

Material Complementario

Los estados de oxidación del vanadio: Experimentos a todo color.

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.

c-e: juanc.flores@uah.es

Índice de Contenido:

Ejemplo de guion de prácticas con las experiencias..... S2-S7

Nº 8 Estados de Oxidación del vanadio. Estudio de sus espectros electrónicos

Revisado 2024-25

| | |
|----------------------------|--|
| material específico | Placa agitadora-calefactora, agitador magnético, un gas inerte, tapón o septum con pipeta Pasteur, matraz Kitasato esmerilado, placa filtrante nº 3. |
| reactivos | <p><i>Campana de gases:</i> AcOH conc. (glacial), HCl_(ac) conc., acetona, hidracina monohidrato 85%, etanol, H₂SO₄ conc., cloroformo, hexano, NH_{3(ac)} conc., pentano-2,4-diona, metanol.</p> <p><i>Balanzas:</i> ácido tartárico, Na₂S₂O₅, NaOH, Na₂CO₃, Na₂SO₃, V₂O₅, NH₄VO₃, Zn en polvo.</p> |
| objetivos | <ul style="list-style-type: none">- Preparar compuestos de V en distintos estados de oxidación.- Registrar espectros electrónicos y de IR.- Interpretar y analizar espectros electrónicos y de IR. |
| introducción | <p>El vanadio se caracteriza por su tendencia a dar compuestos en una variedad importante de estados de oxidación y fácilmente observables por los diferentes colores que presentan. Por ello es un metal muy adecuado para llevar a cabo distintos tipos de estudios. Por ejemplo, resulta interesante comparar la estabilidad relativa de estos estados de oxidación. Para el vanadio, el estado de oxidación más alto conocido es (V), en el que se conocen especies como [VO₂(H₂O)₄]⁺ en medio ácido, VO₄³⁻ en medios muy alcalinos y aniones condensados (VO₃)_nⁿ⁻ que se presentan en sustancias tales como NH₄VO₃, que contiene cadenas con unidades VO₃⁻ (tetraedros VO₄ compartiendo vértices).</p> <p>El tratamiento de los vanadatos con una variedad de agentes reductores lleva a la formación en disolución de especies con estados de oxidación inferiores a (V), dando especies generalmente coloreadas. Por otro lado, las especies de vanadio en estados de oxidación bajos se oxidan rápidamente en disolución por acción del oxígeno atmosférico.</p> |

Los espectros electrónicos de los complejos de metales de transición muestran absorciones en la zona visible-UV debidas a transiciones electrónicas $d-d$, además de las debidas a transferencia de carga metal-ligando. Los complejos de vanadio proporcionan buenos ejemplos con los que ilustrar el uso de los diagramas de Orgel y Tanabe-Sugano para la interpretación de espectros electrónicos.

Tres de los estados de oxidación fácilmente accesibles para el vanadio, V(IV), V(III) y V(II), nos pueden servir para analizar los espectros electrónicos producidos por configuraciones electrónicas comunes (d^1 , d^2 y d^3 , respectivamente). Conocida la configuración y la geometría del complejo, el número y asignación de las bandas observadas se deduce con ayuda del diagrama de Tanabe-Sugano que corresponda.

En esta práctica se pretende preparar algunas combinaciones de vanadio representativas de algunos de sus estados de oxidación posibles, para después registrar y analizar sus espectros electrónicos.



Bibliografía

- Información sobre estabilidad de estados de oxidación del vanadio se puede encontrar en cualquier libro de química inorgánica, por ej. Shriver, Housecroft, Cotton, Greenwood, etc. Información sobre espectros electrónicos en Shriver, Housecroft.
- C. H. Ophardt, S. Stupgia, *J. Chem. Educ.* 1984, 61, 1102; J. J. Cruywagen, J. B. B. Heyns, E. A. Rohwer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1990, 1951; J. B. Cohen (Merck), U.S. Pat. Nº 3076830A.
- M. Seco, *J. Chem. Educ.* 1989, 66, 779.
- Woollins, 1994, pág. 116.



Cuestiones Previas

- i. Busca información sobre la estabilidad y color en medio acuoso ácido y básico de especies de V(v), V(IV), V(III) y V(II).
- ii. Escribe la estructura y modos de coordinación que presenta los ligandos “tart” y “acac”.
- iii. Escribe las reacciones que conducen a los productos $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{tart})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ y calcula el rendimiento teórico de cada una.
- iv. Determina el estado de oxidación del vanadio, configuración electrónica y geometría en ambos complejos.
- v. Predice el número de bandas que deben aparecer en los espectros electrónicos de iones d^1 , d^2 y d^3 en un entorno octaédrico y tetraédrico.
- vi. Predice el momento magnético solo de espín esperado para las especies que vamos a preparar.

A. Síntesis de $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{tart})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{VO}(\text{acac})_2]$.

procedimiento

A1. Síntesis 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 %, $d = 1,03 \text{ g/mL}$), calentándose 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. Si apareciera un precipitado negro, se eliminar por filtración.

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 $\text{NH}_{3(\text{ac})}$ 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. Tras la precipitación de $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{tart})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ como un sólido de color rosa-morado, se filtra y lava el sólido con acetona. El producto obtenido se seca al aire. [Nota: Si se forma un acetite es porque no hay suficiente amoníaco, se evidencia si huele a ácido acético, y el tartárico no se desprotona. En ese caso añadir unos mL de $\text{NH}_{3(\text{ac})}$ para precipitar el sólido]

A2. Síntesis de $[\text{VO}(\text{acac})_2]$.

La preparación de este compuesto se puede llevar a cabo a través de dos procesos ligeramente diferentes. *En el laboratorio seguiremos el método 2.*

i. Método 1

Se introducen 1,50 g de V_2O_5 , 4 mL de agua, 3 mL de H_2SO_4 18M y 8 mL de etanol en un matraz de 100 mL. La mezcla se mantiene a reflujo y con agitación, durante 1 h, periodo en el que el alcohol reduce V(v) a V(IV). Se filtra la disolución de color azul oscuro obtenida para eliminar el óxido que haya quedado sin reaccionar y entonces se adicionan al filtrado 4 mL de acetilacetona (pentano-2,4-diona) y se mezcla bien. La disolución se neutraliza mediante adición lenta de una disolución de 6,50 g de carbonato sódico anhidro disueltos en 40 mL de agua destilada. El compuesto esperado, que es de color verde azulado, empieza a precipitar a un pH de 3,5. Se filtra la disolución y el producto se seca al aire.

ii. Método 2



ATENCIÓN

- Cada cinco alumnos preparan 100 mL de disolución H_2SO_4 2M.
- Cada diez alumnos preparan 100 mL de disolución NaOH 4M.

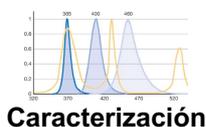


CUIDADO

- En la reacción se desprende SO_2 , que es un gas sofocante irritante y tóxico. Realiza la reacción en una campana de gases. Diclorometano también es algo peligroso, manipúlalo en una campana.

En un vaso de precipitados de 100 mL se adicionan, 0,50 g de V_2O_5 , 3 mL de NaOH 4M 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 2M, mientras se agita la disolución. Entonces la mezcla de reacción se mantiene a ebullición hasta eliminar el exceso de SO_2 . En caliente se filtra la disolución, a través de una placa filtrante si es necesario para eliminar restos de V_2O_5 sin reaccionar, 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 (2×5 mL) y se seca por succión. El producto crudo obtenido se recristaliza disolviéndolo en el mínimo volumen de diclorometano caliente y precipitándolo por adición de igual volumen de hexano. El producto purificado se filtra y seca por succión.



Caracterización

- Registra los espectros infrarrojos de los complejos formados.
- Mide su susceptibilidad magnética (ver práctica 5 de este guión).



Cuestiones Finales

1. Calcula el rendimiento de obtención de los dos complejos.
2. ¿Cuál es la función del disulfito y del carbonato de sodio en la preparación de $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ según el método 2?
3. Intenta identificar la banda de tensión $\text{V}=\text{O}$ en los espectros IR registrados.
4. De los posibles modos de coordinación del ligando acac, asigna el modo presente en el complejo $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ analizando la posición de la banda ν_{CO} .
5. Compara el momento magnético solo de espín esperado

con el momento magnético efectivo que resulta de las medidas de susceptibilidad magnética.

B. Preparación de disoluciones para registrar sus espectros electrónicos.



ATENCIÓN

- Antes de las preparaciones, cada cinco alumnos preparan 100 mL de disolución de NaOH 6M, 100 mL de disolución de NH_{3(ac)} 6M y 2 × 100 mL de disolución H₂SO₄ 3M.

procedimiento

Prepara una disolución de NH₄VO₃ disolviendo 2 g en 125 mL de agua en la que se habrá añadido 1 mL de NaOH 6M. Si es necesario se calienta suavemente para disolver el NH₄VO₃. Las disoluciones para registrar los espectros electrónicos se utilizan tal y como se preparan e indica a continuación, excepto la de [V(H₂O)₆]³⁺ que es preciso diluirla (ver **B4**):

B1. Disolución de VO₂⁺ (cis-[VO₂(H₂O)₄]⁺)

En un matraz de 100 mL se mezclan, en campana, 25 mL de la disolución de NH₄VO₃ y 5 mL de H₂SO₄ 3M. Se agita bien durante varios minutos hasta obtener un color amarillo.

B2. Disolución de [VO(H₂O)₅]²⁺

En un matraz de 100 mL se mezclan, en campana, 25 mL de la disolución de NH₄VO₃, 5 mL de H₂SO₄ 3M y 2 g de Na₂SO₃. Se agita bien durante varios minutos hasta obtener un color azul.

B3. Disolución de [V(H₂O)₆]²⁺

Se prepara el ión VO₂⁺ en un recipiente de 100 mL mezclando “*justo antes de registrar el espectro*” 25 mL de la disolución de NH₄VO₃ con 5 mL de H₂SO₄ 3M, para a continuación añadir un par de puntas de espátula de Zn_{polvo}. Inmediatamente después, purga la disolución durante 2-3 min con nitrógeno para eliminar el oxígeno. Tapa el recipiente con un tapón con pipeta Pasteur y agita durante unos minutos hasta que la disolución adquiriera un color azul-violeta.

B4. Disolución de [V(H₂O)₆]³⁺

En un vaso mezcla 10 mL de la disolución de [VO(H₂O)₅]²⁺ (**B2**) con 10 mL de [V(H₂O)₆]²⁺ (**B3**) recién preparada, para obtener una disolución marrón que se vuelve verde a los 3 min.

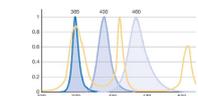
Esta preparación debe hacerse inmediatamente después de preparar la disolución de [V(H₂O)₆]²⁺. Para registrar el espectro diluye 2 mL de la disolución verde hasta 10 mL con agua desoxigenada mediante purga con nitrógeno gas.

B5. Disolución de $[\text{VO}(\text{tart})]^{2-}$

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 añadir 4 mL de una disolución $\text{NH}_3(\text{ac})$ 6M.

B6. Disolución de $[\text{VO}(\text{acac})_2]$

Disuelve 0,1 g de $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ en 20 mL de metanol.



Caracterización

- Registra los espectros electrónicos de cada especie.



Cuestiones Finales

1. ¿Por qué se añade NaOH para disolver NH_4VO_3 ?
2. Escribe las reacciones para preparar $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, determinando el estado de oxidación, configuración electrónica y entorno geométrico del centro metálico en cada caso.
3. En la preparación de $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ se puede observar el desprendimiento de un gas. Interpreta este resultado.
4. Interpreta los espectros electrónico correspondientes y asigna los tránsitos electrónicos que correspondan a las bandas observadas para cada especie de vanadio.
5. Convierte los valores de las bandas en longitud de onda (λ , nm) a números de onda (cm^{-1}), estima el valor del desdoblamiento de orbitales Δ_o y elabora una serie espectroquímica para los complejos con el grupo VO^{2+} .