

Los estados de oxidación del vanadio: Experimentos a todo color

The oxidation states of vanadium: Full color experiments

Juan Carlos Flores

Dpto. de Química Orgánica y Química Inorgánica, Instituto de Investigación Química "Andrés M. del Río",
Universidad de Alcalá, Alcalá de Henares, Madrid

PALABRAS CLAVE:

Vanadio
Experimentos de
Laboratorio
Rédox
UV-VIS
Andrés Manuel del Río

RESUMEN:

El vanadio, el elemento descubierto por Andrés Manuel del Río, tiene una química acuosa muy adecuada para la realización de experiencias de laboratorio, en las que se puede sacar provecho de la disponibilidad de distintos estados de oxidación contiguos y accesibles, el comportamiento ácido-base de sus compuestos o la química de la coordinación y las propiedades espectroscópicas de sus complejos. A su valor didáctico se suma el atractivo de los colores vistosos de sus combinaciones. Esta aportación describe actividades con compuestos de vanadio que se llevan a cabo en nuestra Universidad desde hace años en cursos avanzados de química inorgánica. Su objetivo principal es que los alumnos registren y analicen espectros electrónicos de especies del metal con distinta configuración *d*.

KEYWORDS:

Vanadium
Laboratory Experiments
Redox
UV-VIS
Andrés Manuel del Río

ABSTRACT:

Vanadium, the element discovered by Andrés Manuel del Río, has an aqueous chemistry very suitable for laboratory experiments, in which the availability of different contiguous and accessible oxidation states, the acid-base behavior of its compounds or the coordination chemistry and spectroscopic properties of its complexes can be exploited. In addition to its didactic value, it is also attractive due to the beautiful color of its combinations. This contribution describes activities involving vanadium compounds that have been carried out in advanced inorganic chemistry courses at our University for years. The main objective is to have students record and analyze the electronic spectra of species of the metal with different *d*-configurations.

Introducción

El vanadio es uno de los tres elementos químicos, junto con el wolframio y el platino, descubiertos por españoles.^[1-3] Andrés Manuel del Río, después de estudiar en la *Complutensis Universitas* de Alcalá de Henares, en la Real Academia de Minas de Almadén y en diversos países europeos, descubrió el elemento en 1801 en Ciudad de México, en muestras de *plomo pardo* (mineral hoy conocido como vanadinita, $Pb_3Cl(VO_4)_3$; ver Figura 1) de las minas de Zimapán. Aunque consideró la posibilidad de denominar al elemento zimapanio por el lugar de procedencia del mineral del hallazgo, lo llamó pancromo debido a la variedad de colores de sus compuestos, rebautizándolo después como eritronio por el color rojizo del sólido al que tienden muchas de sus combinaciones al calentarlas al aire. Su nombre final, vanadio, se lo asignó 30 años después el sueco Nils G. Sefström en honor a Vanadis (Freya), la diosa escandinava de la belleza. El redescubrimiento del elemento por parte de Sefström desencadenó, curiosamente, el reconocimiento final de del Río como su descubridor, aunque la comunidad científica también adoptó, no sin controversia, su denominación como vanadio.

Entre las aplicaciones del vanadio destacan el uso del metal en aleaciones y como aditivo en aceros de altas prestaciones, o el del óxido de vanadio(V) como catalizador en la



Figura 1. Izquierda: Estatua de bronce de Andrés Manuel del Río en el antiguo Real Seminario de Minería (UNAM, Ciudad de México). Derecha: Cristales de vanadinita, reproducido de Ref. [4].

producción de ácido sulfúrico. Además, el vanadio tiene interés bioinorgánico, con enzimas reconocidas (haloperoxidasas y nitrógenasas) y cierto potencial farmacológico (e.g., tratamiento de la diabetes).

Centrados en su comportamiento químico, la realización de experimentos con sustancias de vanadio no solo resulta atractiva por esos colores llamativos que ya cautivaron a del Río y a Sefström, sino que también son sumamente interesantes en el ámbito docente por el amplio abanico de conceptos químicos que se pueden tratar con su ejecución.

Muchas experiencias descritas con vanadio se basan en los estados de oxidación contiguos, que son relativamente estables y fácilmente accesibles para este elemento (+2, +3, +4 y +5), y en las distintas coloraciones de sus iones en disolución acuosa (violeta, verde, azul y amarillo, respectivamente, en medio ácido). Lógicamente, los objetivos y profundidad de esas actividades se deben graduar en función de los destinatarios.

Para eventos de divulgación (jornadas de puertas abiertas, ferias de la ciencia, etc.), se pueden introducir principios redox mediante demostraciones en las que es posible “ver” reacciones de oxidación-reducción a través del cambio de color correspondiente al pasar de un estado de oxidación a otro.^[5,6]

En laboratorios básicos de química, tanto de enseñanza secundaria como universitaria, los alumnos pueden realizar ensayos en los que amplían estos principios ajustando ecuaciones redox y manejando potenciales de reducción para predecir la espontaneidad de las reacciones, e incluso aplicar la ecuación de Nernst.^[7,11] En algunas de esas prácticas se introducen volumetrías redox con permanganato para establecer el estado de oxidación de los iones del vanadio presentes en disolución.^[10,11]

También hay experimentos descritos con permanganometrías diseñados para estudiantes de química inorgánica general,^[12-16] en los que adicionalmente se aborda la síntesis y purificación de compuestos de vanadio,^[13,15,16] o la separación cromatográfica, en columna o TLC, de sus iones en disolución.^[14,15]

Otros proyectos, ya orientados a alumnos senior, proponen trabajos de síntesis complementados con medidas magnéticas o técnicas espectroscópicas,^[17] o laboratorios interdisciplinarios en los que se utilizan complejos de coordinación de vanadio en actividades que entroncan con tópicos como la bioinorgánica,^[18] la catálisis,^[19] o la cinética de las reacciones.^[20]

Las experiencias con compuestos de vanadio que se tratan a continuación giran esencialmente en torno a adaptaciones de las propuestas elaboradas por Ophardt y Stuggia.^[17] Esta práctica se ha consolidado por su valor didáctico en la programación de laboratorio de nuestra Universidad y se viene realizando desde hace años en cursos avanzados de química inorgánica. Su objetivo central es que los alumnos aprendan a analizar e interpretar espectros electrónicos registrando los de especies de vanadio con distinta configuración *d*, al tiempo que revisan aspectos de la química de este metal y adiestran sus habilidades y adquieren competencias técnicas en la síntesis y la caracterización de compuestos inorgánicos.

Prelaboratorio

La actividad comienza instando al estudiante a que prepare la práctica leyendo con atención los objetivos, fundamentos, materiales, procedimientos, etc., así como la bibliografía general y específica recomendada en el guion correspondiente (ejemplo de guion como Material Complementario). El ejercicio anterior debe capacitar al alumno para responder a un cuestionario elaborado con la intención de fomentar y orientar la revisión de aspectos generales de la química del vanadio y la comprensión de los procesos que se van a ensayar. Un posible catálogo de preguntas es el que puede resultar de completar las siguientes tareas. Para cada una de ellas, se proporciona una respuesta.

1. *Buscar información sobre la estabilidad y color en medio acuoso ácido y básico de las especies de V(v), V(iv), V(iii) y V(ii).*

En disolución acuosa el vanadio puede existir en los estados de +2, +3, +4 y +5. Sin embargo, sólo en medio ácido y con V(v) en medio muy básico, se forman especies discretas que se mantienen en disolución de manera relativamente estable.

Termodinámicamente el estado de oxidación más estable en medio ácido o básico es el +3 (ver diagrama de Frost, Figura 2), pero al aire las especies de V(iii) se oxidan, aunque mucho más lentamente que las de V(ii), llegando a requerir días para oxidarse a V(iv) en medio ácido. De los diagramas de potenciales (Figura 2) se deduce que el V(v) es oxidante (se reduce con reductores suaves como el SO₂) y que el vanadio no tiende a la desproporción en medio acuoso en ninguno de sus estados de oxidación.

Vanadio(v): El V₂O₅ (naranja-rojo) es anfótero, poco soluble en agua (disolución amarilla), pero se disuelve en medio alcalino (pH > 13) donde predomina el anión VO₄³⁻ (disolución incolora), mientras que en medios muy ácidos forma complejos con el catión VO₂⁺, como el *cis*-[VO₂(H₂O)₄]⁺ que resulta en agua en ausencia de otros ligandos (disolución amarilla). A valores de pH intermedios se forman múltiples especies condensadas polioxovanadato (naranja), como por ejemplo los decavanadatos, H₂V₁₀O₂₈⁽⁶⁻ⁿ⁾⁻, que predominan a pH entre 2 y 6.

Vanadio(iv): El VO₂ (azul), también anfótero, da polioxovanadatos en medio alcalino (marrón), mientras que en medio ácido y en ausencia de otros ligandos da lugar al ion vanadilo hidratado [VO(H₂O)₅]²⁺ (disolución azul) que, junto con VO₂⁺, es el otro catión oxigenado de vanadio y el más representativo.

Vanadio(iii): El V₂O₃ (negro) es un óxido básico que en agua con ácidos no oxidantes forma el acuacatión complejo [V(H₂O)₆]³⁺ (disolución verde), que al añadir álcali da lugar a precipitados que se oxidan con facilidad al aire.

Vanadio(ii): Las disoluciones de [V(H₂O)₆]²⁺ (violeta), el otro acuacatión simple de vanadio, se preparan por oxidación en medio ácido de compuestos con vanadio en estados de oxidación superiores. Es inestable frente a la oxidación, puede reaccionar con el agua generando H₂ y también forma precipitados que se oxidan con el agua a pH básico.

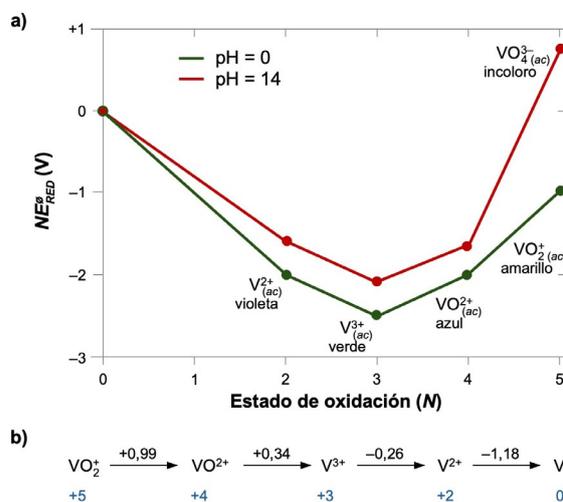


Figura 2. a) Diagrama de Frost-Ebsworth para vanadio a pH = 0 y 14, con indicación del color de las especies discretas y relativamente estables de interés en disolución.

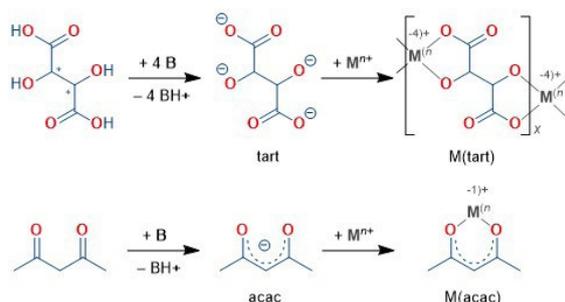
b) Diagrama de Latimer para vanadio a pH = 0.
Fuente: Datos tomados de Ref. [21].

2. *Escribir la estructura y modo de coordinación que presentan los ligandos tartarato (tart) y acetilacetato (acac).*

El ácido tartárico, con sus protones ácidos, da lugar al anión tartarato (tart), que puede actuar como ligando tetradentado con carga -4. Por su topología, el tart generalmente actúa como un ligando puente, formando un quelato con cada metal con un oxígeno de un grupo carboxilato y un oxígeno del alcóxico

adyacente (ver Esquema 1), lo que suele conducir a estructuras polimetálicas extendidas.^[22] Con un kit de modelos moleculares se puede comprobar la dificultad conformacional que presenta el ligando tarttrato para coordinar sus cuatro átomos de oxígeno-dador al mismo átomo central en cualquiera de sus diastereoisómeros, *meso* o *rac*.

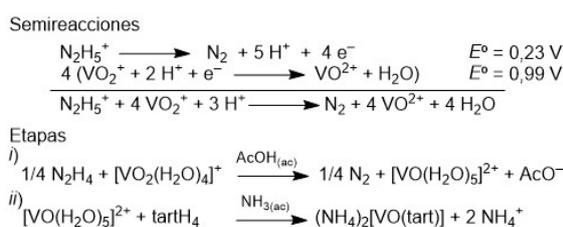
La acetilacetona, como β -dicetona típica, se caracteriza por la acidez de Brønsted de su metileno central y su capacidad para estabilizar por resonancia el enolato que resulta en presencia de una base, el acetilacetonato (acac).^[15] El acac actúa como ligando monoaniónico, generalmente bidentado, formando quelatos en complejos metálicos (ver Esquema 1), aunque se conocen otros modos de coordinación (ver más adelante, Figura 6).^[23]



Esquema 1. Formación y modo de coordinación habitual de los ligandos tarttrato (tart) y acetilacetonato (acac).

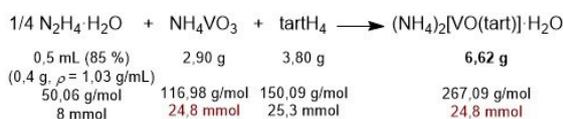
3. *Escribir las reacciones que conducen a los productos $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{tart})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{VO}(\text{acac})_2]$, calculando el rendimiento teórico de cada una.*

3.1.- $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{tart})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. La preparación tiene dos etapas (ver Experimental), una reacción redox en medio ácido, seguida de la formación del complejo final por coordinación del tartrato en medio básico (ver Esquema 2). El metavanadato de amonio de partida, NH_4VO_3 , se disuelve en medio ácido para dar el catión VO_2^+ hidratado, que después es reducido con hidracina al catión vanadilo VO^{2+} . La adición de ácido tartárico y amoniaco como base para su desprotonación, conduce al producto final.



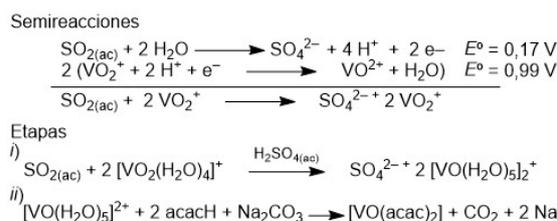
Esquema 2. Semiecuaciones redox con sus potenciales de reducción, y reacciones redox global (i) y ácido-base (ii) en la formación de $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{tart})]$.

Teniendo en cuenta los productos de partida, las cantidades utilizadas y que el producto final se obtiene como un monohidrato, se determina que el rendimiento teórico es de 6,62 g (ver Esquema 3).



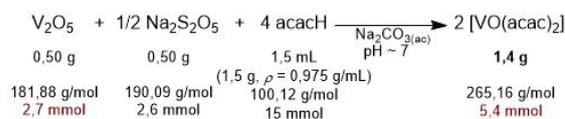
Esquema 3. Reacción global y rendimiento teórico de la síntesis de $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{tart})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3.2.- $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ (ver Experimental). La preparación, de nuevo, consiste en la reducción de V(V) a V(IV) en medio ácido (de VO_2^+ a VO^{2+}), seguido de la formación del complejo quelato con ligandos acac generados en medio básico (ver Esquema 4). El producto de partida ahora es V_2O_5 , que primero se disuelve en medio alcalino, para después añadir ácido en presencia del reductor. Como reductor se utiliza un sulfito en medio ácido (i.e., $\text{SO}_2(\text{ac})$),^[16] aunque también se puede usar etanol.^[15,17] En concreto, aquí se emplea metabisulfito de sodio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, como fuente de sulfito en medio ácido. Como base necesaria para formar el acetilacetonato se utiliza Na_2CO_3 acuoso, que se añade en la etapa de complejación hasta pH neutro.



Esquema 4. Semiecuaciones redox con sus potenciales de reducción, y reacciones redox global (i) y ácido-base (ii) en la formación de $[\text{VO}(\text{acac})_2]$.

Considerando los productos de partida y las cantidades utilizadas, se determina un rendimiento teórico de 1,4 g (ver Esquema 5).



Esquema 5. Reacción global y rendimiento teórico de la síntesis de $[\text{VO}(\text{acac})_2]$.

4. *Determinar el estado de oxidación del vanadio, su configuración electrónica y geometría de coordinación en los dos complejos que se van a sintetizar.*

El vanadio está en estado de oxidación +4 en los dos, por lo que se trata de iones metálicos con una configuración d^1 . En ambos casos, el metal está coordinado al ligando oxígeno y a otros cuatro átomos de oxígeno dador del ligando tart (dos enlaces V-O_(OR) y dos V-O_(COO)) o de ligandos acac (cuatro enlaces V-O_(acac)). Los centros metálicos completan un entorno de coordinación octaédrico con una molécula de agua, que se dispone *trans* al ligando oxígeno para enfrentar los ligandos con menor (H_2O) y mayor (O^{2-}) influencia *trans*. Debido a esa influencia, el enlace con el ligando acua es débil, lo que hace posible aislar al $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ en estado sólido con la sexta posición vacante. El complejo $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{tart})]$ se prepara con una relación molar 1:1 entre vanadio y el ligando tart. Sin embargo, como se ha mencionado, el ligando suele actuar de puente entre centros metálicos debido a su topología, generando estructuras oligo- o poliméricas complejas. En la Figura 3 se representa un posible monómero, al que le corresponde una simetría local C_2 si sus centros estereogénicos tienen la misma configuración, así como el complejo $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ con la molécula de agua coordinada generando un complejo octaédrico de simetría C_{2v} .

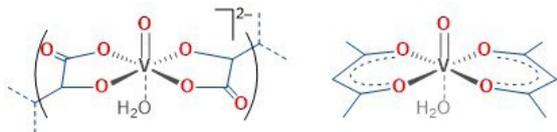
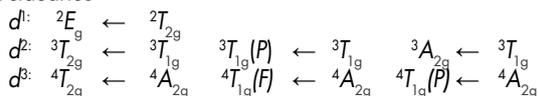


Figura 3. Representación de los entornos de coordinación en disolución acuosa de un monómero $[\text{VO}(\text{tart})]^{2-}$ y del complejo $[\text{VO}(\text{acac})_2]$.

5. Predecir el número de bandas que deben aparecer en los espectros electrónicos de iones metálicos d^1 , d^2 y d^3 en un entorno octaédrico y tetraédrico.

En complejos regulares no distorsionados de esas geometrías y con una configuración d^1 , igual que con d^4 (a.e.), d^6 (a.e.) y d^9 (a.e. = alto espín), solo se espera una banda. Para asignar la banda esperada para el d^1 , aunque es fácil determinar entre qué estados electrónicos se produce la transición con la que se corresponde, se puede utilizar el diagrama de Orgel D, o de correlación para configuraciones d^1 , d^4 , d^6 y d^9 . En complejos no distorsionados de iones d^2 y d^3 las bandas permitidas por la regla de selección del espín son tres y su asignación se puede leer directamente en los diagramas de Tanabe-Sugano correspondientes, o bien utilizando el diagrama de Orgel F/P para iones d^2 , d^3 , d^7 y d^8 (ver Figura 4). Las transiciones para cada geometría y configuración son:

Octaédrico



Tetraédrico

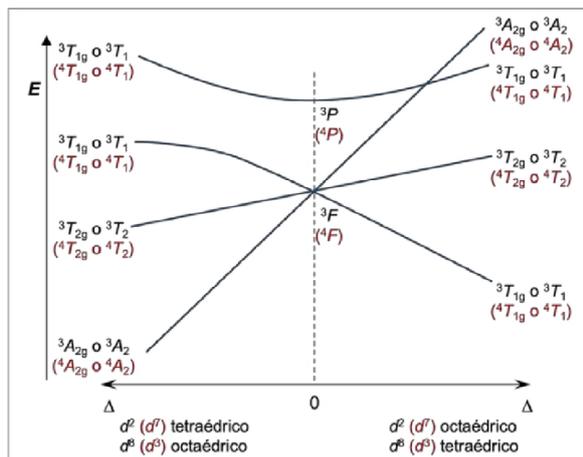
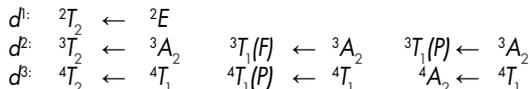


Figura 4. Diagrama de Orgel F/P o de correlación para iones d^2 , d^3 (a.e.), d^7 (a.e.) y d^8 en un campo octaédrico o tetraédrico.

6. Predecir el momento magnético solo de espín esperado para los complejos que se van a preparar.

Se trata de complejos con configuración d^1 , por lo que utilizando la ecuación (1), donde S es el espín total y n el número de electrones desapareados ($S = n/2$), se determina un momento magnético sólo de espín (μ_S) de $1,73 \mu_B$.

$$\mu_S = 2 \sqrt{S(S+1)} \mu_B = \sqrt{n(n+2)} \mu_B \quad (1)$$

Experimental

Para detalles sobre aspectos de organización y seguridad específicos de este laboratorio, ver el ejemplo de guion del Material Complementario.

Procedimientos de síntesis

1. Preparación de $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{tart})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

En un erlenmeyer de 250 mL se mezclan 9 mL de ácido acético glacial, 16 mL de agua destilada y 0,5 mL de $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (85 %, $d = 1,03 \text{ g/mL}$), y se calienta la mezcla a 65°C . A la disolución caliente se le adicionan, junto con otros 50 mL de agua, 2,90 g de NH_4VO_3 . Se continúa el calentamiento y la agitación hasta obtener una disolución homogénea. Se observa desprendimiento de N_2 que cesará, a la vez que la disolución adquiere un color azul intenso.

Después de enfriar la disolución a temperatura ambiente, se adiciona en el siguiente orden y con agitación, 3,80 g de ácido tartárico y 12 mL de $\text{NH}_3(\text{aq})$ concentrado. La disolución de color púrpura obtenida se enfría en un baño de hielo y se añade lentamente, en porciones, sobre 75-100 mL de acetona bien agitada en un vaso de 250 mL (si se forman dos fases se añaden un par de mL más de $\text{NH}_3(\text{aq})$ para precipitar el sólido). El $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{tart})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ precipitado se filtra y lava con acetona. El producto se obtiene como un sólido de color rosa-morado que se seca al aire y se pesa (ver Figura 5). Se registra el espectro IR del sólido y, si es posible, su susceptibilidad magnética.

2. Preparación de $[\text{VO}(\text{acac})_2]$

En un vaso de precipitados de 100 mL se adicionan, 0,50 g de V_2O_5 , 3 mL de NaOH 4 M y 13 mL de agua destilada. Se calienta la mezcla casi hasta ebullición tratando de disolver la mayor cantidad de sólido posible. Se enfría a temperatura ambiente y se añade 0,50 g de disulfito (metabisulfito) de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, seguido rápidamente de la adición de 6 mL de H_2SO_4 2 M, mientras se agita la disolución. La mezcla de reacción se mantiene a ebullición hasta eliminar el exceso de SO_2 . Si fuese necesario eliminar restos de V_2O_5 sin reaccionar, se pasa la disolución en caliente por una placa filtrante, recogiendo el filtrado sobre 1,5 mL de acetilacetona. Esta disolución se neutraliza añadiendo gota a gota la cantidad necesaria de una disolución de Na_2CO_3 (2 g en 10 mL de agua).

La mezcla se enfría en un baño de hielo y el precipitado formado se recoge por filtración, se lava con agua ($2 \times 5 \text{ mL}$), se seca por succión y se pesa el sólido azul obtenido (Figura 5). El producto crudo obtenido se puede recrystallizar disolviéndolo en el mínimo volumen de diclorometano caliente y precipitándolo por adición de igual volumen de hexano. Se registra el espectro IR del sólido y, si es posible, su susceptibilidad magnética.



Figura 5. Muestras de los sólidos de los complejos de vanadio sintetizados. Izquierda: $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{tart})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Derecha: $[\text{VO}(\text{acac})_2]$.

Disoluciones para espectros electrónicos

Se registran los espectros electrónicos de las disoluciones D1 a D6 tal y como se obtienen, excepto la D4 que es preciso diluirla como indica a continuación.

Primero se prepara una disolución madre disolviendo 2 g de NH_4VO_3 en 125 mL de agua en la que se habrá añadido 1 mL de NaOH 6 M. Si es necesario, se calienta suavemente hasta disolver completamente el sólido.

D1. Disolución de $\text{VO}_{2(\text{ac})}^+$ ($\text{cis}[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$)

En un matraz de 100 mL se mezclan 25 mL de la disolución de NH_4VO_3 y 5 mL de H_2SO_4 3 M. Se agita bien durante varios minutos hasta obtener un color amarillo.

D2. Disolución de $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$

En un matraz de 100 mL se mezclan 25 mL de la disolución de NH_4VO_3 , 5 mL de H_2SO_4 3 M y 2 g de Na_2SO_3 . Se agita bien durante varios minutos hasta obtener un color azul.

D3. Disolución de $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

En un Erlenmeyer de 100 mL se prepara una disolución de $\text{VO}_{2(\text{ac})}^+$ mezclando 25 mL de la disolución de NH_4VO_3 con 5 mL de H_2SO_4 3 M. A continuación, se añade un par de puntas de espátula de zinc en polvo y se purga la mezcla durante 2-3 min con un gas inerte para desplazar el oxígeno. Se tapa el recipiente con un tapón con pipeta Pasteur y se agita durante unos minutos hasta que la disolución adquiere un color azul-violeta.

D4. Disolución de $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

En un tubo de ensayo se mezclan 10 mL de la disolución de $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (D2) con 10 mL de otra de $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (D3) y se homogeneiza. Se obtiene una disolución marrón que torna a verde en unos 3 min.

Esta preparación debe hacerse inmediatamente después de preparar la disolución de $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Para registrar el espectro se diluyen 2 mL de la disolución verde hasta 10 mL con agua previamente desoxigenada.

D5. Disolución de $[\text{VO}(\text{tart})]^{2-}$

En un vaso de precipitados se disuelve 1 g de $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{tart})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ en 150 mL de agua destilada y se añaden 4 mL de una disolución $\text{NH}_{3(\text{ac})}$ 6 M.

D6. Disolución de $[\text{VO}(\text{acac})_2]$

En un matraz de 100 mL se disuelve 0,1 g de $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ en 20 mL de metanol.

Resultados del laboratorio

Del mismo modo que para la preparación o planificación previa del laboratorio, a continuación, se propone una serie de tareas, también con respuestas, cuya finalidad ahora es guiar a los alumnos en la interpretación de los resultados y propiciar que el análisis lleve a las conclusiones esperadas de la práctica.

I. Calcular el rendimiento de obtención de los dos complejos sintetizados.

Los rendimientos que se suelen obtener se corresponden con los encontrados en la bibliografía de la Ref. [17]. Es decir, alrededor del 85 % para $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{tart})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (ca. 5,6 g) y entre el 75 y el 83 % (1,0-1,2 g) para $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ (rendimientos teóricos en Esquemas 3 y 5, respectivamente).

II. Señalar la función del disulfito y del carbonato de sodio en la preparación de $[\text{VO}(\text{acac})_2]$.

Ambos participan en una reacción ácido-base (Esquema 6). El metabisulfito en medio ácido se descompone formando $\text{SO}_{2(\text{ac})}$, que es el agente necesario para la reducción de $\text{VO}_{2(\text{ac})}^+$ a

VO^{2+} , mientras que el carbonato sirve para desprotonar el metileno de la acetilacetona en la etapa de neutralización, generando el ligando acac, en forma de la sal de sodio disuelta, que después se coordina al grupo vanadilo.



Esquema 6. Reacciones ácido-base para formar el reductor ($\text{SO}_{2(\text{ac})}$) y el ligando (acac) en la síntesis de $[\text{VO}(\text{acac})_2]$.

III. Identificar la banda de tensión $\text{V}=\text{O}$ en los espectros IR registrados de los complejos.

La absorción para la vibración de tensión del enlace $\text{V}=\text{O}$ suele ser fuerte, aparece en el rango $985 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ y su valor se ve afectado significativamente por la presencia y la capacidad dadora del ligando en la sexta posición, es decir, en *trans* respecto al grupo vanadilo. Para los complejos sintetizados, $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{tart})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{VO}(\text{acac})_2]$, se registran a 944 y 997 cm^{-1} , respectivamente, indicando que el enlace del metal con el óxido es más fuerte en el segundo.

IV. Asignar el modo de coordinación del ligando acac en el complejo $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ analizando la posición de las bandas $\nu_{\text{C}=\text{O}}$.

Como se ha indicado, el ligando normalmente se coordina a centros metálicos como un quelato aniónico. Sin embargo, dependiendo de la saturación coordinativa y de si la acetilacetona se ha desprotonado o no, se pueden dar diversos modos de coordinación (ver algunos modos representativos en la Figura 6).^[23] Las bandas de tensión simétrica y asimétrica $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ de la acetilacetona (acacH) libre aparecen a frecuencias algo por encima de 1700 cm^{-1} , y se desplazan a valores inferiores (típicamente en torno a 1650 cm^{-1}) cuando se coordina como ligando neutro a un centro metálico (**a** en la Figura 6) debido al debilitamiento que se produce en los enlaces $\text{C}=\text{O}$. Con el tautómero enólico actuando como ligando monodentado (**b**), esas bandas aparecen en el rango $1500\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ junto a otra debida al enlace $\text{C}=\text{C}$. Para el ligando aniónico formando un quelato (**c**) las bandas caen por debajo de 1600 cm^{-1} y cuando se trata del ligando formando un enlace $\text{M}-\text{C}$ (**d**) las bandas $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ aparecen en torno a 1650 cm^{-1} .

Para el complejo $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ se observan dos absorciones fuertes a 1535 y 1560 cm^{-1} , lo que está de acuerdo con la coordinación del ligando como quelato aniónico (**c**).

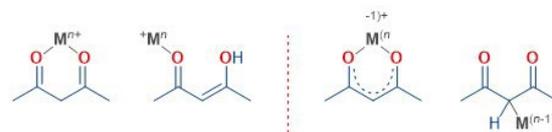


Figura 6. Modos de coordinación de acacH (**a** y **b**) y acac (**c** y **d**).

V. Comparar el momento magnético solo de espín esperado con el momento magnético efectivo que resulta de las medidas de susceptibilidad magnética.

Con una balanza de tipo Evans se puede medir la susceptibilidad en masa, después corregir la susceptibilidad molar para tener en cuenta la contribución diamagnética,^[24] como muestra la ecuación (2), y calcular el momento magnético efectivo con la ecuación (3). Para los complejos $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{tart})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ se determinan valores de μ_{eff} en el rango $1,65\text{-}1,75 \mu_B$, próximos al valor μ_3 calculado para una configuración

d^1 ($1,73 \mu_B$). El resultado está de acuerdo con el hecho de que las contribuciones orbitales al momento magnético suelen ser poco significativas en cationes de la primera serie de transición.

$$\chi_{M(\text{para})} = (\chi_g M) - \chi_{M(\text{dia})} \quad (2)$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2,828 \sqrt{\chi_{M(\text{para})} T} \mu_{\text{B}} \quad (3)$$

$\chi_{M(\text{para})}$	susceptibilidad molar paramagnética en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
χ_g	susceptibilidad en masa en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
$\chi_{M(\text{dia})}$	susceptibilidad molar diamagnética en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
T	temperatura en kelvin; M masa molar en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

VI. ¿Por qué se añade NaOH para disolver NH_4VO_3 ?

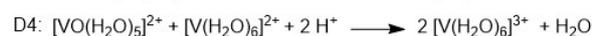
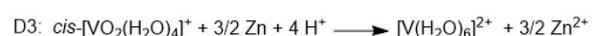
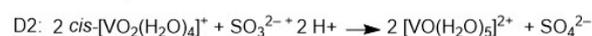
El metavanadato se solubiliza en presencia de hidróxido de sodio dando el ortovanadato (incolore, Esquema 7).



Esquema 7. Disolución de NH_4VO_3 para formar $\text{VO}_4^{3-(\text{ac})}$.

VII. Escribir las reacciones para preparar las disoluciones de $\text{cis}[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

En la primera (D1 en el Esquema 8), la disolución incolora de ortovanadato evoluciona a amarilla como resultado de la formación de $\text{cis}[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ al pasar a un pH ácido (ver colores de las disoluciones en Figura 7). En la segunda y tercera pasa lo mismo, pero en presencia de sulfito el vanadio se reduce a V(IV) dando $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ que es el responsable del color azul (D2), o si el reductor es zinc (D3) el V(V) pasa a V(II) en forma de $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, resultando una disolución de color violeta. Al mezclar D2 y D3 se produce una reacción de coproporción (D4, ver Figura 2) que da lugar al acuacomplejo de V(III), $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, de color verde. El color marrón inicial que se observa al combinar estas dos disoluciones se atribuye a una especie intermedia dimetálica con un óxido puente, $[\text{VOV}(\text{ac})]^{4+}$, que en unos minutos evoluciona al acuacación verde.



Esquema 8. Reacciones que se verifican en la preparación de las disoluciones D1–D4.

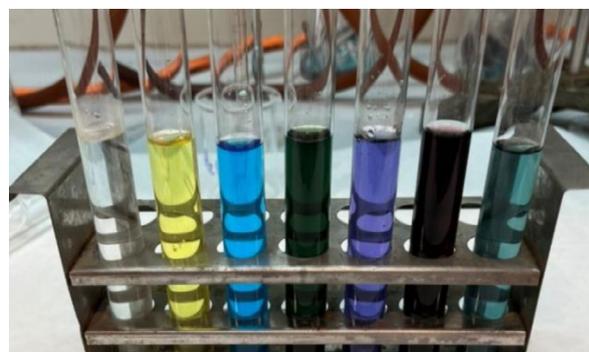


Figura 7. Disoluciones preparadas para registrar espectros electrónicos. De izquierda a derecha: Disolución madre de ortovanadato (incolore), D1: $\text{cis}[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ (amarilla); D2: $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (azul); D3: $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (verde); D4: $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (violeta); D5: $[\text{VO}(\text{tart})\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ (morado); D6: $[\text{VO}(\text{acac})_2\text{H}_2\text{O}]$ (azul verdoso).

VIII. Identificar el gas que se desprende en la preparación de $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (disolución D3).

La disolución D3 se hace en el medio ácido que es necesario para la reacción de reducción de V(V) a V(II). Los protones además activan el zinc metálico, disolviendo el óxido superficial, y puede también oxidar al metal liberándose H_2 .

IX. Interpretar los espectros electrónicos correspondientes y asignar los tránsitos electrónicos que correspondan a las bandas observadas en cada especie de vanadio.

En los espectros que se registran aparecen las bandas recogidas en la Tabla 1, algunas como hombros o solapadas, junto a absorciones muy intensas de transferencia de carga que aparecen generalmente por debajo de 350 nm.

El espectro de la disolución D1 sólo muestra una de esas bandas intensas y ninguna banda $d-d$, como corresponde a un catión d^0 . Como se ha indicado anteriormente, para complejos con un centro metálico con configuraciones d^3 y d^2 se esperan tres bandas. En los espectros de los complejos $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (D4) y $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (D3) son visibles dos y tres bandas, respectivamente, cuyas asignaciones aparece en la Tabla 1.

Los complejos con el grupo vanadilo (disoluciones D2, D5 y D6), dan lugar a tres bandas $d-d$ (Tabla 1), en lugar de la única transición (${}^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g}$) que se espera para complejos octaédricos con centros metálicos d^1 . Este comportamiento espectroscópico se debe a que la simetría real de estos tres complejos no es octaédrica, sino que se dan descensos de simetría con respecto a esa geometría ideal, produciendo desdoblamientos adicionales. Una aproximación para explicarlo es considerar que la disposición de los ligandos óxido y acua sobre el eje z , produce una distorsión tetragonal en el complejo d^1 (ver Figura 8). El resultado es la aparición de niveles excitados de energía adicionales (2E_g , ${}^2B_{1g}$ y ${}^2A_{1g}$ en complejos centrosimétricos) en lugar del término único esperado en la simetría O_h (2E_g).

Tabla 1. Máximos de absorciones $d-d$ en los complejos de vanadio.

Disol.	Complejo	λ_{1-3} (nm)	$\bar{\nu}_{1-3}$ (cm^{-1})	asignaciones
D1	$\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$	–	–	sin bandas $d-d$
D3	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	850	11.765	${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$
		560 360 ^[a]	17.855 27.780	${}^4T_{1g}(F) \leftarrow {}^4A_{2g}$ ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4A_{2g}$
D4	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	610	16.395	${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$
		410 ^[a]	24.390	${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3T_{1g}$
		298 ^[b]	33.557 ^[b]	${}^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$
D2	$[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	775	12.905	${}^2E \leftarrow {}^2B_2$
		630	15.875	${}^2B_1 \leftarrow {}^2B_2$
		350 ^[a]	28.570	${}^2A_1 \leftarrow {}^2B_2$
D5	$[\text{VO}(\text{tart})\text{H}_2\text{O}]^{2-}$	900	11.110	${}^2E \leftarrow {}^2B_2$
		530 ^[c]	18.870	${}^2B_1 \leftarrow {}^2B_2$
		400	25.000	${}^2A_1 \leftarrow {}^2B_2$
D6	$[\text{VO}(\text{acac})_2\text{H}_2\text{O}]$	785	12.740	${}^2E \leftarrow {}^2B_2$
		580	17.240	${}^2B_1 \leftarrow {}^2B_2$
		400	25.000	${}^2A_1 \leftarrow {}^2B_2$

^[a] hombro; ^[b] calculado por solapamiento con banda de transferencia de carga; ^[c] con un hombro a 590 nm.

El espectro del complejo $[\text{VO}(\text{tart})\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ (disolución D5) muestra una cuarta absorción a unos 590 nm, que aparece como un hombro de la segunda banda (ver Figura 9). Por las características del ligando tartrato, cabe esperar un descenso de simetría más acusado que para $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ o $[\text{VO}(\text{acac})_2\text{H}_2\text{O}]$, de manera que esa cuarta banda se interpre-

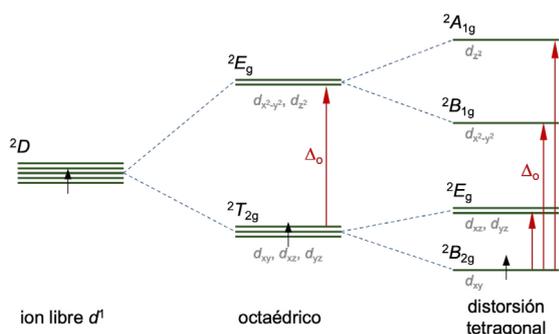


Figura 8. Desdoblamiento de orbitales d y de términos energéticos en complejos octaédricos y con una distorsión tetragonal de un ión d^1 .

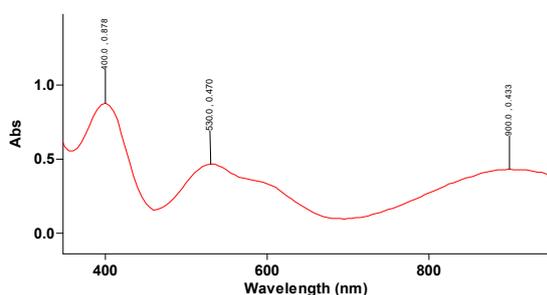


Figura 9. Espectro UV-VIS de $[\text{NH}_4]_2[\text{VO}(\text{tart})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ en disolución acuosa (disolución D6).

ta como el resultado de la pérdida de degeneración también del último término 2E de la estructura distorsionada.

X. Convertir los valores de las bandas en longitud de onda a números de onda en cm^{-1} , estimar el valor del desdoblamiento de orbitales Δ_o y elaborar una serie espectroquímica para los complejos con el grupo VO^{2+} .

Las conversiones a números de onda, $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 10^7/\lambda(\text{nm})$, aparecen en la Tabla 1. Para el propósito de este ejercicio, una aproximación razonable es considerar que el desdoblamiento Δ_o en los complejos $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ coincide con la primera transición en cada caso (11.765 y 16.395 cm^{-1} , respectivamente). Estos dos valores ponen de manifiesto el efecto del aumento del estado de oxidación sobre el desdoblamiento en un complejo. Se pueden determinar valores más precisos de Δ_o si se tiene en cuenta la repulsión interelectrónica, utilizando para ello los diagramas de Tanabe-Sugano correspondientes y la relación de la energía de las dos primeras transiciones de cada complejo. La aplicación del método gráfico a los diagramas d^3 y d^2 de complejos octaédricos conduce a valores de Δ_o de en torno a 12.400 y 17.850 cm^{-1} , respectivamente.

La banda más apropiada para la comparación del desdoblamiento producido por los ligandos en los tres complejos con el grupo vanadilo es la segunda (${}^2B_1 \leftarrow {}^2B_2$). Esa absorción se correspondería con un valor aproximado a Δ_o sin distorsión tetragonal y es la que da cuenta del efecto sobre los orbitales d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$, que son los que se encuentran en el plano de coordinación de los ligandos de interés. Con números de onda de 15.875, 17.240 y 18.870 cm^{-1} se concluye que la serie espectroquímica para los tres ligandos sigue el orden: $\text{H}_2\text{O} < \text{acac} < \text{tart}$.

Conclusiones

Los experimentos planteados permiten ilustrar aspectos fundamentales como el comportamiento ácido-base de compuestos, o principios redox aplicados a reacciones químicas concretas o la estabilidad de derivados del metal en distinto estado de oxidación. Así, entre otros, se pone a prueba el anfoterismo del V_2O_5 , se puede ensayar la condensación de vanadatos en medio muy alcalino con la adición de ácido para formar polioxovanadatos, se estudian especies "dioxo" de vanadio y con el grupo vanadilo, y se realizan reacciones de comproporciónación (e.g., de $\text{V}(\text{II})$ y $\text{V}(\text{IV})$ a $\text{V}(\text{III})$), haciendo un uso tangible de diagramas de potenciales.

Sin embargo, para el nivel de los estudiantes al que va dirigido el laboratorio, la información que se puede obtener de los espectros UV-VIS de los complejos de coordinación resulta más estimulante, debido a su relación con su estructura electrónica y la distribución energética de sus orbitales frontera, o desdoblamiento de los orbitales d según la interpretación simple que hace la Teoría del Campo Cristalino de la interacción de un metal de transición con los ligandos. El alumno puede predecir e identificar transiciones $d-d$ o de transferencia, comprobar el efecto de las distorsiones estructurales en los espectros, manejar diagramas de correlación (Orgel, Tanabe-Sugano), determinar el valor de Δ en distintos complejos y relacionarlo con la serie espectroquímica. Adicionalmente se pueden proponer medidas de magnetismo de compuestos de vanadio o registrar espectros de infrarrojo para identificar bandas de tensión $\text{V}=\text{O}$ en complejos con ese grupo.

Más allá del posible interés y la utilidad que se le pueda encontrar a su contenido, se quiere aprovechar esta aportación para destacar la relevancia de un *alumni* ilustre de la antigua Universidad de Alcalá, Andrés Manuel del Río, el descubridor del vanadio.

Material Complementario

En la web de la revista Anales de Química de la RSEQ (www.analisedequimica.es) se podrá encontrar información complementaria al presente artículo.

Bibliografía

- [1] F. Carrillo Hermosilla, *An. Quím.* **2019**, 115, 85.
- [2] P. Román Polo, *An. Quím.* **2019**, 115, 136.
- [3] G. Pinto Cañón, *An. Quím.* 2019, 115, 140.
- [4] L. Romero, "El eritronio, antecedente del vanadio: Aportación hispano-mexicana a la Tabla Periódica de elementos", *Gaceta UNAM*, disponible en <https://bit.ly/3H3Razt>, Feb 18, **2019** (consultado: 01/07/2025).
- [5] Royal Society of Chemistry, "The oxidation states of vanadium", disponible en <https://bit.ly/3MDEmPN>, (consultado: 01/07/2025).
- [6] W.D. Bare, W. Resto, *J. Chem. Educ.* **1994**, 71, 692-694, <https://doi.org/10.1021/ed071p692>.
- [7] LibreTexts, "Vanadium rainbow", disponible en <https://bit.ly/3Tmfffn>, (consultado: 01/07/2025).
- [8] J. Clark, S.R. Marsden "Chemistry of vanadium", disponible en <https://bit.ly/3MFEEPO>, (consultado: 01/07/2025).
- [9] R.A.D. Wentworth, *J. Chem. Educ.* **1985**, 62, 440-441, <https://doi.org/10.1021/ed062p440>.
- [10] A. Ward Grant Jr., *J. Chem. Educ.* **1977**, 54, 500, <https://doi.org/10.1021/ed054p500>.
- [11] J.M. Davis, *J. Chem. Educ.* **1968**, 45, 473, <https://doi.org/10.1021/ed045p473>.
- [12] F.C. Hentz Jr., G.G. Long, *J. Chem. Educ.* **1978**, 55, 55-56, <https://doi.org/10.1021/ed055p55>.

- [13] W. G. Palmer, *Experimental Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, **1970**, 276-278 y 318-322.
- [14] Z. Szafran, R.M. Pike, M.M. Singh, *Microscale Inorganic Chemistry: A Comprehensive Laboratory Experience*, John Wiley & Sons, **1991**, 246-248.
- [15] C. Glidewell, en *Inorganic Experiments* (Ed.: J.D. Woollins), John Wiley & Sons, **2010**, 109-111.
- [16] C.P. Morley en *Inorganic Experiments* (Ed.: J. D. Woollins), John Wiley & Sons, **2010**, 142-144.
- [17] C.E. Ophardt, S. Stuppia, *J. Chem. Educ.* **1984**, *61*, 1102-1103, <https://doi.org/10.1021/ed061p1102>.
- [18] S.M. Malinak, J.E. Hertzog, J.E. Pacilio, D.A. Polvani, *J. Chem. Educ.* **2019**, *96*, 582-585, <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.8b00543>.
- [19] K.D.M. Charleton, E.M. Prokopchuk, *J. Chem. Educ.* **2011**, *88*, 1155-1157, <https://doi.org/10.1021/ed100843a>.
- [20] K. Elen, A. Hardy, M.K. Van Bael, *J. Chem. Educ.* **2020**, *97*, 1650-1654, <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.0c00010>.
- [21] C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson, **2018**.
- [22] J.J. Cruywagen, J.B.B. Heyns, E.A. Rohwer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1951-1956, <https://doi.org/10.1039/DT9900001951>.
- [23] M. Seco, *J. Chem. Educ.* **1989**, *66*, 779-780, <https://doi.org/10.1021/ed066p779>.
- [24] G.A. Bain, J.F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532-536, <https://doi.org/10.1021/ed085p532>.

Juan Carlos Flores



Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica, Instituto de Investigación Química "Andrés M. del Río", Universidad de Alcalá, Campus Universitario, 28805 Alcalá de Henares, Madrid

E: juanc.flores@uah.es
ORCID: 0000-0001-6356-555X

Juan C. Flores es catedrático de Química Inorgánica desde 2017. Las áreas que mejor define su perfil investigador son la Química Organometálica (metalocenos, metalodendímeros, complejos NHC, etc.) y la Catálisis (hidrogenación, polimerización, formación de enlace C-E, etc.). Con más de 15 años de experiencia impartiendo cursos y materias de Química Inorgánica Avanzada, ha prestado una especial atención a las actividades de laboratorio, con un empeño particular en la dotación instrumental y de equipos a disposición de los alumnos para la caracterización y estudio de compuestos inorgánicos, así como la armonización de la información manejada por los profesores del laboratorio.



ZARAGOZA 17 - 20 NOV 2025

Salón Rioja del Patio de la Infanta

