

UN METAL CON MUCHO COLOR: EL CROMO

En la Europa de mediados del XVIII, había llamado la atención un mineral procedente de unas minas de plomo situadas en Siberia. Lehmann, director del Real Museo de San Petersburgo, comisionado por Catalina II de Rusia, lo estudia en 1766 y por su brillante coloración rojo transparente¹ lo llama **PLOMO ROJO DE SIBERIA**. En 1770, lo describe de forma similar Pallas, académico de San Petersburgo, quien lo redescubre en la mina Beryosovsk, en los Urales². Vauquelin y Malquart, lo analizan en París y no le dan en principio importancia, pues según ellos estaba compuesto por dióxido de plomo, hierro y aluminio, y por lo tanto no aportaba nada nuevo al mundo de la Química, salvo el color que producía la mezcla de metales. Sin embargo Bindheim en Moscú, discrepa de ellos, pues había encontrado en el mismo mineral, el ácido molíbdico que recientemente había descubierto y aislado Scheele, junto con níquel, cobalto y cobre. Vistas las diferencias, Vauquelin en 1797 repite con más cuidado los análisis, fundiendo el mineral con carbonato potásico, consiguiendo carbonato de plomo y la sal potásica de un ácido desconocido, diferente del molíbdico, que tratado por sales mercúricas producía un precipitado rojizo. Un año después, trabajando con este compuesto, consigue el óxido que por reducción produjo un metal nuevo, cuyas características no correspondían a ningún otro conocido. No lo bautiza él sino sus colegas y amigos, el mineralogista Haüy y su antiguo profesor Fourcroy. Lo llaman **CROMIUN** o **CHROMIUM**, que en latín significaba color, tomado a su vez del griego **CROS** y **CREAS** (κρέας, carne³). El **CHROMIUM** va a originar todas las denominaciones del metal; el castellano **CROMO**, el inglés **CHROMIUM**, el alemán **CROM**, así como el símbolo Cr del sistema periódico.

¿Por qué los compuestos de cromo eran tan fuertemente coloreados?

Aunque ya se aclaró y justificó el tema del color en los metales, vamos a desarrollarlo más profundamente en sus combinaciones químicas, no sólo para el cromo, sino aplicándolo a metales que se aislarán posteriormente y cuyos nombres parten de los mismos orígenes.

El color de un ión metálico es el complementario del correspondiente a la energía luminosa que absorbe. ¿En qué emplea la energía luminosa que puede absorber? Normalmente en tránsitos d-d, esto es, los electrones al recibir esta energía saltan del orbital d en el que se encuentran a otro vacío, ello implica que estos orbitales, inicialmente degenerados (tenían la misma energía) en función de los elementos o grupos con los que se combine (ligandos) y de su número (forman lo que se llama un complejo, por lo general en toda su química en medio acuoso), se desdoblán en niveles energéticos. En el caso del cromo y de muchos elementos de su familia, el número de grupos capaz de rodearle es de 6, y el desdoblamiento de los 5 orbitales d, se produce en virtud de la colocación espacial de los ligandos, por lo general lo más separados posible (el rodearse de 6, implica una disposición octaédrica).

¹ La descripción del mineral se la hace por carta a Buffon, en 1766. En ella se indica, que debido a las coloraciones de sus compuestos, podría tratarse de "un plomo mineralizado con un espato selenítico y partículas de hierro". Moriría al año siguiente, debido a una explosión en el laboratorio al obtener un compuesto de arsénico.

² Decía Pallas: "Ese mineral de plomo puede tener distintos colores, pero con más frecuencia tiene el del cinabrio. Los cristales del mineral pesado, que tienen forma de pirámides irregulares, se esparcen en el cuarzo a la manera de pequeños rubís".

³ El griego κρέας, procede de la raíz indoeuropea kreud y krewd, y está emparentado con el color, con referencia al sanguinolento de la carne cruda, que en sánscrito era kravis.

Este desdoblamiento se realiza en dos niveles, uno formado por orbitales denominados t_{2g} que no interactúan fácilmente, para formar los orbitales moleculares, y el otro que integra los e_g que sí lo hace. La formación de orbitales moleculares (OM) por combinación lineal de los de los ligandos (GOL, grupo de orbitales de los ligandos), implica 6 OM enlazantes de menor energía, y otros 6 OM antienlazantes de mayor. Cada ligando suele aportar un par de electrones (en el caso del agua, uno de los no enlazantes del oxígeno), con lo cual se completan los 6 OM enlazantes. Quedan por lo tanto los electrones que disponía el ión metálico en sus orbitales t_{2g} , que resultará el orbital ocupado de mayor energía (H.O.M.O.), y que al recibir energía se trasladarían al primer orbital antienlazante, (L.U.M.O. orbital molecular desocupado de menor energía), en este caso el $(e_g)^*$ (el asterisco indica el carácter antienlazante). Cuanto mayor sea la diferencia energética entre el orbital t_{2g} y el $(e_g)^*$, mayor energía absorberán y el ion metálico presentará un color determinado.

¿De qué depende la diferencia energética?

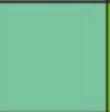
La diferencia energética depende, del propio metal y de su situación en la tabla periódica, o sea del nivel en el que se encuentran los electrones d. Un ión metálico en 4d, absorbe de un 40 a un 50% más que un 3d, y un 5d, un 20% más que un 4d. Esta diferencia generalmente aumenta de izquierda a derecha en la ordenación de elementos, y sobre todo con la carga del ión metálico. También depende del grupo o grupos con los que interactúe. En 1938, Tschusida, ordenó a estos grupos según dicha interacción, en lo que denominó serie espectroquímica, precisamente por la influencia que tendría en el color del compuesto. Ésta integra desde el ión yoduro I^- , el que producía el menor desdoblamiento y los restantes halógenos, pasando por el agua y el amoníaco, hasta aquellos que lo producían mayor como el grupo ciano $(CN)^-$, o el carbonilo CO.

La energía también puede modificarse por la transferencia de electrones ya sea del metal a orbitales π de los ligandos (retrodonaciones), y en este caso al tener menos energía los t_{2g} del metal, la diferencia con los $(e_g)^*$ aumenta, o al contrario, si son los ligandos los que transfieren electrones π de sus orbitales antienlazantes, a los d del metal, en cuyo caso tendrán más energía los t_{2g} del metal (reciben carga), la diferencia con los $(e_g)^*$ disminuye. Estas transferencias de carga provocan por lo general colores más intensos que los simples saltos $t_{2g} - (e_g)^*$, y grandes variaciones energéticas entre el H.O.M.O. y el L.U.M.O.

La diferencia energética, representada por Δ (el símbolo de incremento), o por $10Dq$ (diferencia de desdoblamiento) no sólo se traduce en un color, sino también en una modificación de las características magnéticas. Si es grande, los electrones d tienen a aparejarse con lo cual, si su número es par y menor que 6, es diamagnético (complejo de bajo spin), como ocurre con los metales 4d y 5d y si es pequeño, podrán entrar desaparejados, produciéndose el paramagnetismo⁴ (complejo de alto spin).

Jørgensen, en su tesis doctoral de 1964, consiguió tabular estas diferencias energéticas, disponiéndolas en función de dos parámetros: el f sin unidades, que dependía del ligando (referido al agua, como valor unitario), y el g, que dependía del ion metálico, en $cm^{-1} \cdot 10^{-3}$. Para el Cr^{3+} , $g=17,4$ y para el agua $f=1$, por lo que $\Delta = 17000 cm^{-1}$ que sería la energía capaz de absorber. Según el cuadro de colores:

⁴ Los términos diamagnético (oposición al magnetismo) y paramagnético (lo contrario a diamagnetismo), así como dieléctrico, derivados del griego, fueron creados por Faraday con ayuda de su amigo, el escritor Whewell, que sí sabía griego, aunque no física.

Radiación absorbida	UV	Violeta	Indigo	Azul	Azul verdoso	Verde	Amarillo limón	Amarillo	Naranja	Rojo	Púrpura
λ (nm)	<400	410	430	480	500	530	560	580	610	680	720
Energía (cm ⁻¹)	25000	24400	23200	20800	20000	18900	17900	17300	16400	14700	13900
Color del compuesto	Incoloro	Amarillo limón	Amarillo	Naranja	Rojo	Púrpura	Violeta	Indigo	Azul	Azul verdoso	Verde
											

Su color será amarillo. En el Cr^{6+} , al aumentar la carga también lo hace la energía, llegando Δ a 22000 cm^{-1} , con color rojizo pasando por el anaranjado.

Pues bien, el **PLOMO ROJO DE SIBERIA**, no era más que cromato de plomo PbCrO_4 , de ahí el color rojizo, que pasaba a amarillo al ser tratado con carbonato potásico. Por otra parte el óxido que se obtuvo por reducción era verde (el oxígeno disminuye Δ , al trasladar electrones de sus orbitales no enlazantes). Todos estos efectos que implicaban cambios de colores, motivaron el nombre de **CROMIUM**, dado por Haiüy y Fourcroy a este elemento. Realmente no eran debidos a él sino a los diferentes iones de sus combinaciones químicas.