Preparación de Nitrosodisulfonato de Potasio (Sal de Fremy)

Problema:

- $K_4[ON(SO_3)_2]_2$ presenta diferente color en estado sólido y en disolución debido a sus propiedades magnéticas. Proponga una estructura molecular para cada caso.

Primera Sesión

Material:

2 Vasos de precipitados de 100 mL
2 Vasos de precipitados de 50 mL
Parrilla de agitación magnética
2 kitasato (250 mL)
2 embudos Buchner
Piseta para agua destilada
2 Pipeta de 1 mL
Papel filtro de poro cerrado (1) y normal(3)
1 Vidrio de reloj
2 Barras de agitación magnética
3 Matraces Erlenmeyer de 25 mL
Probeta de 10 mL
Propipeta
Espátula
Recristalizador para baño hielo
Manguera para vacío
Bomba de vacío para filtrar

Reactivos:

Nitrito de Sodio ($NaNO_2$)
Ácido acético glacial
Permanganato de Potasio
Etanol
Hielo
Bisulfito de sodio ($NaHSO_3$)
Hidróxido de amonio conc.
Cloruro de potasio
Acetona
Agua destilada

Procedimiento Experimental:

Todas las disoluciones que va a emplear (1 a 4) deben prepararse justo al empezar la práctica para que sean frescas. No comience hasta no tenerlas todas.

1. En un matraz erlenmeyer de 25 mL prepare una disolución de 2.1g de $NaHSO_3$ en 4 mL de agua (**disolución 1**).
2. En un vaso de precipitados de 50 mL prepare una disolución de 0.5g de $KMnO_4$ (pese en el vidrio de reloj y adiciónelo lentamente) en 18 mL de agua destilada (**disolución 2**).
3. Prepare 12 mL de una disolución saturada a 0°C de KCl (**disolución 3**), utilice el kitasato para ello y manténgala fría hasta que la utilice.
4. Prepare una disolución con 1.5 mL de hidróxido de amonio conc. y 20 mL de etanol en un matraz erlenmeyer (**disolución 4**).
5. En un vaso de precipitados de 50 mL colocado sobre un baño de hielo mezcle 1.4g de $NaNO_2$ y 4 mL de agua destilada. Agite con la ayuda de una barra de agitación magnética y una parrilla de agitación (mezcla 1).
6. A continuación adicione ~8g de hielo a la mezcla (mezcla 1) en agitación y la disolución de $NaHSO_3$ que acaba de preparar (**disolución 1**). Espere 1 minuto y adicione 0.8 mL de ácido acético glacial. Después de un par de minutos adicione 0.8 mL de hidróxido de amonio conc.
7. Agregue <u>lentamente</u> la **disolución 2** a la mezcla en baño de hielo (mezcla 1). Observe.
8. Coloque el embudo en el matraz kitasato que contiene la **disolución 3**, mantenga en el baño de hielo. Filtre la mezcla que dejo en agitación (mezcla 1) <u>muy lentamente</u> y utilizando el papel de poro cerrado; cuide de que no pase sólido café. <u>Suspenda</u>

inmediatamente la filtración si la mezcla sin filtrar comienza a descomponerse, lo cual es evidente por la efervescencia y decoloración de la disolución.

9. En el fondo del kitasato precipita un polvo amarillo-naranja brillante que al terminar debe filtrar por succión.
10. Trasfiera rápidamente este precipitado (aún mojado) a un vaso de precipitados y agregue la mitad de la disolución 4.
11. Para eliminar todo el permanganato: Agite la mezcla para lavar el precipitado amarillo-naranja (utilice una barra limpia y siempre sobre hielo) y vuelva a filtrar utilizando un papel nuevo (Repita 10 y 11 una vez más).
12. Por último lave el precipitado en el buchner con alcohol frío y después con acetona fría (2 veces con 2 mL c/vez).
13. El compuesto se seca al vacío (debe quedar bien seco) y se guarda en el refrigerador bien cerrado.

Tiempo aproximado: 2 hr. 40 min.

Segunda sesión: ***Caracterización:*** Mediciones magnéticas y Espectro IR

• Mediciones magnéticas:

a) **Para la muestra sólida**: Con ayuda de la balanza de susceptibilidad magnética mida la muestra sólida del compuesto obtenido.

A partir del valor de susceptibilidad magnética obtenido directamente de la balanza se calcula la susceptibilidad por masa, χ_g , mediante la fórmula:

$$\chi_g = \frac{C\, l\, (R-R_0)}{10^9\, m}$$

C = constante de la balanza,
l = longitud de la muestra en el tubo (cm),
m = masa de la muestra (g),
R = lectura de la balanza para el tubo con la muestra
R_0 = lectura de la balanza para el tubo sin la muestra.

Susceptibilidad molar $\chi_m = \chi_g \cdot$ PM (peso molecular)

Susceptibilidad atómica $\chi_a = \chi_m$ + correcciones diamagnéticas

Correcciones Diamagnéticas: Se obtienen al sumar todas las constante de Pascal multiplicada por la cantidad de especies presentes, es decir que para $K_4[ON(SO_3)_2]_2$ ($K_4N_2O_{14}S_4$):

elemento	constante de Pascal	para este caso	$K_4N_2O_{14}S_4$
K^+	14.9×10^{-6}	x4	K_4
SO_4^{2-}	40.1×10^{-6}	x4	$O_{16}S_4$
N	5.57×10^{-6}	X2	N_2
O^{2-}	3.36×10^{-6}	X2 Restar	menos O_2 para O_{14}

El Momento magnético se calcula con $\mu_{eff} = 2.828\ (\chi_a T)^{1/2}$ (MB) T = Temperatura en K. A partir del valor encontrado puede calcular **n** (n= # de electrones desapareados) con $\mu_{eff} = (n(n+2))^{1/2}$

n	μ_{eff} BM
1	1.73
2	2.83
3	3.87
4	4.90

b) **Para la muestra en disolución:** Obtenga el espectro RSE (resonancia del espín electrónico, o paramagnética electrónica RPE) de la disolución acuosa. Analice con ayuda de la información anexa.

• *E*spectro IR.

Obtenga el espectro IR del compuesto sólido seco.

Tiempo aproximado: 1 hr.

Cuestionario

1. Plantee las reacciones que ha llevado a cabo para obtener la sal de Fremy.
2. ¿Qué es el sólido café que se forma al agregar la disolución 2 y por qué es importante que este sólido café no contamine su producto?
3. La sal obtenida es soluble en agua, sin embargo usted precipita el sólido amarillo de agua. Explique.
4. Plantee una posible ecuación para la descomposición del producto con agua.
5. Existen dos formas cristalinas distintas para de la sal de Fremy en el estado sólido (misma molécula distinta disposición de ellas a lo largo del cristal). Con ayuda del cuadro anexo identifique las vibraciones de su compuesto por comparación con las reportadas en la literatura para las dos formas (llene la Tabla).

Vibraciones en cm^{-1} (R = NO)	Sal de Fremy (Triclinica)	Sal de Fremy (monoclinica)	Sal obtenida
$\nu_{as}(SO_3)$	1287 f 1265 h	1280 f	
$\nu'_{as}(SO_3)$	1250 f	1250 f	
$\nu_s(SO_3)$	1064 f	1064 f	
$\nu'_s(SO_3)$	1040 f	1043 f	
ν(S-R-S)	848 f 790 d 648 f	850 f 722 d 644 f	
$\delta(SO_3)$	586 f 565 h 536 m, h 458 d	590 f 568 h 527 m 462 m	

Intensidades: mf = muy fuerte, f = fuerte, m = media, d = débil, h = hombro

6. Investigue las propiedades magnéticas de las dos formas para el sólidos (triclínico y la monoclínica). Compare con su sal.
7. De acuerdo con la susceptibilidad y el momento magnético que calculo ¿Qué propiedades magnéticas presenta la sal que preparó en estado sólido? Explique y compare con su respuesta en 6.
8. Dibuje las estructuras de Lewis para el ión nitrosodisulfonato
9. ¿De que color es la sal de Fremy en disolución?
10. De acuerdo con la espectroscopia ESR ¿Qué propiedades magnéticas presenta la sal que preparó en disolución? Explique brevemente.
11. Proponga usted una estructura molecular para la sal en estado sólido y una para la misma en disolución con base en sus resultados (mediciones magnéticas, IR) y sus investigaciones. Dibújela.

Bibliografía:

- Z. Szafran, R. m. Pike, M. M. Singh, “Microscale Inorganic Chemistry” Waveland Press Inc. NY, 1991, p 516.
- J. Derek Woollins “*Inorganic Experiments*” VCH press, NY, 1994, p 41.

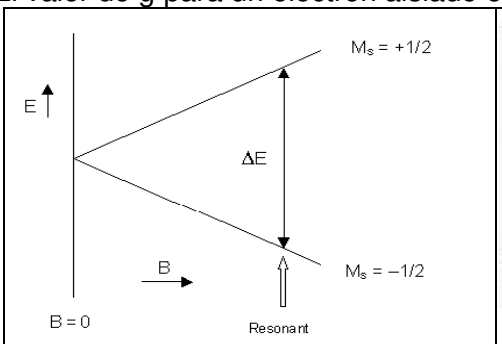
- W. Moser, R. A. Howie, *J. Chem. Soc. (A)* (1968) 3039.
- R. A. Howie, L. S. D. Glasser, W. Moser, *J. Chem. Soc. (A)* (1968) 3043.
- B. J. Wilson, D. M. Ritter, *Inorg. Chem*., 2(5) (1963) 974.
- RSE: William L. Jolly "**The synthesis and characterization of Inorganic Compounds**" Cap. III, Waveland Press Inc. NY, 1991, p 369 y 385.
- Hojas de seguridad HSM (MSDS): Se recomienda buscar el número de producto (sigma-aldrich) o el CAS para facilitar la búsqueda en páginas web como http://www.sigmaaldrich.com/mexico.html que proporciona hojas de seguridad en español de sus productos. Una vez encontrado el reactivo debe ir a la página de este pulsando el número aldrich del mismo y en está página en el costado derecho podrá encontrar la MSDS que busca. Para realizar búsquedas en otra páginas es recomendable buscar primero el número CAS y con este la MSDS para facilitar su búsqueda. Algunas páginas que puede consultar son: http://www.gfschemicals.com/ (ir a Search); http://www.mallbaker.com/Default.asp (seleccionar México e ir a msds en Quick links); http://www2.hazard.com/msds/index.php; http://www.msds.com/; http://www.chemexper.com/ (buscar compuesto y después msds); http://www.msdsonline.com/ (ir a msds search arriba a la derecha).

Trabajo Previo

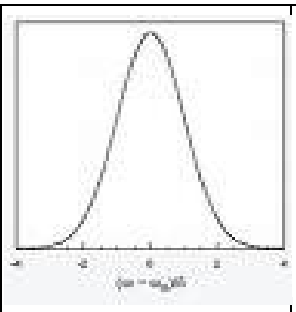
- Busque la Hoja de Seguridad del Material (HSM, en inglés MSDS) de <u>reactivos, disolventes y productos</u> (o la información equivalente). <u>Escriba y Estudie cada uno de los apartados para: los peligros, primeros auxilios, acciones por incendios, liberación accidental, manipulación y almacenamiento, protección personal, información toxicológica, información ecológicas, y consideraciones relativas a la eliminación</u> de cada una de las substancias.
- Investigue y defina que es un compuesto paramagnético y uno diamagnético.

ANEXO: ¿Que es RSE? Es una técnica capaz de detectar especies químicas que tienen electrones desapareados como _____. Es la sensible ventana a la naturaleza electrónica de la materia ya que es capaz de detectar e identificar espines con concentraciones de 10^{-9}.

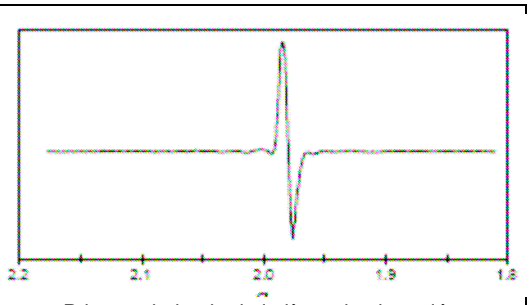
¿Como funciona? La muestra se coloca en una cavidad resonante (caja) y se aplica un campo magnético fuerte que puede variarse. Los momentos magnéticos de espín de los electrones desapareados se desdoblan en dos niveles de energía $E_{+½}$ y $E_{-½}$, (se orientan paralelo y antiparalelo al campo) por la acción del campo (se conoce como efecto Zeeman). La energía de cada nivel es $E_+ = E_0 + ½g\beta B$ y $E_- = E_0 - ½g\beta B$. De esta manera es posible una transición entre esos niveles si se absorbe o se emite radiación de energía adecuada (microondas en este caso). Existe un campo magnético característico donde la radiación de microondas aplicada será absorbida, justo donde la condición de resonancia se alcanza (cuando la energía de microondas aplicada corresponde a la ΔE entre los dos estado de espín generados, $\Delta E = E_+ - E_- = g\beta B = h\nu$). E_0 = energía basal, g = factor de desdoblamiento Zeeman, β = magneton de Bohr, B = campo magnético aplicado, *h* = constante de Planck y ν = frecuencia de microondas. El diagrama ilustra la transición más simple en RSE. El desdoblamiento depende de B. Las señales en el espectro se visualizan como la primera derivada de las absorciones. El valor de g para un electrón aislado es 2.002319304386.



Efecto Zeeman.



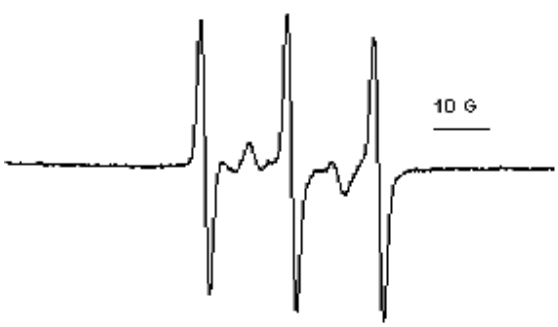
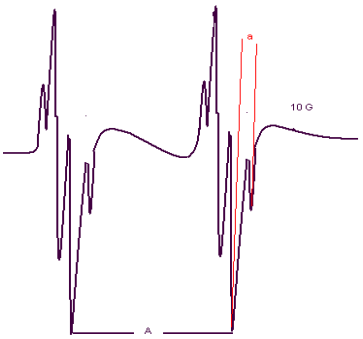
Línea de Absorción para un espían único



Primera derivada de la línea de absorción
Espectro RSE clásico de una transición simple

Existen numerosos factores que influyen en el valor efectivo de g y en la forma de la señal. Mucha de la información que obtenemos del RSE proviene de ahí, por ejemplo de la interacción con los espines nucleares en la vecindad del espín del electrón desapareado que se conoce como estructura hiperfina. Todo debido a que los núcleos también poseen momento angular de espín y su interacción con los electrones ocasiona un desdoblamiento adicional (**A**). Así que el espín nuclear ***I*** perturba la energía del sistema de tal manera que cada estado de espín electrónico se desdobla en $2I + 1$ subniveles, pero ya que el magnetón nuclear es 1000 veces menor que el de Bohr estás interacciones son débiles y por la tanto la separación entre los subniveles es pequeña. Por ejemplo la interacción con un núcleo de $I = ½$ da 4 niveles de energía (los 2 originales E_+ y E_- se desdoblan en 2 niveles cada uno) por lo que dos transiciones son posibles. Si $I = 1$, el desdoblamiento daría 6 niveles y por lo tanto 3 transiciones (ver figuras). De igual manera cuando más momentos angulares de espín están involucrados, o sea en la vecindades se producirá una estructura superhiperfina (**a**). Así *n* núcleos de espín *I* pueden originar $2nI + 1$ resonancias o transiciones (ver figura).

Desdoblamiento Hiperfino (**A**) para $I = 1$



A para $I = ½$ y el desdoblamiento superhiperfino (**a**)