T., Renshaw, J., *Understanding Chemistry for Advanced Level*, 3ª edición, Ed. Stanley Thornes, Cheltenham, 2000, p. 482.

⁴⁶ $E([\text{Cr}_2\text{O}_7]^{-2}/\text{Cr}^{+3}) = 1,33\text{v}$; $E(\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+2}) = -0,41\text{v}$; $E(\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}) = -0,76\text{v}$.



El paso del $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{-2}$ naranja al $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4]^+$ verde, como especie más habitual en medio ácido del Cr^{+3} , hasta el $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ azul celeste, en ausencia de oxígeno, se puede seguir en cuestión de una media hora, por lo que la experiencia se puede llevar a cabo a lo largo de la hora de clase sin problemas.

SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE CROMO (IV)

Para llevar a cabo la síntesis del CrO_2 , que se presenta como polvo negro ferromagnético, vamos a emplear el método del precursor polimérico⁴⁷ que se basa en la alteración de las características oxidantes del Cr^{+6} al ser encapsulado en micelas de un polihidroxigel. En todo vamos a seguir las instrucciones dadas por el artículo reseñado,

⁴⁷ Seal, S. (Ed.), *Functional Nanostructures: Processing, Characterization, and Applications*, Springer, Nueva York, 2008, p.14 y ss.

tanto en lo que a concentraciones se refiere como a procedimiento, aunque tengamos que adaptarnos a nuestras deficientes instrumentales.

Partimos de una cantidad aproximada de unos 100 ml de cola blanca que es básicamente acetato de polivinilo con el que vamos a obtener el alcohol polivinílico, que será la base de nuestro gel. Por ello añadimos unos 100 ml de metanol y un poco de agua destilada con NaOH como catalizador, lo que provocará la precipitación del alcohol polivinílico al calentar por una alcoholisis⁴⁸. A medida que calentamos y agitamos con la varilla la disolución básica, se homogeniza hasta que precipita en el fondo el alcohol polivinílico, una sustancia blanca y viscosa como se puede ver abajo sobre fondo negro.



⁴⁸ Breña, J. L. et al., Química Orgánica III, Editorial Universitaria (Universidad Nacional de Ingeniería), Lima, Perú, 2012, p. 57.

http://www.innovacion.uni.edu.pe/3cera_edi_5_Quimica_III_ultimo.pdf

Una vez separamos lo que hemos obtenido de alcohol polivinílico, sobre unos 100 ml, le añadimos otros 100 ml de una disolución de sacarosa concentrada, que será el agente reductor para nuestro Cr^{+6} agitando sin parar y a una temperatura aproximada de entre 60 y 70°C. Allí añadimos una disolución de CrO_3 de 1 o 2M (en nuestro caso cerca de 2M) gota a gota y agitando de manera continua con la varilla (a falta de agitador magnético). Para lograr mantener la temperatura hemos colocado el vaso de precipitados con los reactivos al baño maría, controlando la temperatura con un termómetro. El color que adquiere la disolución es amarillo pálido.



A medida que la reacción se produce hay un proceso de maduración por el que se van formando las micelas que encierran al cromo (VI) y que irá poco a poco reduciéndose encerrado en el complejo formado con el alcohol polivinílico pero sin llegar a formar el Cr^{+3} .

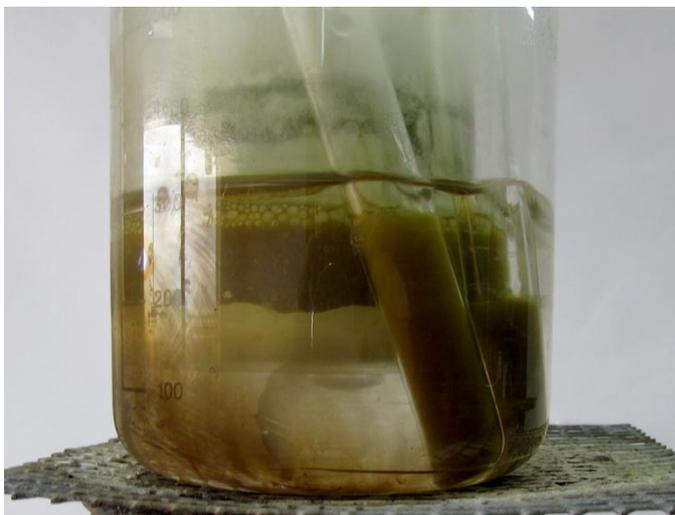
En este proceso el color de la reacción va cambiando progresivamente desde el amarillo anterior hasta el naranja intenso, para después generar un color anaranjado más oscuro y finalmente un tono ocre casi negro. Debido a nuestros problemas de tiempo hemos llevado a cabo la reacción alargando toda esta fase de calentamiento entre 60 y 70°C durante varios días, con un inevitable enfriamiento en cada interrupción. A pesar de ello la escala de colores y con ella la aparente progresión de la reacción en el buen sentido parece haber tenido lugar. En el fondo se ha formado lo que parece ser un exceso de alcohol vinílico.



A medida que la reacción se ha ido llevando a cabo al baño maría a las temperaturas pertinentes y con la reducción obvia de agua de la disolución, el gel se ha ido haciendo más denso, adquiriendo una coloración oscura que es prácticamente negra en los límites cercanos al precipitado del polímero. A partir de ahí lo dejamos envejecer para que se complete la reacción varios días, tratando de que la temperatura se encuentre entre 15 y 25°C lo que es fácil por las condiciones del laboratorio, aunque para favorecerlo lo guardamos en un aislante térmico al final de cada sesión de trabajo.



Al final tras unos cuatro días de maceración llevamos a sequedad la disolución empleando el mismo método que antes, al baño maría, manteniendo la temperatura entre los 70 y los 80°C. Para facilitar el proceso final y teniendo en cuenta que no necesitamos mucho, tomamos con una pipeta un par de alícuotas del líquido para reducirlo primero en un tubo de ensayo y finalmente en un matraz de precipitado, donde se calcinará a unos 300°C.



Vemos aquí el color alcanzado ya por la disolución en la que realmente hay un gel formado por micelas que encapsulan al cromo, como se verá en el resultado final obtenido tras llevar a sequedad y calcinar.

La sustancia obtenida finalmente es un sólido negruzco y esponjoso, amorfo y que no presenta características magnéticas⁴⁹ que es el CrO₂ contaminado con restos de carbono inquemado que podrían ser eliminados lavando con benceno.

⁴⁹ Seal, S. op.cit. p. 14.

A causa de la incertidumbre, hemos llevado a sequedad diferentes cantidades del compuesto, por lo que hemos obtenido diferentes aspectos del CrO_2 según su historia de reacción. En el tubo de ensayo observamos el que hemos retirado casi a sequedad sin que en él hubiera nada del sobrante de polímero blanco. Cuando lo hemos calcinado no hemos obtenido nada más que el polvo negro esperado, de aspecto esponjoso, semejante a escoria de fundición, aunque quebradizo y fácilmente pulverizable. Curiosamente, después de raspar con la espátula hemos apreciado cierto magnetismo al acercarle un imán de neodimio, pero después este efecto ha desaparecido.



OBTENCIÓN DEL VIRIDIÁN

El viridián es un pigmento verde esmeralda brillante, que fue fabricado por primera vez en París por Pannetier y Binet en 1838, manteniendo en secreto la receta. En 1859 Guignet lo hizo público y a partir de entonces fue usado por artistas durante años⁵⁰, antes de caer en desuso al ser sustituido por otros.

Nosotros vamos a recrear la receta de Guignet⁵¹ empleando una de las proporciones posibles para obtener el óxido borato de cromo hidratado, que se puede escribir como $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot (x \text{ H}_2\text{O}) - \text{Cr}_3\text{BO}_6$ que es el pigmento. Partimos de una mezcla 1:2 de dicromato de potasio y ácido bórico que colocamos en un crisol de porcelana.



Calentamos la mezcla de unos 30 a unos 40 minutos, a una temperatura aproximada de 600 °C, gracias a la llama de una bombona de gas butano. No necesitamos controlar particularmente la temperatura para la experiencia, dado que no vamos a estudiar la dependencia de la estructura final con la temperatura a la que se forma. Esta operación que realizamos en la vitrina y tapando el crisol con su tapadera de cerámica.

La reacción se completa pasando por diversas fases en las que la coloración de la mezcla pasa de rojizo (como se aprecia en la imagen) a negro, para acabar siendo verde oscuro cuando se enfría. El ácido bórico se transforma en un borato Cr_3BO_6 y actúa de fundente, ayudando a que se descompongan los compuestos de cromo y a dispersar el pigmento de Cr_2O_3 de forma homogénea.

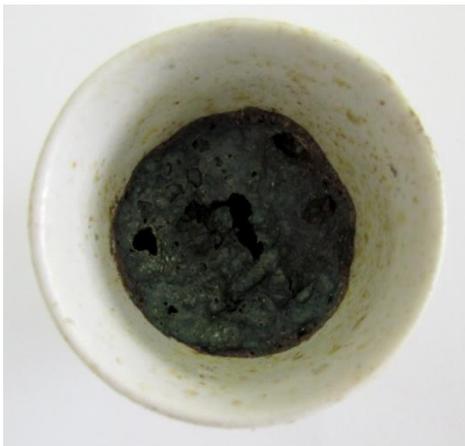


⁵⁰ Mayer, R., *Materiales y Técnicas del Arte*, 2ª edición, Hermann Blume Ediciones, Madrid, 1993, p.86.

⁵¹ Zumbühl, S. et als., *Early Viridian pigment composition, Characterization of a (hydrated) chromium oxide borate pigment*, *Studies in Conservation*, 54(3):149-159, January 2009:
https://www.researchgate.net/publication/272221838_Early_Viridian_Pigment_Composition_CHARACTERIZATION_OF_A_HYDRATED_CHROMIUM_OXIDE_BORATE_PIGMENT

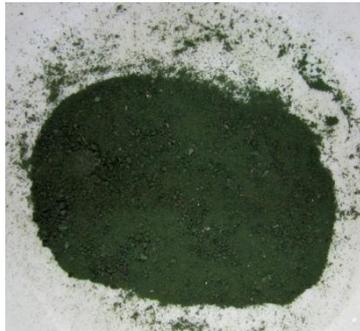
También:

<http://www.webexhibits.org/pigments/individ/recipe/viridian.html>



Sólo queda extraer el producto de la calcinación, proceder al lavado del mismo, triturado, con un poco de agua destilada caliente, para después dejar secar. El viridián obtenido puede utilizarse como pigmento tanto en arte como en procesos industriales.

Al extraer, moler y lavar con agua caliente el viridián observamos que aún contiene restos de cromatos que no han reaccionado. El color amarillo de las aguas de lavado indica la presencia de Cr^{+6} por lo que hay que trabajar con cuidado y reducirlo a Cr^{+3} con alguno de los métodos vistos. Tras varios lavados, aparece el viridián, con un intenso color verde. Hemos decidido usar el mismo mortero cerámico de color blanco para lavar con agua y que se puedan ver bien los colores de los compuestos solubles de Cr^{+6} que retiramos por decantación echándolos en un vaso de precipitados.



Tras dejar secar el pigmento obtenido, cobra su hermoso color verde característico. El pigmento resultante no es soluble en agua, pero puede usarse fácilmente mediante una suspensión del mismo en aceites.



CONCLUSIONES

La diversidad de los compuestos de cromo y la extraordinaria coloración de los mismos, hacen de los óxidos e hidróxidos del cromo, junto a sus acuocomplejos, unos compuestos muy atractivos para nuestro alumnado. Sin embargo, la toxicidad que se deriva del cromo (VI), sobre todo por su carácter carcinogénico, obligan a que las condiciones de trabajo sean las adecuadas, siempre con guantes, gafas protectoras y campana de extracción para aquellos experimentos donde exista cierta probabilidad de emisiones tóxicas. La manipulación del dicromato de potasio debe llevarse a cabo con la máxima prudencia, evitando cualquier contacto con los cristales y, sobre todo, no respirando directamente sobre la boca del recipiente donde se almacena, ya que su carácter purulento (a pesar de que sea cristalino) hace que pueda pasar a las vías respiratorias con el consiguiente riesgo.

A pesar de este contratiempo, se puede ver como una posibilidad a la hora de aprender a manejar sustancias tóxicas, por lo que esta experimentación con cromo deba realizarse sólo en 2º de Bachillerato, con un alumnado consciente y acostumbrado a las manipulaciones básicas de un laboratorio.

De las diversas reacciones que hemos llevado a cabo, pasamos a concretar aquellas que nos parecen más adecuadas para ser llevadas a cabo en las enseñanzas medias, ya sea por su espectacularidad o por su importancia educativa:

a) La reducción de cromo metálico en medio ácido y bajo atmósfera carente de O_2 resulta muy interesante para que nuestro alumnado aprenda a trabajar desoxigenando los tubos. La facilidad con la que el Cr^{+2} se oxida, simplemente dejando que entre aire, muestra la facilidad con la que el oxígeno del aire oxida a otros elementos. En cambio la formación de su hidróxido es complicada y poco atractiva.

b) Rechazamos cualquier trabajo con el mercurio a pesar de la belleza del elemento. Es del todo inapropiado para nuestros alumnos y alumnas, por lo que la formación del CrO (si es que eso se hubiera conseguido), carece de interés a nuestros niveles. Resulta apasionante cómo cambia el potencial del par rédox del Cr al encontrarse aleado.

c) La reacción de Jones para la determinación de alcoholes primarios y secundarios sí permite realizar una práctica elaborada, compleja y atractiva que une conceptos de la química inorgánica y de la orgánica. Sin dudas, muy apropiada para realizarla en 2º de Bachillerato.

d) El $Cr(OH)_3$ permite trabajar el concepto de anfótero al mismo tiempo que se obtienen cromitos con su bonito color verde.

e) La formación del CrO_3 queda descartada por su toxicidad.

f) No creemos que la descomposición térmica del dicromato de amonio deba llevarse a cabo a modo de “volcán”, pues aunque en general la transformación en Cr_2O_3 es completa, pueden quedar partículas de $(NH_4)_2Cr_2O_7$ sin reaccionar. Pensamos que nuestro montaje, o cualquier otro análogo en el que las cenizas queden encerradas, son mucho más adecuados, sin que por ello pierda su atractivo y además permitiría estudiar el pigmento verde que queda como residuo.

g) Cualquiera de las reacciones de óxido reducción que hemos realizado son adecuadas para el alumnado de 2º de Bachillerato, siempre con las medidas de seguridad adecuadas y reduciendo el Cr^{+6} que hubiera podido generarse a Cr^{+3} para poder ser almacenado sin peligro.

h) La obtención de CrO_2 queda fuera del currículo de bachillerato. Es demasiado larga y compleja para que pueda desarrollarse, salvo que se le dediquen varias sesiones. Además, el uso de CrO_3 se desaconseja a estos niveles.

BIBLIOGRAFÍA

- Aguilar Sanjuán, M., Introducción a los equilibrios iónicos, 2ª Edición, editorial Reverté, Barcelona, 1999.
- Alonso F., V., Taller de Química Espectacular, Universidad Politécnica de Madrid, 2013.
- Andersen, J. E.T., *Introduction of hydrogen peroxide as an oxidant in flow injection analysis: speciation of Cr(III) and Cr(VI)*, *Analytica Chimica Acta*, 361, 1998, pp. 125-131.
- Bailar, J.C., Moeller, T., Kleinberg, J., Química Básica, Editorial Alhambra, Madrid, 1968.
- Breña, J. L. et al., Química Orgánica III, Editorial Universitaria (Universidad Nacional de Ingeniería), Lima, Perú, 2012.
- Burriel, F. et al., Química Analítica Cualitativa, Editorial Paraninfo, 14ª Edición, Madrid, 1992.
- Chávez-Ramos, K., Bonilla-Martínez, D., La formación de precipitados bajo el efecto de la acidez en el método de Mohr, *Educ. quím.*, 25(4), 440–445, 2014.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G., Química Inorgánica Avanzada, Editorial Limusa, México, 1990.
- Daintith, J., Martin, E.A., *A Dictionary of Science*, 4ª Edición, *Oxford University Press, Oxford*, 2010.
- Doerner, M., Los materiales de pintura y su empleo en el arte, Edición 6ª, Editorial Reverté, Barcelona, 1998.
- Gili, P. et al., *On the interaction of compounds of chromium(VI) with hydrogen peroxide. A study of chromium(VI) and (V) peroxides in the acid–basic pH range*, *Inorganica Chimica Acta* 331 (2002) 16–24.
- Haynes, W.M. (ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition*, *CRC Press LLC, Boca Raton: Florida*, 2014-2015.
- Holmyard, E.J., *Inorganic Chemistry*, Edward Arnold & Co., Londres, 1922.
- Kertes, A.S. (Editor jefe), *Solubility Data Series, Volumen 25: Metals in Mercury*, Pergamon Press, Oxford, 1986.
- Kumar, A., *A Textbook of Inorganic Chemistry*, 9ª Edición, *New Age International*, Bombay, 2003.
- Larrañaga, M.D., Lewis, R.J., Lewis, R.A., *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, 16ª Edición, Editorial Wiley, New Jersey, 2016.
- Leonard, M.S., *Introductory Organic Reaction Mechanisms: A color-coded approach to arrow pushing*, *Washington and Jefferson College, Lulu Publishing*, 2013.
- Lister, T., Renshaw, J., *Understanding Chemistry for Advanced Level*, 3ª edición, Ed. Stanley Thornes, *Cheltenham*, 2000.
- Lunk, HJ., *Discovery, properties and applications of chromium and its compounds*, *ChemTexts* (2015) 1: 6.

- Mahieu, B., Apers, D.J., Capron P.C., *Thermal decomposition of ammonium dichromate, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, Volume 33, Issue 9, September 1971, 2857–2866.*
- Matteini, M., Moles, A., *La Química en la Restauración, Segunda Edición, Ed. Nerea, San Sebastián, 2008.*
- Mayer, R., *Materiales y Técnicas del Arte, 2ª edición, Hermann Blume Ediciones, Madrid, 1993.*
- Møller, P., *Evaluation of Atmospheric Corrosion on Electroplated Zinc and Zinc-Nickel Coatings by Electrical Resistance (ER) Monitoring, NASF Sur/Fin 2013 in Rosemont, Ill., on June 12, 2013.*
- Moody, B., *Comparative Inorganic Chemistry, Edward Arnold, 3ª Edición, Londres, 1991.*
- Morales Güeto, J., *Tecnología de los materiales cerámicos, Ediciones Díaz de Santos, Madrid, 2005.*
- Riaño Cabrera, N., *Fundamentos de Química Analítica Básica, Editorial Universidad de Caldas, Manizales, Colombia, 2007.*
- Rollinson, C.L., *The Chemistry of Chromium, Molybdenum and Tungsten, Pergamon Press, Exeter, Reimpresión 1975.*
- Seal, S. (Ed.), *Functional Nanostructures: Processing, Characterization, and Applications, Springer, Nueva York, 2008.*
- Sharma, S.P., Baboo, A., *ISC Practical Chemistry, Vol. II, Edición Revisada, Editorial S.C Chand School, Nueva Delhi, 2014.*
- Ščančar, J., Milačič, R., *A critical overview of Cr speciation analysis based on high performance liquid chromatography and spectrometric techniques, J. Anal. At. Spectrom., 2014,29, 427-443.*
- Vasovič, D., Stojakovič, D., Radosavljevič, S., *Possibility of Utilizing mixed hydrous chromium oxide for preparation of alkaline chromate (III) solutions, Bulletin de la Société chimique, Beograd, 47 (11) 605-609, 1982.*
- VVAA, *Comprehensive Organic Synthesis, Volumen 7: Oxidation: Selectivity, Strategy & Efficiency in Modern Organic Chemistry, Editorial Pergamon, Oxford, 1991*
- Wiberg, E., Wiberg, N., *Inorganic Chemistry, Academic Press, Berlin, 2001.*
- Zumbühl, S. et als., *Early Viridian pigment composition, Characterization of a (hidrated) chromium oxide borate pigment, Studies in Conservation, 54(3):149-159, January 2009.*