Naturaleza y Formación de los Complejos Intermedios del Sistema SnCl₂ - NH₄OH - H₂O

A. Ortiz^a, M. Mendoza^a, J.E. Rodríguez Paez^b

^a*Departamento de Química, Universidad del Cauca, Popayán - Cauca, Colombia*

^b*Grupo CYTEMA, Departamento de Física, Universidad del Cauca,
Popayán - Cauca, Colombia*

Received: January 1, 2001; Revised: September 1, 2001

Current technological advances require that the raw materials used in the production of electric devices and structural materials present special characteristics of chemical purity, size distribution and morphology of the particles. Tin oxides are mainly used as gas sensor and as surges suppressor (varistor). To achieve an appropriate control on the mentioned characteristics, we use the method of controlled precipitation (MPC), which allowed us to obtain certain characteristics in other oxides. When using the MPC, it is necessary to determine the complexes that are formed and their nature. In this work we present results of study on the formation of complexes in the system SnCl₂ - NH₄OH - H₂O. To study the system during the constant addition of the base (NH₄OH) to the solution of tin salt, we used potentiometric and conductimetric titration. For the determination of the nature of the formed tin complexes, the solid phase was characterized using X-ray diffraction (XRD) while the liquid phase was analyzed by UV-visible and infrared spectroscopies.

Keywords: *tin oxide, synthesis, controlled precipitation, intermediate complexes*

1. Introducción

Las propiedades que presenta un material dependen del tamaño y morfología de las partículas de la materia prima con la que fue fabricado y por tanto de la micro-estructura que se genera durante su procesamiento. Esta condición se puede justificar a través de una simple consideración¹. La energía total de un sistema, E_{Tot}, es principalmente la suma de dos contribuciones: la energía interna, E_i y la energía superficial, E_s; tal que:

$$E_{Tot} = E_i + E_s = e_i V + gA \quad (1)$$

Siendo e_i la energía por unidad de volumen y g la energía interfacial por unidad de superficie. V y A representan el volumen y superficie total, respectivamente, del polvo cerámico disperso. La contribución de cada término contenido en la Ec. 1 varía de un sistema a otro dependiendo de las condiciones de trabajo. La relación entre estos términos depende de lo que se denomina factor geométrico. Reorganizando la Ec. 1 se obtiene:

$$(E_{Tot})/V = e_i + g(A/V) \quad (1')$$

Pero ya que e_i y g son propiedades características de cada material, la variable que determina el valor de la energía total del sistema por unidad de volumen es la razón (A/V), denominada razón de aspecto. Si esta razón es grande, el segundo término es muy importante y las propiedades del material, tanto durante su procesamiento y conformado como en sus propiedades finales, están fuertemente afectadas por la contribución de la energía superficial a la energía total del sistema. Altos valores de la razón de aspecto se pueden obtener si una, dos o tres de las dimensiones del sistema son pequeñas, lo cual se logra en películas, fibras y partículas pequeñas. Para el presente trabajo la última presentación, partículas dispersas, es la que presenta interés.

La variación de la razón de aspecto de los polvos cerámicos se puede realizar utilizando molienda seca o húmeda pero la efectividad del proceso depende del tipo de Molino, que se utilice y es inevitable una contaminación superficial y/o volumétrica de la muestra². Es por eso que se utilizan métodos químicos para obtener polvos cerámicos con partículas que presentan un tamaño pequeño y una morfología determinada³. Existe una característica común en estos métodos de obtención de polvos cerámicos por

*e-mail: jnpaez@ucauca.edu.co

rutas químicas. La metodología de preparación utilizada en cada una de ellas se describe muy bien pero no se ofrece información de los principios físico-químicos sobre los que se basa el proceso propuesto (excepto para la sílice y el titanio) y el no conocer estos aspectos han impedido la generalización del mismo y el entendimiento de los mecanismos de formación de las partículas finas con morfología determinada⁴.

El óxido de estaño, compuesto de interés para el presente trabajo, es un material importante como sensor de gas en la detección de combustibles y gas tóxico: hidrocarburos, CO, alcoholes y NO_x^{5,6}, y en la fabricación de varistores^{7,8}. Las propiedades de conducción de óxido metálico son modificadas por la adsorción del gas que existe en el entorno de la muestra, principalmente cerca de su superficie. Para incrementar la sensibilidad del dispositivo es necesario tener un control preciso sobre su microestructura que estará determinada por las características de la materia prima y su procesamiento. Varios grupos han comenzado a abordar el problema de la síntesis de materia prima por métodos no convencionales⁹. En el presente trabajo se indican los resultados de la evolución del sistema SnCl₂ - NH₄OH - H₂O en las etapas iniciales del proceso de obtención de SnO₂ con tamaño de partícula y morfología determinadas. El objetivo central es determinar la naturaleza y características de los complejos y compuestos de estaño que se forman en el sistema y que determinaran las características del polvo cerámico que se obtenga.

2. Experimental

2.1. Valoración potenciométrica

Se realizó la valoración potenciométrica de disoluciones de cloruro de estaño (II), SnCl₂, 0.04 M, 0.08 M, 0.2 M y 0.4 M utilizando hidróxido de amonio, NH₄OH, a una concentración 15 M. Para el registro de la variación de pH del sistema se utilizó un pH-metro Orion, modelo 410 A, con un electrodo de vidrio Orion, referencia 9165 BN (calibrado con soluciones tampón pH 4 y pH 7). La disolución a valorar se preparó disolviendo una cantidad en gramos de SnCl₂ (Aldrich), valor determinado por la concentración del sistema de interés, en 200 mL de agua destilada des-ionizada. Esta disolución se mantuvo en continua agitación. Se dejó pasar un tiempo para garantizar una buena redisolución del precursor. El NH₄OH (Merck) se adicionó lentamente a la disolución utilizando un Dosimat 675 marca Metrohm. Las medidas de valoración de pH del sistema se registraron periódicamente al igual que el volumen de base adicionado. La Fig. 1(a) muestra la curva de valoración potenciométrica obtenida para la concentración 0.2 M de SnCl₂.

Figura 1a. Curvas potenciométricas y conductimétricas para una disolución 0.2 M de SnCl₂.

Figura 1b. Primera derivada de la curva potenciométrica para una disolución 0.2 M de SnCl₂.

2.2. Valoración Conductimétrica

Simultáneamente al registro del pH del sistema se realizó la medida de variación de la conductividad específica de la disolución utilizando un conductímetro modelo MC126, marca Toledo. Tanto la conductividad específica como el pH del sistema se estudiaron como una función del volumen de NH₄OH adicionado hasta alcanzar un valor de pH 10 aproximadamente. En la Fig. 1(a) se muestra la curva de valoración conductimétrica para la disolución 0.2 M de SnCl₂.

2.3. Caracterización de las fases líquida y sólida del sistema

Para determinar los complejos y compuestos que existen en la disolución 0.2 M de SnCl₂, se utilizaron las técnicas espectroscópicas UV-Visible e infrarrojo (FTIR) y difracción de rayos X (DRX). Las muestras se obtuvieron a diferentes valores de pH. Para ello se adicionó, a la disolución del precursor de estaño, una cantidad adecuada de NH₄OH para alcanzar el valor de pH de interés. La

suspensión coloidal que se obtuvo se filtró al vacío y se tomaron muestras de fase sólida y líquida. El sólido se secó durante dos días en una estufa a 50°C y luego se molió en un mortero de ágata.

3. Resultados y Discusión

3.1. Curvas de valoración potenciométrica

En la Fig. 1(a) se muestra la curva de valoración potenciométrica obtenida para la disolución de 0.2 M de SnCl_2 . En ella se observan claramente diferenciadas cuatro regiones. Dos saltos o peldaños de pH, AB y CD, y dos pasos o terrazas, BC y DE. La región AB debe corresponder a la neutralización de las especies químicas ácidas, existentes en la disolución, por los OH^- que se generan de la disociación del NH_4OH . En la segunda región, BC, se presenta un gran consumo de OH^- por parte del sistema (muy poca variación del valor pH). Estos iones OH^- se enlazan a especies químicas existentes en la disolución, SnCl_2 acuoso - Sn^{2+} , Cl^- , OH^- , H^+ y NH_4^+ principalmente, para generar especies mononucleares, polinucleares y poliméricas de estaño, como lo sugiere el esquema de Tezak¹⁰. Estas últimas especies generan los embriones y núcleos de la fase sólida. El rango de pH sobre el que se extiende la parte plana, levemente inclinada, va desde pH 2.2 hasta pH 2.6, desde este valor hasta pH 3.4 (punto C) el pH se incrementa con poca adición de NH_4OH , indicando la posibilidad de existencia de otro peldaño en esta zona de la curva. Por lo mencionado la región BC está asociada, principalmente, a la formación de la fase sólida.

En la tercera región (CD) ocurre un salto abrupto del pH, de aproximadamente 6 unidades, característica que permite definir muy bien la localización del punto de equivalencia, a un valor de pH 5.14 (5.42 mL), y que se determina de la gráfica de la pendiente de la curva de valoración potenciométrica en función del volumen de NH_4OH adicionado (Fig. 1(b)). En esta región, la formación de complejos y compuestos de estaño, y por lo tanto de núcleos de fase sólida, debe disminuir notablemente (poco consumo de OH^- por el sistema) y el proceso de redisolución del sólido debe ser importante. En la última región, DE, se tiene poca variación del pH con la adición de la base débil. Por otro lado, a estos valores de pH la base está débilmente ionizada y el efecto más importante es la acción reguladora del sistema (NH_4/NH_3) que se presenta a un pH de 9.2¹¹.

En la Fig. 2 se muestra como varían las curvas de valoración potenciométricas al ir incrementando la concentración inicial de SnCl_2 en la disolución. La presencia de las cuatro regiones, descritas para 0.2 M de SnCl_2 , es evidente. La principal variación ocurre en la curva correspondiente a la concentración de 0.4 M, donde se observa

Figura 2. Curvas potenciométricas para diferentes concentraciones de SnCl_2 .

claramente otro escalón, entre pH 2.5 y pH 4.2 el salto, y a partir de allí la región plana hasta que se presenta el otro salto de pH. Para las otras concentraciones esta zona no está bien definida. Para concentraciones bajas, el salto abrupto comienza a pH 3.5 y la región de saturación a pH 9.5. Esta última región también se inicia en este valor para la disolución 0.4 M.

Todas las disoluciones recién preparadas tomen un color blanco o lechoso y si se dejan reposar se puede observar la formación de un precipitado. Esto ocurre para todas las concentraciones desde 0.04 M hasta 1 M. Si se trabaja con concentraciones mayores, por ejemplo 2 M, este color no se presenta, por el contrario el sistema es completamente incoloro y además se enfría rápidamente lo que indica el desarrollo de un proceso endotérmico.

Al comenzar la adición del NH_4OH , el valor de pH cambia bastante hasta que se alcanza un valor de pH 2.18 (primera región). A partir de allí comienza la segunda región en la que se observa la formación abundante de fase sólida. El sistema adquiere un color levemente amarillento. Este color se observó solo en el momento de la adición del NH_4OH ya que posteriormente, previo al nuevo suministro de NH_4OH , adquiere su color original (blanco). A un pH 2.6, por ejemplo, para la concentración 0.2 M se observa que las partículas sólidas que existen en el sistema son grandes ya que ellas se sedimentan muy fácilmente dando como resultado una separación de fases: un líquido incoloro en la parte superior y un sólido blanco en el fondo del recipiente. En la tercera región, en el gran salto de pH, se observó la presencia de partículas sólidas de dos tamaños. Las partículas más grandes sedimentaron y las pequeñas se mantuvieron en suspensión. Se están adelantando estudios para determinar si estos dos sistemas de partículas tienen la misma composición química y cristalográfica o no. Lo

que sí es evidente es que el proceso de redisolución de las partículas sólidas es muy importante en esta región.

3.2. Curvas de valoración conductimétrica

En la Fig. 1(a) se muestra la curva de valoración conductimétrica correspondiente a la disolución 0.2 M de SnCl_2 . En ella se destacan claramente tres regiones. La curva de valoración tiene la forma típica de una valoración de un ácido débil por una base débil¹². La primera región, A'B', es un tramo lineal que se puede asociar a la sustitución de los H^+ móviles, producidos por la reacción de hidrólisis del Sn(II) ¹¹, por el ion NH_4^+ proveniente de la base débil. Además, la ionización de la base débil es suprimida por la acción reguladora del sistema y la conductividad se reduce¹². El punto de equivalencia a 0.538 mL correspondería a la neutralización de especies ácidas presentes en el sistema. La curvatura que presenta la gráfica cerca al punto de equivalencia es debida a la disociación del agua y a la contribución de los iones NH_4^+ y OH^- , cuya cantidad aumenta, a la conductividad^{12,13}.

En la segunda región, B'C', aparecen tramos lineales que varían su pendiente. De acuerdo con la forma que ella presenta correspondería a una valoración de grupos superficiales de naturaleza ácido débil con una base débil. Ya que los compuestos intermedios de estaño, y por lo tanto los núcleos de la fase sólida, se están formando en esta región, el número de iones en la disolución se incrementa ocasionando un aumento de la conductividad. En el segundo tramo lineal, previo al punto C', el incremento de la conductividad se debe al exceso de iones OH^- adicionados a la disolución.

La tercera región, C'D', corresponde a la valoración de la base débilmente ionizada adicionada a la disolución que contiene una fase sólida (compuestos de estaño) ya constituida, lo que ocasiona que la conductividad adquiera un nivel de variación lenta; además, a pH 9.2 el sistema $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ adquiere un carácter regulador y el NH_3 es la especie predominante. La Fig. 3(a) muestra la variación de las curvas de valoración conductimétrica para diferentes concentraciones de SnCl_2 . La conductividad se incrementa al aumentar la concentración del precursor de estaño. Esto es debido, en parte, a la conductancia superficial de los coloides que se forman en el sistema¹³. Las tres regiones indicadas en la curva de la Fig. 1(a) son evidentes en las gráficas de la Fig. 3(a). La mayor diferencia la presenta, nuevamente, la curva correspondiente a la concentración 0.4 M. En la región B'C' se presentan tres tramos cercanamente lineales muy bien definidos. Estos corresponderían a la valoración de grupos funcionales superficiales de naturaleza ácido débil. La no perfecta linealidad pone en evidencia la presencia de grupos polinucleares y poliméricos de naturaleza ácido débil¹⁴. Los responsables del incre-

Figura 3a. Curvas conductimétricas para diferentes concentraciones de SnCl_2 .

Figura 3b. Curva de conductividad molar contra la raíz cuadrada de la concentración.

mento de la conductividad, en el último tramo lineal, son los iones OH^- en exceso que se adicionan a la disolución.

En la Fig. 3(b) se representa la conductividad molar ($\Lambda = K/C$) en función de la raíz cuadrada de la concentración ($\sqrt{C}$). Esta curva da idea del grado de disociación del precursor. Idealmente la relación entre Λ y $\sqrt{C}$ es lineal¹², pero dado que los electrolitos del sistema en estudio no son fuertes, esta relación no se cumple. Esto se debe a que los iones no se comportan como solutos ideales y la conductividad es función de la concentración. Esto implica interacciones entre los iones e indica la importancia de los coeficientes de actividad de los mismos.

3.3. Hidrólisis y precipitación del estaño

Desde el punto de vista analítico, los compuestos de Sn(II) son los más importantes. El cloruro estannoso ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) que se utilizó como precursor, no se disolvió completamente en el agua debido a que por hidrólisis genera un precipitado blanco, amorfo, de una sal básica de acuerdo a la siguiente reacción¹¹.

A valores de pH bajos, $\text{pH} < 2$, existe el catión Sn^{2+} de carácter ácido el cual se hidroliza fácilmente generando las siguientes especies¹⁵:

donde la especie trimérica es la predominante. La región de neutralización en la curva de valoración potenciométrica, y la región A'B' en la curva de valoración conductimétrica, representaría el proceso de hidrólisis del Sn^{2+} (catión de carácter ácido).

Las especies hidratadas del estaño interactúan para formar embriones y núcleos de la fase sólida. A un pH próximo a 2 debería precipitar un óxido blanco hidratado $\text{SnO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, que se transformaría a su forma anhidra de color azul negro¹¹, pero debido a la presencia del Cl^- primero precipitarían sales básicas y luego el óxido. Como el NH_4OH actúa como base se puede producir la precipi-

tación de cloruros básicos que se conformarían a través de reacciones químicas del tipo que se indica a continuación:

Por lo tanto en la región BC, de la curva de valoración potenciométrica, deben formarse principalmente sales básicas de estaño.

El SnO se formaría a pH mas altos pero como es inestable ante la oxidación por el agua, se originaría el SnO_2 , casiterita, a través de la reacción¹⁵:

sin embargo esta reacción es muy lenta bajo condiciones ordinarias. Dado que el Sn^{2+} es un ion metálico tipo B¹⁶ se debe esperar una coordinación con bases que contengan nitrógeno como átomo donador o sea que debe enlazarse más fuertemente con el amoníaco que con el agua. Al existir NH_4OH en el sistema, éste comienza a disolver el precipitado y a actuar como formador de complejos a través de reacciones del siguiente tipo:

Figura 4. Espectros de UV-Visible características para una disolución 0.2 M de SnCl_2 correspondientes a muestras líquidas obtenidas del filtrado del sistema $\text{SnCl}_2\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$ a diferentes valores de pH: (a) pH 1.85, (b) pH 2.60, (c) pH 4.94, (d) pH 8.58.

Esta interacción del Sn^{+2} con el NH_3 está actualmente siendo investigada.

3.4. Caracterización de la fase líquida

El líquido que se obtuvo al filtrar la suspensión coloidal que se obtiene del sistema $\text{SnCl}_2\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$ a diferentes valores de pH, se caracterizó utilizando espectroscopia UV-Visible e infrarroja.

La Fig. 4 muestra los resultados de UV-Visible del líquido del sistema SnCl_2 0.2 M a diferentes pH. Los espectros que corresponden a otras concentraciones son muy similares. Los líquidos analizados deben contener las especies de estaño solubles en agua y que estuvieron presentes durante la formación de la fase sólida. De esta manera se puede identificar la especie y determinar algunas características de la misma.

La disolución de SnCl_2 0.2 M, tomada como blanco a un pH 1.85, presenta dos bandas de absorción (Fig. 4(a)) una de mayor intensidad a 296.0 nm (2.32 unidades de adsorción) y a 263 nm (0.027 UA). La especie predominante debe ser el Sn^{+2} (acuoso) y debe iniciarse la conformación de las especies hidrolizadas.

Para la muestra a pH 2.6 se observa un desplazamiento de la banda mas intensa a 290.0 nm y disminución de su absorción (1.414 UA), Fig. 4 (b). Se mantiene la correspondiente a 263 nm, (0.032 UA). La formación de nuevas especies se evidencia con la aparición de dos bandas, a 236 nm (0.058 UA) y 224 (0.064 UA). Este valor de pH corresponde al centro de la primera terraza, BC, indicando por lo tanto que en el sistema deben prevalecer las especies acuosas del estaño, SnOH^+ , $\text{Sn}_2(\text{OH})_2^{+2}$ y $\text{Sn}_3(\text{OH})_4^{+2}$, mono y polinucleares.

En la Fig. 4 (c) se observa el espectro UV-Visible correspondiente a la muestra del punto de equivalencia, pH 4.94. La banda de absorción a 290 nm (0.093 UA) se mantiene pero su intensidad continua disminuyendo. Sigue evidenciándose la participación de ciertas especies en los procesos de nucleación por la reaparición de la banda a 260 nm (0.029 UA).

A altos valores de pH, Fig. 4(d), la única banda que está presente es la ubicada a 290 nm, que también está en los espectros anteriores, con un absorbancia de 0.067. Se puede concluir que en la mayoría de las disoluciones estudiadas, existe una especie soluble predominante que absorbe a 290 nm y en casi todos los espectros se observa otra que absorbe a 263 nm y que a pH 4.94 sufre un desplazamiento a 260 nm.

En la Fig. 5 se indican los espectros de infrarrojo de muestras líquidas obtenidas al filtrar el sistema $\text{SnCl}_2\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$, a diferentes valores de pH y para una concentración 0.2 M de SnCl_2 . En ellos son evidentes las bandas del agua, 3278 cm^{-1} y 1636 cm^{-1} , y la el NH_4^+ ,

1457 cm^{-1} para valores de pH altos y correspondiente al NH_4Cl que se forma. Las bandas que se encuentran por debajo de los 1000 cm^{-1} son las que varían mas notoriamente. Son ellas las que indican los enlaces que forma el estaño con otras especies y es por lo tanto la zona que da más información sobre la naturaleza de los complejos que existen de este cation en el sistema. La banda a 810 cm^{-1} debe corresponder a la banda de flexión del enlace Sn-O-H^{17} , la banda a 570 cm^{-1} se puede asociar a la banda de tracción del enlace Sn-C^{18} (enlace que se forma por la interacción del estaño que existe en el sistema y el CO_2 que se disuelve en la disolución) y la ubicada a 540 cm^{-1} al enlace Sn-O . Las bandas a 780 cm^{-1} y la 630 cm^{-1} son características del SnO_2 ¹⁹. La banda a 972 cm^{-1} debe corresponder al grupo vibracional $\rho_r(\text{NH}_3)^{17}$.

Figura 5a. Espectro IR característico de una disolución de 0.2 M de SnCl_2 , correspondiente a la muestra líquida obtenida del filtrado del sistema $\text{SnCl}_2\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$ a pH 1.85.

Figura 5b. Espectro IR característico de una disolución de 0.2 M de SnCl_2 , correspondiente a la muestra líquida obtenida del filtrado del sistema $\text{SnCl}_2\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$ a pH 4.94.

Figura 5c. Espectro IR característico de una disolución de 0.2 M de SnCl_2 , correspondiente a la muestra líquida obtenida del filtrado del sistema SnCl_2 - NH_4OH - H_2O a pH 8.58.

Figura 6a. Difractograma de rayos X de la muestra sólida obtenida a pH 1.86 de la disolución 0.2 M de SnCl_2 .

Figura 6b. Difractograma de rayos X de la muestra sólida obtenida a pH 4.6 de la disolución 0.2 M de SnCl_2 .

Figura 6c. Difractograma de rayos X de la muestra sólida obtenida a pH 10 de la disolución 0.2 M de SnCl_2 .

3.5. Caracterización de la fase sólida

La muestra sólida obtenida al filtrar la suspensión coloidal correspondiente a la disolución 0.2 M de SnCl_2 , a diferentes valores de pH, se caracterizó utilizando DRX. La Fig. 6(a) muestra el patrón de difracción correspondiente a la muestra a pH 1.86. Las principales fases cristalinas presentes son: la abhurita $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$, (39-0314), el hidroxiclورو de estaño $\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, (15-0676), clورو de estaño (II) hidratado $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (32-1380), el $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (31-1395), y la casiterita SnO_2 , (41-1445). De acuerdo a este estudio predominan las sales básicas de estaño que se producirían a través de reacciones del tipo indicado en la ecuación 4.

En la Fig. 6(b) se indica el patrón de DRX para la muestra sólida a pH 4.6 donde la fase cristalina más importante es la casiterita. Por último, en la muestra sólida a pH 10, Fig. 6(c), la casiterita está presente en pequeña cantidad. Los otros picos del difractograma no se han podido asignar pero es muy probable que correspondan a complejos aminados de estaño que se producirían a través de reacciones químicas del tipo indicado en la ecuación 6.

4. Conclusiones

De acuerdo a los estudios de valoración potenciométrica y conductimétrica y la caracterización de las fases líquida y sólida, correspondientes, se puede concluir lo siguiente:

1. La curva de valoración potenciométrica presenta cuatro regiones. La primera región corresponde a la neutralización de especies ácidas existentes en el sistema, por ejemplo las especies que se generan en la reacción química 2, y representaría además la hidrólisis del Sn^{+2} . La segunda región, primera región plana, representa procesos que consumen una alta cantidad de OH^- , o sea la formación de las especies mono y polinucleares del estaño, SnOH^+ , $\text{Sn}_2(\text{OH})_2^{+2}$ y $\text{Sn}_3(\text{OH})_4^{+2}$. Estas especies conformarían los núcleos de la fase sólida. Pero, dada la presencia de iones Cl^- en el sistema, se favorece la formación de compuestos básicos de estaño, $\text{SnCl}(\text{OH})$, $\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ y $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$, algunos de los cuales son evidentes en los difractogramas de rayos X. La tercera región, bajo consumo de OH^- , la formación de partículas debe disminuir y el proceso de redisolución debe ser importante. En esta región predomina como fase cristalina, en el sólido, la casiterita (SnO_2). En la cuarta región de la curva de valoración potenciométrica se deben conformar complejos aminados de estaño-cloro cuya naturaleza y composición se están actualmente estudiando.

2. La curva de valoración conductimétrica presenta tres regiones, principalmente. La primera región corresponde a la valoración de un ácido fuerte por una base débil y representaría principalmente el proceso de hidrólisis del

Sn⁺². La segunda región representa la valoración de grupos superficiales de naturaleza ácido débil y está relacionada con la formación de los compuestos básicos de estaño, principalmente. El incremento de la conductividad, en la parte final de esta región, esta relacionada con el exceso de iones OH⁻ adicionados a la disolución y los productos del proceso de redisolución de la fase sólida. La tercera región corresponde a la valoración de la base débilmente ionizada adicionada a la disolución que contiene la fase sólida.

3. Los resultados de espectroscopia infrarroja indican que el proceso de formación de SnO₂ continua en el líquido obtenido a través del filtrado. Estudios de envejecimiento del sistema son importantes y se están realizando.

Agradecimientos

A Colciencias y a la Vicerrectoría de Investigación (VRI) de la Universidad del Cauca por la financiación económica de este proyecto y a los doctores O. L. Hoyos, por la revisión y comentarios del manuscrito, y Nelson Rojas por los espectros de UV-Visible.

Bibliografía

1. Otterstedt, J.; Brandreth, D.A. *Small particles technology*, Pleum Press, 1998.
2. Arai, Y. *Chemistry of powder production*, Chapman & Hall, 1996.
3. Ganguli, D.; Chatterjee M. *Ceramic powdeer preparation; A handbook*. Kluwer Academic Publishers, 1997.
4. Matijević, E. *Chem. Mater.*, v. 5, p. 412-426, 1993.
5. Göpel, W.; Schierbaum, K.D. *Sensor and actuators B*, v. 26-27, p. 1-12, 1995.
6. Yamazoe, N. *Sensor and actuators B*, v. 5, p. 7-19, 1991.
7. Pianaro, S.A.; Bueno, P.R.; Longo E.; Varela, J.A. *J. Mater. Sci. Lett.*, v. 14, p. 692-694, 1995.
8. Castro, M.S.; Aldao, C.M. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 18, n. 2233-2239, 1998.
9. Labeau, M.; Gautheron, B.; Delabouglise, G.; Peña, J.; Ragel, V.; Varela, A.; Román, J.; Martinez, J.; Gonzales-Calbet, J.M.; Vallet-Ragi, M. *Sensor and Actuators B*, v. 15-16, p. 379-383, 1993; Gouves, D.; Varela, J.A.; Smith, A.; Bonnet, J.P. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, v. 33, p. 343-353, 1996.
10. Tezak, B. *Disc. Faraday Soc.*, v. 42, p. 175-186, 1966.
11. Burriel, F.; Conde, F.; Arribas, S.; Hernández, J. *Química analítica cualitativa*, Editorial paraninfo S.A, 1994.
12. Crow, D.R. *Principles and applications of electrochemistry*, Balckie Academic & professional, Fourth edition, 1994.
13. Stone Masui, J.; Watillon, A. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 52, n. 3, p. 479-503, 1975.
14. Homola, A.; James, R.O. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 59, n. 1, p. 123-134, 1977.
15. Baes, C.F.; Mesmer R.E. *The hydrolysis of cations*, Wiley-Interscience publication, John Wiley & Sons, Inc., 1976.
16. Stumm, W.; Morgan, J.J. *Aquatic chemistry*, Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc. Third Edition, 1996.
17. Nakamoto K. *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*, John Wiley & Sons, Inc. 1962.
18. Socrates, G. *Infrared characteristic group frequencies*, Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, 1994.
19. Farmer, V.C. *The infrared spectra of minerales*, Mineralogical Society 41 Queens Gate London SW7 5HR, 1974.