

La separación de complejos de cromo con el uso de una columna de intercambio iónico

Juan Barbosa^{1,2*}, Alejandro Camacho^{1,3**}

Abstract

En el presente documento se muestran la síntesis de los distintos complejos hidratados del cloruro de cromo (III), y su caracterización por espectroscopía UV-vis. Los tres complejos son obtenidos in situ al disolver CrCl_3 en agua. La concentración de estos depende del tiempo. Los compuestos son separados usando una columna de intercambio iónico de carácter catiónico, con 3 soluciones distintas de ácido perclórico con concentraciones entre 0.1 M y 4 M como eluyentes.

Keywords

Intercambio iónico, cromatografía, cloruros de cromo, espectroscopía

¹Departamento de Química, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia

²Departamento de Física, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia

³Departamento de Física, Universidad Nacional, Bogotá, Colombia

*Email: js.barbosa10@uniandes.edu.co

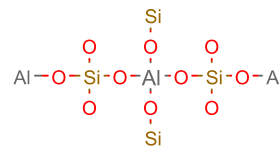
**Email: a.camacho10@uniandes.edu.co

Introducción

Existen una gran diversidad de moléculas que pueden llevar a cabo intercambio de iones en solución. Este fenómeno fue descubierto en 1850 por Thompson y Way, los cuales notaron que los iones de amonio en solución podían ser sustituidos con facilidad por iones de calcio luego de pasar la solución a través de un tubo con tierra en su interior. Cincuenta y cinco años después el mismo principio fue usado para reducir la cantidad de iones Mg(II) y Ca(II) en el agua [1]. La primera publicación científica relacionada con la cromatografía de iones se dio en septiembre del año 1975 demostrando que usando una resina adecuada para la retención de cationes y otra para la retención de aniones el eluyente perdía su conductividad, relacionando esta última, con la detección muy sensitiva de iones en solución. Antes la detección de iones se encontraba condicionada a la fotometría, la fluorescencia y las medidas electroquímicas, abriendo esta nueva técnica las puertas al análisis de múltiples muestras clínicas [2].

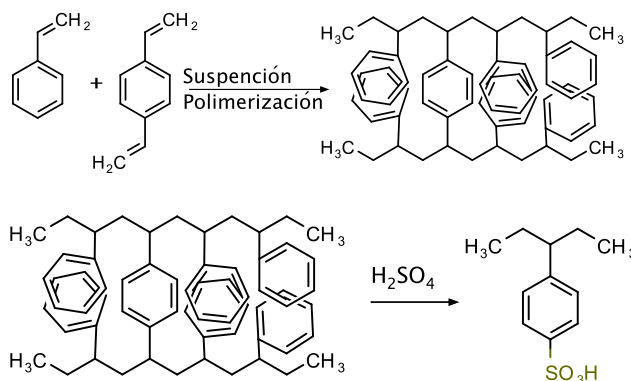
Con el objetivo de hacer el intercambio más eficiente, los procesos fueron enfocados a interacciones líquido-sólido. En la fase líquida se encuentran las especies iónicas a separar, las cuales al interactuar con una resina son retenidas, mientras otros iones son liberados dando lugar a una fase líquida con naturaleza química distinta. Los primeros sólidos usados fueron rocas de zeolita, mineral poroso con alto contenido de aluminosilicatos. Sin embargo la aplicación de la zeolita como intercambiador iónico era limitada, debido a su poca estabilidad en medios ácidos [1].

La solución propuesta fueron resinas sintéticas. En



Esquema 1. Estructura principal de la zeolita, construida a partir de AlO_4^{-5} y SiO_4^{-4} tetraédricos.

un inicio polímeros de metanal y derivados de aminas aromáticas. Para los años 50 la mayoría de las resinas consistían en polímeros de poliestireno [1]. La resina usada en este experimento es un copolímero de estireno y divinilbenceno, al cual se le han agregado grupos bisulfitos, permitiendo el intercambio de especies catiónicas [3].



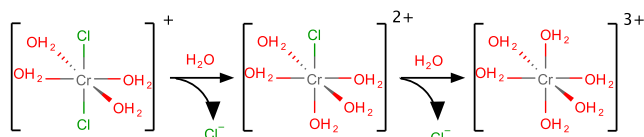
Esquema 2. Síntesis de la resina DOWEX 50WX8 [3].

Lo anterior teniendo en cuenta que el hidrógeno

del sulfito es fácilmente reemplazado por un catión inorgánico. Este proceso se repite permanentemente dando lugar a un equilibrio dinámica para las especies en la resina.



En este caso los cationes corresponden con los complejos hidratados del cloruro de cromo (III). Los complejos se muestran en el [Esquema 3](#), en donde se puede observar como cambia la carga del complejo. Lo anterior constituye un papel fundamental en la forma como interactúa con la resina.



Esquema 3. Complejos de cromo a separar.

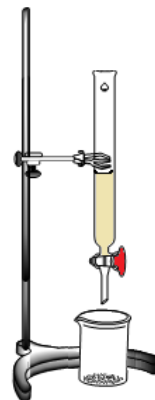
Adicionalmente los complejos en el [Esquema 3](#) presentan esferas de coordinación totalmente distintas, razón por la cual existe un espectro UV-vis característico para cada especie permitiendo que se identifique el complejo en solución y se cuantifique.

1. Metodología

La realización del experimento tuvo lugar en 3 etapas distintas. En primer lugar, la columna fue preparada en líquido usando una relación 2/3 agua resina Dowex 50WX8. La altura de la columna fue de 10 cm aproximadamente. La columna se lava constantemente con agua hasta lograr que esta eluya sin coloración. Tres soluciones de ácido perclórico con concentraciones de 0.1 M, 1.0 M y 4.0 M fueron preparadas en un volumen de 100 mL. Posteriormente fue preparada una solución 0.35 M de cromo (III) aforando 2.33 g de $\text{CrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 25 mL de agua.

La segunda etapa consiste en la caracterización de los distintos iones de cromo en la [Esquema 3](#), para el primero se vierten 2.5 mL de la solución previamente preparada en la columna, y se eluye con una solución HClO_4 0.1 M. La fracción con mayor coloración es analizada usando un espectrofotómetro y cubetas de plástico. Para el ion cloropentaacuocromo(III) se calientan 2.5 mL de la solución inicial de Cr(III) sobre un beaker con agua en ebullición por cerca de 3 minutos, posteriormente este se disuelve en 2.5 mL de agua y se agregan a la columna. En el caso del complejo hexaacuo, 2.5 mL la solución de Cr(III) son adicionados a 2.5 mL de agua y se deja hervir la solución por 5 minutos.

El último procedimiento consiste en la separación de los tres iones presentes, usando la columna en gradiente de concentración. En todos los casos se obtienen los espectros UV-vis de los complejos.



Esquema 4. Montaje experimental para la separación de los iones.

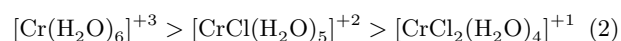
2. Resultados y Discusión

Se realizó la elución consecutiva con las soluciones a diferente concentración de ácido perclórico, esto debido a la acidez característica del metal, tomando una alícuota de cada elución para medir la absorbancia e identificar las longitudes de onda en que se presenta mayor absorción, aprovechando así los cambios en la esfera interna de coordinación del complejo de cromo, pretendiendo con la medida identificar y cuantificar el complejo eluido y su proporción.

Tabla 1. Tabla de resultados: se presentan las longitudes de mayor absorción y el valor de absorbancia para la medida de los tres complejos extraídos c_1 , c_2 y c_3 con sus respectivas replicas si se realizaron.

Complejo	λ_1	A_1	λ_1	A_2
c_1	637.0	0.336	448.0	0.302
R c_1	637.0	0.615	448.0	0.552
c_2	610.0	0.277	430.0	0.351
R c_2	610.0	0.222	430.0	0.522
c_3	604.0	0.299	415.0	0.190

Se pueden hacer dos consideraciones en relación a la estabilidad de los complejos de cromo a separar [Esquema 3](#), y es que en la medida en que los ligandos presentes en la esfera interna del complejo tengan el mismo entorno químico y las mismas propiedades, el sistema logrará alcanzar una mejor distribución espacial y por tanto una mayor estabilidad cuando menos en la esfera interna, reduciendo esto la tensión, las interacciones entre ligandos y la energía del complejo implicando que la estabilidad sea:



Relación que se hace evidente en la longitud de onda absorbida [Tabla 2](#), pues se necesitan ondas con menor

longitud, es decir, mas energéticas para hacer vibrar o absorber el complejo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ con relación a $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{+2}$ y mas energéticas para hacer vibrar o absorber a $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{+2}$ con relación a $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{+1}$ mostrando que los enlaces son mas fuertes y estables en el ion $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$.

Adicionalmente se nota durante la practica que el complejo $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{+1}$ tiene un color verde oscuro, el complejo $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{+2}$ verde claro y el ultimo complejo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ es un violeta muy fuerte.

El segundo aspecto que se puede considerar en relación a los complejos de Cr^{+3} , más allá de la estabilidad es espontaneidad presente, que provoca el intercambio de los iones cloruro por el agua, apoyado lo anterior por los estudios realizados en el año de 1957 por K. Schug y E. King [4] con miras a medir el ΔH del intercambio de ligando a una temperatura y fuerza iónica definida, concluyendo que la entalpía se hace cada vez menor y negativa a medida que se intercambian iones cloruros por agua en la esfera interna de coordinación. Sin embargo para asegurar la espontaneidad de la reacción y en ultimas que se alcance el equilibrio para la concentración de los iones, donde se debe encontrar gran cantidad de iones $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ se debe considerar el efecto que tiene la liberación de iones cloruro a la matriz, aumentando la fuerza iónica y la interacción eléctrica, cuyo efecto puede llegar a tener una entropía negativa. Aun así se debe considerar que el sistema es abierto y tiene constante adición de ácido completamente disociable (ácido perclórico) a altas concentraciones por lo que se puede asumir que el efecto del intercambio de un cloruro (cargado) por una molécula de agua (neutra) no es significativo en comparación.

En la segunda etapa de la experiencia se siembran en la columna 3mL de la solución preparada y se obtienen los siguientes resultados.

Tabla 2. Resultados de la separación de los iones.

Complejo	λ_1	A_1	λ_2	A_2
c_1	610.0	0.159	430.0	0.204
c_2	607.0	0.137	430.0	0.171
R c_2	607.0	0.132	430.0	0.164
c_3	580.0	0.151	410.0	0.204

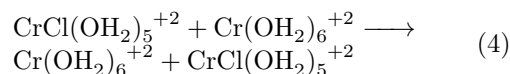
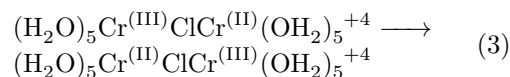
Donde se ve el desplazamiento del ion más inestable $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{+1}$ a $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{+2}$ debido al paso del tiempo.

Adicionalmente la diferencia entre las medidas esperadas y las obtenidas se puede deber a diferencias en la calibración de los equipos utilizados para la medición.

3. Preguntas

- Esta reacción de intercambio de ligandos es catalizada por el ultimo ión ya que la presencia u ausencia de este permite que el intercambio ocurra di-

rectamente sobre la esfera interna de coordinación produciendo un intermediario binuclear donde un atomo de cromo se encuentra en estado de oxidación (III) y el otro en estado (II), dada la versatilidad del cromo como metal de transición.



- Dependiendo la concentración de iones cloruros en la matriz este paso puede llegar a ser determinante en la cinética de reacción así pues al tener ion mercurio en solución se favorece debido a la precipitación de la sal HgCl_2 que desplaza el equilibrio hacia el remplazo del ion cloruro en la esfera interna de coordinación por una molécula de agua.
- Se puede utilizar la columna de intercambio iónico con una resina que permita ya no la retención de especies cationicas sino anionicas, utilizando una sustancia básica, optimizando la concentración para que la sustancia sea mas básica que el compuesto a eluir y mas ácida que el compuesto a retener. Además se debe considerar la estabilidad en solución de la sustancia o el equilibrio presente entre lo iones a separar.
- Se sabe que los complejos de cromo son sustancias en solución son bastante ácidas por la deficiencia de electrones del centro metálico, por lo que es hace falta un ácido fuerte para que estos actúen como bases.
- Se utiliza el estudio UV-vis en lugar de IR porque no solo es un análisis mas sencillo y rápido, sin necesidad de separar el solido o incluir la solución en una celda resistente a la acción del ácido, que no interfiera sino que los picos de absorción que se identifican en UV-vis son suficientes para la identificación de los complejos. Además no se dispone de IR.

4. Conclusiones

El éxito en la extracción depende de la estabilidad de los iones involucrados, de la resina utilizada y su capacidad de retención y de la identificación del pH adecuado para realizar la extracción. Como se discutió anteriormente la concentración de los complejos de cromo tiende hacia el hexaaco como se observa en la [Ecuación 2](#), debido a la duración de tres semanas del experimento, no fue

posible establecer con claridad la concentración de los mismos, y se aplicó como criterio de análisis la longitud de onda de máxima absorción de cada complejo.

Notas y Referencias

- [1] Chan, J. Paul; Yang, L.; Wang, L. K.; Thong, S. *Advanced Physicochemical Treatment Processes*; Humana Press: Totowa, NJ, 2006.
- [2] Roy Wetzel, Pohl C, Riviello J. Ion chromatography. In: Macdonald J, editor. *Inorganic Chromatographic Analysis*. New York: John Wiley Sons, Inc.; 1985. p. 450.
- [3] DOWEX. Fine Mesh Spherical Ion Exchange Resins; DoW Water Solutions.
- [4] Chung K, King E. A calorimetric determination of the values of DH for certain Chromium (III)-Chloride complex ion reactions. *Am Chem Soc.* 1957;3.