

Más vale poco y bueno...

Microescala en Química General

*Rosa María González-Muradás, Pilar Montagut y Carmen Sansón**

Abstract (Microscale in General Chemistry)

Protecting the environment has been a general concern all over the world; it has been the reason for a change in scientific and technological development. Closely relate to it has emerged the term "Green Chemistry", expressing the ecological balance of chemical processes. Within this context, the experimental teaching of chemistry with microscale techniques is the least polluting alternative, which also gives an answer to the preoccupation for the high expenses of chemical reactants.

It is reported an experimental manual to the teaching of the topic "Chemical Equilibrium". The idea was taken from the paper published by Shakhashiri, 1980, who has proposed this experiment as a demonstration, therefore, a great amount of reactants are handled. The authors have modified and adapted it to the microscale technique.

Resumen

La preocupación mundial por la conservación del medio ambiente ha dado lugar a un cambio dentro del desarrollo científico y tecnológico. Estrechamente relacionado con éste ha surgido la "química verde", como una expresión de equilibrio ecológico en los procesos químicos. Dentro de este contexto, la enseñanza experimental de la química con técnicas de microescala es una alternativa menos contaminante y que responde, también, a la preocupación por el alto costo de los reactivos químicos.

Se presenta un guión experimental para la enseñanza del tema "Equilibrio químico". La idea se tomó de un trabajo publicado por Shakhashiri (1980) quien propone este experimento a nivel de experiencia de cátedra, por lo que se manejan grandes cantidades de reactivos. Las autoras lo modificaron y adaptaron a la técnica de microescala.

Antecedentes

Conforme se acerca el final de este siglo, ciertos temas han adquirido prioridad. La sociedad ha sido testigo de la preocupación de cómo el medio ambiente se ha convertido en un factor importante en el desarrollo de la ciencia y de la tecnología. Debido a esta inquietud, se han generado dife-

rentes términos para capturar esta idea tan importante. Una de las expresiones más conocidas es la de "química verde" (Collins, 1995) que supone que los procesos químicos acarrearán consecuencias negativas que deben reemplazarse por alternativas que generen menor contaminación o sean no contaminantes.

Esta hipótesis ha demostrado ser verdadera en casos muy importantes como son el "efecto invernadero", el adelgazamiento de la capa de ozono, los contaminantes generados por el uso de la gasolina, etcétera.

La idea de la química verde es ética y políticamente poderosa. Está encaminada a su incorporación en el campo fértil de la enseñanza, que debe incidir en los laboratorios de investigación y en las aulas. Sugiere insistir en la sustitución de reactivos y el uso de tecnologías que no perjudiquen el medio ambiente, utilizar fuentes de energía "verde" (como la energía solar) y la eliminación del uso de halogenuros de alquilo en la refrigeración, entre otras.

Esta propuesta presenta a los académicos la oportunidad de desarrollar una nueva forma de enseñar la química más optimista, al planear su contribución al futuro.

Con respecto al trabajo en el laboratorio, hace énfasis entre la coordinación del aprendizaje desde la perspectiva "holística" y el manejo de desechos y del equipo. Hace hincapié en el almacenaje, uso y cuidado de los materiales que se usan en el laboratorio.

Destaca la importancia de involucrar a los estudiantes en el análisis riesgo/beneficio de las actividades experimentales y, dentro de este contexto, el uso de las tres R: "Reducir, Reusar, Reciclar", lo que explica el auge que ha adquirido en estos últimos años la adopción de técnicas a nivel micro o semimicroescala en el laboratorio, en lugar de las macro técnicas tradicionales.

Bajo esta visión se presenta este artículo cuyo objetivo es:

"Fomentar un cambio cultural en la comunidad estudiantil, a través del uso de las técnicas de microescala, que propicie la utilización racional de los recursos y haga conciencia sobre la contaminación y conservación del medio ambiente, sin detrimento de la calidad de la enseñanza." (Carrillo, 1997)

La siguiente práctica es una propuesta que aborda el tema de equilibrio de complejos en disolución acuosa, realizada por estudiantes del primer semestre de licenciatura en la asignatura Química General, en la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

* Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, 04510.
Recibido: 8 de julio de 1997; Aceptado: 28 de septiembre de 1997.

El artículo original en que se basa este experimento se presentó en macroescala (Shakhashiri, 1980) y se implementó por las autoras con la técnica en microescala, con la enorme ventaja de que el uso de las sustancias no implica riesgos. No obstante, por precaución, se hace hincapié en el tratamiento cuidadoso de las mismas (Szafran, 1989).

Cabe aclarar que la estructura del protocolo podría hacer parecer que el trabajo es "demasiado" guiado, por lo que es importante señalar que está dirigido a estudiantes de primer ingreso, grupos de tipo masivo (55 alumnos simultáneamente en el mismo laboratorio) y heterogéneos en su composición. Durante el trabajo experimental, se invita al estudiante a reflexionar por medio de:

- Las **guías**, que se incluyen al final de cada protocolo, que orientan sobre los fenómenos que ocurren y sus bases teóricas.
- Las **reflexiones**, que enfocan la atención de los estudiantes en los momentos claves de la experimentación.
- Las **alertas**, que son llamadas de atención para que el estudiante tenga cuidado con el manejo de reactivos, en el momento preciso en que los va a utilizar.
- El **manejo de residuos**, en el que se dan las instrucciones pertinentes para la formación de actitudes responsables ante la contaminación ambiental, haciendo conciencia en el estudiante la conveniencia del tratamiento y control de residuos.

PROTOCOLO PARA EL ALUMNO

Experimento: Los compuestos de coordinación y algunas de sus reacciones en disolución

Introducción

Los *compuestos de coordinación*, también denominados *complejos*, son compuestos en los que un átomo o ion metálico "coordina", es decir, liga directamente a sí un cierto número de moléculas neutras o de iones negativos, llamados *ligantes*. Por ejemplo, cuando una solución de CuSO_4 , que contiene esta sal en forma de iones Cu^{2+} y SO_4^{2-} , se trata con NH_3 , se observa un oscurecimiento del color azul y, en ciertas condiciones, se puede obtener una nueva sal cristalina de fórmula $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$. Las cuatro moléculas de NH_3 están ligadas directamente al cobre, que está presente en forma de catión complejo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (catión tetraamincobre). Cada uno de los cuatro enlaces está formado por un par de electrones.

Los iones complejos juegan un papel importante en muchos procesos químicos y biológicos.

En medicina, se utilizan agentes quelantes como el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y el 2,3-dimercaptopropánol (BAL) en el tratamiento de envenenamiento por plomo y mercurio.

Estudios recientes han demostrado que algunos de los compuestos de coordinación del platino inhiben eficazmente el crecimiento de células cancerosas.

Los compuestos de coordinación juegan muchos papeles importantes en animales y plantas; son esenciales en el almacenamiento y transporte de oxígeno, como agentes que transfieren electrones, como catalizadores y en la fotosíntesis. Como ejemplos de compuestos de coordinación se pueden citar la hemoglobina y la clorofila.

La extracción de la plata y el oro mediante la formación de ciano-complejos y la purificación del níquel por conversión del metal al compuesto gaseoso $\text{Ni}(\text{CO})_4$ son ejemplos comunes del uso de los compuestos de coordinación en procesos metalúrgicos (Chang, 1982).

Objetivos

- Realizar reacciones de formación de complejos en solución y reconocerlos por alguna de sus propiedades.
- Deducir, mediante experimentos adecuados, la estabilidad relativa de algunos complejos.
- Aprender a utilizar las escalas de cologarismo de la concentración de partículas.
- Reforzar los conocimientos sobre estequiometría.

Problema

¿Cuál es la estabilidad relativa de los complejos del Ni(II) con el amoníaco, la etiléndiamina y el cianuro? ¿Cómo influyen la dilución y el pH en la estabilidad de los complejos?

Materiales y reactivos:

Materiales	Reactivos
17 tubos de ensayo de 10 x 75 mm	NiSO_4 0.2 M
1 gradilla	Etiléndiamina (En) al 12.5% v/v
8 pipetas Beral etiquetadas	Amoníaco 6 M
1 Plseta	KCN 1 M
	HCl dil. 1:1

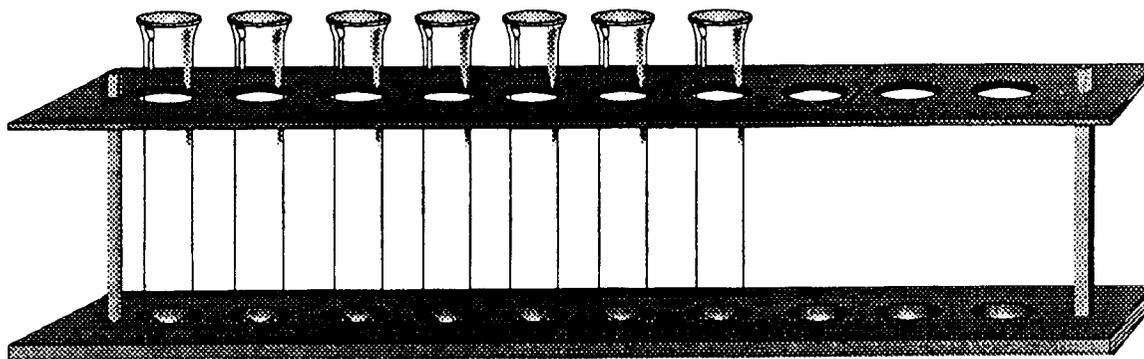
Procedimiento experimental:

Experimento "A". Formación de los complejos Ni(II) con etiléndiamina

- 1) Numerar siete tubos de ensayo y agregar a cada uno 10 gotas de sulfato de níquel (II) 0.2 M. El tubo 1 servirá como testigo.

ii ALERTA !!

Las sales de níquel son **IRRITANTES**. La etiléndiamina es **CÁUSTICA** y sus vapores irritan la piel y sistema respiratorio.



2) Agregar a cada tubo la cantidad de etilendiamina indicada en la tabla siguiente. Agitar cada tubo después de la adición de etilendiamina.

3) Escribir el equilibrio que se presenta con cada uno de los complejos formados con el Ni(II) y la etilendiamina. Expresar la constante de cada equilibrio planteado.

Tubo #	Gotas de etilendiamina	Observaciones
1A	0	
2A	1	
3A	1	
4A	2	
5A	2	
6A	5	
7A	5	

Guardar los tubos del 1A al 7A para el experimento "B"

**Experimento "B". Equilibrios competitivos .
Protonación del ligante**

A los tubos 2A, 4A y 6A (preparados en el experimento "A"), adicionar 1, 2 y 4 gotas de HCl dil 1:1, respectivamente. Anotar sus observaciones y conclusiones. Los tubos restantes servirán de testigos.

!! ALERTA !!
El ácido clorhídrico puede producir quemaduras al contacto con la piel.

Reflexiones para el alumno

- 1) Calcular la concentración en mol/L de una disolución de etilendiamina al 12.5% v/v. ($\rho = 0.9 \text{ g/cm}^3$; pureza = 99%; masa molar = 60.1 g/mol) (Perry, 1992).
- 2) Considerando que una gota entregada por una pipeta Beral tiene un volumen aproximado de 0.03 mL, calcular el número de moles de Ni(II) y de etilendiamina de acuerdo con el número de gotas que se propone en el procedimiento experimental. Relacionar el color de los complejos obtenidos en los diferentes tubos con su estequiometría. Consultar la guía 1.

Tubo #	Moles Ni (II)	Moles En	Rel. esteq. Ni-En	Fórmula complejo	Color
2A					
4A					
6A					

Tubo #	Gotas de HCl	Observaciones
2A	1	
4A	2	
6A	4	

Reflexiones para el alumno

- 1) Escribir las ecuaciones de las reacciones llevadas a cabo en el experimento "B", así como también las constantes de equilibrio de las reacciones planteadas.
- 2) ¿Cómo afecta la presencia del ácido clorhídrico en los equilibrios de los complejos Ni-En? Consultar las guías 2 y 3.

EXPERIENCIA DE CÁTEDRA

Los siguientes experimentos ilustran las diferentes estabilidades de los complejos de níquel con varios ligantes. Consideramos que es importante realizarlo para que los estudiantes tengan un panorama más completo sobre la química de los complejos en disolución. Debido a que se maneja cianuro de potasio y, como se sabe, su uso implica un riesgo muy grande, se recomienda que el ensayo lo realice el profesor.

Experimento "C". Estudio de la estabilidad de los complejos de níquel con diferentes ligantes

- 1) Numerar cinco tubos de ensayo y colocar en cada uno de ellos 10 gotas de NiSO_4 0.2 M.
- 2) A los tubos 2C y 3C, agregar siete gotas de NH_3 6M agitar y hacer observaciones.
- 3) En los tubos 3C y 4C, adicionar cinco gotas de etiléndiamina al 12.5%. Agitar y hacer observaciones.
- 4) Añadir 15 gotas de KCN a los tubos 3C y 5C. Agitar y hacer observaciones.
- 5) Al tubo 4C agregarle 15 gotas de NH_3 6 M. Agitar y anotar las observaciones.
- 6) En el tubo 5C, adicionar 15 gotas de etiléndiamina al 12.5%. Agitar y anotar las observaciones.

Notas:

- 1) Los tubos No. 1C, 2C, 4C y 5C se utilizan como testigos
- 2) Al principio de la adición de KCN, se observa la aparición de un precipitado de color verde, que puede ser: $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{CN})_2$ o $\text{Ni}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, los cuales se disuelven rápidamente cuando se agrega un exceso de KCN.

Reflexiones para el alumno

- 1) Escribir las reacciones que se efectúan en los tubos 2C, 4C y 5C. Consultar las guías 1 y 4.
- 2) Explicar los fenómenos observados en el tubo 3C y plantear las reacciones involucradas en el experimento. Consultar la guía 5.
- 3) Explicar las observaciones realizadas en los experimentos planteados en los incisos 5 y 6.
- 4) A partir de sus conclusiones, trazar una escala de $p\text{Ni}$ ($-\log [\text{Ni}^{2+}]$) que permita poner de manifiesto la estabilidad de los diferentes complejos de níquel con los ligantes estudiados. Posteriormente, comparar el orden de estabilidad de los complejos propuestos por usted y los informados en la literatura. Consultar la guía 5.

Experimento "D". Efecto de la dilución

Numerar cinco tubos de ensayo y agregar, a cada uno de ellos, 10 gotas de sulfato de níquel (II) 0.2M. Continuar como lo indica la tabla siguiente:

Tubo #	Gotas de NH_3 6M	Gotas de KCN 1M	mL agua destilada	Observaciones
1D			1	
2D	1		1	
3D	1			
4D		15	1	
5D		15		

Nota:

En presencia de OH^- el níquel (II) forma el hidróxido correspondiente.

Reflexiones para el alumno

- 1) ¿Cómo influye la dilución en la estabilidad de los complejos?
- 2) Experimentalmente se observa que cuando se diluye la solución del complejo $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, se nota la aparición de un precipitado. Explicar este fenómeno con el criterio del principio de Le Chatelier.
- 3) De los dos complejos estudiados, cuál es el más estable? ¿Por qué?

Manejo de residuos

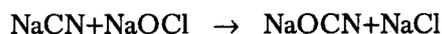
Níquel: La especie debe estar en disolución. Agregar lentamente una disolución de sulfuro de sodio para precipitar el sulfuro de níquel y ajustar el pH de la solución a 7 para completar la precipitación. Filtrar el precipitado, el cual se enviará a confinamiento. En el filtrado, destruir cualquier exceso de sulfuro con hipoclorito de sodio (Lenga, R.E., 1988).

Etiléndiamina: Reacciona violentamente con percloratos, acroleína, acetato de vinilo, clorohidrinás. Es incompatible con agentes oxidantes, halogenuros de fósforo, por lo que se debe tener cuidado en el momento de su confinamiento y no mezclarla con cualquiera de estas sustancias.

Para su confinamiento, se debe guardar en frascos debidamente etiquetados, bajo la campana, para su posterior incineración por personal capacitado para ello.

Cianuro de sodio o potasio: Por medio del hipoclorito

de sodio, se pueden oxidar pequeñas cantidades de cianuro de sodio o de potasio para formar el cianato, relativamente inocuo.



La oxidación debe realizarse en una campana de extracción con buena ventilación.

Procedimiento

Los residuos de cianuro producidos durante la práctica, que fueron recolectados en frascos debidamente etiquetados, se tratan con un exceso del 50% de blanqueador comercial para lavandería (0.75 M); se deja reposar por varias horas.

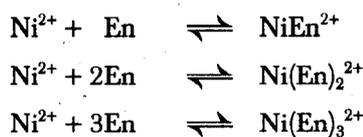
La mezcla se puede desechar por la tarja, permitiendo que haya un flujo abundante de agua (Alberty, 1983).

GUÍAS

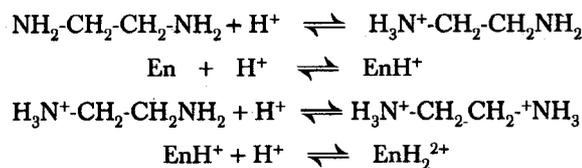
1) La etiléndiamina se representa por En y su fórmula desarrollada es la siguiente:



El Ni(II) forma con la etiléndiamina (En), tres complejos de estequiometría 1:1, 1:2 y 1:3



2) La etiléndiamina es una base que puede aceptar hasta dos protones para formar las especies EnH^+ y EnH_2^{2+}



3) Los lugares de enlace (pares electrónicos no compartidos) en los ligantes que forman los complejos metálicos, a menudo también tienen afinidad por iones hidrógeno. Las excepciones son ligantes como cloruro, bromuro, yoduro y tiocianato, pues son aniones de ácidos fuertes. Si el pH es suficientemente elevado, este efecto será despreciable, debido a que será demasiado poco lo que se convierte del ligante en HL (forma ácida), como para causar alguna diferencia apreciable en su concentración. Sin embargo, a pH más bajo, el ligante se verá progresivamente forzado a formar su ácido conjugado, por lo que ya no está tan accesible para formar

un complejo con el ion metálico (Ramette, 1983). Ejemplo: El Fe^{3+} forma con el F^- el complejo FeF^{2+} , que se disocia de acuerdo con el siguiente equilibrio:



Por otra parte, en disolución acuosa los iones F^- participan en el equilibrio con los H^+ , según la reacción:



Reacción global:



Analizando este último equilibrio con el criterio de Le Chatelier, se puede concluir que cuanto mayor es la concentración de los protones, tanto mayor es la destrucción del complejo.

4) El níquel forma con el amoníaco el complejo más rico en este ligante: $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, cuando hay exceso de amoníaco.



En presencia de exceso de cianuro, el níquel forma el complejo más rico en el ligante: $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$.



5) Para explicar el razonamiento de la predicción de una reacción de intercambio de partícula se tomará el siguiente ejemplo, en donde se intercambia a la partícula Fe^{3+} :

El complejo ferritiocianato se disocia de acuerdo al siguiente equilibrio:



Por otra parte, el Fe^{3+} puede reaccionar con el fluoruro para formar el complejo ferrifluoruro según la siguiente reacción:



Reacción global: suma de las ecuaciones (1) y (2).



Para que esta última reacción se lleve a cabo, se necesita que el donador 1 sea más fuerte que el donador 2 y que el receptor 2 sea más fuerte que el receptor 1.

Para predecir las reacciones de intercambio de partícula es necesario disponer de una tabla de las constantes de disociación de los complejos. Para el ejemplo anterior, se dispone de las siguientes constantes de disociación:

$$Kd^1 = [|Fe^{3+}| |SCN^-|] / [FeSCN^{-2+}] = 10^{-2.1}$$

y

$$Kd^2 = [|Fe^{3+}| |F^-|] / [FeF^{2+}] = 10^{-5.5}$$

Podemos emplear escalas de cologarismo de la concentración de la partícula intercambiada que nos permitan predecir cualitativamente el sentido en el que se dará una reacción.

Para el ejemplo propuesto, la partícula intercambiada es el Fe^{3+} , por lo que se trazará una escala de pFe ($-\log [Fe^{3+}]$). Para ello se toman en cuenta los valores de las constantes de disociación de cada complejo estudiado.

$$Kd^1 = [|Fe^{3+}| |SCN^-|] / [|FeSCN^{2+}|] = 10^{-2.1}$$

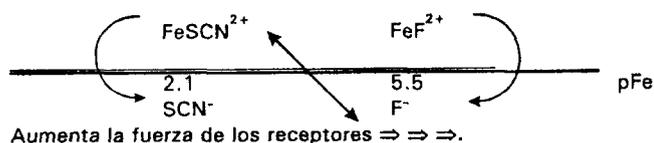
Si $|SCN^-| = |FeSCN^{2+}|$, entonces $Kd^1 = [Fe^{3+}] = 10^{-2.1}$

Aplicando $-\log$ a ambos lados, se convierte en:

$$pKd = pFe = 2.1$$

Se hace un razonamiento similar para el otro complejo.

⇐ ⇐ ⇐ Aumenta la fuerza de los donadores



De acuerdo con la escala planteada, la predicción de la reacción se da entre el donador más fuerte y el receptor más fuerte, esto es:



Referencias

Aráneo A., *Química Analítica Cualitativa*, McGraw-Hill, Colombia, 1981, p. 254-255.

Chang, R., *Química*, 4ª ed., McGraw-Hill, México, 1992, p. 254-255.

Carrillo M., González R.M., Hernández G., Montagut P., Nieto E., Sandoval R., Sansón C., *Microescala. Química General Manual de Laboratorio*, Facultad de Química, UNAM, 1997.

Collins J.T., *Introducing Green Chemistry in Teaching and Research*, *J. Chem. Ed.*, 72[11], 965-966, 1995.

Lenga, R.E., *The Sigma-Aldrich Library of Chemical Safety Data*, 2ª. ed., Sigma Aldrich Co., EUA, 1988, p. 1604, 2538.

Perry, *Manual del Ingeniero Químico*, 6ª ed., vol. 1, McGraw-Hill, México, 1992, p. 3-41.

Ramette, R.W., *Equilibrio y análisis químico*, Fondo Educativo Interamericano, México, 1983, p. 475.

Shakhashiri B. Z., Dirren G.E. & Juergens F., Color, Solubility and Complex Ion Equilibria of Nickel(II) Species in Aqueous Solution, *J. Chem. Ed.*, 57[12], 900-901, 1980.

Szafran Z., Singh M., Pike R., *The Microscale Inorganic Laboratory. Safety, Economy, and Versatility*, *J. Chem. Ed.*, 66[11], A263-A267, 1989. ■

Tercer Simposium Internacional ESIQUE

La Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del Instituto Politécnico Nacional (ESIQUE) invita a la comunidad científica, académica y empresas o personas relacionadas con la práctica profesional y el desarrollo académico de las ingenierías Química y/o Metalúrgica, a participar en el

TERCER SIMPOSIUM INTERNACIONAL ESIQUE

a efectuarse los días 27, 28 y 29 de mayo de 1998, en la ciudad de México. Este evento forma parte de la conmemoración del 50 Aniversario de la Fundación de la ESIQUE.

El simposium comprenderá:

- Catalysis (B. Gates); Supercritical Fluids Processes (V. Krukonis); Thermodynamics (S.I. Sandler, D. Richon); Reaction Engineering (R.G. Anthony); Environmental Engineering (por definirse); Process Simulation (J. Boston); The Chemistry of Petroleum (J.G. Speight); Membrane Technology (D.R. Paul, por confirmar); Metallurgy Processes (por definirse); Characterization of Materials (por definirse); Advanced Processes (por definirse).
- Sesiones técnicas
- Exposición industrial
- Festival cultural

Asimismo, habrá cursos especiales impartidos en inglés por los profesores invitados, los días 25 y 26 de mayo de 1998.

El cuerpo del trabajo deberá escribirse de acuerdo con el formato general presentado en: www.esique.ipn.mx/sympo3.html

Fechas límite

- 16 de enero de 1998, recepción de trabajos en extenso;
- 20 de febrero de 1998, notificación sobre la aceptación del trabajo por el Comité Científico.
- 27 de marzo de 1998, recepción de trabajos corregidos para su publicación.

Correspondencia

Luis A. Galicia Luna, Ricardo Macías Salinas
 Graduados ESIQUE, Laboratorio de Termodinámica, edificio Z, 1º piso, Secc. 6, Zacatenco, UPALM, México, D.F. 07738
 Tel./fax: 729 6000, ext. 55133
 Fax: (5) 586 2728