

EL PROBLEMA DE LOS COLORES EN LAS REACCIONES CON DISOLUCIONES DE PERMANGANATO

Las disoluciones de permanganato potásico que tan frecuentemente utiliza un profesor de secundaria para enseñar a sus alumnos los procesos redox, dado que sus cambios de color son espectaculares, tienen dos grandes inconvenientes: La variación de color con el pH, en las reacciones redox en función de la zona de dominio de cada especie y el enmascaramiento de los colores reales por mezcla de las propias disoluciones.

El color característico del permanganato potásico; el púrpura, cambia a verde al formar manganato potásico que rápidamente se desestabiliza tomando diferentes formas¹. Si pasa a dióxido de manganeso, Mn(IV), el color puede ser desde marrón muy oscuro hasta rojizo según que esté precipitado o en suspensión. Si se transforma en Mn(III), el color es rosa-rojizo, si en Mn(II), prácticamente incoloro o rosa muy pálido en disoluciones concentradas. El color rojo que aparece primero y en la frontera, cuando se reduce el permanganato potásico en medio ácido, se debe a la formación de complejos acuosos de Mn³⁺, pero esta especie no es especialmente estable, dominando el paso a Mn²⁺. Hay que tener en cuenta que mientras que el paso de Mn⁷⁺/Mn³⁺ tiene un potencial normal de reducción de 1,5V, tal como el del Mn³⁺/Mn²⁺, y el del Mn⁷⁺/Mn²⁺, es de 1,51V. La diferencia es muy pequeña. De forma que la interrelación entre ambos procesos se va a dar siempre

Pero si el medio es muy básico podría formarse Mn(V)² de color azul, o los hidróxidos de Mn(II) crema claro, o Mn(III) crema mas oscuro.

¿Por qué esa variación de colores, que tanto llamó la atención a los químicos a lo largo de los últimos tres siglos?

El ion permanganato, correspondiente a un Mn(VII), con estructura electrónica d⁰, debería ser incoloro, tal como lo son los iones semejantes perclorato ClO₄⁻ y sulfato SO₄²⁻, sin embargo esto no es así debido a la transferencia de electrones p, entre los orbitales del oxígeno a los d, muy diferentes del Mn. Esta transición electrónica, origina un enlace pi que dará lugar a unas bandas electrónicas del estado sólido, capaces de absorber en el espectro visible (verde) (diferencia de energía de 14.000 cm⁻¹) con lo cual emiten en el púrpura (fig.1). Todos los iones del manganeso con estructura tetraédrica, esto es agrupaciones [MnO₄]ⁿ⁻, producen colores intensos, por eso las disoluciones de permanganato, manganato e hipomanganato, son tan llamativas. Sin embargo el complejo que forma este último no solo es estable a pH altísimo, sino que debe estar por debajo de los 3°C, por eso conviene cuando se hace reaccionar en esta situación el permanganato, tener las disoluciones en la nevera. En este caso el ion Mn⁵⁺, está en d², y la diferencia de energía para la transición electrónica es de 11000cm⁻¹.












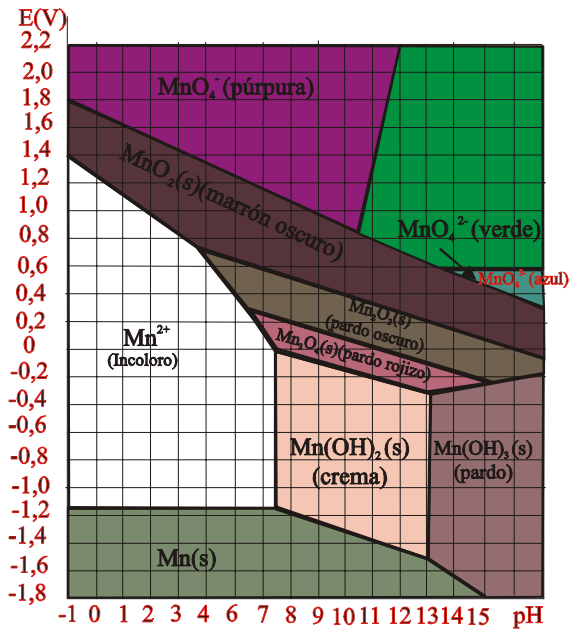
Color absorbido	UV	Violeta	Indigo	Azul	Azul verdoso	Verde	Amarillo limón	Amarillo	Naranja	Rojo	Púrpura
λ (nm)	<400	410	430	480	500	530	560	580	610	680	720
Energía (cm ⁻¹)	25000	24400	23200	20800	20000	18900	17900	17300	16400	14700	13900
Color del compuesto	Incoloro	Amarillo limón	Amarillo	Naranja	Rojo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

Fig1. Colores del espectro. Absorción y reflexión



Los complejos de Mn^{2+} y Mn^{3+} son octaédricos, y su configuración y colores son muchomás pálidos. Mn^{3+} , tiene una configuración en d^4 , lo cual implica la posibilidad de formación de complejos de alto spin con un ligando como el agua, de campo débil. La energía dedesdoblamiento implica una absorción sobre $20.000cm^{-1}$ (azul verdoso) con emisión en el rojo.

Dado que los potenciales de reducción varían con el pH, según éste dominará más una forma u otra, lo cual proporciona unas mezclas de colores siempre difíciles de interpretar. Obsérvese en los diagramas de Pourbaix, la variación de los potenciales de reducción de las especies que se pueden formar en la reducción del permanganato potásico, y las zonas de pH donde domina mas una especie u otra

Fig2. Diagramas de Pourbaix para las especies del Mn

Además debido a la capacidad de los iones de manganeso, de formar complejos con el agua por la capacidad aceptora de los orbitales d , sus colores en disolución muchas veces son diferentes de los que tienen una vez aislados. Todo un mundo de colores diferentes que hacen difícil la interpretación de las reacciones porque los colores naturales de dichos productos podrían confundirse con los producidos por las diferentes mezclas de colores de otros productos como se aprecia en la simulación presentada (fig 3). Así el rojo del Mn(III) podría interpretarse como como producido por el dióxido de manganeso en suspensión. El azul del hipomanganato (Mn V) o tetraoxo-manganato(V) de potasio, como el producido por la mezcla de púrpura y verde. Por eso es interesante observar las mezclas de colores y su variación con la concentración de los reaccionantes y productos más usuales cuando se trabaja con permanganato potásico en un supuesto teórico, para poder interpretar correctamente los procesos fotografiados en la sección QUÍMICA A LA GOTA..

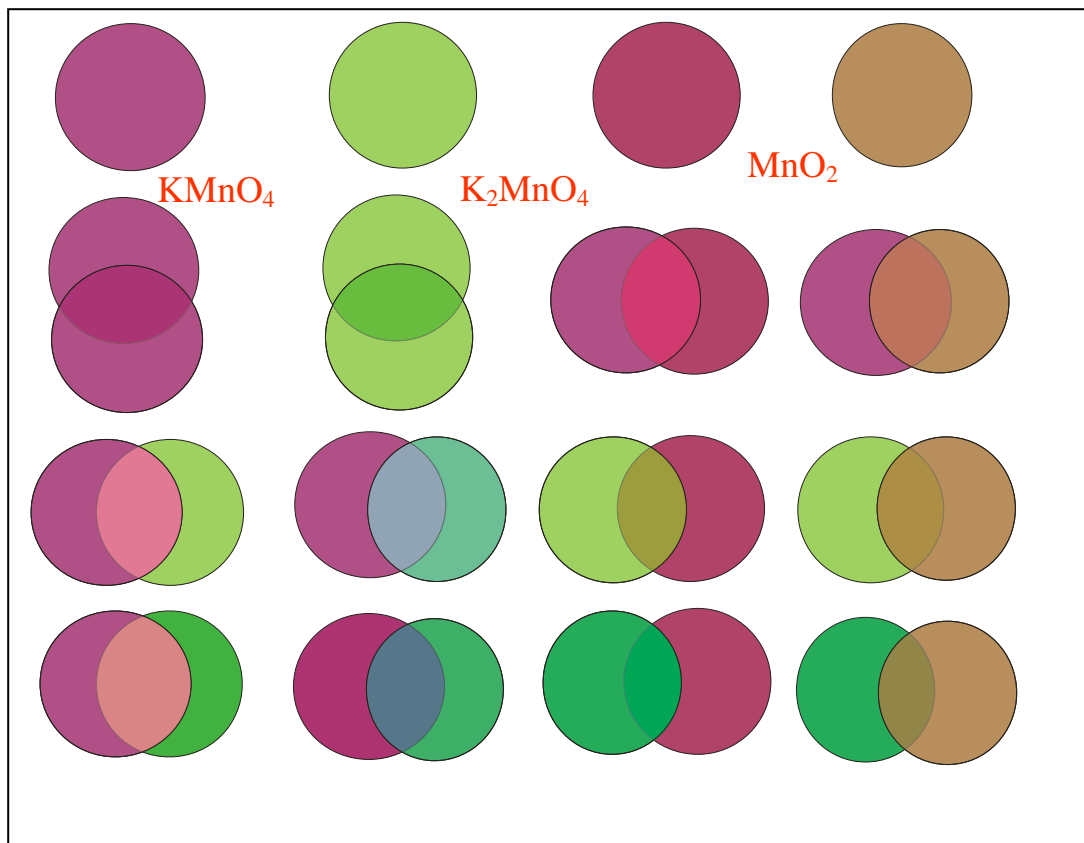


Fig3. Supuestas mezclas de colores de reaccionantes y productos

¹ Fue Scheele el que en 1774 llamó camaleón mineral al manganato potásico verde, aunque Pott, el químico vidriero y ceramista alemán, fuera el que lo preparó en 1740, y antes Glauber en 1659. Sin embargo la primera referencia al compuesto aparece en la “Pyrotecnia” de Vanoccio Biringuccio, de 1540, en la que al referirse al trabajo de los vidrieros sajones decía”..*Hay un mineral que se encuentra en las proximidades de Cara, en la alta Toscana, de color marrón oscuro, que si se añade a sustancias vitrificables les da un bello color violeta. Los maestros vidrieros obtienen con él vidrios de un violeta maravilloso. Los maestros alfareros lo emplean también para decoraciones violetas...*”. Realmente estaba describiendo la oxidación del dióxido de manganeso (pirolusita, braunstein de Basilio Valentino o magnesia nigra de Plinio) a permanganato.

² El ion Mn(V), fue descubierto por Lux, en 1946