

SINTESIS DE CLORURO DE ESTAÑO II

Carlos Cruz⁽¹⁾ Julia Ramírez⁽²⁾, Gloria García⁽²⁾ Sulay Acanda⁽²⁾, Ana Ibis Collazo⁽²⁾

(1) Centro de Investigaciones para la Industria Minero-Metalúrgica (CIPIMM), Carretera Varona No.12028 km1½, Boyeros, Habana, Cuba. E-mail: carlos@cipimm.minbas.cu

(2) Centro de Investigación y Desarrollo Técnico (CIDT)

RESUMEN

El cloruro de estaño II es un reactivo ampliamente utilizado para análisis en la química analítica y en la obtención de catalizadores específicos para el tratamiento de superficies y posterior deposición de metales (circuito impreso). Este reactivo presenta la dificultad de su poca estabilidad a las condiciones atmosféricas: Se transforma con la humedad, el oxígeno o en presencia de CO₂ por lo que su vida útil es muy corta.

Nuestro trabajo consistió en desarrollar un procedimiento de síntesis para la obtención del cloruro de estaño II de calidad analítica y económicamente factible.

En el trabajo se exponen las variantes utilizadas y el resultado mas ventajoso utilizando estaño metálico y ácido clorhídrico, con un equipo diseñado para el control de los factores que inciden en la descomposición del producto y que además permite la utilización de la mezcla azeotrópica de ácido clorhídrico de 22% con restitución continua del HCl consumido (en la primera fase por adición de HCl 37% y en la segunda fase por destilación del agua). Se exponen, además, los resultados de los análisis químicos a los productos obtenidos. Con este procedimiento se puede garantizar un producto de calidad analítica y en las cantidades requeridas

ABSTRACT

The tin chloride II is a reagent widely used for analysis in analytical chemistry and in the obtention of specific catalysts to treat surfaces and the further metal deposition (printed circuit). This reagent present the difficulty of having poor stability at atmospheric conditions: it changes with humidity, oxygen or in presence of CO₂ so its useful life is very short.

Our work consisted in developing a synthesis procedure to obtain tin chloride II of analytical quality and economically feasible.

The work exposes the alternatives used and the most advantageous result using metallic tin and hydrochloric acid with an equipment designed to control de factors that influence the product decomposition and that permits to use the hydrochloric acid azeotropic mixture of 22% with continuous addition of the HCl consumed (in the first phase by addition of the 37% HCl and in the second phase by water distillation). Besides, the results of the chemical analysis done to the products obtained are exposed. With this procedure an analytical quality product in the required quantities can be obtained.

INTRODUCCIÓN

El cloruro de estaño II es un reactivo ampliamente utilizado como reductor en procedimientos de la química analítica (Vogel A.I 1980). En el Departamento de Caracterización de Materiales del CIPIMM se aplica en varios procedimientos analíticos de rutina. El uso mas exigente es en la confección de un catalizador para el tratamiento de superficies en la tecnología de circuitos impresos. En ésta el catalizador actúa sobre la superficie creando una capa muy fina de estaño metálico que sirve de núcleo de precipitación en la deposición de metales. La acción del catalizador es muy dependiente de la pureza del cloruro de estaño II. La calidad del reactivo es vital para la interconexión de las caras de los circuitos y así poder reducir sus dimensiones y solo es efectivo cuando se utiliza la sal de estaño de alta pureza (Lariño H. D 2000). Este reactivo presenta la dificultad de su poca estabilidad a las condiciones atmosféricas: Se transforma con la humedad, el oxígeno o en presencia de CO_2 (Wendell M.L 1980) por lo que su vida útil es muy corta. Esta característica hace que sea preferible utilizarlo frescamente sintetizado.

Nuestro objetivo consistió en la obtención del cloruro de estaño II con alto grado de pureza y económicamente factible que correspondiera con las características de un producto para análisis son:

- Cristales incoloros de reacción ácida y generalmente de aspecto húmedo.
- Con calentamiento lento se deshidrata a una masa cristalina incolora de cloruro de estaño II anhidro que funde a 250 °C y destilan a unos 600 °C.
- En ácido clorhídrico o en etanol produce soluciones transparentes.
- Un exceso de agua lo descompone con separación de cloruro de estaño básico.
- Densidad: 2.71 g/cm³
- PF: 41-43 °C

La estrategia que se utilizó fue la de investigar los procedimientos de purificación de los productos comerciales deteriorados y la de desarrollar dos variantes de síntesis de la sal de estaño partiendo de estaño metálico y ácido clorhídrico, una de ellas descrita por Rojahn C. A. Giral F 1986 para la fabricación de un producto para uso farmacéutico.

MATERIALES Y MÉTODOS

La caracterización de los productos se realizó mediante la utilización combinada de técnicas instrumentales como Espectrometría UV, Espectrofotometría IR con transformada de Fourier, Espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP) y análisis por microscopia electrónica de barrido con espectrometría de rayos X, los análisis cromatográficos se realizaron con placas de silicagel 60 F 254 y se utilizó agua -acetonitrilo-acetona 1:4:1 como sistema de solventes de la fase móvil. Los puntos de fusión se registraron en un equipo de la firma Electrothermal con ajuste fino de temperatura y el análisis de Sn^{2+} por el método yodométrico de análisis.

Se diseñó y estructuró un equipo de vidrio que permitiera prevenir las afectaciones que producen los factores ambientales.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los análisis realizados al cloruro de estaño II comercial, después de un largo periodo de almacenamiento se exponen a continuación:

- Sólido amorfo de color blanco amarillento.

- Inodoro (no presentaban olor característico)
- Prácticamente insoluble en ácido clorhídrico, produciendo soluciones lechosas.
- PF: 34-38 °C
- El contenido en porcentaje de la composición elemental de estos productos es: Sn 48.7%, Cl 28.1%, C 3.1%, O 19.5%, P 0.27% (anexo 1)
- En el espectro IR se observan las siguientes bandas: Banda vibracional característica OH: a 3569 cm^{-1} banda vibracional característica del enlace Cl-Sn II en: 1617 cm^{-1} , a 2453 cm^{-1} y 1214 cm^{-1} bandas de vibración asignables al óxido de estaño IV y oxocloruro de estaño II (anexo 2 y 3)

La identificación de la banda OH por IR, es una evidencia de la descomposición del cloruro de estaño II, el cual absorbe el agua y oxígeno del medio ambiente que transforman el compuesto a oxocloruro de estaño insoluble.

Para el logro de los objetivos se consideraron tres vías fundamentales:

- Recristalización o regeneración del $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ comercial deteriorado
- Preparación de la solución de cloruro de estaño II en medio ácido partiendo de estaño metálico y ácido clorhídrico.
- Síntesis del $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sólido cristalino), partiendo de estaño metálico y ácido clorhídrico.

La primera variante nos permitiría recuperar todo el producto deteriorado que se encuentra en nuestros almacenes, la segunda preparar el cloruro de estaño II en solución sin una concentración muy bien definida pero con las características ideales para utilizarse como reductor y la tercera nos brindaría un producto puro y cristalino apto para cualquier uso.

Recristalización del $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a partir de productos comerciales.

A 150 g de cloruro estannoso deteriorado (BDH) se le adicionan 800 mL de ácido clorhídrico concentrado 37% y se colocan en una plancha de calentamiento, cada dos horas, se le añaden porciones adicionales de 400 mL de ácido hasta completar los dos litros y 6 horas de calentamiento. Cuando la solución se torna transparente se procede a concentrarla hasta unos 50 mL, se deja enfriar, se filtra por papel de fibra de vidrio y se escurre entre papeles de filtro, colocándose el sólido en desecadora sobre pentóxido de fósforo.

Características del producto recristalizado:

El producto es fácilmente soluble en ácido clorhídrico y en acetona con punto de fusión 36-39 °C Sn 34.3%, Cl 26.6%, C 21.7%, O 15.5 %, Al 0.48%, Fe 1.42% (ANEXO 1).

El producto resultó de muy mala calidad y de bajo contenido de Sn^{+2} , el bajo punto de fusión es un reflejo de la cantidad de impurezas presentes. Se comprobó por el método yodométrico de análisis el bajo contenido de estaño II lo cual se corroboró siguiendo la reacción por cromatografía de placa contra sustancias de referencia, por lo que se desechó esta vía de obtención.

Síntesis del SnCl_2 en solución ácida partiendo de estaño metálico y ácido clorhídrico.

El cloruro de estaño II se utiliza en solución ácida y con cloruro de sodio para formar el catalizador del complejo de platino, por lo que nos propusimos obtenerlo insito utilizando las proporciones de ácido clorhídrico que nos permitiera digerir el estaño metálico y producir el medio ácido necesario de la formulación, los detalles se exponen a continuación: 26.29 g de estaño metálico, se colocan en un balón de 250 mL, el cual posee un condensador de reflujo con tubo de desecación relleno de

algodón. A continuación se le añaden 61.38 mL de ácido clorhídrico 37% y se dejan reaccionar a temperatura ambiente durante 8 horas. Posteriormente se refluja por 24 horas. Se trasvasa a un matraz de 150 mL. Si queda algún residuo se lava con 10 mL de agua desionizada y se incorporan al matraz. Se añaden 6.25 g de cloruro de sodio y se enrasa hasta los 150 mL. (De esta forma queda preparado insito, el reactivo para la obtención del catalizador. En el análisis de la solución por el método yodométrico, comparado con un estándar de Sn^{2+} se obtiene que el contenido de Sn^{+2} es casi cuantitativo y en la cromatografía de placa de la solución, antes de añadir el cloruro de sodio, solo se observa la mancha correspondiente al cloruro de estaño II. Por otra parte en la efectividad de formación del catalizador, la solución presenta deficiencias. No obstante, la solución del cloruro de estaño II, sin la adición del cloruro de sodio, funciona muy bien como reductor (elimina la coloración amarillo rojiza del cloruro férrico en solución). La valoración general de este procedimiento fue que esta vía sólo puede utilizarse cuando se requiere emplear el cloruro de estaño II como reductor.

Síntesis del $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en forma sólida

Metodología de síntesis según Rojahn Giral 1986.

En un matraz de 500 mL con condensador de reflujo se colocan 100 g de granallas de estaño PA y 250 mL de ácido clorhídrico al 25 %. Se calienta ligeramente en una manta y se deja a temperatura ambiente durante la noche. Posteriormente se refluja durante 13 horas y se deja el resto de la noche a temperatura ambiente. Finalmente se refluja durante 6 horas, se deja enfriar, se decanta y se lava el residuo con 10 mL de ácido clorhídrico al 25%. Se reúnen los líquidos, se concentra en una cápsula de porcelana hasta un pequeño volumen (aproximadamente 120 mL) y se deja precipitar. Los cristales se filtraron en un embudo Buchner con papel de fibras de vidrio y se secó en desecadora con pentóxido de fósforo. Los resultados se exponen a continuación:

- Quedaron 20 g de estaño metálico sin reaccionar.
- Rendimiento: 105 g. (54.4%)
- Punto de Fusión: 41-43 °C
- En el análisis por el método yodométrico se obtiene que el contenido de Sn^{+2} es similar al valor del estándar de Sn^{+2} . Y en el análisis cromatográfico sólo se observa una mancha significativa

La formación del catalizador con este producto fue relativamente positiva, sus características cristalinas y su punto de fusión corresponden con las propiedades fisicoquímicas del producto analítico, no obstante, los rendimientos son muy bajos. Sobre la base de los resultados anteriores se diseñaron modificaciones sustanciales y controles adicionales a la técnica, en función de lograr un producto de alto grado de pureza y superiores rendimientos con el mínimo gasto de reactivos. En primer lugar se concluyó que se debía controlar la concentración del ácido clorhídrico reaccionante para disminuir las pérdidas de cloruro de hidrógeno, prolongar el tiempo de reacción a una concentración relativamente elevada del ácido clorhídrico y controlar la acción negativa del oxígeno y el CO_2 . La síntesis se realizó en un equipo diseñado en función de eliminar los factores que inciden en las reacciones colaterales por la presencia de oxígeno y CO_2 , este equipo se expone en la figura 1

Notas:

- El condensador de reflujo funciona alternativamente como columna de fraccionamiento que permite separar el agua de la mezcla azeotrópica del ácido clorhídrico y mantener la concentración del HCl en un rango relativamente alto. El ángulo de inclinación del condensador Liebig combinado con el cierre del equipo con el tubo desecante, permite retener el hidrógeno que se produce en la reacción y no deja penetrar el oxígeno ni el CO_2 .

- El embudo goteador permite restituir la concentración del ácido clorhídrico 25% que se consume en el transcurso de la primera parte de la reacción.

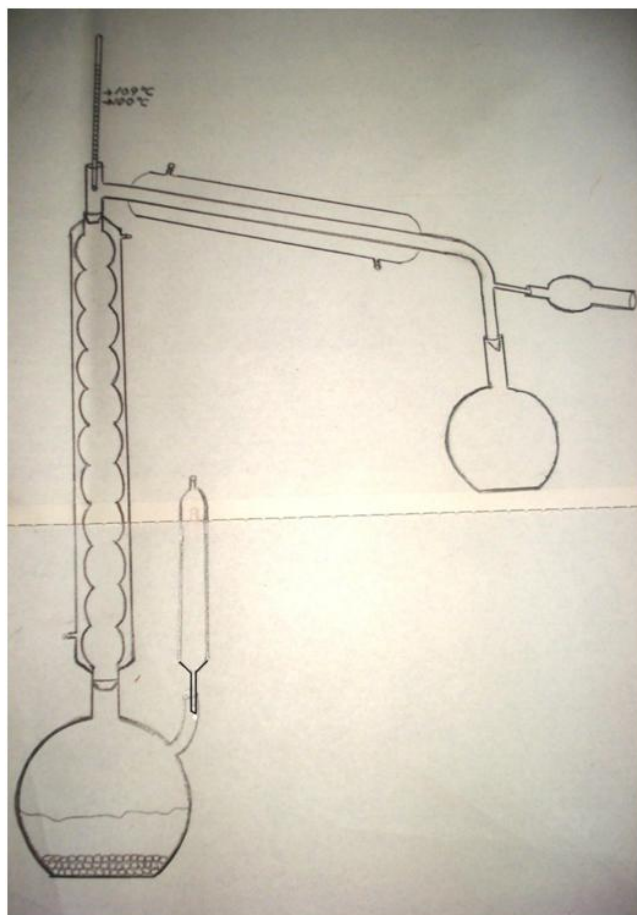


Figura 1.- Equipo diseñado y construido para la síntesis del cloruro de estaño II cristalino $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Procedimiento empleado en el laboratorio:

500 g de estaño metálico granular p.a. y 625 mL de ácido clorhídrico 25% se colocan en un balón de dos bocas y 2 000 mL de capacidad, en la boca central se coloca un condensador de reflujo que en el extremo superior posea un cabezal de destilación y el correspondiente condensador, codillo y balón colector. En la boca lateral se coloca un embudo goteador de 50 mL. Con la ayuda de una manta se calienta a reflujo durante seis horas al cabo de las cuales se le adicionan 225 mL de ácido clorhídrico 37% en cuatro porciones con 30 min. de intervalo entre porciones. A continuación se repite el procedimiento de reflujo y adición de los últimos 200 mL de ácido. Concluida la adición de los 625 mL de ácido clorhídrico al 37% se refluja durante 8 horas, se retira el agua del condensador de reflujo para que éste actúe como columna de fraccionamiento y se destila el agua y el ácido clorhídrico diluido hasta que la temperatura del termómetro alcance 107 °C. Se restituye el agua en el condensador de reflujo y se refluja durante 6 horas, al cabo de las cuales se repite la destilación y finalmente se refluja 6 horas más y se procede a destilar el contenido del balón hasta que queden unos 500 mL. Se filtra en caliente por embudo con lana de vidrio y el residuo se lave con 50 mL del destilado, se reúnen las dos porciones y se evaporan en una cápsula de porcelana hasta que en la superficie aparezcan los primeros cristales (400 mL aproximadamente). Se deja enfriar y se filtra en un embudo Buchner con tela de fibra de vidrio, se exprimen bien los cristales y se secan al aire.

Notas:

1. Se debe observar el residuo de estaño, si es muy grande, se prolonga el reflujo.
2. Si el precipitado se escurre bien en el embudo Buchner se facilita el secado, el cual es más efectivo extendiéndolo bien al aire. Alternativamente se puede secar sobre hidróxido de sodio (perlas) o pentóxido de fósforo, pero estos agentes desecantes son muy lentos.
3. El estaño reacciona más rápido a medida que la concentración del ácido es mayor, por eso se debe destilar el agua cuando disminuye la concentración por el consumo de HCl, hasta llevar la concentración del ácido de la reacción a 22%.

El producto de la reacción responde a las siguientes características:

- Rendimiento: 1166 g (97.4 %) *P.F* 41-43 °C.
- *Solubilidad*: en ácido clorhídrico, etanol y acetona.
- Se le realizó la caracterización espectroscópica por Infrarrojo con transformada de Fourier y se obtienen la banda características del estaño en 1610 muy limpia y no se observa la presencia de la banda del OH ver (anexo 4).
- Se obtiene un cloruro de estaño II dihidratado con un alto contenido de Sn^{+2} sin rastros de manchas de impurezas detectables por cromatografía de placas.
- El producto obtenido es de alta calidad según los análisis realizados por microscopia electrónica de barrido con Espectrometría de rayos X.
- La calidad del catalizador que se obtiene a partir de este producto es similar a las formulaciones patentadas que se ofertan en el mercado.

El mejoramiento de los resultados se corresponde con las modificaciones que se realizaron a la técnica original. El rendimiento es casi cuantitativo, aglomerado en forma de cristales grandes y transparentes con mucho brillo y su punto de fusión corresponde con lo descrito en la literatura. El procedimiento así modificado se replicó en tres ocasiones con idénticos resultados.

En la Fig. 2 se muestra una fotografía del producto obtenido por este procedimiento.



Figura 2.- $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sólido cristalino) sintetizado en el laboratorio.

CONCLUSIONES

- Se logró la síntesis del cloruro estaño II con calidad puro para análisis, que cumple con las exigencias técnicas tanto para la formación del catalizador de deposición de metales en circuito impreso como para las diversas aplicaciones en química analítica.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Lariño H. D. <http://www.revista.cl/revistas/2000/5/alvir%F1a.pdf>.
Schwarz R., Tratado de Química Inorgánica Preparativa, Ed. Madrid, 442-444, 1978.
Rojahn C. A., Giral, F., Productos químicos y farmacéuticos, Ed. Madrid, V. I., pág.144, 1986.
Wendell M.L. Referent book of Inorganic Chemistry, 3era Ed. New York, 1998.

Anexos

Anexo 1

Tabla I.- Resultado de los análisis por espectrometría de rayos X del cloruro de estaño II comercial y el sintetizado en el laboratorio utilizando la técnica de Recristalización.

Muestras	Elementos						
	Sn	Cl	C	O	Al	Fe	P
Cloruro de estaño recristalizado	34.3	26.6	21.7	15.5	0.48	1.42	-
Cloruro de estaño comercial	48.7	28.1	3.1	19.5	-	-	0.27

Anexo 2.

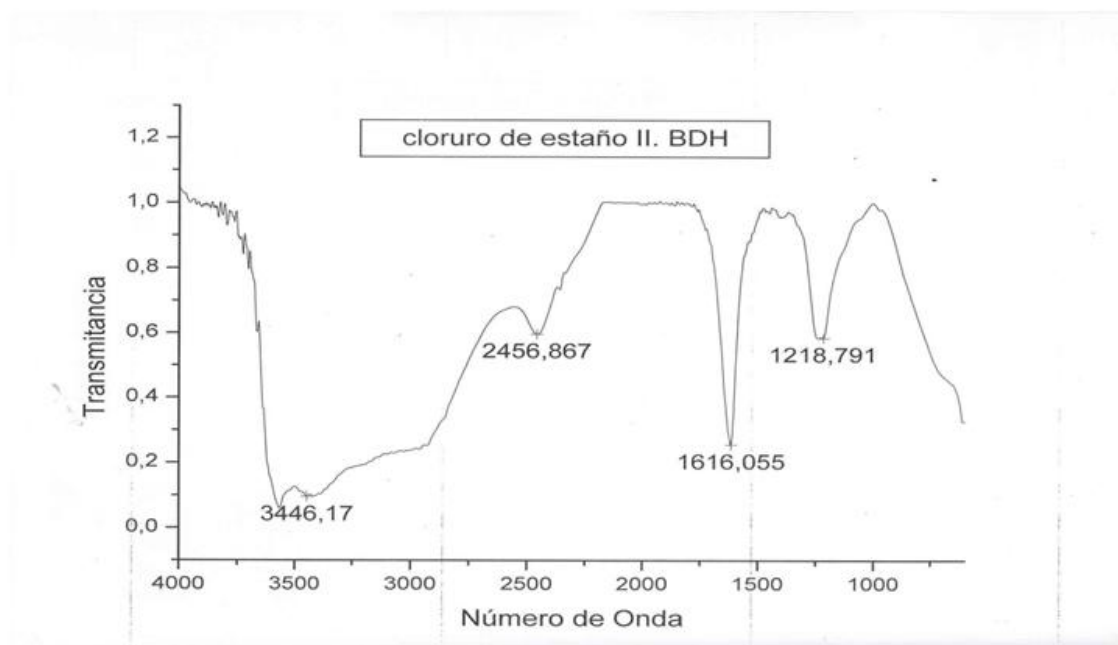


Figura 3.- Espectro infrarrojo del cloruro de estaño II (deteriorado) de la firma BDH.

Anexo 3.

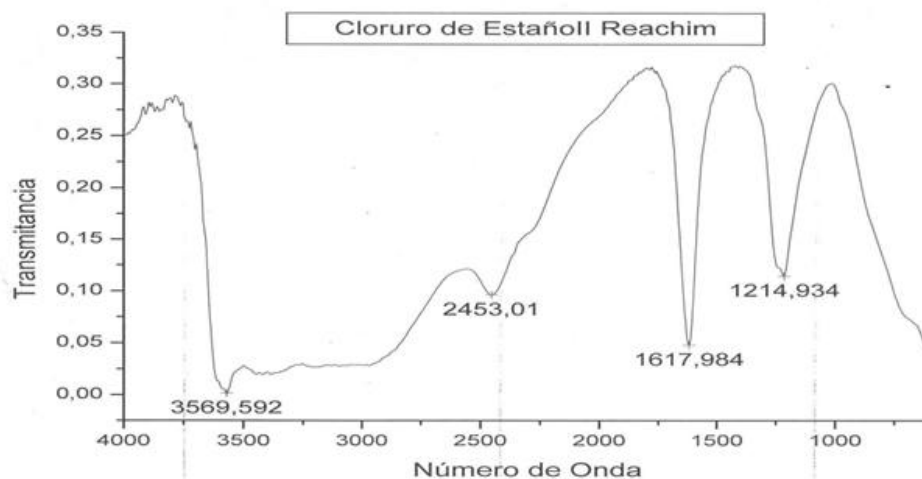


Figura 4.- Espectro infrarrojo del coluro de estaño II (deteriorado) de la firma Reachim.

Anexo 4.

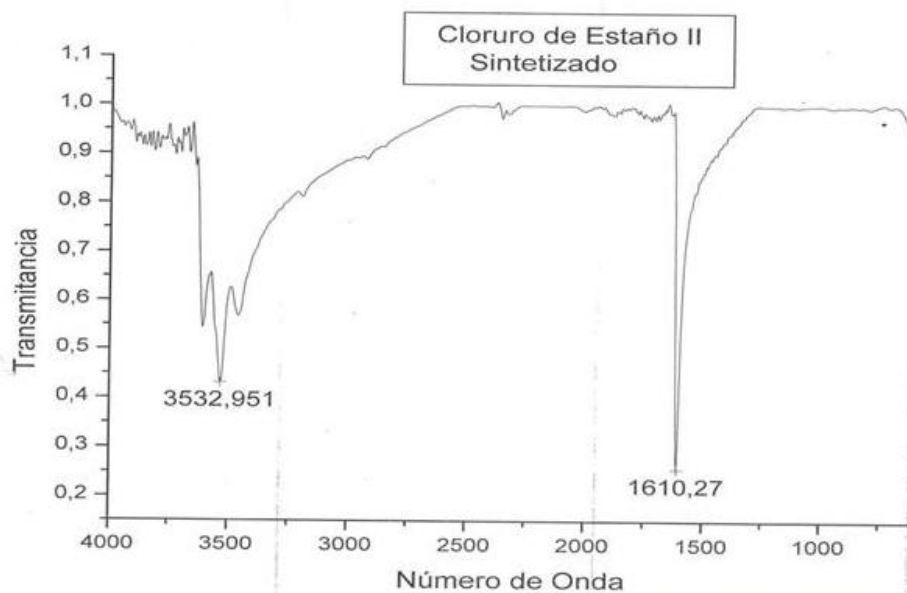


Figura 5.- Espectro infrarrojo del cloruro de estaño II sintetizado en el laboratorio por el procedimiento descrito en la literatura, modificado.