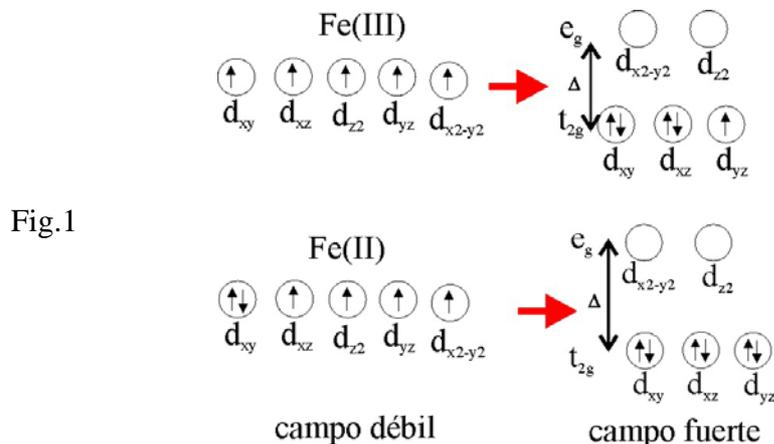


Complejos del Hierro (Primera parte)

Los compuestos de coordinación del Fe(II) y Fe(III), son muy conocidos, pues quizá fueran los primeros complejos empleado comercialmente, que dieron lugar a nombres de otros compuestos químicos como el ácido prúsico, azul de prusia etc¹, y por otra parte son indispensables para la vida humana, porque gracias a ellos se puede transportar el oxígeno a los diferentes tejidos².

El Fe(III), dispone sus 5 electrones desapareados, en los 5 orbitales atómicos d, con la máxima multiplicidad de espín, mientras que el Fe(II), surgiría con un par de electrones en un orbital d y cuatro mas, sin pareja.



Si los ligandos son de campo débil, provocan un pequeño desdoblamiento, el complejo será de alto espín, como ocurre con el agua, o los halógenos (F, Cl). Sin embargo con ligandos de campo fuerte, esto es aquellos ligandos que interactúan fuertemente con el elemento central, estos electrones se agrupan en los 3 orbitales de menor energía (t_{2g}), quedando un electrón sin pareja, en el caso del Fe(III) (fig.1). El desdoblamiento de estos grupos de orbitales atómicos t_{2g} y e_g , en función de la interacción con los ligandos, grupos con pares de electrones solitarios, permite saltos electrónicos por absorción de energía luminosa en el espectro visible, que provoca que el compuesto tome colores complementarios espectaculares, muy apropiados para ser visionados en foto digital. Los complejos del hierro, siempre tienen estructura octaédrica³, con 6 puntos de coordinación.

La serie espectroquímica de Tsuchida, clasifica los ligandos por su interacción con los iones centrales, en este caso el Fe(III), sería $I^- < Br^- < Cl^- < F^- < R-OH < H_2O < NCS^- < NH_3 < CN^-$

Cuanto mayor sea la interacción con los orbitales d, según su orientación espacial, será mayor el desdoblamiento entre niveles, y por lo tanto, mayor será la diferencia energética Δ , mayor la frecuencia ν de la radiación absorbida, menor su longitud de onda λ . En función de eso la radiación absorbida, los colores que se observan vienen dados en la tabla 1.

Tabla.1

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

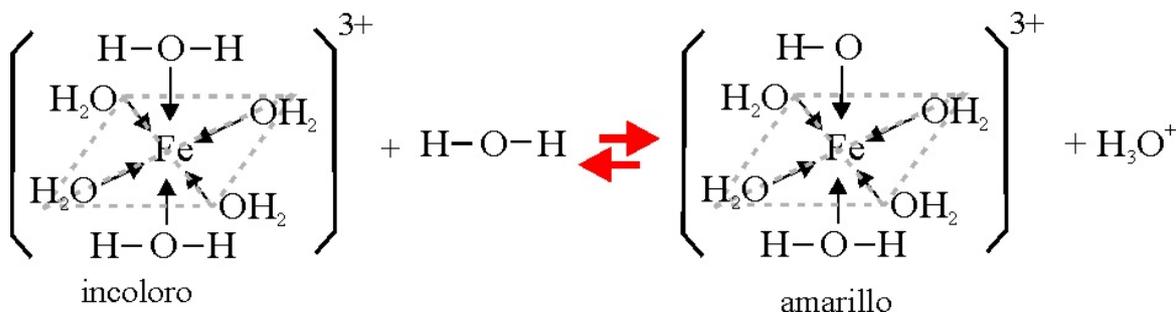
¹ Dicho compuesto se describió por primera vez en la Miscellanea Berlinensia, en 1710, habiendo sido obtenido por el tintorero berlinés Diesbach, al querer preparar una "laca de cochinilla", con una potasa fabricada por Dippel, en la purificación del aceite animal que llevaba su nombre (oleum animale Dippeli), de ahí el nombre de "azul de Prusia" o "azul de Berlin" (el actual ferrocianuro potásico). Posteriormente Macquer lo bautizaría como sal lixivial de la sangre, y así aparece en la primera enciclopedia química que éste escribiera.

² El oxígeno es transportado por la mioglobina o por la hemoglobina de la sangre, como un ligando coordinado al Fe(II), en la oximioglobina y en la oxihemoglobina, que le reserva un punto de coordinación suficientemente protegido, para que no se produzca la oxidación a Fe(III).

³ A veces el sexto punto de coordinación está vacío como ocurre en la mioglobina y en la hemoglobina.

Sin embargo mientras los complejos de alto espín del hierro(III), son incoloros, o con colores pálidos, los que forma con ligandos de campo fuerte como el tiocianato o el cianuro, dan lugar a colores muy intensos. Ello es debido a otro efecto que se superpone con el anterior. Existe una transferencia de carga del ligando, al ion central, Fe(III), con captura de un electrón por parte de éste y reducción a Fe(II). Este hecho es el que hace que los colores sean especialmente vistosos.

Para nuestra sección tomaremos nitrato de hierro(III) cristalizado disolviéndolo en una gota de agua, con una coloración ligeramente amarilla, debido a la hidrólisis del complejo



El proceso en la química a la gota es como aparece en las fotos de las figuras 2 y 3.

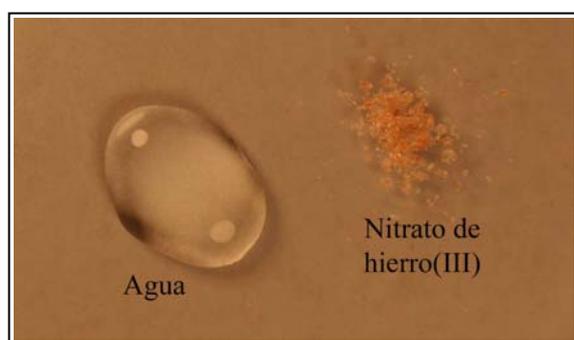


Fig.2



Fig.3

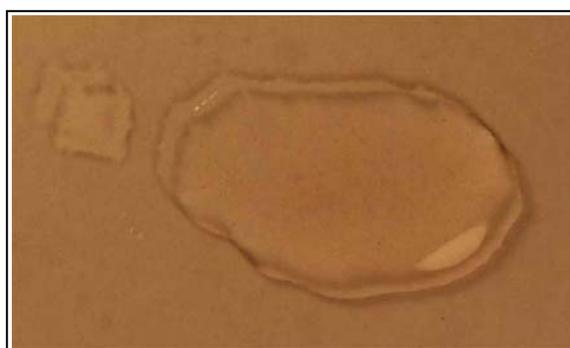


Fig.5

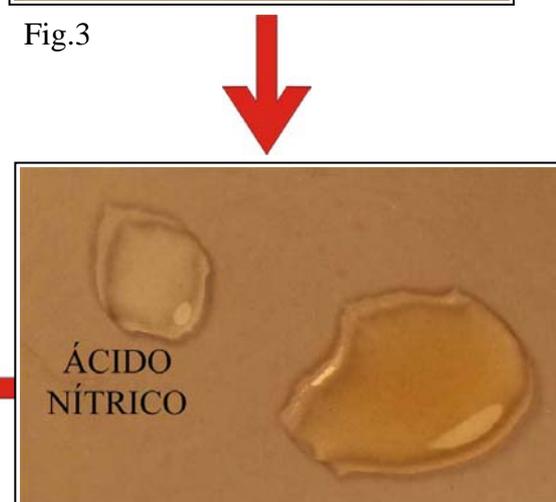
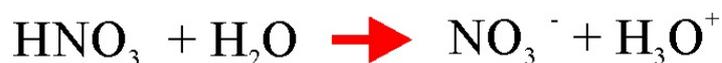
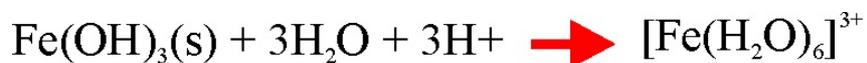
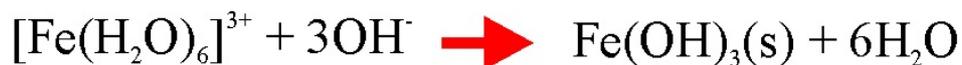


Fig.4

La adición de ácido nítrico desplaza el equilibrio hacia la izquierda, apareciendo incoloro, según el proceso:



Si se agrega NaCl(s), otra vez amarilla, por sustitución de un ligando H₂O por cloro. La adición de ortofosfato, hace desaparecer el color, por sustitución del ligando Cl por dihidrógeno ortofosfato. Si agregamos NaOH 6N, aparece un precipitado marrón de hidróxido de hierro(III) que se disuelve al agregar otra vez ácido nítrico concentrado, según los procesos:



En nuestros ensayos a la gota, se reproduce en las fotografías de las figuras 6, 7, 8 y 9(detalle)

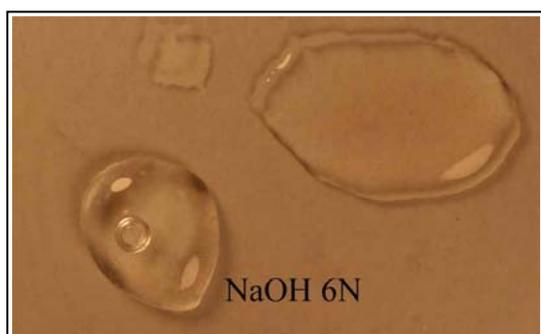


Fig.6



Fig.7



Fig.9

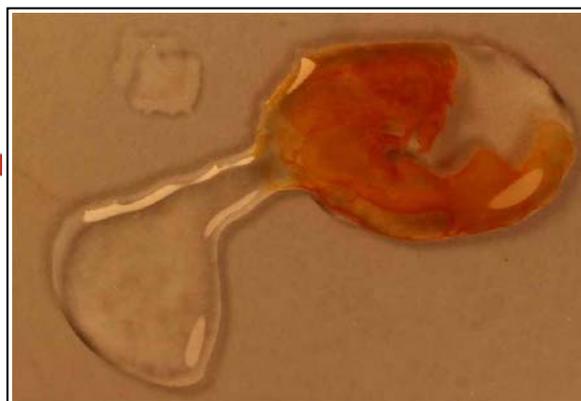
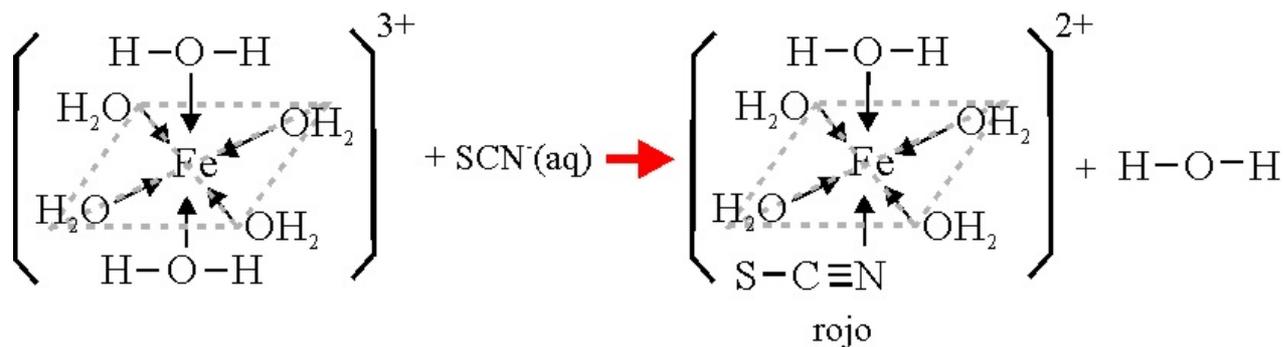


Fig.8

Como se aprecia en la fig 8, la adición de ácido nítrico concentrado, no sólo disuelve el precipitado, sino que produce un proceso redox con el agua, con desprendimiento de gases, ya de NO₂ y N₂O₄, ya de O₂.

Si se agrega tiocianato potásico, se sustituye un ligando acuo por tiocianato, produciéndose una intensa coloración roja (“sangre de toro”), debido a una banda de absorción entre 445 y 450nm⁴.



Las fotografías del proceso se dan en las figuras 10 , 11 y 12 (detalle).

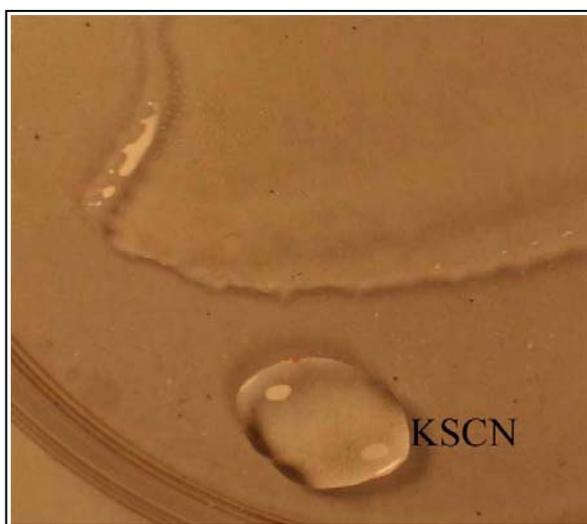


Fig.10



Fig.11

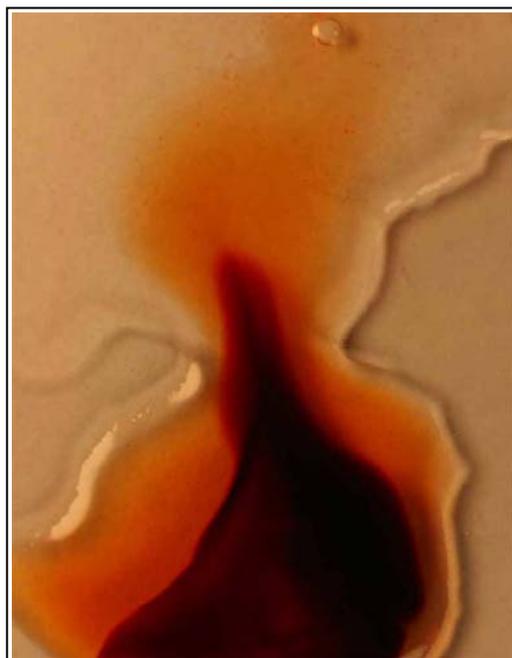
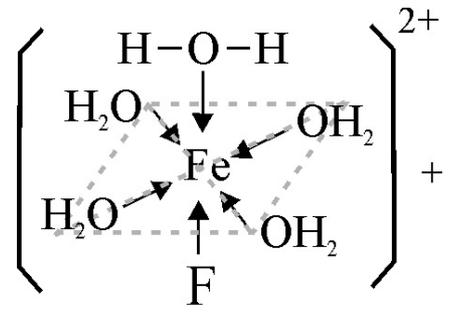


Fig.12

⁴ La sustitución de otro ligando acuo por tiocianato, no modifica el color

Sin embargo este complejo coloreado se puede volver incoloro tratándolo con NaF, ya que se sustituye el ligando SCN^- pasando a otro tipo de complejo (complejo de alto espín), ya que el F^- , como se observa en la serie espectroquímica, es un ligando de campo débil, que casi no desdobra los niveles.



incoloro

Las fotografías del proceso se dan en las figuras 13 y 14

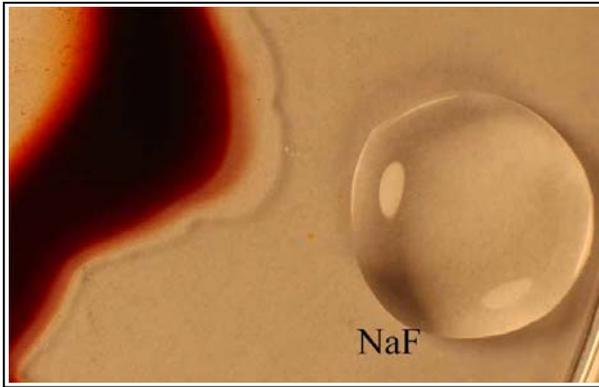


Fig.13

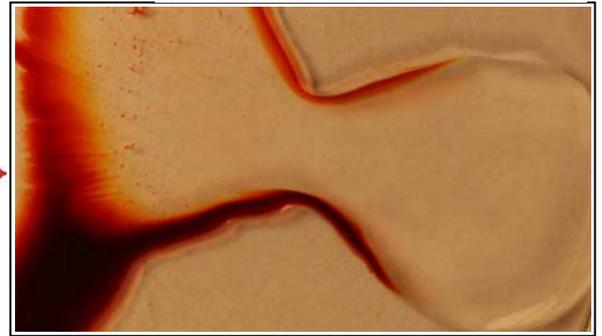
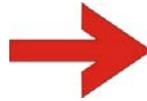


Fig.14