

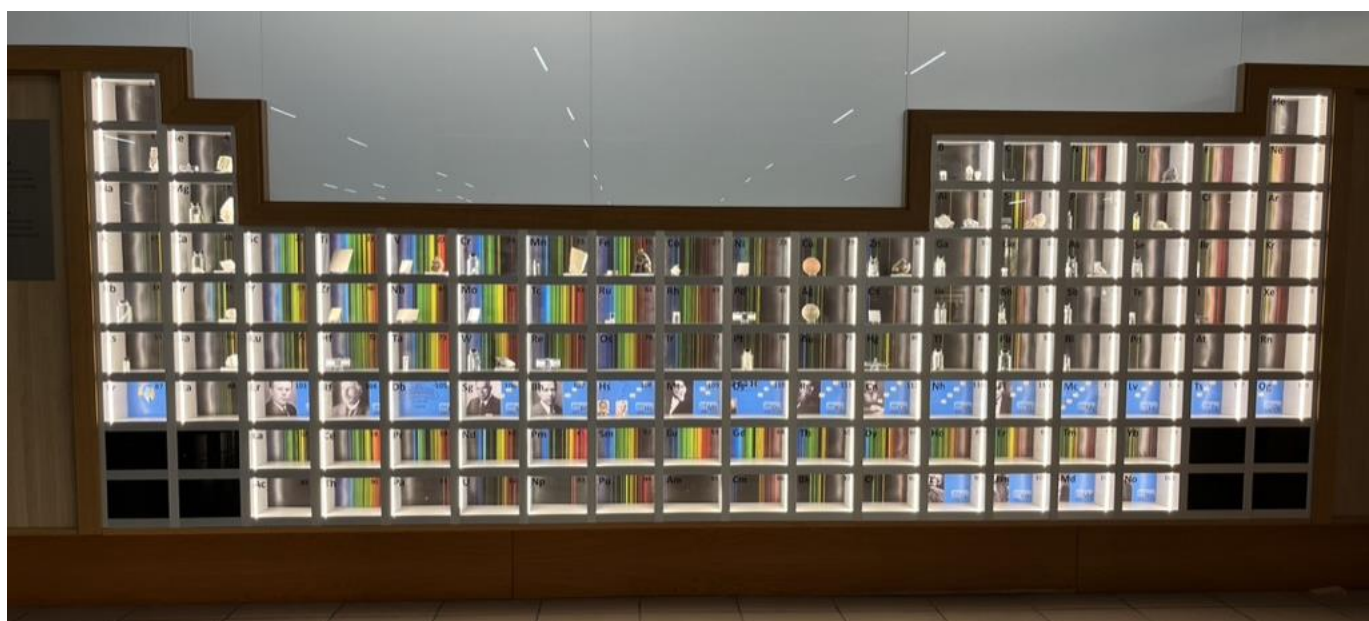


Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

FACULTY
OF SCIENCE
AND TECHNOLOGY
UNIVERSITY
OF THE BASQUE
COUNTRY

Química Inorgánica Descriptiva



Juan M. Gutiérrez-Zorrilla

Beñat Artetxe

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica. UPV/EHU

2024

Tema 6. Hidrógeno

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Te	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	An	Rf	Db	Sb	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	2 ^o	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

1. Introducción
2. El hidrógeno
 - 2.1. Abundancia y distribución
 - 2.2. Obtención
 - 2.3. Propiedades
 - 2.4. Estructura
3. Compuestos de hidrógeno
4. Usos y aplicaciones

Bibliografía

1. Greenwood N. N., Earnshaw A., **Chemistry of the Elements**, 2nd ed., Butterworth Heinemann, Oxford 1997, p. 32.
2. Holleman A. F., Wiberg E., **Inorganic Chemistry**, Academic Press, Berlin, 2001, Chap. VIII.
3. House J. E., House K. A., **Descriptive Inorganic Chemistry**, 2nd ed., Amsterdam, 2010, Chap. 6.
4. Housecroft C. E., Sharpe A. G., **Inorganic Chemistry**, 4th ed., Pearson Ed. Ltd., London, 2012, Chap. 10.
5. Rayner-Canham G., Overton T. **Descriptive Inorganic Chemistry**, W H Freeman, New York, 2010. Chap. 10
6. Rodgers, G. **Introduction to Coordination, Solid State, and Descriptive Inorganic Chemistry**, McGraw-Hill, Boston, 1994. Chap. 10.
7. Weller, M., Overton T., Rourke J., Armstrong F., **Inorganic Chemistry**, 7th ed., Oxford University Press, Oxford, 2018, p 311.

<https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen>

https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_production

<https://hydropole.ch/en/hydrogen/about2/>

<https://www.rsc.org/periodic-table/element/1/hydrogen>

https://www.knowledgedoor.com/2/elements_handbook/hydrogen.html

<https://episodictable.com/hydrogen/>

<https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2022>

1. Introducción

El hidrógeno [CAS1333-74-0], H, es el elemento más ligero del sistema periódico y su forma monoatómica es la materia prima más común del universo y la principal sustancia encontrada en las estrellas. A partir del hidrógeno se generan los elementos más pesados mediante reacciones de fusión.

2. El hidrógeno

El hidrógeno fue aislado por primera vez en 1766 por Henry Cavendish, quien estableció que el agua estaba formada por hidrógeno y oxígeno. Antes de esto, Paracelsus y Robert Boyle habían conseguido producirlo muchos años antes al añadir unos clavos en ácido sulfúrico diluido. Su nombre fue propuesto por Lavoisier y deriva del griego "creador de agua", ya que se producía agua al combinarlo con oxígeno. Algunos hitos importantes en la historia del hidrógeno se resumen en la tabla 6.1.

Tabla 6.1. Aspectos relevantes en la historia del hidrógeno

Año	Hito
1766	Cavendish estableció la verdadera identidad del hidrógeno haciendo reaccionar diferentes ácidos con Zn, Fe y Sn
1785	Lavoisier demostró la división del agua en hidrógeno y oxígeno en un tubo de cobre mediante calentamiento
1800	Producción por vez primera de H ₂ y O ₂ por electrólisis (Nicholson and Carlyle)
1861	Gustav Kirchhoff and Robert Bunsen analizando el espectro de emisión del sol encontraron que el H era el principal componente del mismo. ¹
1898	Licuefacción de hidrógeno usando el proceso de Linde (J. Dewar)
1902	Primera instalación comercial para electrolisis de agua por Oerlikon
1929	Producción de para-hidrógeno puro (K. F. Bonhoeffer, P. Harteck) ²
1931	Descubrimiento del deuterio (H. C. Urey) ³
1935	Síntesis de tritio mediante bombardeo con neutrones de D ₃ PO ₄ (P. Harteck, Olifant, E. Rutherford)
1954	Explosión de la primera bomba de hidrógeno en el atolón Bikini (USA)
1955	Descripción de la utilización de hidrógeno como medio portador energía (Justi)
1970	Desarrollo de un concepto de energía de hidrógeno total que utiliza las propiedades favorables del hidrógeno e incluye sistemas de energía no convencionales (J. O. M. Bockris, D. P. Gregory, C. Marchetti, T. N. Veziroglu, y otros) ⁴

Fuentes minerales. El hidrógeno se encuentra en la mayoría de las estrellas y es el elemento más abundante del universo (Tabla 6.2). El planeta Júpiter se compone sobre todo de hidrógeno, 75% H, 24% He y 1% resto de elementos y sustancias distribuidos en un núcleo entre 14 y 18 masas terrestres a 35000 °C, una capa de hidrógeno líquido metálico, rico en He, y la capa más externa de H₂.⁵ En la Tierra el hidrógeno se encuentra formando agua en su mayor parte. La presencia en la atmósfera es muy baja. Actualmente más del 80% del hidrógeno que consumimos se obtienen a partir de combustibles fósiles.⁶

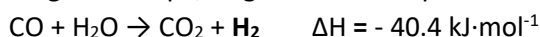
Tabla 6.2. Abundancia y producción de H y He

Abundancia	H	He
Vía Láctea (ppm)	739000	240000
Sistema solar (ppm)	705700	2343
Tierra (ppm)	260	
atmósfera terrestre (V, ppm)	0.05	5.24
corteza terrestre	1500	8x10 ⁻³
Producción (m ³)	500x10 ⁶	154x10 ⁶

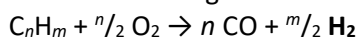
Obtención de hidrógeno. Algunos de los procesos para generar hidrógeno se indican a continuación:⁷

Reformado con vapor a partir del gas natural y otros hidrocarburos. A T=700–1100 °C, el vapor (H₂O) reacciona con metano (CH₄) para dar gas de síntesis: CH₄ + H₂O → CO + 3 H₂ + 191.7 kJ·mol⁻¹.

En una segunda etapa, se genera más H₂ por medio de la reacción, (130 °C):

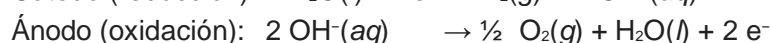
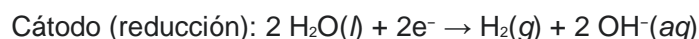


Oxidación parcial. Cuando una mezcla subestequiométrica de fuel-aire se quema parcialmente en un reformador se crea un gas de síntesis rico en hidrógeno:



Separación del agua: H₂O (l) → H₂ (g) + ½ O₂ (g) ΔG°= 237.13 kJ/mol

Electrolisis



Electrolisis a alta presión (HPE)

Electrolisis a alta temperatura (HTE)

División fotoelectroquímica de agua

División fotocatalítica de agua⁸

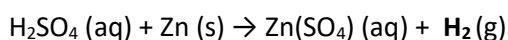
División fotobiológica de agua

Descomposición térmica de agua

Termonuclear⁹

Termosolar¹⁰

A nivel de laboratorio el hidrógeno se puede obtener mediante la acción de ácidos sobre metales más activos que el H en la serie electroquímica empleando para ello un generador de Kipp:

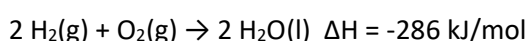


Propiedades atómicas. El hidrógeno presenta una configuración electrónica 1s¹, similar a los metales alcalinos. Sin embargo, su comportamiento químico es bastante diferente; de hecho, ni siquiera es un metal. Entre las diferencias más acusadas destacan una elevada electronegatividad Pauling, un potencial de ionización muy superior al del resto de elementos del Grupo 1 y la capacidad de formar el anión hidruro, lo que le aproximaría en comportamiento a los halógenos. En la Tabla 6.3 se resumen las propiedades atómicas del hidrógeno.

Tabla 6.3. Propiedades atómicas del H

		H
Z		1
Configuración electrónica		1s ¹
Nº isótopos naturales		2
Masa atómico		[1.00784, 1.00811]
Energía de ionización (I₁)	kJ mol ⁻¹	1312.049
Afinidad electrónica	kJ mol ⁻¹	-72.743
Electronegatividad Pauling		2.200
Radio atómico¹¹	pm	32.7
Radio covalente¹² (CSD / Pyykko)	pm	31(5) / 32
Radio iónico¹³ (M⁻)	pm	139.9

Propiedades físicas. En condiciones estándar el hidrógeno es un gas diatómico (H₂) incoloro, inodoro, insípido, no tóxico, no metálico y altamente inflamable.

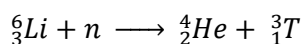


El hidrógeno posee tres isótopos: protio (^1H), deuterio (^2H) y tritio (^3H) (Tabla 6.4). Los isótopos de H son importantes en química. Debido a la diferencia en sus masas relativas tan importante, se producen diferencias significativas en sus propiedades físicas (Tabla 6.4) y también, aunque en menor medida, en su comportamiento químico.

Obtención de deuterio. El deuterio se prepara invariablemente a partir del agua pesada, D_2O . La electrolisis parcial de agua natural produce un ligero enriquecimiento (<1%) de la misma en D_2O . El punto de ebullición del H_2O es $100\text{ }^\circ\text{C}$, y el del D_2O es $101.4\text{ }^\circ\text{C}$. Así, es posible separar H_2O y D_2O por destilación fraccionada. Miles de toneladas de D_2O se preparan cada año para ser empleadas tanto en reactores nucleares como en investigación.

La constante de equilibrio para la reacción de intercambio: $\text{H}_2\text{O} + \text{HD} \rightleftharpoons \text{HDO} + \text{H}_2$ es de 3 a TA, pero puede llegar a ser 13.9 si se utilizan electrodos de Pt o aún mayor si son de Au. Recientemente, se ha publicado un estudio que utiliza grafeno obtenido por CVD, que permite un factor de separación protón-deuterón de alrededor de 8. El consumo de energía sería de un orden de magnitud menor con respecto a las tecnologías existentes. Una membrana basada en 30 m^2 de grafeno, una cantidad fácilmente accesible, podría proporcionar una salida de agua pesada comparable a la de las plantas modernas. Incluso se espera una mayor eficiencia para la separación de tritio.¹⁴

Obtención de tritio. El tritio difiere de los otros dos isótopos del hidrógeno en que es radiactivo. Se forma en la atmósfera superior por la acción de los rayos cósmicos. Actualmente se produce a gran escala en un reactor nuclear mediante activación neutrónica de litio-6.



El Li está aleado con magnesio o aluminio, que retienen el tritio hasta que es desprendido por la acción de los ácidos. La manera más conveniente de almacenar tritio es en forma de UT_3 , a partir del cual puede desprenderse por calentamiento a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 6.4. Isótopos del hidrógeno

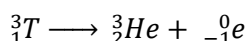
		H (^1H) protón	D (^2H) deuterón	T (^3H) tritón
Z		1	1	1
N		0	1	2
masa atómica¹⁵	u	1.007 825 031 898(14)	2.014 101 777 844(15)	3.016 049 281 320(81)
masa nuclear¹⁶	u	1.007 276 466 621(53)	2.013 553 212 745(40)	3.015 500 716 21(12)
t_{1/2} (modo de desintegración)		estable	estable	12.32(2) a; ($\beta^- \rightarrow {}^3\text{He}$)
spin		1/2	1	1/2
composición isotópica		[0.999 72, 0.999 99]	[0.000 01, 0.000 28]	trazas

Tabla 6.5. Propiedades físicas del hidrógeno, deuterio y tritio [Holleman & Wiberg].

Propiedad		H_2	HD	D_2	HT	DT	T_2
Masa molecular		2.016	3.022	4.029	4.025	5.032	6.034
p.f.	K	13.957	16.60	18.73	18.5	19.7	20.62
p.e.	K	20.39	22.13	23.67	22.92	24.38	25.04
presión de vapor (p.f.)	kPa	7.3	12.3	17.1	16.6	19.0	21.5
calor de fusión	kJ mol^{-1}	0.117	0.159	0.197			0.250
calor de vaporización	kJ mol^{-1}	0.904	1.076	1.226			1.393
temperatura crítica	K	33.24	35.91	38.35	37.13	39.42	40.44
presión crítica	atm	12.98		16.43			18.1 (calc)
energía de enlace	kJ mol^{-1} (298 K)	436.2	439.6	443.6	440.9	445.5	446.9
energía en el punto cero	kJ mol^{-1}	26.0	22.5	18.5	21.3	16.8	15.1
distancia internuclear	pm	74.166	74.126	74.164			< 74.164

A medida que la masa molar se incrementa se produce un aumento significativo de los puntos de fusión y ebullición y la entalpía de disociación (Tabla 6.5). Asimismo, las entalpías de enlace del deuterio o el tritio con otros elementos son mayores que las del propio hidrógeno. Por ejemplo, la electrolisis del agua produce un enriquecimiento en agua pesada debido a la mayor fortaleza del enlace O-D que O-H y, por lo tanto, el líquido restante contiene cada vez más deuterio. El agua pesada se emplea como moderador en los reactores de fisión, en disolventes deuterados para estudios de RMN y en abril de 2017 la FDA aprobó el empleo de la *deutetrabenazina* para el tratamiento de la corea asociada a la enfermedad de Huntington.

El tritio al tener un periodo de semidesintegración tan corto no se encuentra en la naturaleza, aunque se está formando continuamente por la acción de los rayos cósmicos. El tritio se desintegra mediante emisión β^- para dar helio-3.



En medicina se emplea como trazador ya que emite electrones de baja energía. Se utiliza también en hidrogeología para monitorizar los cursos de aguas subterráneas. Los principales consumidores de tritio son las fuerzas armadas de los países que poseen bombas de hidrógeno.

Estructura cristalina. El hidrógeno sólido puede adoptar tanto un empaquetamiento HCP como FCC (Figura 6.1). La transición entre estas dos formas depende de la concentración de orto-hidrógeno.

Tabla 6.6. Estructuras cristalinas de D₂ y H₂ (a diferentes presiones)

	D ₂	D ₂	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂
ICSD	28338	638170	68271	67422	67423	67424	67425
GE	F m-3m (225)	P6 ₃ /mmc (194)					
P	GPa		5.40	10.1	15.0	21.4	26.5
T	K	0.95	4.2	300	300	300	300
a	Å	5.081(6)	3.605(1)	2.659 (2)	2.5058(6)	2.393(2)	2.308(5)
c			5.882(2)	4.334(3)	4.074(1)	3.885(4)	3.703(5)
V	Å ³	131.17	66.2	26.54	22.15	19.27	17.08
Z		4	2	2	2	2	2
D _x	g·cm ⁻³	0.102	0.102	0.252	0.302	0.347	0.392
H ₂ ···H ₂	pm	359.3	360.5	265.6	249.8	238.4	228.1

1GPa=9869.23 atm

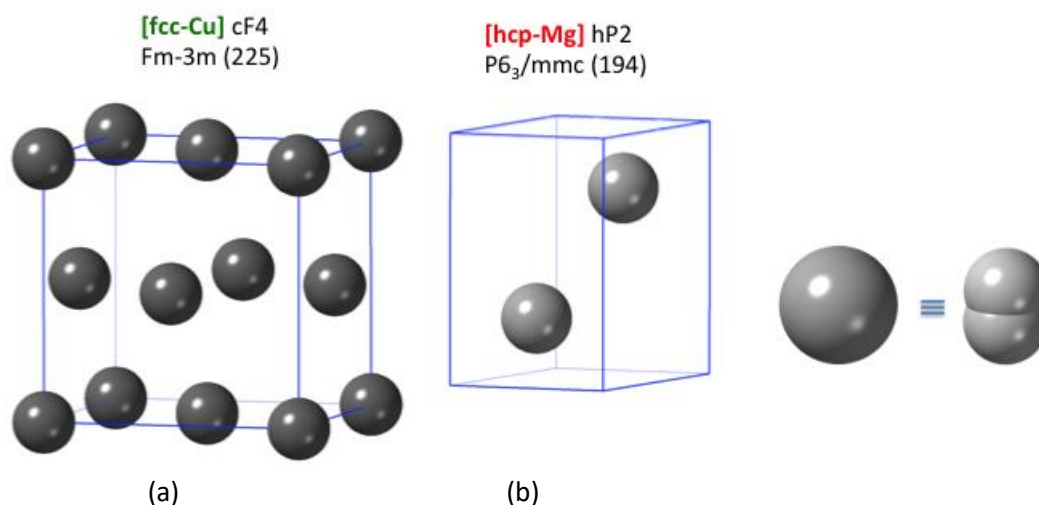


Figura 6.1. Celdas (a) cúbica y (b) hexagonal para el D₂.

Propiedades químicas. El hidrógeno presenta una configuración electrónica $1s^1$. Por lo tanto, la química del hidrógeno va a depender de cuatro procesos (Figura 6.2):

- Cesión del electrón de valencia para formar el ion H^+
- Captura de un electrón para formar el ion hidruro H^-
- Compartición del electrón con otro átomo para formar un par enlazante (enlace covalente) H-X
- Compartición del electrón con un conjunto de átomos para formar el enlace metálico H^0 .

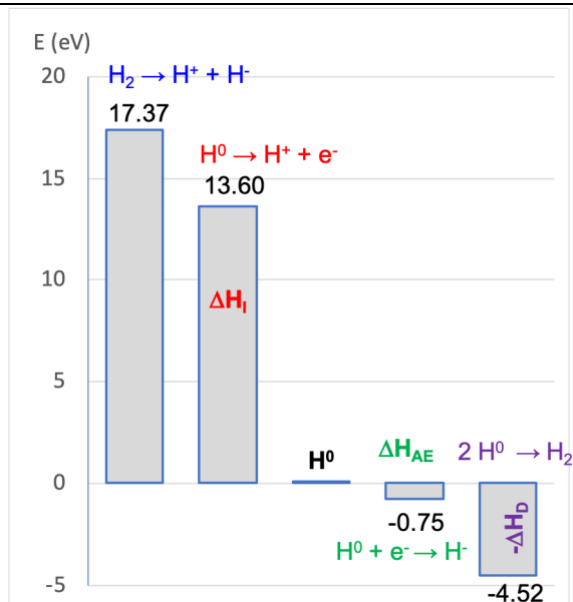


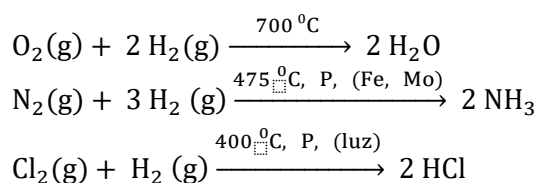
Figura 6.2. Los diferentes estados de hidrógeno y las energías de transición correspondientes

Reactividad: El dihidrógeno es bastante estable y casi inerte a TA, aunque se combina con flúor incluso en la oscuridad. Se disocia cuando se calienta por encima de 2000 K. sin embargo, presenta una gran afinidad por el oxígeno y actúa como agente reductor.

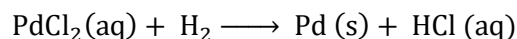
Reacción con metales. El hidrógeno reacciona con metales para formar hidruros:



Reacción con no metales para formar compuestos covalentes moleculares:



Reduce las disoluciones acuosas de $PdCl_2$ rápidamente. Esta reacción puede emplearse como test para detectar la presencia de hidrógeno.



3. Compuestos de hidrógeno

La naturaleza del enlace en compuestos binarios de hidrógeno (EH_n) se puede racionalizar en base a su alta energía de ionización ($1312 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) y a su baja afinidad electrónica ($73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Aunque se denominan hidruros a los compuestos binarios de hidrógeno (Tabla 6.7), son muy pocos los que contienen el anión H^- , solamente los que forma con los metales más electropositivos.

Hidruros salinos. Los hidruros salinos son compuestos que contienen iones discretos H^- y son análogos a los correspondientes haluros salinos. Los hidruros salinos se forman cuando elementos del bloque s se calientan en H_2 . Todos son blancos con altos puntos de fusión. La estabilidad térmica decrece al aumentar el tamaño del de los cationes:



La electrolisis de disoluciones de hidruros salinos en haluros alcalinos fundidos produce H_2 en el ánodo. Los hidruros salinos reaccionan explosivamente con el agua, se suelen usar para eliminar trazas de agua de disolventes orgánicos.

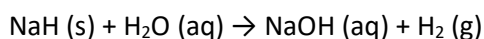


Tabla 6.7. Tipos de compuestos binarios de hidrógeno

Hidruros salinos o iónicos	Hidruros metálicos, intersticiales	Hidruros moleculares o covalentes
Formados por elementos del bloque s, excepto Be (polimérico)	Formados por elementos del bloque d y f	Están formados por los elementos no metálicos que comparten electrones con el H
Son sólidos con redes iónicas y se comportan como sales	De alguna manera los átomos de hidrógeno ocupan huecos O o T dentro de la red metálica	Las moléculas se mantienen unidas entre sí por fuerzas de van der Waals
Poseen hidrógeno en forma aniónica	Son compuestos no-estequiométricos y liberan H_2 fácilmente	
Presentan altos p.f. y p.e. y alta densidad (comparada con los metales)	Actúan como agentes reductores y presentan alta conductividad	Presentan bajos p.f. y p.e. y baja conductividad
La estabilidad térmica decrece al aumentar el tamaño del de los cationes: $\text{LiH} > \text{NaH} > \text{KH} > \text{RbH} > \text{CsH}$ $\text{CaH}_2 > \text{SrH}_2 > \text{BaH}_2$	Se emplean para la ultrapurificación de hidrógeno y como sistema de almacenamiento de hidrógeno	

Los hidruros alcalinos son reactivos adecuados para sintetizar otros hidruros, ya que suministran directamente aniones H^- (Figura 6.3). Todos los hidruros de metales de G1 adoptan una estructura tipo NaCl. El radio iónico de H^- varía desde 114 pm en LiH hasta 138 pm en CsH, lo que indica una alta compresibilidad y polarizabilidad debido al pobre control que ejerce el único protón nuclear sobre los 2 electrones que le orbitan. Exceptuando el MgH_2 que cristaliza en una estructura rutilo, los hidruros del G2 adoptan una estructura tipo PbCl_2 , (Figura 6.4).

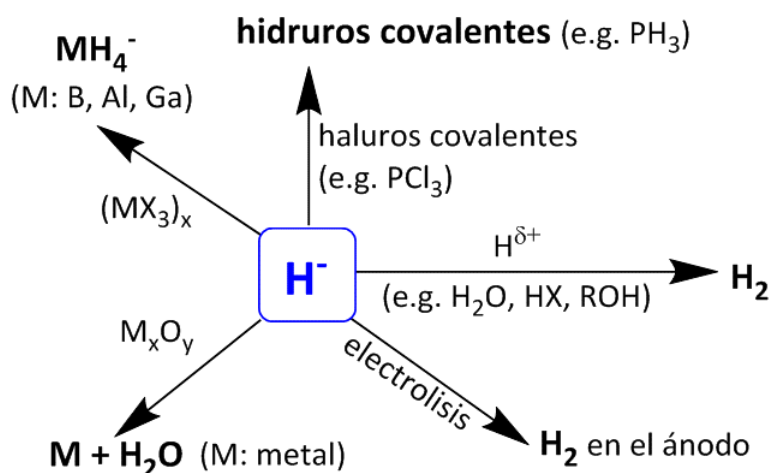


Figura 6.3. Reactividad de hidruros salinos.

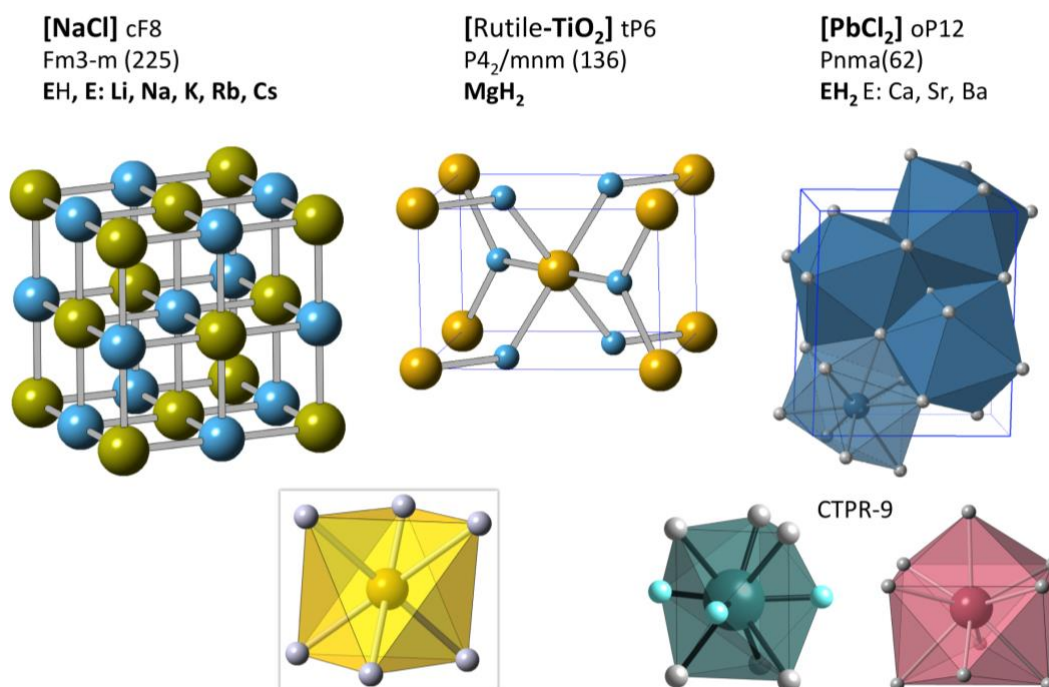
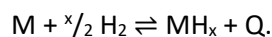


Figura 6.4. Estructuras tipo de los hidruros salinos junto con los poliedros de coordinación.

Hidruros de los metales de transición. Los hidruros metálicos se forman con metales y aleaciones. Muchos metales reaccionan de forma reversible con H₂ para formar hidruros:



Presentan enlace metálico, aunque se mantienen las propiedades metálicas aumenta la fragilidad del metal. Fuerte presencia de sistemas no-estequiométricos. En la Figura 6.5 se esquematiza el proceso de reacción del H₂ con un metal:¹⁷

- Lejos de la superficie del metal, la energía de disociación (H₂ → 2H, E_D = 435.99 kJ mol⁻¹).
- La primera interacción atractiva del H₂ al acercarse a la superficie del metal es la fuerza de Van der Waals que conduce al estado *fisisorbido* (E_{Phys} ≈ 10 kJ mol⁻¹).
- Más cerca de la superficie, el hidrógeno tiene que superar la barrera de activación de la disociación y formar enlaces M-H.

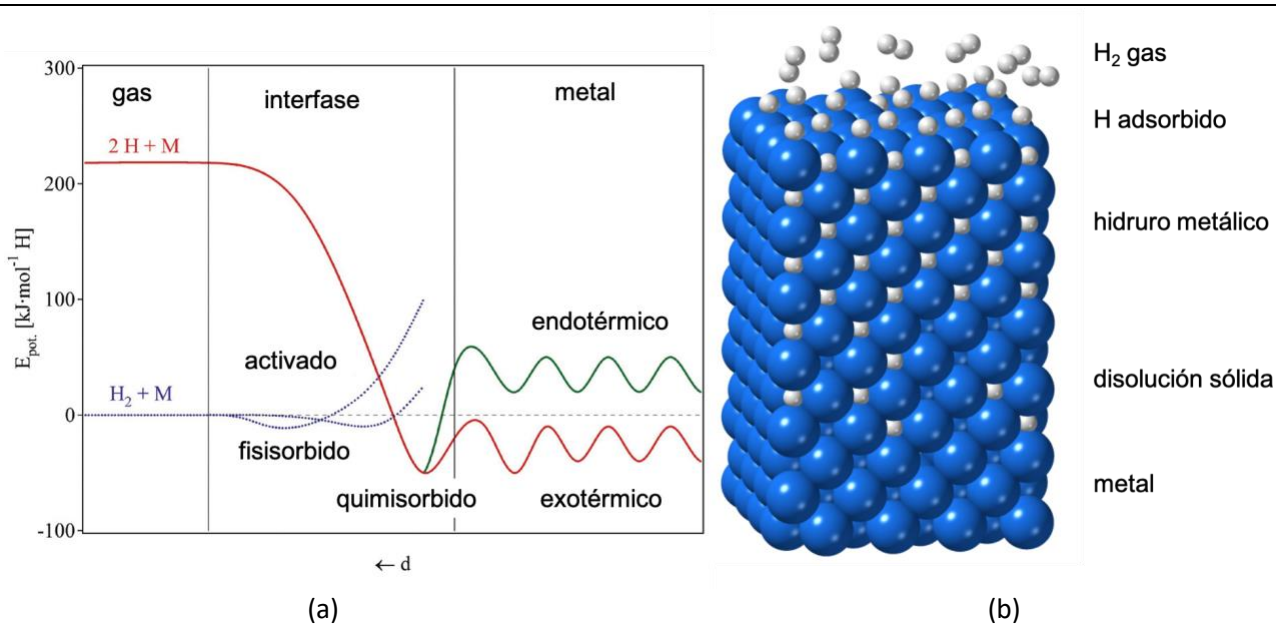


Figura 6.5. (a) Energía potencial de reacción del H_2 sobre la superficie de un metal en la interfase gas-metal. (b) Ilustración de los procesos de adsorción/absorción de hidrógeno para formar un hidruro metálico

- Los H comparten sus electrones con los átomos metálicos en la superficie están en un estado *quimisorbido* ($E_{\text{Chem}} \approx 50 \text{ kJ mol}^{-1} H_2$).
- En el siguiente paso, el H quimisorbido puede saltar a la capa subsuperficial y finalmente **difundir** a otras posiciones intersticiales a través de la red metálica.

Los hidruros de los metales de transición presentan estructuras metálicas típicas en las que el hidrógeno atómico aparece ocupando los huecos tetraédrico u octaédricos de un empaquetamiento compacto de átomos metálicos y vienen determinadas por la estequiometría del compuesto. Así, los MH suelen presentar estructuras tipo NaCl y ZnS(h), para los MH_2 la estructura tipo más común es la fluorita y para trihidruros la estructura tipo suele ser la del LaF_3 . (Figura 6.6).

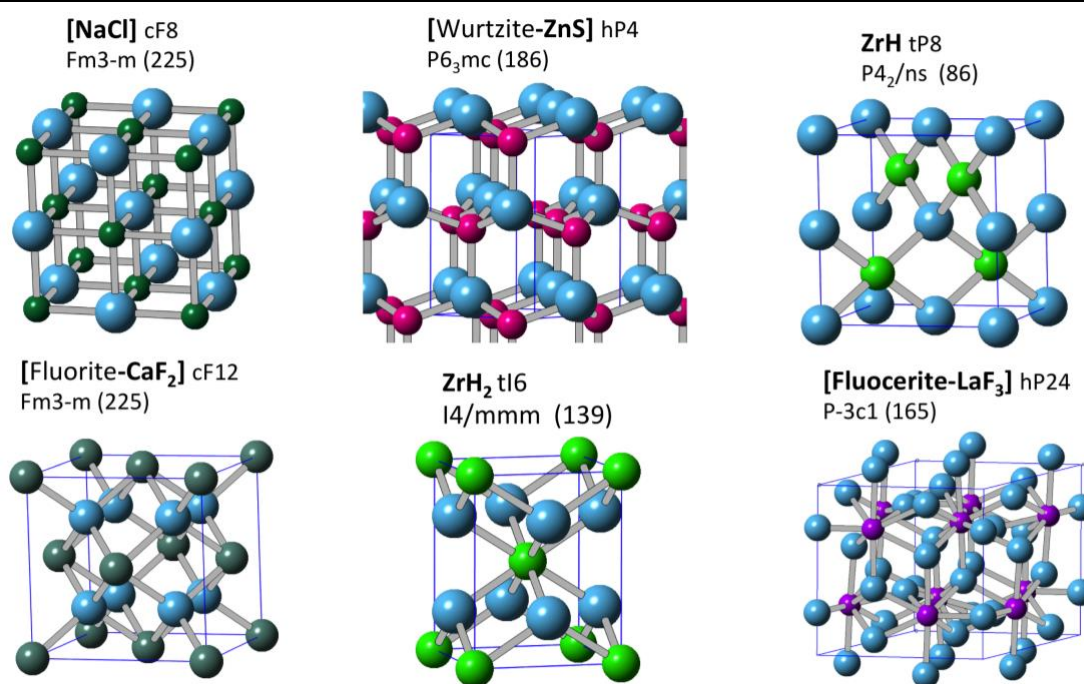


Figura 6.6. Estructuras tipo más comunes de los hidruros metálicos MH, MH_2 y MH_3 (M: metal de transición).

Los hidruros metálicos se conocen como una opción potencial, eficiente y de bajo riesgo para el almacenamiento de hidrógeno de alta densidad desde fines de la década de 1970. El material ideal para el almacenamiento de hidrógeno tendría que lograr un compromiso entre fisiorción y quimisorción. En fisiorción el hidrógeno permanece muy débilmente unido al material de almacenamiento ($< 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), lo que conlleva una baja capacidad de almacenamiento a temperatura ambiente. En quimisorción el enlace es demasiado fuerte ($> 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), por lo que requiere elevadas temperaturas para liberar hidrógeno.

Tabla 6.8. Ventajas y desventajas de algunos hidruros metálicos.¹⁸

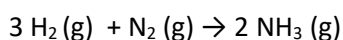
Hidruro	Ventajas	Desventajas
MgH ₂	barato y abundante alta capacidad de H ₂ (7.6 % en peso) estabilidad térmica buena reciclabilidad	cinética lenta y mala estabilidad cíclica hidrogenación muy lenta (primera) alta temperatura de desorción (300 °C, 1 bar) y entalpía alta sensibilidad al oxígeno
TiFe	barato y abundante mejora simple mediante sustitución común buena estabilidad cíclica a baja presión (30–70 °C, 10–20 bar) buena reciclabilidad	condiciones exigentes para (primero) activación (400 °C bajo vacío o atmósfera de H ₂) capacidad de almacenamiento gravimétrico relativamente baja baja tasa de hidrogenación alta sensibilidad al gas impurezas (CO/CO ₂) y oxígeno
TiMn ₂	buena cinética barato y abundante estabilidad/durabilidad a largo plazo temperatura ambiente de funcionamiento condiciones de activación leves	sensibilidad a las impurezas del gas meseta de presión de equilibrio alto efecto de histéresis “afinidad por el oxígeno”
LaNi ₅	temperatura y presión de funcionamiento bajas (ambiente) alta tasa de hidrogenación condiciones de activación leves alta capacidad volumétrica buena estabilidad en ciclado alta resistencia a las impurezas del gas	baja densidad de energía específica, capacidad de almacenamiento de H ₂ (1.4% en peso) caro abundancia: material de tierras raras inflamable
NaAlH ₄	barato y abundante relativamente moderada temperatura de funcionamiento para hidruro complejo	cinética de hidrogenación lenta y pobre reversibilidad pirofórico
LiBH ₄	peso ligero capacidad de almacenamiento de hidrógeno muy alto	caro y poco abundante (Li) altas temperaturas de desorción (>300 °C) cinética lenta y bastante pobre reversibilidad inflamable e higroscópico

Entre los metales/materiales que pueden eficazmente adsorber y desorber hidrógeno están Li, Al, Mg y sus aleaciones cuyos hidruros pueden almacenar $4\text{--}6 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ (densidad de energía gravimétrica), o $2\text{--}3 \text{ MJ}\cdot\text{L}^{-1}$ (densidad de energía volumétrica), $1 \text{ MJ} \approx 0.28 \text{ kWh}$ (Tabla 6.8).

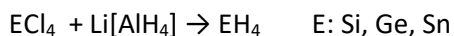
Hidruros covalentes. Las combinaciones binarias de hidrógeno con los elementos no metálicos son compuestos moleculares del hidrógeno con los elementos de los grupos 13-17.

Síntesis:

Los hidruros de halógenos, S y N se preparan por reacción de los elementos con H₂ bajo condiciones adecuadas



el resto de los hidruros se forman mediante tratamiento de una sal metálica con agua, ácidos o NH₄Br en NH₃(l) o mediante el empleo de NaBH₄ o LiAlH₄:



La mayoría de los hidruros moleculares son volátiles y presentan estructuras que pueden explicarse mediante la teoría VSEPR (Figura 6.7).

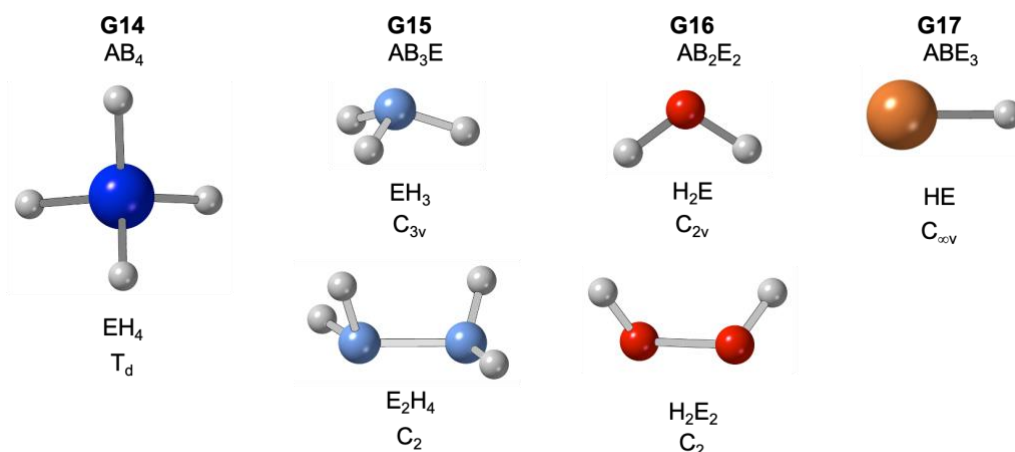


Figura 6.7. Estructuras moleculares de algunos hidruros covalentes.

Hidruros poliméricos. Los hidruros de Be y Al, y recientemente de carbono, son los únicos hidruros que pueden describirse como covalentes extendidos (Figura 6.8):

- En el BeH_2 cada Be ocupa un centro tetraédrico, dando lugar a una estructura 3D.

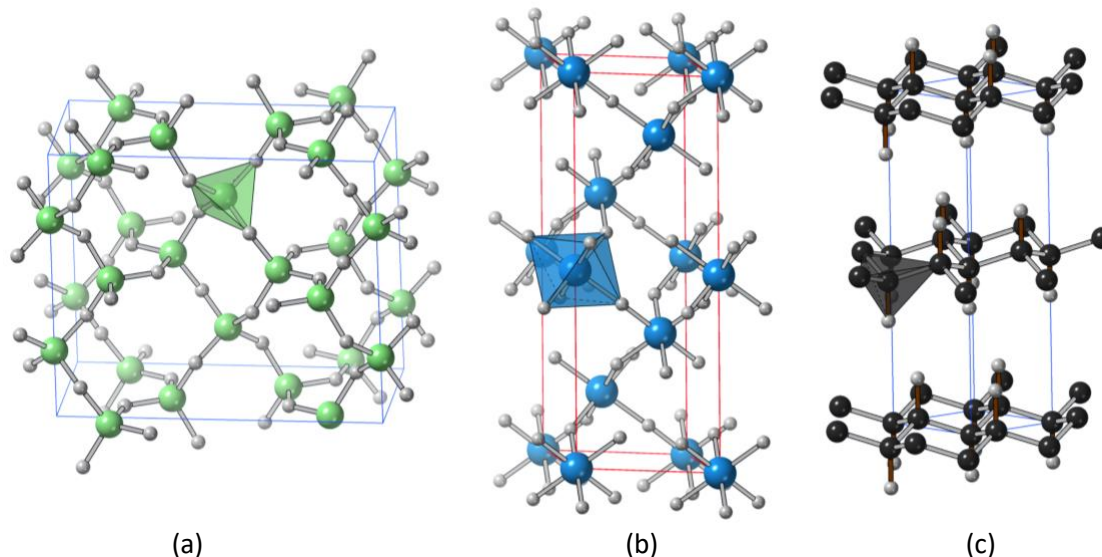


Figura 6.8. Estructuras cristalinas de los hidruros de (a) berilio [icsd_655664]; (b) aluminio [icsd_15225] y (c) carbono [icsd_252269]

- La estructura del AlH_3 consiste en una red infinita 3D, en la cual cada Al(III) está en un centro octaédrico AlH_6 , y los H puentean pares de Al.
- El hidrografito¹⁹ es un nuevo hidrocarburo de color negro que se forma a partir de grafito y H_2 (g), o AlD_3 en el caso de deuterio, a presiones por encima de 2 GPa y temperaturas entre 450 y 700 °C. La estructura de este compuesto consiste en capas donde los carbonos adoptan una conformación en silla y los hidrógenos ocupan la cuarta posición de coordinación del carbono apuntando al espacio interlamilar.

Tabla 6.9. Estructuras conocidas de compuestos binarios de hidrógeno y deuterio en la ICSD (2023)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H ₂																	He
2	LiH	BeH ₂											B ₂ H ₆ boranos	CH ₄ CD	NH ₃ N ₂ H ₄ HN ₃ N ₄ H ₄	H ₂ O H ₂ O ₂	HF	Ne
3	NaH	MgH ₂											AlH ₃	SiH Si ₅ H ₁₀	PH ₃	H ₂ S D ₂ S	HCl	Ar
4	KH	CaH ₂	ScH ₂ ScH _{3-x}	TiH TiH ₂	VH ₂ V ₂ H V ₄ D ₃	CrH CrH ₂	MnH	FeH FeD _x	CoH _x Co ₂ D	NiH Ni ₂ H NiH _x	CuH	Zn	Ga ₂ H ₆	GeH GeD ₄	AsH ₃	H ₂ Se	HBr	Kr
5	RbH	SrH ₂	YH ₂ YH ₃	ZrH ZrH ₂	NbH ₂ NbH _x	MoH	Tc ₂ H	Ru	RhH	PdH Pd _x H _y	Ag	Cd	InH ₃	SnD ₄	SbH ₃	H ₂ Te	DI	Xe
6	CsH	BaH ₂	LaH ₂ LaH ₃ LaH ₁₀ La ₂ H ₅	HfH ₂	TaH ₂ Ta ₂ H TaH _x	W	ReH _x	Os	Ir	Pt	Au	Hg	TiH TiH ₂ TiH ₃	PbH ₄	BiH ₂ BiH ₃	PoH ₂	At	Rn
7	Fr	Ra	AcH ₂	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
				f1	f2	f3	f4	f5	f6	f7	f8	f9	f10	f11	f12	f13	f14	
			Ln	CeH ₂ CeH ₃ CeH _x	PrH ₂ PrH ₃	NdH ₂ NdH ₃ Nd ₂ H ₅ Nd _x H _y	PmH ₂	SmH ₂ SmH ₃	EuH EuH ₂	GdH ₂ GdH ₃	TbH ₂ TbH ₃ TbH _x	DyH ₂ DyH ₃ DyH _x	HoH ₂ HoH ₃ HoH _x	ErH ₂ ErH ₃ ErH _x	TmH ₂ TmH ₃ TmH _x	YbH ₂ YbH ₃	LuH ₂ LuH ₃ LuH _x	
			An	ThH ₂ Th ₄ H ₁₅	PaH ₃	UH ₃ UT ₃	NpH ₂ NpH ₃	PuH ₂ PuH ₃ Pu ₂ H ₅	AmH ₂ AmH ₃	CmH ₂ CmH ₃	BkH ₂ BkH ₃	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

En la Tabla 6.9 se indican los hidruros de todos los elementos cuya estructura aparece descrita en la ICSD. Algunos hidruros presentan superconductividad cuando se les somete a elevadas presiones; por ejemplo, el H₃S (Tc 200 K a 155 GPa) y el LaH₁₀ (Tc 250 K a 190 GPa)²⁰.

4. Usos y aplicaciones²¹

El uso más importante del hidrógeno es la síntesis de amoníaco, clave para la fabricación de fertilizantes. Otra aplicación importante del hidrógeno es el refinamiento de combustible, como es la descomposición por hidrógeno (hidrocrqueo), y en la eliminación de azufre de los combustibles fósiles. El hidrógeno también se usa en metalurgia (principalmente en la aleación de metales), producción de vidrio plano (el H₂ se utiliza como gas inerte o protector), la industria electrónica (gas protector), etc.

Otra parte de hidrógeno se consume en la hidrogenación catalítica de aceites vegetales insaturados para obtener grasas sólidas. La hidrogenación también se utiliza en la fabricación de productos químicos orgánicos, como ciclohexeno y metanol, que son intermedios necesarios para la fabricación de plásticos y productos farmacéuticos.

La reducción directa del mineral de hierro, usando hidrógeno y gas de síntesis, podría convertirse en un proceso industrial importante en la fabricación de acero, porque en el método tradicional de alto horno se liberan grandes cantidades de CO₂.

También se utiliza el hidrógeno como combustibles de cohetes, en combinación con oxígeno.

La pila de combustible es un dispositivo electroquímico que permite transformar directamente energía química en energía eléctrica sin combustión alguna). El proceso químico que genera energía eléctrica se produce por la reacción de oxidación del hidrógeno en contacto con el oxígeno obtenido del aire (Figura 9).²²

El almacenamiento de hidrógeno de forma sencilla y eficaz es esencial para generalizar el uso de hidrógeno. Actualmente, es un inconveniente el almacenamiento de H₂ en vehículos, si se compara su densidad volumétrica con la de los combustibles fósiles, para el mismo rango de autonomía.

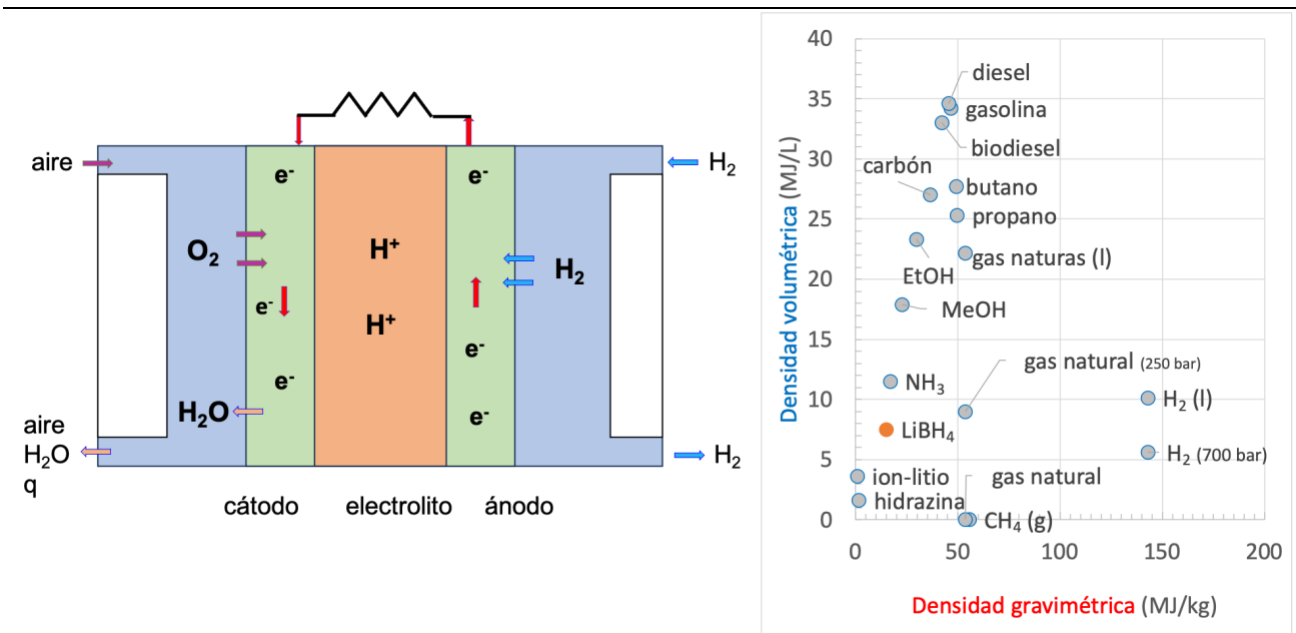


Figura 6.9. Diagrama de una pila de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC). Densidad de energía de los principales combustibles.

El hidrógeno verde se puede producir a través de varias vías, incluida la electrolisis del agua con energía renovable o nuclear, a partir de combustibles fósiles con captura y almacenamiento de carbono, y biomasa o materias primas de desecho. Otras vías menos desarrolladas incluyen procesos termoquímicos, biológicos y fotoelectroquímicos. La intensidad de las emisiones de cada una de estos procesos depende de variables clave, como la captura de carbono, las tasas de fuga o emisiones fugitivas de metano y el uso de electricidad limpia.

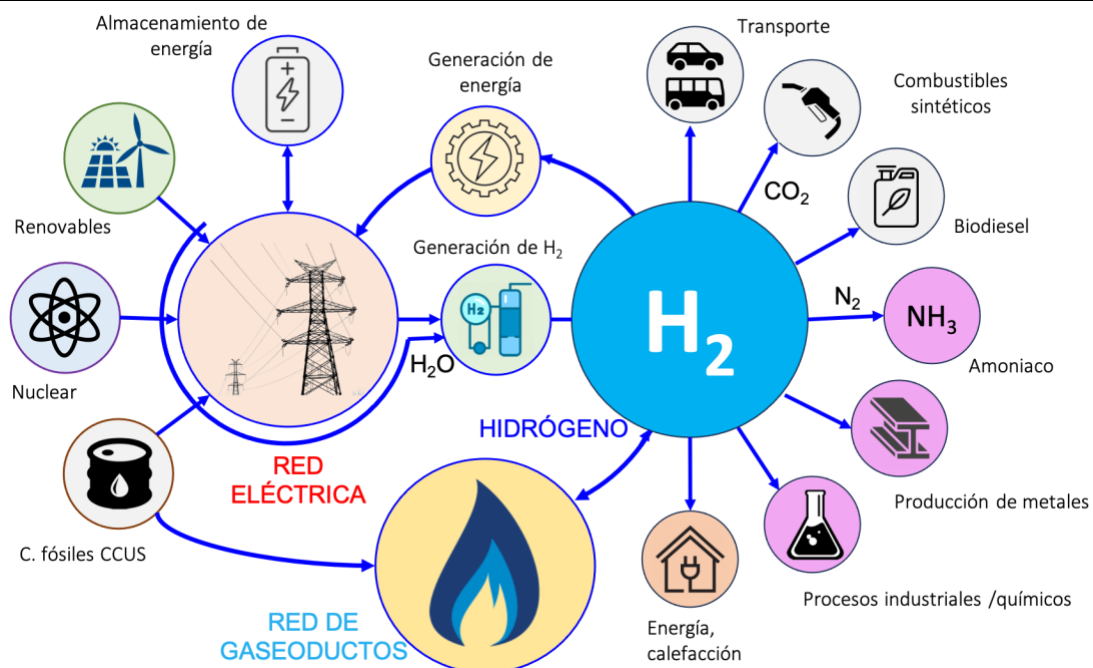


Figura 6.10. H₂@Scale concept. (US Department of Energy). <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/h2scale>

La disponibilidad comercial actual de tecnologías de hidrógeno es limitada. Sin embargo, las nuevas aplicaciones para el hidrógeno verde en la próxima década podrían incluir varias oportunidades, como son el transporte pesado, la producción de combustibles líquidos para aplicaciones marinas y de aviación, la fabricación de acero y la fabricación de vidrio. Será importante priorizar el despliegue de hidrógeno donde es menos probable que ocurran otras opciones de alta eficiencia y bajo costo, como la electrificación.

-
- ¹ Kirchhoff G.; Bunsen, R., Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen. *Annalen der Physik und der Chemie (Poggendorff)*, **1860**, *110*, 161-189. DOI:10.1002/PRAC.18600800151.
 - ² Bonhoeffer, K. F.; Hardeck, P., Properties of parahydrogen. *Z. Elektrochem.* **1929**, *35*, 621.
 - ³ Urey H. C.; Brickwedde F. G.; Murphy G. M., A Hydrogen Isotope of Mass 2 and its Concentration. *The Physical Review* **1932**, *40*, 1.
 - ⁴ Bockries, J. O'M.; Veziroglu, T. N., A Solar Hydrogen Economy for USA. *Int. J. Hydrogen Energy* **1983**, *8*, 323.
 - ⁵ Hubbard, W. B.; Militzer, B., A preliminary Jupiter model. *ApJ.*, **2016**, *820*: 80. doi:10.3847/0004-637X/820/1/80; Stevenson, D.J., Jupiter's Interior as Revealed by Juno. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **2020**, *48*, 465–89
 - ⁶ <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2023>
 - ⁷ Da Silva Veras, T.; Mozer, T. S.; da Costa, D.; da Silva Cesar, A., Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 2018. Chen, X.; Li, C.; Grätzel, M.; Kotecki, R.; Man, S. M., Nanomaterials for renewable energy production and storage. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 7909. Yang, X. L.; Hino, R. (eds.), Nuclear hydrogen production Handbook, CRC Press, Boca Raton, 2011. , https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_production
 - ⁸ Kitano, M.; Hara, M., Heterogeneous photocatalytic cleavage of water. *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 627–641.
 - ⁹ Karaka, A. E., Dincer, I.; Gu, J., Life cycle assessment study on nuclear based sustainable hydrogen production options. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2020**, *45*, 22148-22159.
 - ¹⁰ Song, H.; Luo, S.; Huang, H.; Deng, B.; Ye, J., Solar-Driven Hydrogen Production: Recent Advances, Challenges, and Future Perspectives. *ACS Energy Lett.* **2022**, *7*, 1043–1065
 - ¹¹ Suresh, C. H.; Koga N., A Consistent Approach toward Atomic Radii. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5940-5944.
 - ¹² Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S., Covalent radii revisited, *Dalton Trans.*, **2008**, 2832-2838.
 - ¹³ Shannon, R. D., Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr.*, **1976**, *A32*, 751-767.
 - ¹⁴ Lozada-Hidalgo, M.; Zhang, S.; Hu, S.; Esfandiari, A.; Grigorieva I. V.; Geim, A. K., Scalable and efficient separation of hydrogen isotopes using graphene-based electrochemical pumping. *Nature Commun.*, **2017**, *8*, nº 15215. DOI: 10.1038/ncomms15215
 - ¹⁵ Huang, W. J.; Wang, M.; Kondev, F.G.; Audi, G.; Naimi, S., The Ame2020 atomic mass evaluation (I). *Chinese Physics* **2021**, *C45*, 030002; The Ame2020 atomic mass evaluation (II). *Chinese Physics* **2021**, *C45*, 030003; https://www-nds.iaea.org/amdc/ame2020/mass_1.mas20.txt.
 - ¹⁶ <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?mpu>.
 - ¹⁷ Zuttel A., Materials for hydrogen storage. *Materials Today*, **2003**, *6* (9), 24; Hydrogen density in nanostructured carbon, metals and complex materials. *Mat. Sci. Eng.* **2004**, *B108*, 9.
 - ¹⁸ Klopce, N.; Grimmer, I.; Winkler, F.; Sartory, M.; Trattner, A. A review on metal hydride materials for hydrogen storage. *J. Energy Storage* **2023**, *72*, 108456, doi.org/10.1016/j.est.2023.108456
 - ¹⁹ Antonov, V. E., et al., Multilayer graphene synthesized under high hydrogen pressure. *Carbon*, **2016**, *100*, 465-473.
 - ²⁰ Mozaffari, S., et al., Superconducting phase diagram of H₃S under high magnetic fields. *Nature Comm.*, **2019**, *10*, 2522. DOI: 10.1038/s41467-019-10552-y; Struzhkin, V., et al., Superconductivity in La and Y hydrides: Remaining questions to experiment and theory. *Matter Radiat. Extremes* **2020**, *5*, 028201; doi: 10.1063/1.5128736
 - ²¹ <http://www.rsc.org/periodic-table/element/1/hydrogen>; <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2023>
 - ²² https://en.wikipedia.org/wiki/Proton-exchange_membrane_fuel_cell; Sharaf, O. Z.; Orhan, M. F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2014**, *32*, 810–853.

Tema 7. Grupo 1. Metales alcalinos

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Te	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	An	Rf	Db	Sb	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	2 ^o	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

- Introducción
- Los elementos
 - Abundancia y distribución
 - Obtención
 - Estructura
 - Propiedades
- Compuestos
 - Hidruros
 - Haluros
 - Óxidos
 - Nitruros
 - Carburos
 - Otros compuestos
- Aplicaciones

Bibliografía

1. Carriedo G., **Química Inorgánica**, vol. 1, Ed. Síntesis, Madrid, 2015
2. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M., **Advanced Inorganic Chemistry**, 6ª ed., John Wiley and Sons. New York, 1999, Chap. 3.
3. Greenwood N. N., Earnshaw A., **Chemistry of the Elements**, 2nd ed., Butterworth Heinemann, Oxford 1997, Chap. 4.
4. Holleman A. F., Wiberg E., **Inorganic Chemistry**, Academic Press, Berlin, 2001. Chap. XVIII.
5. House J. E., House K. A., **Descriptive Inorganic Chemistry**, 2nd ed., Amsterdam, 2010, Chap. 7.
6. Housecroft C. E., Sharpe A. G., **Inorganic Chemistry**, 4th ed., Pearson Ed., London, 2012, p 326.
7. Weller, M., Overton T., Rourke J., Armstrong F. **Inorganic Chemistry**, 7th ed., Oxford University Press, Oxford, 2018, p 336.

https://en.wikipedia.org/wiki/Alkali_metal

http://www.docbrown.info/page03/Alkali_Metals.htm

[https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Inorganic_Chemistry\)/Descriptive_Chemistry/Elements_Organized_by_Group/Group_01%3A_Hydrogen_and_the_Alkali_Metals](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_(Inorganic_Chemistry)/Descriptive_Chemistry/Elements_Organized_by_Group/Group_01%3A_Hydrogen_and_the_Alkali_Metals)

<http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0/s25-03-the-alkali-metals-group-1.html>

<https://www.knowledgedoor.com>

<http://www.periodicvideos.com/index.htm>

1. Introducción

Los elementos metálicos del grupo 1 son litio, Li [CAS7439-93-2]; sodio, Na [CAS7440-23-5]; potasio, K [CAS7440-09-7]; rubidio, Rb [CAS7440-17-7]; cesio, Cs [CAS7440-46-2] y francio, Fr [CAS7440-73-5] constituyen el primer grupo del bloque s de la tabla periódica, por lo que poseen un electrón de valencia y una configuración electrónica de valencia ns^1 . Reciben el nombre de metales alcalinos, proviene del término árabe “al qaliy”, cenizas calcinadas, ricas en carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos. Son sustancias muy reactivas que tienden a perder el único electrón de valencia y formar especies monopositivas.

2. Los elementos

El litio fue descubierto por Johan August Arfwedson en 1817, un pupilo de Berzelius, que lo encontró en el mineral petalita y luego en el espodumeno y la lepidolita, pero fue Humphry Davy (1818) quien consiguió aislar el elemento por electrolisis de Li_2CO_3 y Robert W. E. Bunsen y Augustus Matthiessen lo obtuvieron en grandes cantidades por electrolisis de $LiCl$ fundido.

Los elementos sodio y potasio fueron preparados por primera vez en 1807 por Davy mediante electrolisis de $NaOH$ y KOH fundidos, respectivamente.¹ En la Tabla 7.1 se indican los descubridores de los elementos alcalinos y el origen de su nombre.

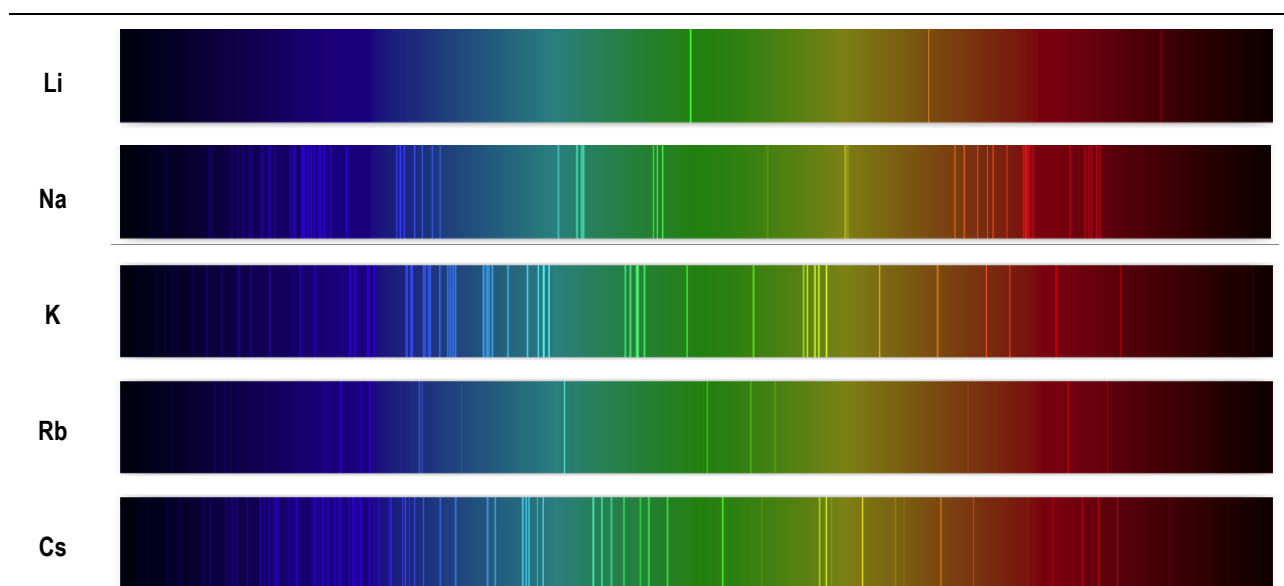


Figura 7.1. Líneas espectrales de los metales alcalinos.²

Tabla 7.1. Grupo 1. Aislamiento de los elementos y origen de su nombre

G1	aislado en	descubierto por	origen del nombre
Li	1817	Johan August Arfwedson (S)	del griego “lithos” = piedra
Na	1807	Humphry Davy (UK)	del inglés “soda” Na_2CO_3 . El símbolo viene de “natrón” (conjunto de sales de sodio Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, que empleaban los egipcios para embalsamar)
K	1807	Humphry Davy	del inglés “potash”, ceniza de plantas. El símbolo viene de kali (de álcali de vegetales)
Rb	1861	Gustav Kirchhoff y Robert Bunsen (D)	del latín “rubidus” = rojo intenso
Cs	1860	Gustav Kirchhoff y Robert Bunsen	del latín “caesius” = azul cielo (color de la llama)
Fr	1939	Marguerite Perey (F)	de Francia

El rubidio y el cesio fueron descubiertos por Robert Bunsen y Gustav R. Kirchhoff al realizar análisis espectrales de las aguas termales de *Bad Durkheim* (Alemania), y fueron capaces de obtener rubidio

elemental mediante electrolisis del cloruro en 1892 (Figura 7.1). El cesio fue aislado por primera vez por Carl Setterberg en 1882 por medio de electrolisis de cianuro fundido en presencia de cianuro de bario.³

El francio fue descubierto en 1939 por Marguerite C. Perey como ²²³Fr, es un intermedio de corta vida en la serie de desintegración radiactiva del actinio, donde el ²²⁷Ac, que por desintegración α , da el isótopo de francio-223.

Fuentes minerales. El litio se encuentra en muchos silicatos acompañando al sodio y potasio, pero en menor concentración. Algunos minerales de litio son los fosfatos ambligonita, $(Li,Na)AlPO_4(F,OH)$ y trifilita, $LiFePO_4$; los silicatos espodumeno, $LiAlSi_2O_6$, lepidolita, $K(Li,Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(F,OH)_2$, y petalita, $LiAlSi_4O_{10}$; y el fluoruro criolitionita, $Na_3Li_3[AlF_6]_2$, además se halla en depósitos de salmuera o caliche, que son depósitos endurecidos de haluros, nitratos y sulfatos. Estos caliches son normalmente $CaCO_3$, pero en algunas regiones de América del Sur, estos minerales son relativamente ricos en litio y potasio. El mineral más abundante de sodio es la albita, $NaAlSi_3O_8$, Además, el sodio se localiza en grandes depósitos de halita, $NaCl$, nitrato de Chile, $NaNO_3$, carbonato, Na_2CO_3 , sal de Glauber, Na_2SO_4 y criolita, Na_3AlF_6 . El agua de mar contiene 10.79 g de sodio por kg. El potasio aparece en los silicatos ortoclasa, $KAlSi_3O_8$, moscovita, $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ y flogopita, $K(Mg,Fe,Mn)_3Si_3AlO_{10}(F,OH)_2$; depósitos salinos en forma de cloruros y sulfatos como silvita, KCl , carnalita, $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$, kainita, $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$ y langbeinita $MgSO_4 \cdot K_2SO_4$. Rubidio y cesio se presentan asociados a otros metales alcalinos en muy bajas concentraciones, así la lepidolita puede llegar a contener hasta un 1% de Rb y el cesio se halla en el mineral polucita, $Cs(Si_2Al)O_6 \cdot nH_2O$. Se ha calculado que hay aproximadamente 30 g de francio en la corteza terrestre en cada momento (Tabla 7.2).

Tabla 7.2. Grupo 1. Principales minerales, abundancia en la corteza terrestre (ppm) y producción mundial (Tm).⁴

Minerales	Abundancia (ppm)	Producción anual 2022 (t)
Li Lepidolita $(K(Li,Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(F,OH)_2)$, espodumeno $LiAl(SiO_3)_2$, petalita , $(LiAl(Si_2O_5)_2)$, ambligonita , hectorita son los minerales más importantes de litio. La mayoría del Li se extrae de salmueras	20	146 000
Na El compuesto más común es la halita ($NaCl$), pero aparece en infinidad de minerales: natrón ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$), criolita (Na_3AlF_6), zeolitas y sodalita. En el mar está en una concentración de 0.47 M	23 600	$NaCl$ 270 000 000 Na_2CO_3 65 500 000
K En agua de mar (0.39 g/L). Ortoclasa, granito. Silvita (KCl), silvinita , carnalita ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$), kainita ($MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$) y langbeinita ($MgSO_4 \cdot K_2SO_4$) son minerales presentes en grandes depósitos de evaporitas.	20 900	K_2O 40 900 000
Rb Aparece en los minerales polucita ($Cs,Na)_2Al_2Si_4O_{12} \cdot 2H_2O$), carnalita, leucita ($K[AlSi_2O_6]$) and lepidolita, de los que se extrae comercialmente.	90	
Cs Se encuentra en los minerales polucita y lepidolita. La mayoría de la producción es como subproducto en la obtención del Li.	3	
Fr Fr-223 es el resultado de la desintegración radiactiva del Ac-223, se hallan trazas en minerales de uranio (uraninita).		

Obtención de los elementos. Los metales alcalinos se preparan mediante métodos electroquímicos (Li y Na), químicos (K, Rb y Cs) o radioquímicos (Fr). El litio se produce en un 60% a partir de salmuera, cuyo proceso tiene una baja demanda de energía y produce ocho veces menos residuos sólidos que su producción a partir de espodumeno, el caliche se disuelve para producir salmuera, que se concentra por evaporación solar, debido a la alta solubilidad de las sales de Li, las disoluciones se vuelven enriquecidas en dicho metal, el Li se precipita en forma de carbonato (Tabla 7.3). El metal se obtiene por electrolisis del cloruro fundido usando grafito como ánodo y acero como cátodo, el punto de fusión del $LiCl$ (610 °C) se reduce añadiendo KCl , el Li se recoge en la superficie del electrolito.

Tabla 7.3. Grupo 1. Métodos de obtención de los elementos

Método	
Li	El litio se extrae del LiCl mediante electrolisis. Previamente el LiCl es obtenido del espodumeno (LiAlSi ₂ O ₆) mediante calentamiento con CaO para dar LiOH, que posteriormente es convertido en cloruro y también a partir de salmueras.
Na	El sodio se obtiene en el proceso Downs mediante electrolisis de NaCl fundido.
K	El potasio puede obtenerse electrolíticamente a partir de KCl. Un método más eficiente es mediante la acción de Na vapor a contracorriente sobre KCl fundido en una torre de fraccionamiento. Se obtiene una aleación K-Na cuyos componentes pueden separarse por destilación.
Rb	Del mismo modo, Rb y Cs se pueden obtener a partir de RbCl y CsCl, pequeñas cantidades de las cuales se producen como subproductos de la extracción de Li del espodumeno.
Cs	
Fr	$^{197}\text{Au} + ^{18}\text{O} \rightarrow ^{210}\text{Fr} + 5\text{n}$

El sodio es tan reactivo que para su obtención es necesario emplear electrolisis de sales fundidas. Actualmente se usa la celda **Downs** para realizar la electrolisis de NaCl en CaCl₂ fundido (Figura 7.2).⁵ La celda consiste en una vasija de acero recubierta de ladrillo refractario, se emplea un ánodo de grafito que surge del fondo y que está rodeado por un cilindro de hierro que actúa de cátodo, una chimenea de níquel lo cubre para recoger el cloro desprendido, un diafragma circular de malla de alambre cuelga hacia abajo. El sodio formado en el cátodo se eleva y se acumula en una canaleta formada por el borde inferior de la campana y se extrae a través de una tubería de hierro.

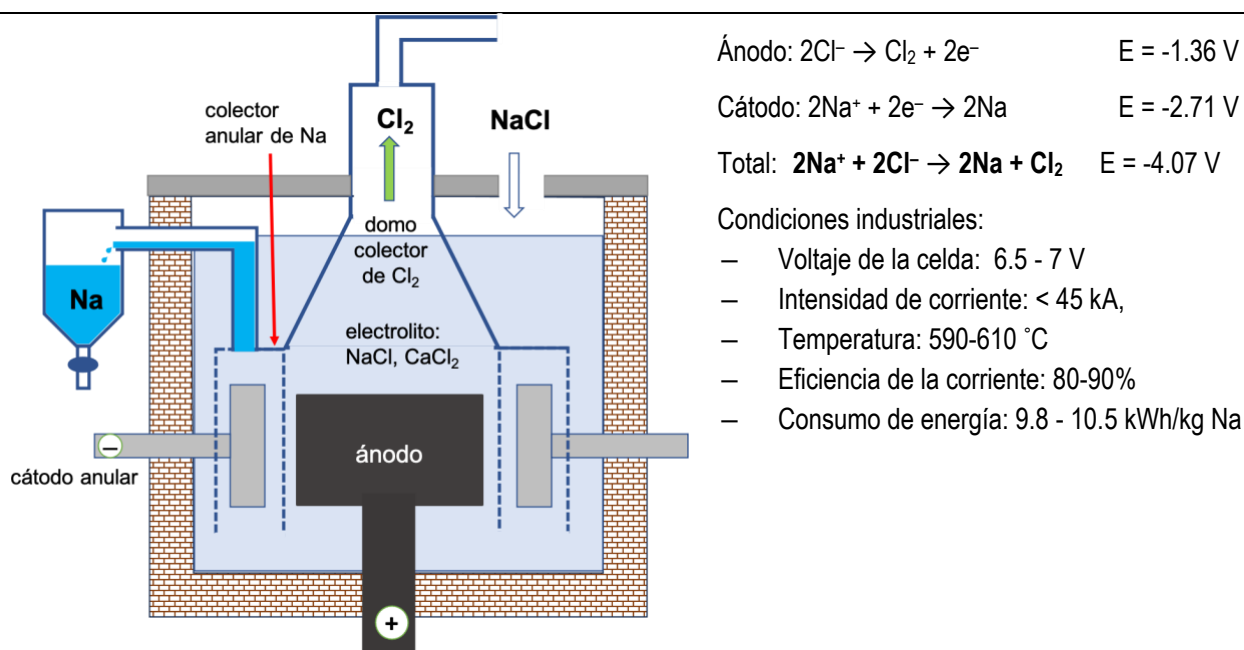
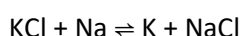
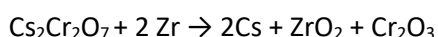


Figura 7.2. Proceso Downs para la obtención de sodio metal y condiciones industriales del mismo.

La producción de potasio por electrolisis de KCl entraña la dificultad de que el metal se disuelve en el fundido. También el Na se solubiliza en NaCl a 808 °C, pero como se emplea CaCl₂ la temperatura del fundido es menor y el Na precipita. Desde los años 50 el potasio metálico se obtiene por reducción de KCl con sodio,⁶ el potasio es más volátil y se destila a 850 °C y esto hace que el equilibrio se desplace a la derecha:



Los metales rubidio y cesio se producen por reducción con magnesio de sus hidróxidos en una corriente de hidrógeno o con calcio a vacío. Incluso es mejor tratar los dicromatos con circonio a alto vacío y 500 °C, los metales alcalinos se separan por destilación.



Propiedades atómicas. Las propiedades atómicas de los elementos del grupo 1 aparecen resumidas en la tabla 7.4. Como el número atómico es impar suelen tener pocos isótopos naturales. Presentan una configuración electrónica de $[GN]ns^1$, los potenciales de ionización y la electronegatividad disminuyen al descender en el grupo (Figura 7.3). Son los elementos más voluminosos de la tabla periódica y su tamaño aumenta al descender en el grupo.

Tabla 7.4. Grupo 1. Propiedades atómicas de los elementos

	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Número atómico, Z	3	11	19	37	55	87
Conf. electrónica	$[\text{He}]2s^1$	$[\text{Ne}]3s^1$	$[\text{Ar}]4s^1$	$[\text{Kr}]5s^1$	$[\text{Xe}]6s^1$	$[\text{Rn}]7s^1$
Nº de isótopos naturales	2	1	2+1 (1.248×10^9 a)	1+1 (4.88×10^{10} a)	1	0 (22 m)
Peso atómico (IUPAC)⁷	[6.938; 6.997]	22.98976928(2)	39.0983(1)	85.4678(3)	132.90545196(6)	223
Término⁸	$^2S_{1/2}$	$^2S_{1/2}$	$^2S_{1/2}$	$^2S_{1/2}$	$^2S_{1/2}$	$^2S_{1/2}$
Energía de ionización⁹ kJ mol⁻¹						
I₁	520.22	495.85	418.81	403.03	375.70	392.96
I₂	7298.16	4562.44	3051.35	2633.034	2234.35	
Afinidad electrónica kJ mol ⁻¹	-59.612	-52.848	-48.367	-46.868	-45.541	-44.38
χ (Pauling)	0.980	0.930	0.820	0.820	0.790	0.7
r_{MET}¹⁰ pm	156.4	191.1	237.0	253.9	273.5	348
r_{COV}¹¹ (CSD/Pykkko) pm	128(7)/133	166(9)/155	203(12)/196	220(9)/210	244(11)/232	2427223
r_{ION}¹² (M⁺, NC=6) pm	90	116	152	166	181	194

Propiedades físicas. El grupo 1 está constituido por el hidrógeno y los metales alcalinos Na, K, Rb, Cs y Fr. Los metales alcalinos son metales ligeros, blandos con un color blanco plateado (Tabla 7.5). Son excelentes conductores de la electricidad y el calor, el Na se utiliza como material de transferencia de calor en ciertos tipos de reactores nucleares. Li se deja cortar con un cuchillo y el K se puede aplastar como la mantequilla. Son los elementos más voluminosos de su correspondiente periodo de la TP. Su densidad es bastante baja. Son muy electropositivos, debido a su bajo potencial de ionización. Los ensayos a la llama de los metales o sus sales producen colores característicos.

Tabla 7.5. Grupo 1. Propiedades físicas de los elementos¹³

		Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
p.f.	°C	180.6	97.8	63.7	39.3	28.4	27
p.e.	°C	1342	882.94	758	688	671	673
Entalpía atomización	kJ·mol ⁻¹	157.8	107.6	90.1	82.2	77.6	75
Densidad (25 °C)	g·cm ⁻³	0.534	0.970	0.890	1.530	1.930	2.48
σ (0 °C)	Ω ⁻¹ m ⁻¹	1.17×10^7	2.31×10^7	1.54×10^7	8.66×10^6	5.33×10^6	3.3×10^5
k (25 °C)¹⁴	Wm ⁻¹ K ⁻¹	84.8	142	102.5	58.2	35.9	14.5
E (300 K)¹⁵	GPa	4.91	6.8-10	3.53	2.35	1.70	
E° (M, M⁺)	V	-3.040	-2.714	-2.936	-2.923	-3.026	
Color de la llama		rojo	amarillo	violeta	azul/violeta	azul/violeta	

Los potenciales de reducción estándar no siguen la tendencia basada en las energías de ionización. Inesperadamente, el litio es el reductor más fuerte y el sodio el más débil. Debido a que Li⁺ es mucho más pequeño que los otros cationes alcalinos, su energía de hidratación es lo suficientemente alta como para compensar con creces su mayor energía de ionización, lo que hace que el metal litio sea el reductor más fuerte en disolución acuosa. Esta aparente anomalía es un ejemplo de cómo los comportamientos físicos o químicos de los elementos en un grupo a menudo están determinados por la sutil interacción de tendencias periódicas opuestas.

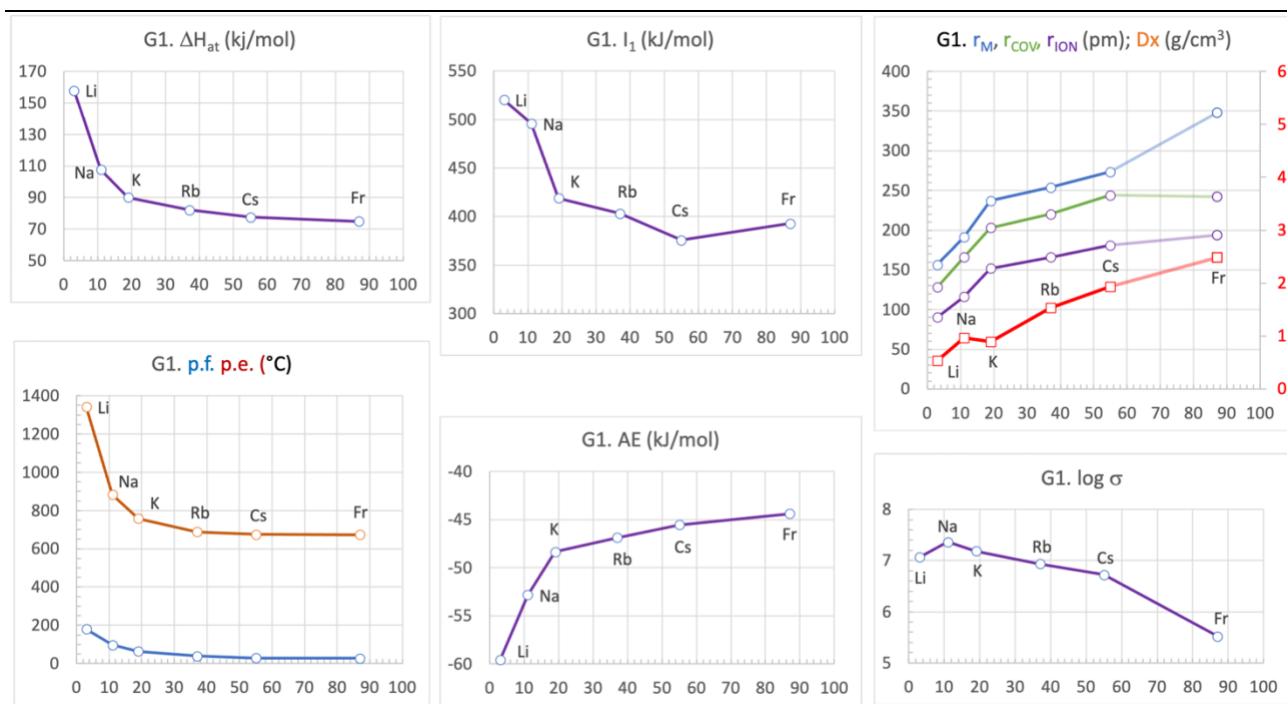


Figura 7.3. Tendencias periódicas de algunas propiedades atómicas y físicas de los elementos del grupo 1.

Estructura cristalina. Los cinco elementos son isoestructurales y adoptan una celda cúbica centrada en el cuerpo ($Im-3m$), donde cada elemento presenta una coordinación CU-8, con distancias metal-metal que van desde 3.0 Å para el Li hasta 5.3 Å para el Cs (Tabla 7.6).

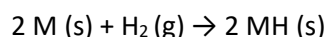
Tabla 7.6. Grupo 1. Estructura cristalina de los elementos

	Li	Na	K	Rb	Cs	Celda unidad
ICSD	149104	644901	641218	55160	133975	
GE	$Im-3m$ (229) [bcc-W]					
a Å	3.47851(1)	4.22140(2)	5.291(1)	5.605(1)	6.131(1)	
V Å ³	42.09	75.23	148.12	176.09	230.45	
T K	20	20	228	78	228	
Z	2	2	2	2	2	
Dx g·cm ⁻³	0.547	1.015	0.877	1.612	1.915	
M-M pm	301.2	365.6	458.2	485.4	531.0	

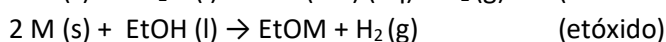
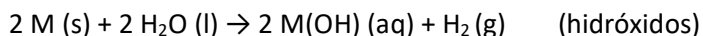
Propiedades químicas. Al tener su primer potencial de ionización tan bajo los metales alcalinos se encuentran como especies monocatónicas M^+ , formando normalmente compuestos iónicos. Los cationes alcalinos están presentes en una amplia variedad de compuestos químicos muy relevantes (entre los más sintetizados).

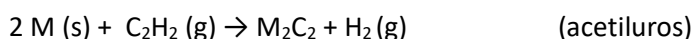
Reacción con aire, se oscurecen en el aire debido a la formación de óxidos, hidróxidos y carbonatos, se deben almacenar en queroseno.

Reaccionan con hidrógeno para formar hidruros

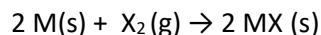


Reaccionan con el agua desprendiendo hidrógeno y dando disoluciones alcalinas, la tendencia Li (suave) < Na (vigorosa) < K (vigorosa con ignición) < Rb (explosiva) < Cs (explosiva). También se desprende H_2 cuando reaccionan con compuestos que tienen hidrógenos ácidos ($H^{\delta+}$)

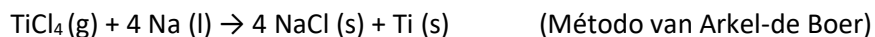




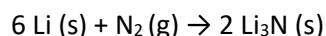
La reacción con los halógenos resulta también explosiva pues se forman compuestos iónicos con una alta energía reticular



Son elementos con un marcado carácter reductor, se utiliza Na fundido para producir Zr y Ti a partir de sus cloruros:



Liberan sus electrones de valencia cuando se disuelven en $NH_3(l)$, formando electruros. Reaccionan con la mayor parte de los no metales. Todos los alcalinos en estado fundido arden en $Cl_2(g)$ formando el cloruro del metal, sólo el Li lo hace con el N_2 :



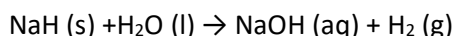
Tendencias

1. Todos los metales son maleables y se vuelven cada vez más blandos al descender en el grupo.
2. La reactividad frente a O_2 y H_2O se incrementa al descender en el grupo.
3. Presentan una amplia variedad de sales con carácter iónico.
4. La estabilidad térmica de carbonatos, nitratos, sulfatos, peróxidos y superóxidos se incrementa al descender en el grupo.
5. La reacción con N_2 y C se observa que disminuye al descender en el grupo.
6. La solubilidad de hidróxidos en agua aumenta al descender en el grupo.
7. Los metales G1 no forman complejos con NH_3 o CN^- , pero sí con ligandos polidentados tipo éter-coronas y criptatos.

3. Compuestos de los elementos del grupo 1

Hidruros del grupo 1. Los elementos alcalinos reaccionan con hidrógeno para formar hidruros iónicos, con estructura tipo halita (NaCl) actuando el ion hidruro H^- como anión (Tabla 7.7). El radio iónico de H^- varía desde 114 pm en LiH hasta 138 pm en CsH, esta variación tan amplia es indicativa del pobre control que ejerce el único protón nuclear sobre los 2 electrones que le orbitan, dando lugar a una alta compresibilidad y polarizabilidad del ion H^- .

Los hidruros reaccionan violentamente con el agua:



Los hidruros son bases reductoras no nucleófilas, debido a su insolubilidad en disolventes orgánicos:

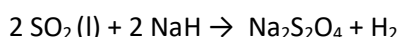
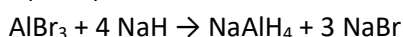
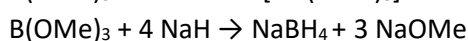
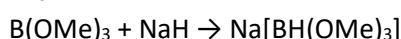
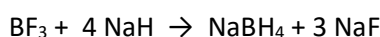
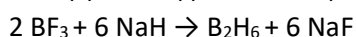
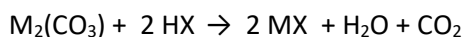
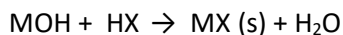


Tabla 7.7. Grupo 1. Datos cristalográficos de los hidruros

		LiH	NaH	KH	RbH	CsH
ICSD		638265	56073	638207	56084	53236
GE			F m-3m (225) [NaCl]			
a	Å	4.084	4.880	5.700	6.037	6.376
V	Å ³	68.07	116.21	185.19	220.02	259.21
Z		4	4	4	4	4
Dx	Mg·m ⁻³	0.7751	1.3716	1.4385	2.6107	3.4314
M coord.		OC-6	OC-6	OC-6	OC-6	OC-6
M-H	pm	204.2	244.0	285.0	301.9	318.8

Haluros del grupo 1. Los elementos del grupo 1 forman con los halógenos los compuestos denominados haluros alcalinos (MX), son compuestos iónicos con estructuras tipo NaCl o CsCl que poseen altos puntos de fusión (Tabla 7.8 y Figura 7.4).

Síntesis. Se pueden preparar por reacción del hidróxido MOH, o carbonato M_2CO_3 , con el correspondiente ácido hidrácido HX, o por combinación directa de los elementos.



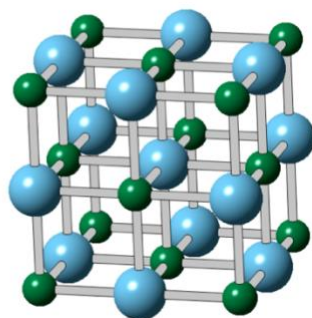
Cloruro de sodio. El NaCl ha jugado un papel importante en la historia de las civilizaciones (rutas de la sal), pues se empleaba como conservante de la carne y pescado. Los legionarios romanos recibían parte de su salario en sal. La sal ha desempeñado un papel esencial no sólo en el crecimiento de China sino incluso en su historia económica y política. Es el compuesto más relevante de Na. El consumo mundial es más de 250 millones de Tm/año, pues es el compuesto de partida para obtener: Na(m), Cl_2 (g), HCl y NaOH.

Cloruro de potasio. El KCl es otro compuesto químico importante en la industria. Producción mundial 45 millones Tm/año. Existen ingentes depósitos de KCl en Canadá. Constituye la fuente principal de K de los fertilizantes, además es el producto de partida para la obtención otros compuestos importantes como: KOH y KNO_3 .

Tabla 7.8. Grupo 1. Propiedades físicas de los haluros alcalinos.

Haluro	Aspecto	p.f. °C	p.e. °C	ΔH_f° kJ·mol ⁻¹	Dx Mg·m ⁻³	Estructura tipo	M-X pm
LiF (s)	incoloro	845	1676	-616.9	2.635	NaCl cF4 OC6	201.3
LiCl(s)	incoloro	605	1382	-408.3	2.068	NaCl cF4 OC6	256.5
LiBr (s)	incoloro	552	1265	-350.9	3.464	NaCl cF4 OC6	273.5
Lil (s)	incoloro	469	1171	-270.1	4.076	NaCl cF4 OC6	3.006
NaF (s)	incoloro	993	1704	-575.4	2.558	NaCl cF4 OC6	232.5
NaCl (s)	incoloro	801	1413	-411.1	2.165	NaCl cF4 OC6	282.0
NaBr (s)	incoloro	747	1390	-361.4	3.210	NaCl cF4 OC6	298.0
Nal (s)	incoloro	661	1303	-287.9	3.670	NaCl cF4 OC6	323.8
KF (s)	incoloro	858	1502	-568.6	2.480	NaCl cF4 OC6	268.4
KCl (s)	incoloro	770	1420	-436.7	1.984	NaCl cF4 OC6	314.6
KBr(s)	incoloro	734	1435	-393.8	2.740	NaCl cF4 OC6	329.9
KI(s)	incoloro	681	1330	-327.9	3.130	NaCl cF4 OC6	352.5
RbF (s)	incoloro	795	1408	-557.7	3.557	NaCl cF4 OC6	282
RbCl (s)	incoloro	718	1390	435.1	2.800	NaCl cF4 OC6	327.4
RbBr (s)	incoloro	693	1340	-389	3.350	NaCl cF4 OC6	342.8
Rbl (s)	incoloro	647	1304	-328	3.110	NaCl cF4 OC6	366.5
CsF (s)	incoloro	703	1251	-554.6	4.640	NaCl cF4 OC6	301
CsCl (s)	incoloro	646	1297	-442.8	3.988	CsCl cP2 CU-8	357.3
CsBr (s)	incoloro	636	1300	-395	4.430	CsCl cP2 CU-8	370.8
Csl (s)	incoloro	632	1280	-328	4.510	CsCl cP2 CU-8	395.6

[NaCl] cF8
Fm3-m (225)
EH, E: Li, Na, K, Rb, Cs
EX E: Li, Na, K, Rb
CsF



[CsCl] cP2
Pm3-m (221)
CsX X: Cl, Br, I

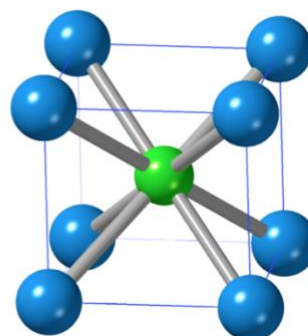


Figura 7.4. Estructuras tipo de hidruros y haluros de los elementos del grupo 1.

Óxidos del grupo 1. Los elementos del grupo 1 forman numerosos compuestos con oxígeno: óxidos (M_2O), peróxidos (M_2O_2), superóxidos (MO_2) y ozónidos (MO_3), Algunas propiedades físicas y estructurales se listan en la tabla 7.9.¹⁶ Cuando se calientan en un exceso de aire los metales del grupo 1, los productos que se obtienen van a depender del metal: óxido (Li), peróxido (Na) y superóxidos (K, Rb, Cs):

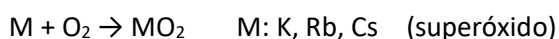


Tabla 7.9. Grupo 1. Propiedades físicas de los principales compuestos con oxígeno.

Óxido	Aspecto	p.f. °C	p.e. °C	ΔH_f° kJ·mol ⁻¹	Estructura tipo	M-O pm
Li ₂ O	litia	1570	2600	-598.7	CaF ₂ cF12 T-4	200.0
Li ₂ O ₂	incoloro crist.	195	d >200	-632.6	Li ₂ O ₂ hP32 OC-6, TPR-6	215; 196
Na ₂ O	incoloro crist.	920	1950	-418.0	CaF ₂ cF12 T-4	240.8
Na ₂ O ₂	amarillo pal. crist.	460	d 657	-513.2	Na ₂ O ₂ hP12 TPR-6	239-247; 226-239
NaO ₂	naranja crist.	551.7	d <300	-260.7	FeS ₂ cF12 OC-6	241
NaO ₃	rojo crist.	d 25			NaNO ₂ ol8 CTPR-7	231-243
K ₂ O	amarillo pal. crist.	>490	d 300	-363.2	CaF ₂ cF12 T-4	278.7
K ₂ O ₂	amarillo crist.	d 490		-495.8	K ₂ O ₂ oS16 PPY-6	265-270
KO ₂	naranja crist.	380	d 400	-284.5	CaC ₂ tl6 HD-10	272-284
KO ₃	rojo oscuro crist.	d 25			KO ₃ tl32 SAPR-8; CU-8	285.3; 287.8
Rb ₂ O	amarillo bri. crist.	>567		-330.8	CaF ₂ cF12 T-4	292.5
Rb ₂ O ₂	amarillo crist.	d 570		-425.8	Rb ₂ O ₂ ol8 TPR-6	284.7; 285.2
RbO ₂	naranja crist.	412		-288.1	CaC ₂ tl6 HD-10	284; 306
RbO ₃	rojo oscuro crist.	d 25			CsO ₃ mP16 MFF-9	293-319
Rb ₄ O ₆	negro crist.				Rb ₂ O ₃ cl40 MFF-9	286-315
Cs ₂ O	naranja crist.	490		-318.2	CdCl ₂ hR3 vT-3	286.3
Cs ₂ O ₂	amarillo crist.	d 590		-402.8	Rb ₂ O ₂ ol8 MFF-9	297.6; 305.2
CsO ₂	naranja crist.	432		-295.2	CaC ₂ tl6 HD-10	306; 321
CsO ₃	rojo oscuro crist.	d >50			CsO ₃ mP16 MFF-9	311-334

vT-3 (C_{3v}) piramidal (tetraedro monovacante); PPY-6 (C_{5v}) pirámide pentagonal; CTPR-7 (C_{2v}) prisma trigonal monoapuntado; SAPR-8 (D_{4d}) antiprisma de base cuadrada; MFF-9 (C_s) magdalena; HD-10 (D_{4h}) hexadecahedro (1:4:4:1)

Los óxidos M₂O adoptan estructuras tipo fluorita (Li, Na, K y Rb) y CdCl₂ (Cs); los peróxidos M₂O₂ adoptan estructuras tipo Li₂O₂, Na₂O₂, K₂O₂, Rb₂O₂ (Rb, Cs); y los superóxidos MO₂ cristalizan en estructuras tipo pirita (Na) y CaC₂ (K, Rb y Cs), (Figura 7.5).

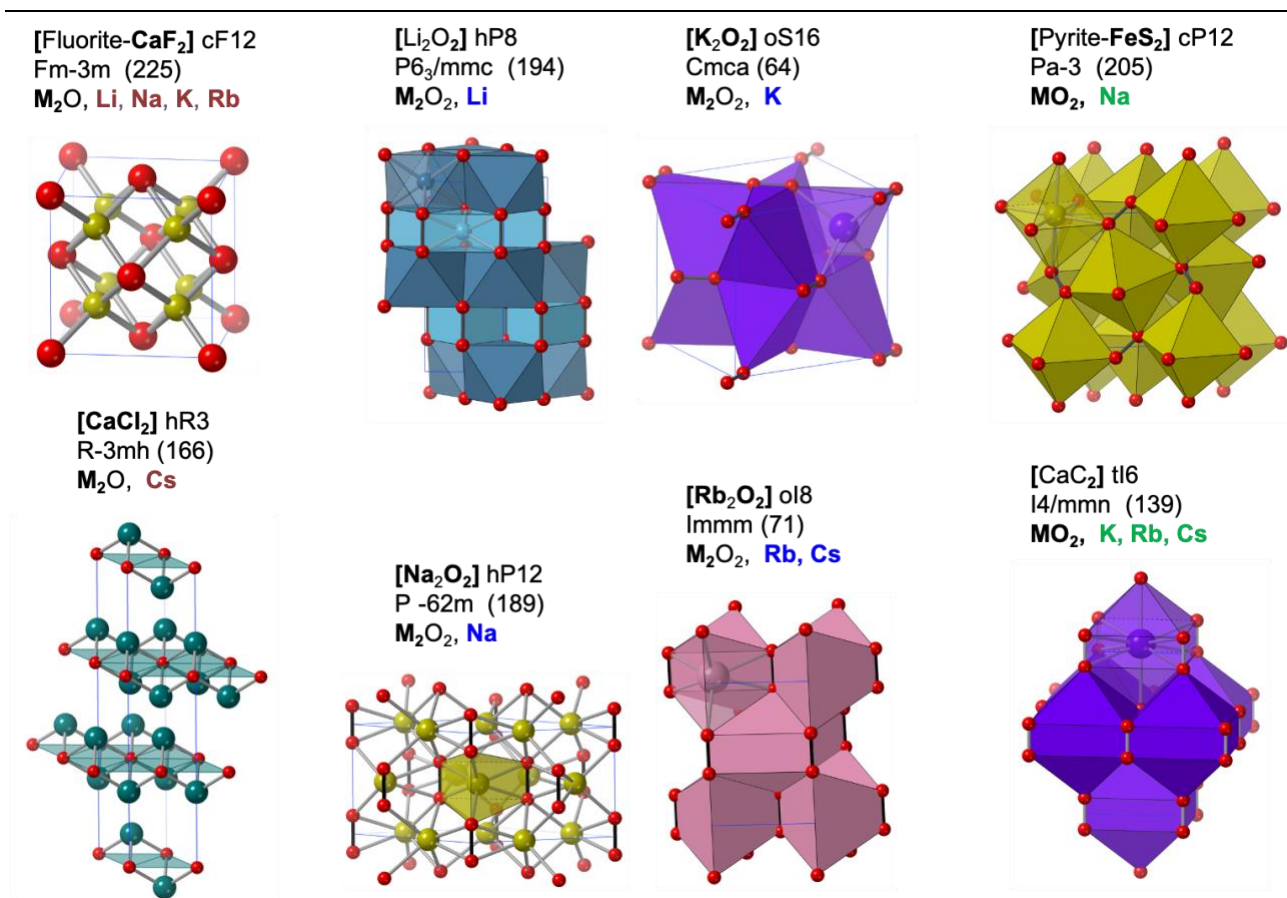
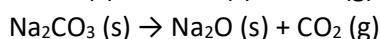
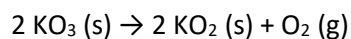


Figura 7.5. Estructuras tipo de óxidos, peróxidos y superóxidos de los elementos del grupo 1.

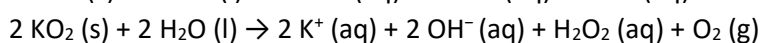
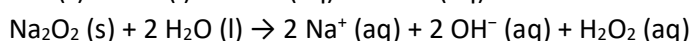
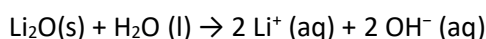
Los óxidos normales (M_2O) de Na, K, Rb y Cs se pueden preparar calentando el metal en una atmósfera controlada de O_2 o por descomposición térmica de los correspondientes peróxidos, superóxidos o carbonatos:



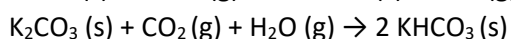
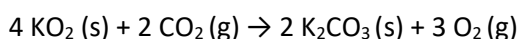
Los ozónidos de K, Rb y Cs se obtienen calentando los peróxidos o superóxidos con O_3 . Los de Li y Na se obtienen por intercambio iónico a partir de CsO_3 en $NH_3(l)$. Estos compuestos son muy inestables y se descomponen explosivamente:



Todos los compuestos binarios de oxígeno y metales del G1 reaccionan con agua para dar iones OH^- (óxidos); iones OH^- y H_2O_2 (peróxidos); iones OH^- , H_2O_2 y O_2 (superóxidos):

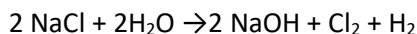


NaO_2 y KO_2 reaccionan con CO_2 para dar Na_2CO_3 siendo un reactivo útil para la purificación del aire en espacios cerrados:



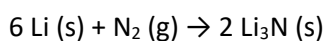
Hidróxidos. Los óxidos de los elementos del G1 reaccionan con agua para dar hidróxidos, que son bases fuertes (ver arriba).

El hidróxido de sodio se prepara mediante electrolisis de disoluciones acuosas de NaCl (proceso cloro-alkali):



El LiOH cristaliza en una celda tetragonal formada por capas de tetraedros $Li(OH)_4$ que comparten 4 de sus aristas, dirigiendo los OH hacia el espacio interlamilar. Los hidróxidos del resto de alcalinos son isoestructurales y cristalizan formando redes 2D a base de pirámides de base cuadrada $M(OH)_5$ que comparten todas sus aristas.

Nitruros del grupo 1. El Li es el menos reactivo de los elementos del G1, pero (al igual que el Mg) es el único que forma un nitruro por reacción directa con N_2 :



El Li_3N es el único nitruro estable del G1 el sólido es de color rojo púrpura y tiene un punto de fusión elevado (813 °C). Li_3N reacciona violentamente con el agua para dar amoníaco:



Carburos del grupo 1. El litio reacciona directamente con carbono a elevadas temperaturas para formar Li_2C_2 , que contiene el anión acetiluro. Los otros metales alcalinos no forman carburos por reacción directa de los elementos, pero se pueden obtener compuestos M_2C_2 calentando los metales con acetileno. K, Rb y Cs reaccionan con grafito a bajas temperaturas para formar *compuestos de intercalación* como el KC_8 . El litio se puede intercalar electroquímicamente en grafito para dar LiC_6 , el cual juega un papel destacado en las baterías recargables de litio.

Baterías de ion-litio. Las baterías se han convertido en un producto indispensable para la sociedad actual, se emplean tanto en dispositivos electrónicos portátiles como en vehículos eléctricos. Las más comunes son las baterías de ion-litio debido a su alta densidad de energía y potencia, así como su larga vida útil.¹⁷ El

almacenamiento electroquímico de energía en una batería de ion-litio se logra a través de la intercalación en el electrodo positivo y negativo. Un esquema de estas baterías aparece en la figura 7.6.¹⁸

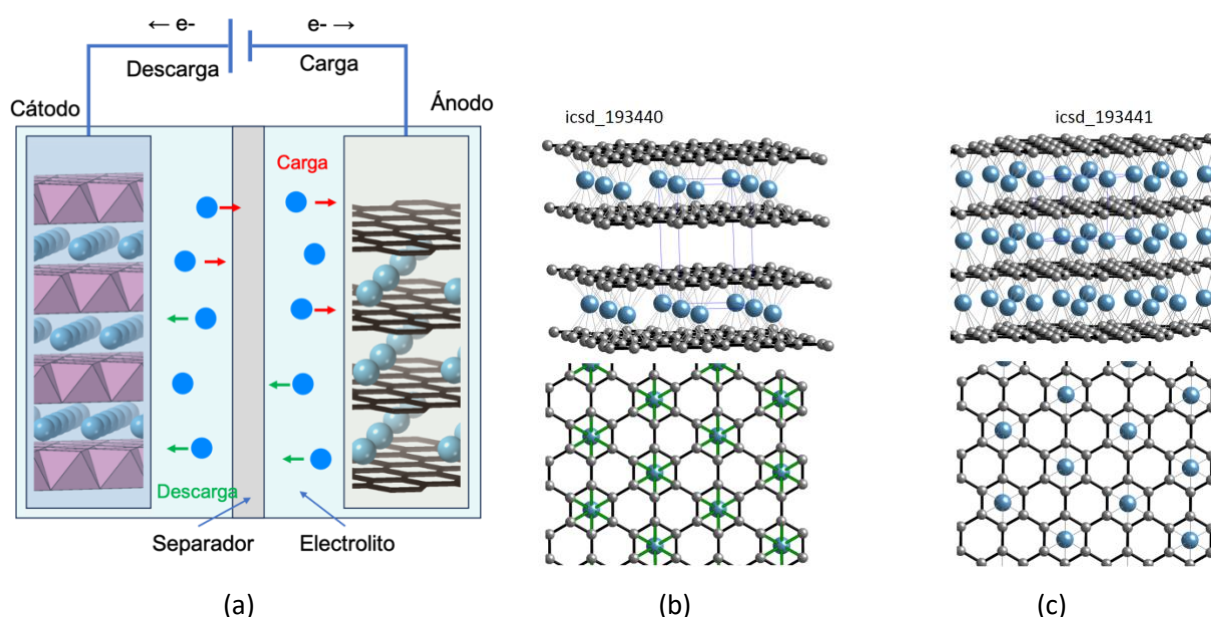
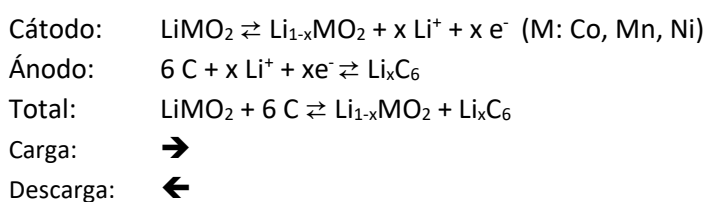


Figura 7.6. (a) Esquema del mecanismo de trabajo de una batería ion-litio. Estructuras de los compuestos de intercalación de Li: (b) LiC₁₂, (c) LiC₆.

La batería consiste en cuatro componentes principales: un electrodo negativo (ánodo), uno positivo (cátodo), un electrolito y un separador. La función del electrolito es transportar los iones Li⁺ de un electrodo al otro y viceversa, la función del separador es impedir el paso de electrones. El grafito se ha comercializado desde el principio como ánodo de estas baterías, es donde se almacenan los iones Li durante el proceso de carga. Desde el comienzo de la comercialización de baterías de iones de litio en aplicaciones móviles, el óxido de litio cobalto (LiCoO₂) se ha propuesto como una solución interesante debido a su alta capacidad específica 120-140 mAh/g (2-3 veces mayor que las baterías de níquel cadmio) y alto voltaje nominal 3.7 V (tres veces mayor que las baterías alcalinas (1.2 V)). Las reacciones químicas implicadas son las siguientes:¹⁹



4. Aplicaciones de los elementos del grupo 1.²⁰

Litio. El uso más importante del litio son las baterías recargables. El Li_2O se emplea en cerámica y vidrios resistentes al calor, en la industria aeronáutica (aleación de litio), en grasas lubricantes de alta temperatura (estearato de litio), como medicamento (carbonato de litio) y en fuegos artificiales. También se emplea como combustible de fusión en las armas termonucleares y el litio-6 es una fuente importante para la producción de tritio.

Sodio. Se emplea en los reactores nucleares $\text{Na}(\text{l})$ como refrigerante y en la iluminación pública, lámparas de vapor de sodio. El NaOH se usa en las industrias del papel, textil, petróleo y químicas, y en la fabricación de productos tales como jabones, surfactantes y blanqueantes.²¹ El NaCl es un aditivo de alimentos y se utiliza para quitar el hielo de las carreteras.

Potasio. La mayor demanda de potasio es en la fabricación de fertilizantes. También se utiliza en la fabricación de explosivos y compuestos para fuegos artificiales (KClO_3 y KNO_3), como conservante de alimentos (KNO_2), en el curtido del cuero y en la fabricación de tintas, pólvora, colorantes, fósforos de seguridad etc., (KCrO_4). El carbonato de potasio se usa en la fabricación de vidrio. El hidróxido de potasio se emplea para hacer detergente y jabón líquido. El cloruro de potasio se utiliza en productos farmacéuticos y goteos de solución salina.

Rubidio. Las aplicaciones del rubidio y sus compuestos incluyen investigación biomédica, electrónica, vidrio especial y pirotecnia (RbNO_3). El carbonato de rubidio se usa para reducir la conductividad eléctrica, lo que mejora la estabilidad y la durabilidad de las redes de comunicaciones de fibra óptica. El rubidio-82 se aplica como trazador de flujo sanguíneo en la formación de imágenes por tomografía de emisión de positrones. Las propiedades fotoemisivas de Rb lo hacen ideal para generadores de señal eléctrica en dispositivos sensores de movimiento, dispositivos de visión nocturna, células fotoeléctricas (paneles solares) y tubos fotomultiplicadores. El rubidio se usa como un oscilador atómico de referencia de frecuencia de resonancia para la sincronización de redes de telecomunicaciones, desempeñando un papel vital en los sistemas de posicionamiento global.

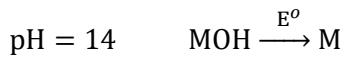
Cesio. Las salmueras de formiato de cesio se utilizan en perforación de pozos a alta presión y alta temperatura para la exploración o producción de petróleo y gas. El nitrato de cesio se usa como colorante y oxidante en la industria pirotécnica, en el craqueo del petróleo, en los contadores de centelleo y en los fósforos de rayos X. El cloruro de cesio se utiliza en química analítica como reactivo, en soldaduras de alta temperatura, como intermediario en la producción de cesio metálico, en centrifugación isopícnica,²² como radioisótopo en medicina nuclear, como repelente en aplicaciones agrícolas y en vidrios especiales. El Cs metálico se destina a la fabricación de células fotoeléctricas.

Los isótopos del cesio se utilizan como estándar de frecuencia de resonancia atómica en los relojes atómicos, desempeñando un papel vital en los satélites de posicionamiento global, las transmisiones de Internet y teléfonos celulares, y los sistemas de orientación de aeronaves. Los relojes de cesio monitorean los ciclos de radiación de microondas emitidos por los electrones de cesio y usan estos ciclos como referencia de tiempo. Debido a la alta precisión del reloj atómico de cesio, la definición internacional de 1 segundo se basa en el átomo de cesio: *The second, symbol s, is the SI unit of time. It is defined by taking the fixed numerical value of the caesium frequency $\Delta\nu_{\text{Cs}}$, the unperturbed ground-state hyperfine transition frequency of the caesium 133 atom, to be 9192631770 when expressed in the unit Hz, which is equal to s^{-1} .*²³

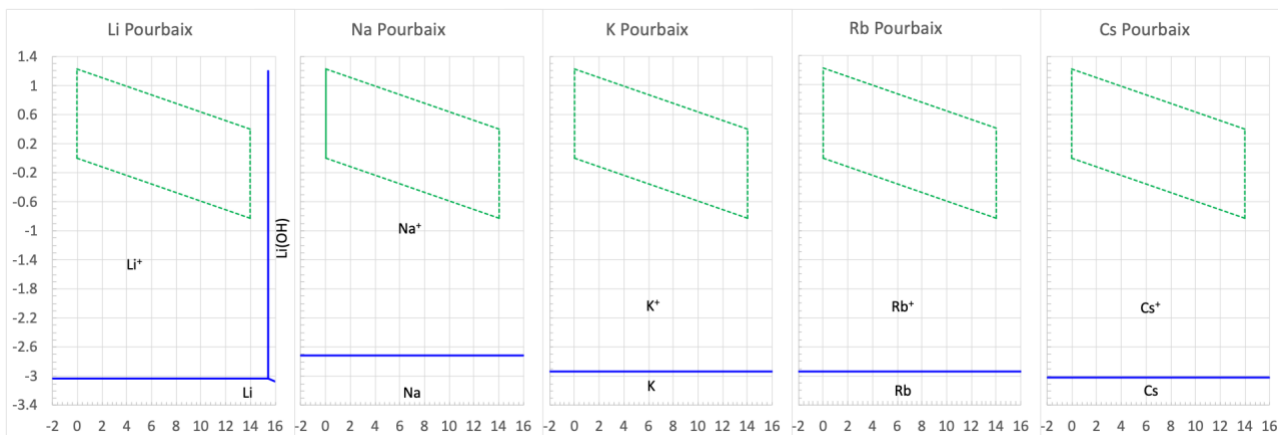
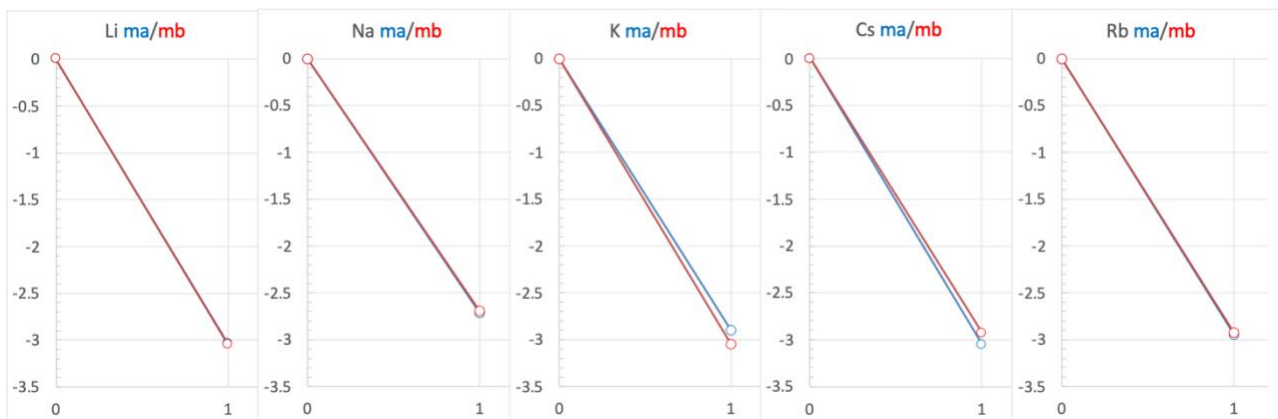
Apéndice A. Propiedades redox de los metales alcalinos²⁴



Li: -3.0358; Na: -2.7150; K: -2.9280; Rb: -2.9436; Cs: -3.0218



E_{14}^o = Li: -3.046; Na: -2.691; K: -2.899; Rb: -2.926; Cs: -2.924



-
- ¹ Weeks, M. E., The discovery of the elements. IX. Three alkali metals: potassium, sodium, and lithium. *J. Chem. Educ.*, **1932**, *9*, 1035-1045.
- ² <http://chemistry.bd.psu.edu/jircitano/periodic4.html>; https://en.wikipedia.org/wiki/Spectral_line
- ³ Weeks, M. E., The discovery of the elements. XIII. Some spectroscopic discoveries. *J. Chem. Educ.*, **1932**, *9*, 1413-1434.
- ⁴ <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/>
- ⁵ Downs, J. C., Electrolytic process and cell, US PAT 1501756, 1924.
- ⁶ Jackson, C. B.; Werner, R. C., The Manufacture of Potassium and NaK. Handling and uses of the alkali metal. *Advances in Chemistry*. ACS, Washington, 1957, Chap. 18, pp 169-173. DOI: 10.1021/ba-1957-0019.ch018
- ⁷ Meija, J., et al., Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, **2016**, *88*, 265-291.
- ⁸ https://en.wikipedia.org/wiki/Term_symbol
- ⁹ <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/ionEnergy.html>
- ¹⁰ Trömel, M.; Hüber, S., Metallradiem un Ionenradien, *Z. Kristallogr.* **2000**, *215*, 429-432.
- ¹¹ Cordero, B., et al., Covalent radii revisited. *Dalton Trans.*, **2008**, 2832-2838; Pyykkö, P.; Atsumi, M., Molecular Single-Bond Covalent Radii for Elements 1-118. *Chemistry - A European Journal*, **2009**, *15*, 186-197. doi:10.1002/chem.200800987
- ¹² Shannon, R. D., Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Crystallogr.*, **1976**, *A32*, 751-767. https://en.wikipedia.org/wiki/Ionic_radius
- ¹³ Haynes W. M. (ed.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th ed., Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2017. Sect. 4. <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser/>; <https://www.knowledgedoor.com>; <https://www.periodni.com/fr.html>
- ¹⁴ Ho, C. Y.; Powell, R. W.; Liley, P. E., Thermal Conductivity of the Elements, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1972**, *1*, 279-421. <https://doi.org/10.1063/1.3253100>
- ¹⁵ Carderalli, F., *Materials Handbook. A Concise Desktop Reference*, Springer-Verlag, London, **2000**, pp 75-94.
- ¹⁶ Zhuravlev, Y. N.; Obolonskaya, O. S., Structure, mechanical stability and chemical bond in alkali metal oxides. *J. Struct. Chem.*, **2010**, *51*, 1005-1013.
- ¹⁷ Goodenough, J. B.; Park, K.-S., The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 1167-1176
- ¹⁸ Berckmans, G.; Messagie, M.; Smekens, J.; Omar, N.; Vanhaverbeke, L.; Van Mierlo, J., Cost Projection of State of the Art Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles Up to 2030. *Energies* **2017**, *10*(9), 1314; doi:10.3390/en10091314.
- ¹⁹ Gopalakrishnan, R.; Goutam, S.; Oliveira, L.M.; Timmermans, J.M.; Omar, N.; Messagie, M.; Bossche, P.V.D.; Mierlo, J.V. A comprehensive study on rechargeable energy storage technologies. *J. Electrochem. Energy Convers. Storage* **2017**, *13*, 1-107. <https://www.rsc.org/periodic-table/>
- ²⁰ <http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/sodium-hydroxide.html>
- ²² La centrifugación isopícnica separa las partículas en un gradiente de densidades en función de la densidad de las misma.
- ²³ <https://www.bipm.org/metrology/time-frequency/units.html>. Le Système international d'unités (SI). The International System of Units (SI). BIMP, Sevres, 2019.
- ²⁴ Bratsch, S. G., Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1989**, *18*(1), 1-21.

Tema 8.

Grupo 2. Metales alcalino-térreos

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Te	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	An	Rf	Db	Sb	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	2º	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

- Introducción
- Los elementos
 - Abundancia y distribución
 - Obtención
 - Estructura
 - Propiedades
- Compuestos
 - Hidruros
 - Haluros
 - Óxidos
 - Otros compuestos
- Aplicaciones

Bibliografía

1. Carriedo G., **Química Inorgánica**, vol. 1, Ed. Síntesis, Madrid, 2015
2. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M., **Advanced Inorganic Chemistry**, 6ª ed., John Wiley and Sons. New York, 1999, Chap. 4.
3. Greenwood N. N., Earnshaw A., **Chemistry of the Elements**, 2nd ed., Butterworth Heinemann, Oxford 1997, Chap. 5.
4. Holleman A. F., Wiberg E., **Inorganic Chemistry**, Academic Press, Berlin, 2001.
5. House J. E., House K. A., **Descriptive Inorganic Chemistry**, 2nd ed., Amsterdam, 2010, Chap. 7.
6. Housecroft C. E., Sharpe A. G., **Inorganic Chemistry**, 2nd ed., Pearson Ed. Ltd., London, 2005, p 275.
7. Weller, M., Overton T., Rourke J., Armstrong F., **Inorganic Chemistry**, 7th ed., Oxford University Press, Oxford, 2018, p 336

http://en.wikipedia.org/wiki/Alkaline_earth_metal

http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Inorganic_Chemistry/Descriptive_Chemistry/Elements_Organized_by_Block/1_s-Block_Elements/Group_2_Elements%3A_The_Alkaline_Earth_Metals

http://www.mcquarriegenralchemistry.com/mcquarrie_interl_final.pdf

<https://www.youtube.com/watch?v=1YqnJs5-4Zw>

http://www.uv.es/~borrasj/ingenieria_web/temas/bloque_2/tema_10_alcalino_terreos/tema_10_alcalino_terreos.pdf

<https://www.knowledgedoor.com>

1. Introducción

Los elementos metálicos del grupo 2 son berilio, Be [CAS7440-41-7]; magnesio, Mg [CAS7439-95-4]; calcio, Ca [CAS7440-70-2]; estroncio, Sr [CAS7440-24-6]; bario, Ba [CAS7440-39-3] y radio, Ra [CAS7440-14-4], componen el segundo grupo del bloque s de la tabla periódica, por lo que poseen dos electrones de valencia y una configuración electrónica ns^2 , que tienden a perder para formar compuestos iónicos de cationes divalentes. Reciben el nombre de metales alcalino-térreos, debido al carácter básico de los compuestos que forman con oxígeno. Los elementos poseen propiedades similares, todos son metales brillantes, plateados, y algo reactivos a temperatura y presión estándar (Figura 8.1).

2. Los elementos

El berilio fue descubierto por Louis-Nicolas Vauquelin en el mineral berilo en 1797, le dio el nombre de glucinio debido a que su hidróxido tenía un sabor dulce. Su nombre actual procede del mineral berilo.¹ En 1828, Wöhler y Bussy independientemente aislaron el metal calentando $BeCl_2$ con potasio en un crisol de Pt.

La primera persona en reconocer que el magnesio era un elemento fue Joseph Black en Edimburgo en 1755. Él distinguió la magnesia (óxido de magnesio, MgO) de la cal (óxido de calcio, CaO) aunque ambas se produjeron calentando rocas similares de carbonato, magnesita y piedra caliza respectivamente. Una forma impura de magnesio metálico se produjo por primera vez en 1792 por Anton Rupprecht al calentar magnesia con carbón. La primera preparación de Mg puro por electrolisis de debió a Humphry Davy. Sin embargo, fue el científico francés, Antoine Alexandre Brutus Bussy quien obtuvo una cantidad considerable del metal en 1831 al hacer reaccionar el cloruro de magnesio con potasio, y luego estudió sus propiedades.²

El calcio fue aislado en 1808 por Davy al reducir electroquímicamente una mezcla de cal y óxido de mercurio y produjo más amalgama de la cual destiló el mercurio, dejando solo calcio, Jöns Jacob Berzelius había llevado a cabo un experimento similar y también obtuvo la amalgama.

En 1787, Adair Crawford demostró que la estroncianita, un mineral encontrado en una mina de plomo en Strontian, (Escocia), contenía una "tierra" desconocida a la que llamó estroncia. En 1791, Thomas Charles Hope demostró que era un elemento nuevo. También notó que fue la causa de que la llama de una vela se encendiera de rojo. El propio estroncio fue aislado en 1808 en la Royal Institution de Londres por Davy mediante electrólisis, utilizando el método con el que ya había preparado sodio y potasio.

A principios de 1600, Vincenzo Casciarolo, de Bolonia, Italia, encontró algunos guijarros, conocidos como "piedra de Boloña" o "lapis solaris", sulfato de bario, $BaSO_4$ (barita), los cuales, si se calentaban hasta enrojecerse durante el día, brillarían durante la noche. Cuando la piedra de Bolonia fue investigada por Carl Wilhelm Scheele en 1760, se dio cuenta de que era el sulfato de un elemento desconocido. Ni el sulfato ni el carbonato produjeron el metal por sí mismo utilizando el proceso convencional de fundición con carbono. Sin embargo, Davy lo produjo mediante la electrólisis de hidróxido de bario en 1808.

Tabla 8.1. Grupo 2. Aislamiento de los elementos y origen de su nombre

G2	aislado en	descubierto por	origen del nombre
Be	1797	Louis-Nicolas Vauquelin (F)	del griego "beryl" = berilo
Mg	1755	Joseph Black (UK)	de Magnesia (Grecia)
Ca	1808	Humphry Davy (UK)	del latín "calx" = caliza
Sr	1790	Adair Crawford (IRL)	de Strontian (Escocia)
Ba	1808	Humphry Davy	del griego "barys" = pesado
Ra	1898	Pierre and Marie Curie (F)	del latín "radius" = rayo

El radio fue aislado en 1898 por Marie y Pierre Curie. Se las arreglaron para extraer 1 mg de radio de diez toneladas de la pecblenda (uraninita, UO_2 , U_3O_8), una hazaña considerable, dados los métodos químicos de separación disponibles para ellos. Identificaron que era un elemento nuevo porque su espectro atómico

reveló nuevas líneas. Sus muestras brillaron con una tenue luz azul en la oscuridad, causada por la intensa radiactividad que excitaba el aire circundante. El metal en sí fue preparado por Marie Curie y André-Louis Debierne en 1911, mediante la electrólisis del cloruro de radio. Según la sugerencia de Debierne, utilizaron un cátodo de mercurio en el que se disolvió el radio liberado. Esto luego se calentó para destilar el mercurio dejando libre el radio (Tabla 8.1).

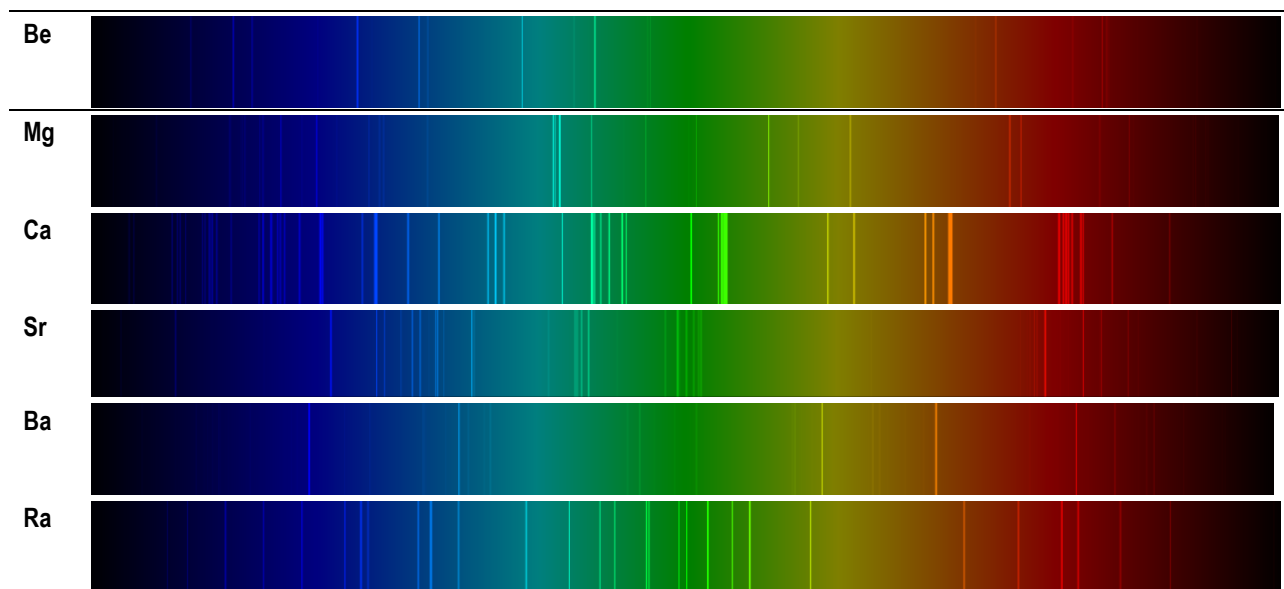


Figura 8.1. Líneas espectrales de los metales alcalino-térreos.³

Fuentes minerales. El berilio es, en efecto, uno de los metales más raros en la corteza terrestre, con una concentración de aproximadamente 2.8 partes por millón (ppm). El mineral más común es el berilo, $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, un ciclosilicato que ocasionalmente cristaliza en prismas hexagonales de hasta 1 m de longitud. Las piedras preciosas como las esmeraldas, aguamarinas, heliodoros, entre otras, son variedades de berilo que contienen impurezas de metales de transición. La bertrandita, $\text{Be}_4(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$, es un sorosilicato que se forma por la acción hidrotermal sobre el berilo (Tabla 8.2).

Tabla 8.2. Grupo 2. Principales minerales, abundancia en la corteza terrestre (ppm) y producción mundial (Tm).⁴

Minerales	Abundancia (ppm)	Producción anual 2021 (Tm)
Be Minerales de Be: berilo $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$, bertrandita $\text{Be}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$, <i>crisoberilo</i> Al_2BeO_4 <i>hambergita</i> $\text{Be}_2(\text{BO}_3)(\text{OH})$ y <i>fenaquita</i> Be_2SiO_4 . Las formas preciosas del berilo son aguamarina, bixbita y esmeralda.	2.8	313
Mg El Mg está presente en más de 700 minerales: dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, magnesita MgCO_3 , <i>brucita</i> $\text{Mg}(\text{OH})_2$, <i>carnalita</i> $\text{KMgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y <i>talco</i> $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ tienen importancia comercial. El catión Mg^{2+} es el segundo más abundante en el agua de mar.	23 300	Mg >1 050 000 MgO 21 900 000
Ca El Ca es uno de los elementos más abundantes en la Tierra. Existen vastos depósitos de piedra caliza CaCO_3 (calcita), otros minerales importantes: aragonito , yeso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, <i>anhidrita</i> CaSO_4 y fluorita CaF_2 .	41 500	lima 430 000 000
Sr El Sr se halla principalmente en forma de sulfato (celestita , SrSO_4) y carbonato (estroncianita , SrCO_3).	370	celestita 514 000
Ba La principal fuente comercial de Ba es la barita , BaSO_4 . El otro mineral comercial es <i>witherita</i> (BaCO_3).	425	BaSO_4 8 260 000
Ra El Ra se encuentra en pequeñas cantidades en los minerales de uranio: <i>pechblenda</i> (1.2 g de Ra / 10 t de mineral).		

El magnesio representa más del 2% de la corteza terrestre y está presente en más de 700 minerales. En forma de doble carbonato, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, (dolomita) existen literalmente montañas. El carbonato simple, MgCO_3 ,

(magnesita) aparece en grandes depósitos en Austria. Entre los silicatos de magnesio destacan: enstatita, $MgSiO_3$; talco, $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}]$, además de numerosos sulfatos y haluros que se hayan en depósitos salinos, por ejemplo, kieserita, $MgSO_4 \cdot H_2O$, y silvita, $KMgCl_3$. El agua de mar contiene 1.3 g de $Mg(II)$ por kg.

El calcio es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre, siendo el tercer metal más común. Se halla presente en más de 1300 minerales, principalmente en forma de carbonatos, sulfatos, silicatos, fosfatos y fluoruro, los cuales son prácticamente insolubles en agua. Entre los minerales más destacados se encuentran calcita, $CaCO_3$; dolomita, $CaMg(CO_3)_2$; yeso, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; apatita, $Ca_3(PO_4)_3(OH, Cl, F)$; fluorita, CaF_2 , y más de 25 silicatos dobles. Estroncio y bario son poco abundantes, los principales minerales de Sr son celestita, $SrSO_4$, y estroncianita $SrCO_3$. El bario aparece como sulfato, $BaSO_4$ (barita) y carbonato, $BaCO_3$ (witherita).

Obtención de los elementos. Los metales alcalino-térreos se preparan mediante métodos químicos (especialmente Be, Ca, Sr y Ba), o electroquímicos (Mg y Ra) (Tabla 8.3). El berilio se obtiene a nivel industrial tanto químicamente, reducción de fluoruro de berilio con magnesio a $1300\text{ }^\circ\text{C}$, como electroquímicamente. Este proceso consiste en la electrolisis de fundidos de $BeCl_2$ y $NaCl$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$, el cátodo consta de una cesta de alambre de níquel y el ánodo es una barra de grafito. El Be se recoge en forma de copos en la cesta de Ni, que periódicamente se saca del fundido. Los copos se lavan con agua y se sinterizan a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ en piezas compactas.

El proceso Dow implica la producción industrial de magnesio mediante electrolisis de un fundido de $MgCl_2$ anhidro y cloruros alcalinos o alcalino-térreos. Se emplea grafito como ánodo y hierro como cátodo, el Mg líquido (pf $649\text{ }^\circ\text{C}$) el cual se separa por “desnatado” de la superficie. El proceso implica dos etapas: i) producción de cloruro de magnesio puro a partir de agua de mar o salmuera ii) electrólisis de cloruro de magnesio fundido (Figura 8.2).

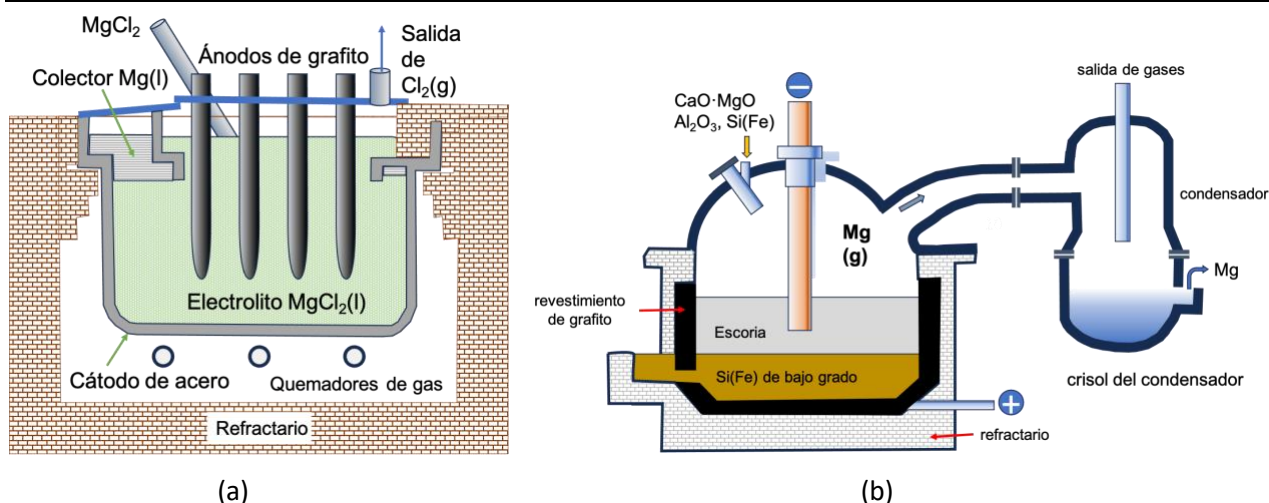
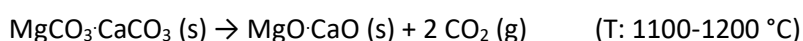
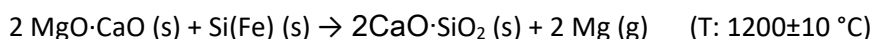


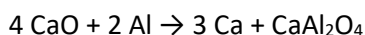
Figura 8.2. Producción de Mg metal, (a) Proceso Dow (b) Proceso silicotérmico.⁵

También se puede preparar magnesio mediante procesos silicotérmicos, que consiste en la reducción de óxido de magnesio, obtenido por tostado de la dolomita, con ferrosilicio (una aleación de hierro que contiene 80% de Si). Los óxidos se mezclan con ferrosilicio triturado y se convierten en briquetas para cargar en el reactor. También se puede agregar alúmina para reducir el punto de fusión de la escoria. La reacción se lleva a cabo a $1200\text{-}1500\text{ }^\circ\text{C}$ a muy baja presión, cerca del vacío. En estas condiciones, el magnesio se produce como vapor que se solidifica por enfriamiento en condensadores revestidos de acero, y luego se retira en lingotes del 99.99% de pureza.





Prácticamente todo el calcio que se produce industrialmente se obtiene en un proceso aluminotérmico a vacío, que consiste en la reducción de óxido de calcio con aluminio a 1200 °C:



El calcio no se puede reducir con H₂ ni con carbono (se produce CaC₂). Sin embargo, el CaCl₂ se puede reducir con sodio.

Estroncio y bario se producen por un procedimiento similar al del calcio, reducción de los correspondientes óxidos con aluminio a elevada temperatura y vacío. El estroncio también se produce por electrolisis de SrCl₂ y KCl. Debido a que el Ba es soluble en los haluros fundidos no se emplea su preparación electroquímica.

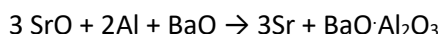


Tabla 8.3. Grupo 2. Métodos de obtención de los elementos

Método	
Be	El Be se extrae mediante calentamiento del berilo con Na ₂ SiF ₆ , para dar BeF ₂ , que posteriormente es reducido con Mg: BeF ₂ + Mg → Be + MgF ₂
Mg	La dolomita se descompone térmicamente para dar una mezcla de MgO y CaO. MgO se reduce con ferrosilicio en contenedores de Ni, el Mg se aísla mediante destilación a vacío: 2 MgO + 2 CaO + FeSi → 2 Mg + Ca ₂ SiO ₄ + Fe La electrolisis de MgCl ₂ fundido se aplica para la extracción del metal a partir del agua de mar
Ca	El Ca se obtiene por aluminotermia y por electrolisis de CaCl ₂ fundido (Solvay) y CaF ₂
Sr, Ba	Sr y Ba se extraen por reducción de los correspondientes óxidos con Al: 6 SrO (s) + 2 Al (s) → 3 Sr (s) + SrAl ₂ O ₄ (s) También por electrolisis de SrCl ₂
Ra	Los isótopos Ra-223, -224, -225, -226 y -228 se obtienen como productos intermedios en las series radiactivas

Propiedades atómicas. Las propiedades atómicas de los elementos del grupo 2 aparecen resumidas en la tabla 8.4. Al tener un número atómico par suelen presentar varios isótopos naturales. Presentan una configuración electrónica de [GN]ns², los potenciales de ionización y la electronegatividad disminuyen al descender en el grupo. Sin embargo, los valores del primer y segundo potencial de ionización del Ra son ligeramente mayores que los del Ba, este hecho se debe a los efectos relativistas que afectan notablemente a los electrones 7s de valencia.

Tabla 8.4. Grupo 2. Propiedades atómicas de los elementos

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Número atómico, Z	4	12	20	38	56	88
Conf. electrónica	[He]2s ²	[Ne]3s ²	[Ar]4s ²	[Kr]5s ²	[Xe]6s ²	[Rn]7s ²
Nº de isótopos naturales	1	2	4+3 (>4x10 ¹⁵ a)	4	5+2 (>1x10 ²¹ a)	0 (1600 a)
Peso atómico (IUPAC)⁶	9.0121831(5)	[24.304,24.307]	40.078(4)	87.62(1)	137.327(7)	226
Término⁷	¹ S ₀	¹ S ₀	¹ S ₀	¹ S ₀	¹ S ₀	¹ S ₀
Energía de ionización⁸ kJ mol⁻¹						
I ₁	899.50	737.75	589.83	549.47	502.85	509.29
I ₂	1757.11	1450.68	1145.45	1064.26	965.22	979.05
I ₃	14848.72	7732.68	4912.36	4138.25		
Afinidad electrónica kJ mol ⁻¹	NE	NE	-2.368	-4.63	-13.949	-9.649
χ (Pauling)	1.570	1.310	1.000	0.950	0.890	0.900
r_{MET}⁹ pm	112.8	160.2	197.6	215.1	223.8	227.1
r_{COV}¹⁰ (CSD/Pykkko) pm	96(3)/102	141(7)/139	176(10)/171	195(10)/185	215(11)/196	221(2)/201
r_{ION}¹¹ (M²⁺, NC=6) pm	59	86	114	132	149	162 (8)

Propiedades físicas. El grupo 2 está constituido por los metales Be, Mg, Ca, Sr, Ba y Ra. Los metales alcalino-térreos muestran un lustre blanco grisáceo cuando están recién cortados y son dúctiles y maleables. Son metales ligeros, aunque más pesados que los alcalinos. Debido al menor tamaño del core y al mayor número

de electrones de valencia: el enlace metálico es más fuerte que en los alcalinos (G1), presentan p.f. y p.e. más altos que los del G1 y son más duros que los del G1. Son buenos conductores del calor y la electricidad. Los puntos de fusión disminuyen al descender en el grupo, pero no hay una tendencia clara con los puntos de ebullición y las entalpías de atomización y no hay una explicación convincente sobre los bajos p.f. y p.e. del Mg (Figura 8.3). Son muy electropositivos, debido a su bajo potencial de ionización, los elementos pesados son casi tan reactivos como los metales alcalinos. Los ensayos a la llama de los metales o sus sales producen colores característicos (Tabla 8.5).

Tabla 8.5. Grupo 2. Propiedades físicas de los elementos¹²

		Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
p.f. ¹³	°C	1287	650	842	777	727	696
p.e. ¹³	°C	2468	1090	1484	1377	1845	1526
ΔH_{at}	kJ·mol ⁻¹	320.3	146.5	177.7	164.4	180.7	159
Densidad (25 °C)	g·cm ⁻³	1.850	1.740	1.540	2.640	3.62	5.0
σ (0 °C) ¹³	$\Omega^{-1}m^{-1}$	3.31×10^7	2.47×10^7	3.22×10^7	8.13×10^6	3.31×10^6	2.44×10^6
k (25 °C) ¹⁴	Wm ⁻¹ K ⁻¹	201	142	201	35.4	18.4	18.6
E (300 K) ¹⁵	GPa	318	44.7	19.6	15.7	12.8	13.2
E° (M, M ²⁺)	V	-1.968	-2.360	-2.865	-2.922	-2.824	-2.897
Color de la llama		blanca	blanca brillante	rojo ladrillo	carmesí	verde manzana	rojo carmesí

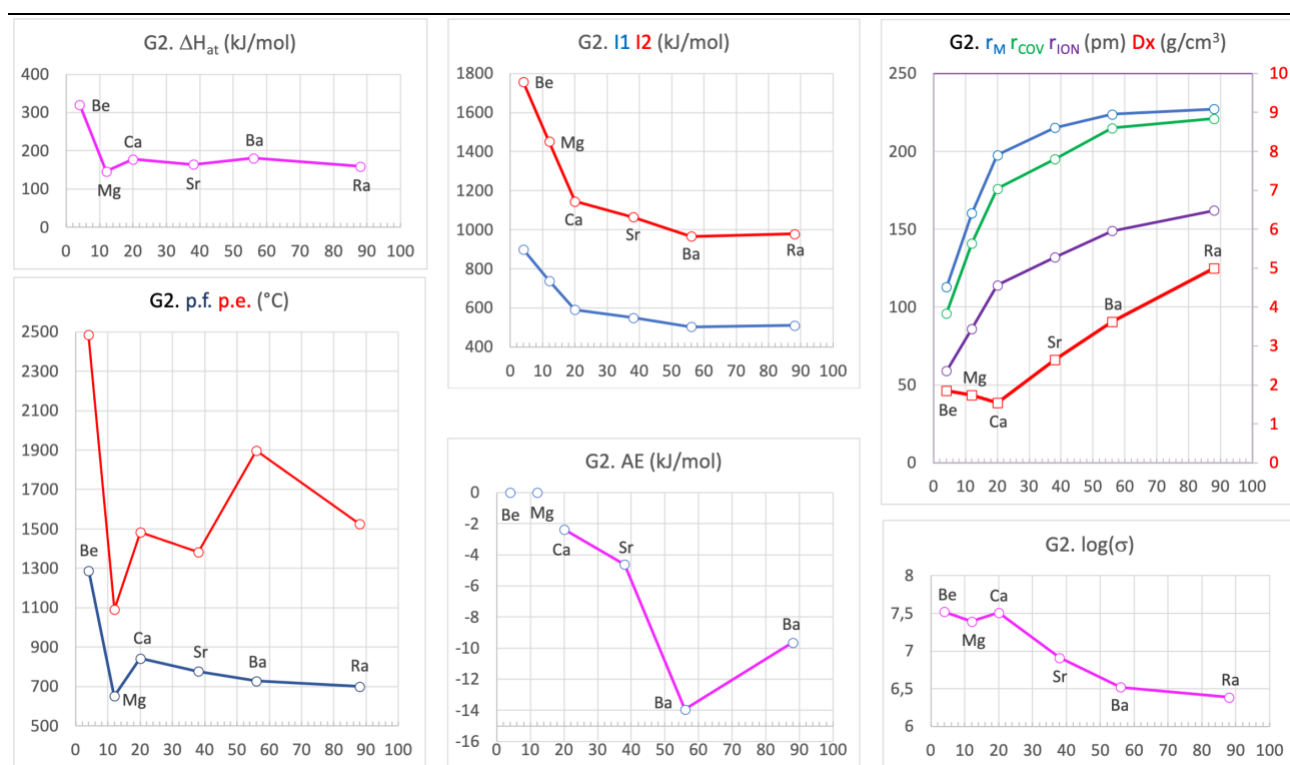


Figura 8.3. Tendencias periódicas de algunas propiedades atómicas y físicas de los elementos del grupo 2.

Estructura cristalina. Berilio y magnesio cristalizan en una celda hexagonal (hcp), calcio y estroncio en una celda cúbica centrada en las caras (ccp) y bario y radio lo hacen en una celda cúbica centrada en el cuerpo (Tabla 8.6). La coordinación de los metales es anticuboctaédrica ACOC-12 para las celdas hexagonales compactas, cuboctaédrica COC-12 para las celdas cúbicas compactas y cúbica CU-8 para las celdas cúbicas centradas en el interior.

El magnesio es el más ligero de los metales estructurales empleados en la actualidad (Dx: 1.737 g·cm⁻³, 30% más ligero que el Al), por eso se emplea en muchas aleaciones que tienen altos puntos de fusión y son ampliamente usadas en las industrias aeronáutica y del automóvil (Figura 8.4).

Tabla 8.6. Grupo 2. Estructura cristalina de los elementos

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
ICSD	600013	642651	44727	44721	77367	42987
GE	P6 ₃ /mmc (194) [hcp-Mg] hP2		F m-3m (225) [fcc-Cu] cF4		I m-3m (229) [bcc-W] cI2	
a Å	2.2853(3)	3.20944	5.612(12)	6.076(5)	5.019	5.148(15)
c	3.5842(2)	5.21076				
V Å ³	16.21	46.48	176.75	224.31	126.43	136.43
Z	2	2	4	4	2	2
Dx Mg.m ⁻³	1.846	1.737	1.506	2.600	3.607	5.502
M-M pm	222-228	320-321	397	430	435	446

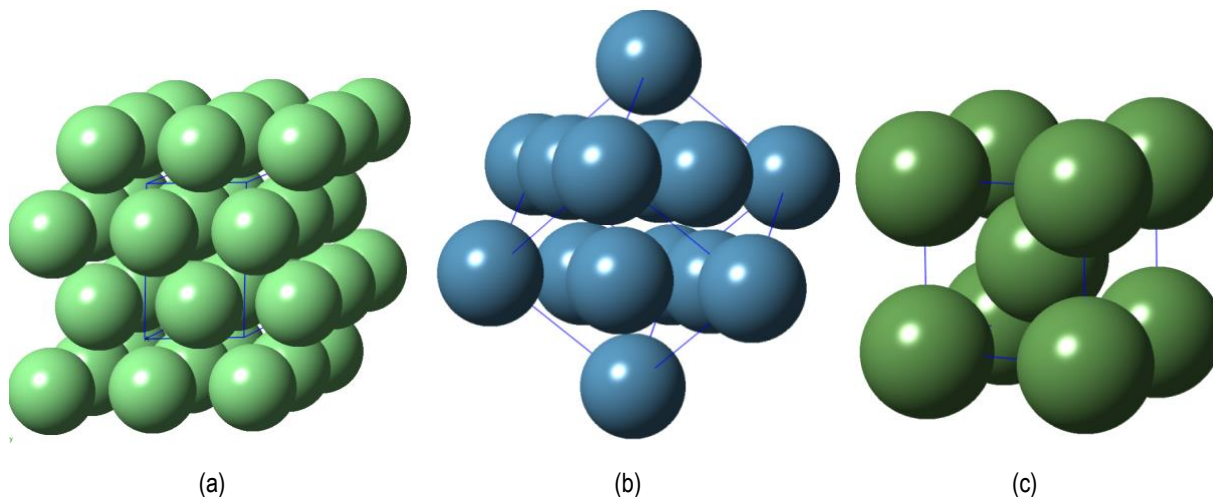
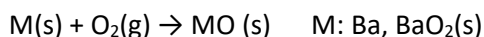


Figura 8.4. Celdas unidad de (a) Be y Mg; (b) Ca y Sr (c) Ba y Ra

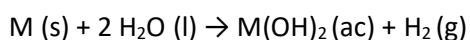
Propiedades químicas. Los metales alcalino-térreos se encuentran como especies dicatiónicas M^{2+} , integrando normalmente compuestos iónicos incoloros. Todos los elementos forman hidruros, óxidos y haluros en su EO = +2.

Excepto el berilio, cuyos compuestos son predominantemente covalentes, los compuestos de los demás elementos del grupo 2 son principalmente iónicos. Los cationes divalentes del grupo 2 son más pequeños que los alcalinos, y en consecuencia tienen una mayor tendencia a formar sales hidratadas. Las mayores energías reticulares dificultan su solubilidad, especialmente en carbonatos, sulfatos y fosfatos, por lo que muchas de sus sales son insolubles en agua, aunque la solubilidad depende del equilibrio entre la energía reticular y la energía de hidratación. Las sales son relativamente inestables térmicamente, especialmente los carbonatos, sulfatos y nitratos. La mayoría de los compuestos de berilio y algunos de magnesio son covalentes.

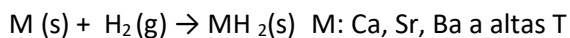
Reaccionan con aire para dar óxidos o peróxidos



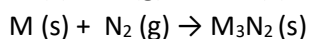
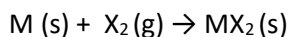
Reaccionan con agua para dar hidrógeno y disoluciones alcalinas, Be: con vapor, Mg: con agua caliente, Ca, Sr, Ba con agua fría



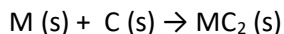
Reaccionan con H_2 para formar hidruros iónicos



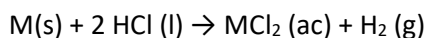
Reaccionan con halógenos para producir haluros y con N_2 para dar nitruros



Reaccionan con carbono Mg, Ca, Sr, Ba a altas T



La acción de los ácidos produce desprendimiento de hidrógeno, Be: lentamente, Mg: vigorosamente, Ca, Sr, Ba explosivamente



Tendencias

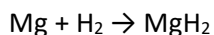
1. Reactividad. Be es el menos reactivo del grupo, no reacciona con H₂O incluso al rojo y tampoco con N₂. Mg solo reacciona con vapor, Ca, Sr y Ba se oscurecen rápidamente en aire.
2. El *carácter iónico* de los compuestos aumenta al descender en el grupo. Be forma compuestos altamente covalentes (NC=4), Mg forma compuestos más polares (NC=6). Ca, Sr y Ba forman compuestos con carácter iónico cada vez mayor, NC altos (NC=8 común).
3. Haluros. Los óxidos se vuelven cada vez más básicos al descender en el grupo.

	MO	M(OH) ₂	s (M(OH) ₂ (g/100 mL)
Be	anfótero	anfótero	sl
Mg	básico	débilmente básico	0.00069
Ca	básico	fuertemente básico	0.160
Sr	básico	fuertemente básico	2.25
Ba	básico	fuertemente básico	4.91

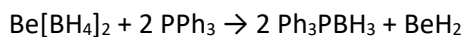
4. Haluros. BeX₂ (X = F, Cl, Br, I) son polímeros covalentes que se hidrolizan rápidamente son ácidos de Lewis que forman aductos BeX₂L₂. Los haluros de Mg, Ca, Sr y Ba son iónicos y son solubles en agua.
5. Hidruros. BeH₂ es un polímero covalente, MgH₂ es parcialmente iónico, los hidruros de Ca, Sr y Ba son iónicos.
6. Tendencia a formar complejos con ligandos O dadores: Mg(II) > Ca(II) > Sr(II) > Ba(II), pero con NO₃⁻, SO₄²⁻, IO₄⁻ el orden de estabilidad es Ba(II) > Sr(II) > Ca(II) > Mg(II)
7. La estabilidad térmica de nitratos, carbonatos y peróxidos aumenta al descender en el grupo.
8. Los compuestos organometálicos de Be son poco reactivos. Mg forma dos importantes series de reactivos organometálicos: RMgX and R₂Mg
9. Mg y Ca desempeñan importantes funciones biológicas.

3. Compuestos de los elementos del grupo 2

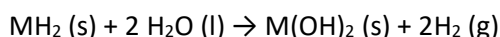
Hidruros del grupo 2. Todos los elementos de G2 forman hidruros salinos, excepto Be, que forma un compuesto polimérico covalente. Se pueden preparar por reacción directa entre el metal y el hidrógeno.



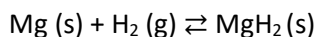
El BeH₂ debe prepararse por pirolisis de di-tert-butilberilio, Be[C(CH₃)₂]₂ a 210 °C. Otra ruta implica la reacción de PPh₃ con Be[BH₄]₂



El CaH₂ se usa ampliamente como desecante para disolventes básicos como aminas y piridina. También se usa para secar alcoholes. Los hidruros de los elementos más pesados reaccionan violentamente con el agua:



Esta reacción no es tan violenta como la de los elementos G1 y puede ser utilizado como una fuente de hidrógeno en pilas de combustibles. El hidruro de magnesio pierde H₂ al calentarlo por encima de 280 °C, es reversible y la baja masa molar del Mg convierte al MgH₂ en un potencial material para el almacenamiento de hidrógeno.

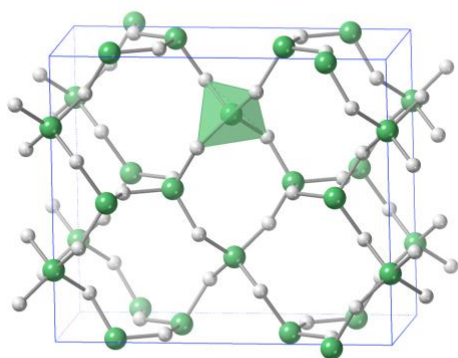


El hidruro de berilio es un compuesto covalente extendido 3D, basado en tetraedros BeH₄ que comparten vértices. El MgH₂ cristaliza en una celda tipo rutilo, con una coordinación del Mg de OC-6, y el resto de los hidruros adoptan estructuras tipo PbCl₂ con un poliedro de coordinación de prisma trigonal triapuntado, CTPR-9 (Tabla 8.7; Figura 8.5).

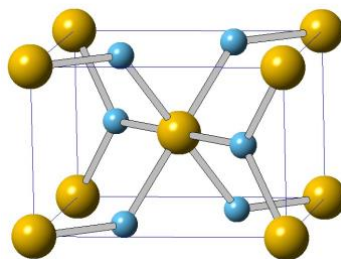
Tabla 8.7. Grupo 2. Datos cristalográficos y algunas propiedades físicas de los hidruros del grupo 2

	BeH ₂	MgH ₂	CaH ₂	SrH ₂	BaH ₂
ICSD	655664	158273	260873	155988	400343
GE	I bam (72) [BeH ₂]	P4 ₂ /mmm (136) [TiO ₂]		Pnma (62) [PbCl ₂]	
Pearson	oI36	tP6	oP12	oP12	oP12
a Å	9.082(4)	4.5349	5.9600(1)	6.354	6.792(1)
b	4.160(2)		3.60058(7)	3.854	4.168(1)
c	7.707(3)	3.0219	6.8167(1)	7.286	7.858(2)
V Å ³	291.18	62.15	146.28	178.42	222.45
Z	12	2	4	4	4
Dx Mg·m ⁻³	0.686	1.407	1.912	3.337	4.160
M coord.	T-4	OC-6	CSAPR-9	CSAPR-9	CSAPR-9
M-H pm	139-144	195.6, 196.1	226-265	241-281	249-299
p.f. °C	250	327	816	f 855	f 550
ΔH _f ^o kJ·mol ⁻¹	0	-76.1	-188	-176	-172

[BeH₂]
oI36
Ibam (72)
BeH₂



[Rutile-TiO₂]
tP6
P4₂/mmn (136)
MgH₂



[PbCl₂] oP12
Pnma(62)
EH₂E: Ca, Sr,
Ba

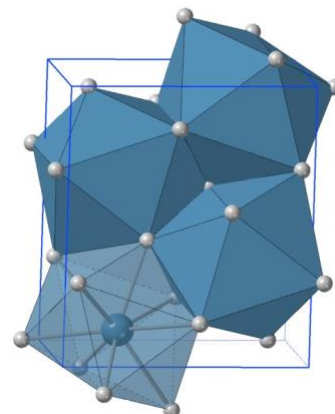


Figura 8.5. Estructuras tipo de los hidruros de los metales alcalino-térreos

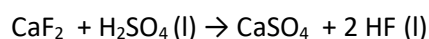
Haluros del grupo 2. Los haluros anhidros MgX₂ se preparan por combinación directa de los elementos. Los haluros anhidros de los elementos pesados se pueden preparar por deshidratación de las sales hidratadas. Todos los cloruros son deliquescentes y forman sales hidratadas. Algunas propiedades físicas y estructurales se muestran en la Tabla 8.8 y en la Figura 8.6.

Tabla 8.8. Grupo 2. Propiedades físicas de los haluros alcalino-térreos.¹⁶

Haluro	Aspecto	p.f. °C	p.e. °C	ΔH _f ^o kJ·mol ⁻¹	Dx Mg·m ⁻³	Est. Tipo	Coord.	M-X pm
BeF ₂	incoloro	554	1169	-1026.8	1.986	SiO ₂ hP9	T-4	155.4
BeCl ₂	blanco hg	399	482	-496.2	1.899	SiS ₂ oI12 (1D)	T-4	202.6
BeBr ₂	blanco hg	508	s 520	-355.6	3.465	SiS ₂ oI12 (1D)	T-4	218.5
BeI ₂	incoloro hg	480	590	-188.7	4.325	SiS ₂ oI12 (1D)	T-4	241.7
MgF ₂	incoloro	1263	2260	-1124.2	3.148	TiO ₂ tP6	OC-6	197.8, 199.9
MgCl ₂	incoloro	714	1412	-641.1	2.32	CdCl ₂ hP9 (2D)	OC-6	248.7
MgBr ₂	blanco del	711	1250	-524.3	3.72	CdI ₂ hP3 (2D)	OC-6	270.7
MgI ₂	incoloro	d 637		-366.9	4.43	CdI ₂ hP3 (2D)	OC-6	291.8
CaF ₂	incoloro	1418	2533	-1225.9	3.18	CaF ₂ cF12	CU-8	236.6
CaCl ₂	blanco hg	772	1935	-795.8	2.15	CaCl ₂ oP6	OC-6	274.0, 274.3
CaBr ₂	incoloro hg	730	1935	-683.2	3.353	CaCl ₂ oP6	OC-6	287.5, 289.0
CaI ₂	blanco del	779	1100	-536.8	3.956	CdI ₂ hP3 (2D)	OC-6	312.4
SrF ₂	blanco	1477	2460	-1217.1	4.24	CaF ₂ cF12	CU-8	249.8
SrCl ₂	blanco	874	1250	-828.9	3.052	CaF ₂ cF12	CU-8	251.1
SrBr ₂	blanco	643	2146	-718.0	4.216	SrBr ₂ tP30	SAPR-8	311-316
SrI ₂	blanco del	507	1773	-561.5	4.55	YbCl ₂ oP24	CTPR-7	325-341
BaF ₂	blanco	1368	2260	-1208.8	4.893	CaF ₂ cF12	CU-8	268.3
BaCl ₂	blanco hg	646	1297	-858.6	3.988	PbCl ₂ oP12	CSAPR-9	306-355
BaBr ₂	blanco	857	1835	-757.7	4.78	PbCl ₂ oP12	CSAPR-9	321-382
BaI ₂	blanco	711	d	-605.4	5.15	PbCl ₂ oP12	CSAPR-9	337-409

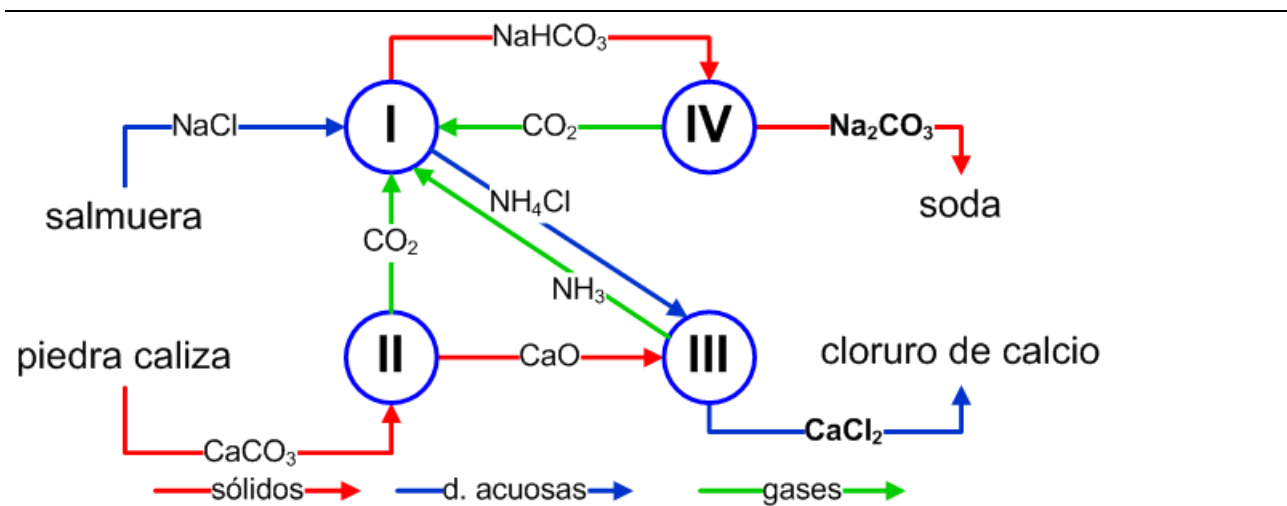
CTPR-7 (C_{2v}), Capped trigonal prism; CSAPR-9 (C_{4v}), Capped square antiprism.

Fluoruro de calcio. El CaF₂ (fluorita) es el fluoruro más importante, puesto que es la fuente para la obtención de ácido fluorhídrico (HF). La fluorita en estado puro es incolora, pero con frecuencia muestran colores amarillo, verde, azul y violeta, debido a impurezas.



Cloruro de magnesio. Se obtiene por deshidratación de la sal $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ a $300\text{ }^\circ C$ en corriente de HCl . En estado fundido es un líquido conductor. El $MgCl_2$ es el cloruro más importante a nivel industrial, es el principal precursor en la preparación de Mg metal y otra fracción importante se usa para fabricar cemento Sorel, una mezcla $MgO/MgCl_2$ en la proporción 2.5-3.5/1, se utiliza para piedras de moler, baldosas, piedra artificial e incluso marfil artificial, ya que puede soportar 69-83 MPa de fuerza de compresión.

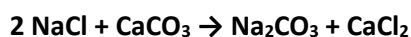
Cloruro de calcio. El $CaCl_2$ también es de gran importancia y se produce a escala industrial, como subproducto en el proceso Solvay (Esquema 8.1). Se obtiene en estado puro cuando se disuelve carbonato de calcio puro en ácido clorhídrico.



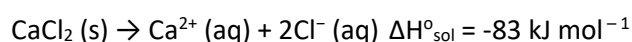
Esquema 8.1 Proceso Solvay

En el proceso Solvay el CO_2 , obtenido por descomposición térmica de caliza en el reactor II, se hace reaccionar con amoníaco salmuera en reactor I para producir bicarbonato de sodio y cloruro de amonio. En el reactor IV se calienta bicarbonato de sodio para producir carbonato de sodio y CO_2 . Finalmente, en el reactor III el CaO reacciona con cloruro de amonio para dar $CaCl_2$ y amoníaco.

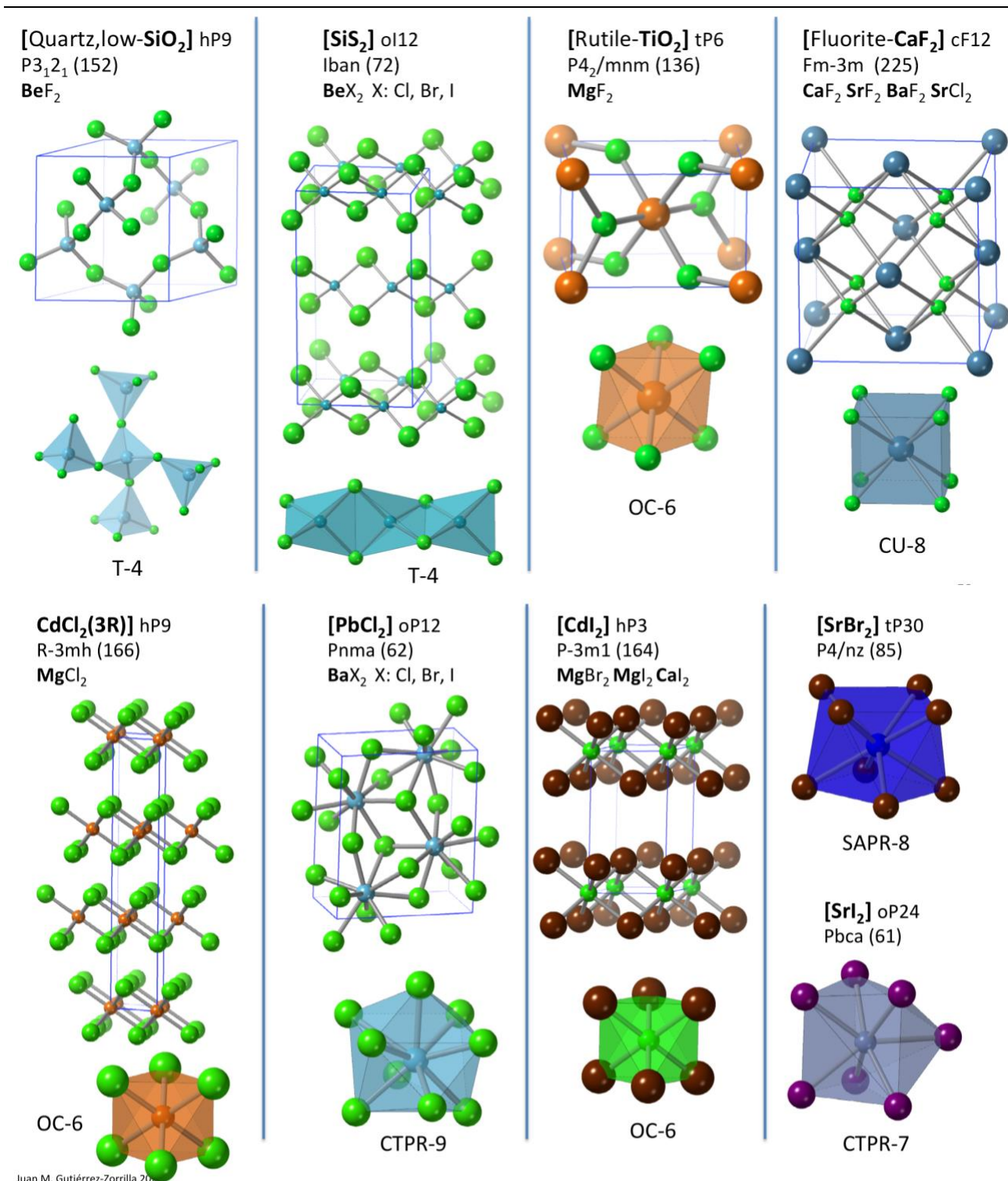
- I. $NaCl + CO_2 + NH_3 + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl$
- II. $CaCO_3 \rightarrow CO_2 + CaO$
- III. $2 NH_4Cl + CaO \rightarrow 2 NH_3 + CaCl_2 + H_2O$
- IV. $2 NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$



El carácter higroscópico del $CaCl_2$ permite que se pueda emplear para eliminar el agua de los disolventes. También se emplean para quitar el hielo de las carreteras, siendo más eficaz que el $NaCl$. El carácter exotérmico de su disolución en agua permite su aplicación en packs calentadores y en recipientes de bebidas autocalentables.



La forma anhidra adopta una estructura tipo $CaCl_2$, basada en una celda ortorrómbica centrada en el interior de iones Ca^{2+} , que presentan coordinación OC-6, muy similar a la del rutilo.



Juan M. Gutiérrez-Zorrilla 20...

Figura 8.6. Estructuras tipo de los haluros de los elementos del grupo 2.

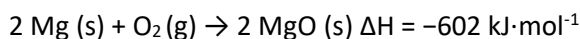
Óxidos del grupo 2. Los elementos del grupo 2 reaccionan con O₂ para formar óxidos. Excepto el Be también forman peróxidos inestables. El BeO se obtiene mediante ignición del metal en O₂, es un sólido blanco insoluble. Al igual que el Be(OH)₂ es anfótero. Algunas propiedades físicas y estructurales se muestran en la Tabla 8.9 y Figura 8.7.

Los óxidos de los restantes elementos se obtienen por combinación directa de los elementos (Ba forma el peróxido). Se obtienen mejor por descomposición de los correspondientes carbonatos:

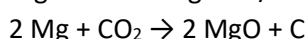
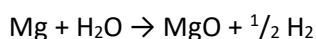


Los óxidos de Mg - Ra reaccionan exotérmicamente con agua para formar hidróxidos básicos y absorben CO₂ de la atmósfera.

Óxido de magnesio, MgO. El Mg en estado masivo es difícil que arda, pero finamente dividido reacciona con el O₂ (necesita de una llama que active la reacción) con emisión de una intensa luz blanca (combinado con agentes oxidantes como KClO₃ fue utilizado en los albores de la fotografía como flash)



La reacción de combustión es tan vigorosa que no se puede apagar con métodos convencionales (H₂O o CO₂), son necesario extintores de tipo D, que contienen grafito o NaCl, el grafito produce un recubrimiento del carburo metálico MgC₂ que sofoca la reacción y el NaCl funde y forma una capa líquida inerte que cubre al metal, un medio eficaz es recubrirlo con arena.



El MgO se emplea como material refractario debido a su inercia química, alto pf, alta conductividad térmica, baja conductividad eléctrica.

Óxido de calcio, CaO. Conocido como cal o cal viva, es un sólido cristalino blanco, cáustico y alcalino. Se obtiene por descomposición de carbonatos, proceso de calcinación:



Es un material barato que tiene múltiples aplicaciones, la principal en la industria del acero (proceso BOS) para eliminar P, Si y S.¹⁷ Reacciona con agua para formar Ca(OH)₂, (cal apagada) y se utiliza para neutralizar suelos ácidos y ablandar el agua.

La conversión de CaO a CaC₂ y posterior hidrólisis produce acetileno:

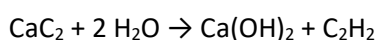
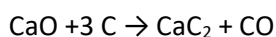


Tabla 8.9. Grupo 2. Propiedades físicas de óxidos y peróxidos.

	Apariencia	p.f. °C	p.e. °C	ΔH_f° kJ·mol ⁻¹	Dx Mg·m ⁻³	Estruct. tipo			M-O pm
BeO	inc. crist. <i>bromellita</i>	2507	3900	-608.3	3.012	ZnS	hP4	T-4	162.5; 172.2
MgO	blanco hg <i>peridasa</i>	2825	3600	-601.2	3.563	NaCl	cF8	OC-6	210.7
MgO₂	blanco	223	d 350	-	3.290	FeS ₂	cP12	OC-6	208.3
CaO	blanco <i>lima</i>	2613	2850	-635.1	4.957	NaCl	cF8	OC-6	240.5
CaO₂	blanco amar.	d 355		-652.7	3.074	CaC ₂	tI6	HD-10	234.4; 259.5
SrO	incoloro crist.	2531	3200	-592.0	5.006	NaCl	cF8	OC-6	258.0
SrO₂	blanco	d 215		-633.4	4.731	CaC ₂	tI6	HD-10	256.1; 262.1
BaO	blanco	1923	2000	-553.5	5.991	NaCl	cF8	OC-6	277.0
BaO₂	gris blanco crist.	450	800	-634.3	5.692	CaC ₂	tI6	HD-10	266.4; 279.2

HD-10 (D_{4h}) Hexadecahedron (1:4:4:1)

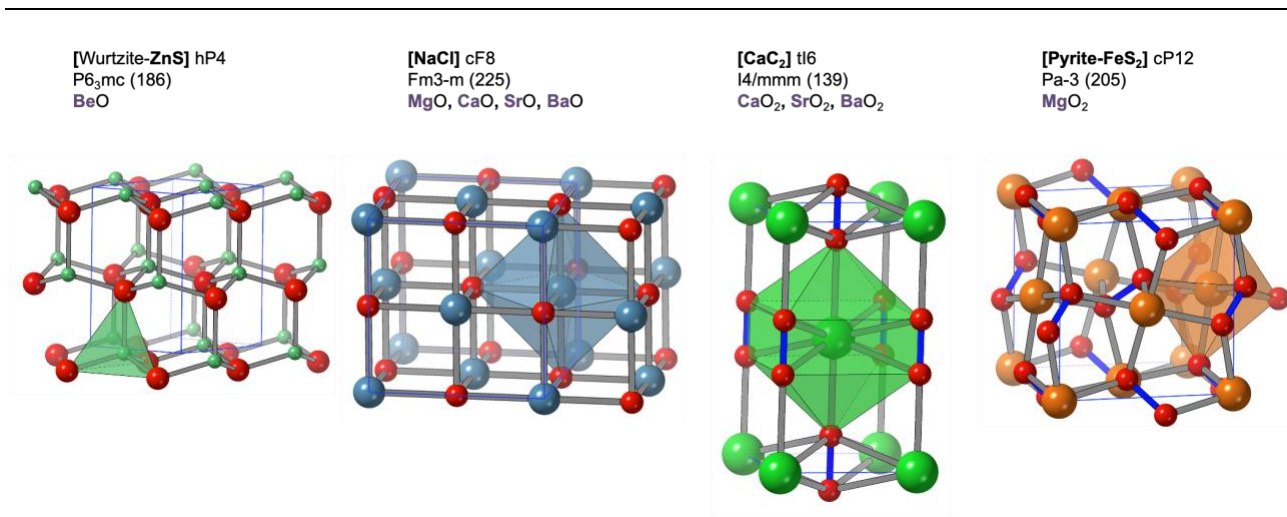
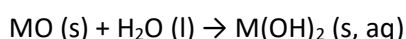
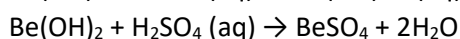
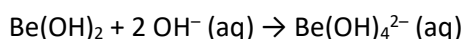


Figura 8.7. Estructuras tipo de los óxidos y peróxidos de los elementos del grupo 2.

Hidróxidos. Todos los hidróxidos se forman por reacción de los óxidos con agua

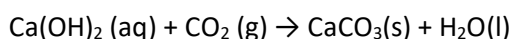


El hidróxido de berilio es anfótero y se comporta como un ácido de Lewis formando un hidroxocomplejo tetraédrico y también reacciona con ácidos para dar las correspondientes sales de Be(II). Se deshidrata a 400 °C para formar BeO.



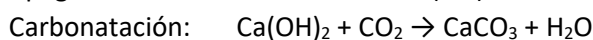
Las solubilidades de los hidróxidos M(OH)_2 (M: Mg, Ca, Sr, Ba) aumentan al descender en el grupo, así como su estabilidad térmica respecto a la descomposición en MO y H_2O . El Mg(OH)_2 es una base débil, mientras que Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 y Ba(OH)_2 son fuertes.

La cal sodada es una mezcla de NaOH y Ca(OH)_2 y se fabrica a partir de CaO y NaOH (aq); es más fácil de manejar que el NaOH, siendo un buen absorbente de CO_2 :



Sales de oxoácidos de los elementos del grupo 2. Las sales de oxoácidos más importantes de los elementos del grupo 2 son carbonatos y sulfatos: CaCO_3 calcita, MgCO_3 magnesita, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yeso, BaSO_4 barita.

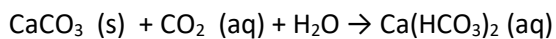
Carbonato de calcio. Es uno de los compuestos naturales más importantes, se presenta bajo diversas formas: La forma más común de CaCO_3 es la piedra caliza, que se utiliza ampliamente como material de construcción, así como la fuente de cal. Otras formas incluyen creta, calcita, aragonito, espato de Islandia, mármol y ónice. Muchos otros materiales tales como cáscaras de huevo, coral, perlas y conchas están compuestas principalmente de CaCO_3 . Este compuesto aparece como vastos depósitos de rocas sedimentarias que se formaron a partir de los restos fósiles de criaturas marinas. La gran mayoría de carbonato utilizado en la industria se extrae por la minería o de explotación de canteras. El CaCO_3 puro se puede preparar:



El CaCO_3 reacciona con ácidos fuertes desprendiendo CO_2



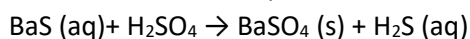
Cuando reacciona con agua que está saturada en CO_2 se forma el bicarbonato de calcio que es soluble:



Sulfato de calcio. Aparece en la naturaleza como sal dihidratada, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (yeso). El alabastro es un sulfato de la misma composición que se parece al mármol y se usa en ornamentación. Cuando el dihidrato se calienta por encima de $150\text{ }^\circ\text{C}$ se forma el hemihidrato $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, (estuco). Los mayores cristales de yeso del mundo se encuentran en las cuevas de Naica (México), algunos llegan a medir 12 m.¹⁸



Sulfato de bario. Es un sólido cristalino blanco que es inodoro e insoluble en agua. En la naturaleza se encuentra como barita, que es la principal fuente comercial de bario. El aspecto opaco blanco y su alta densidad es su principal aplicación. Para obtener sulfato de bario puro, la barita se trata con carbón para producir sulfuro de bario, que es soluble en agua. Luego, este sulfuro de bario se puede tratar con ácido sulfúrico para obtener sulfato de bario puro.



4. Aplicaciones de los elementos del grupo 2.¹⁹

Berilio. El berilio se utiliza en aleaciones con cobre o níquel para fabricar giroscopios, resortes, contactos eléctricos, electrodos de soldadura y herramientas que no produzcan chispas. La mezcla de berilio con estos metales aumenta su conductividad eléctrica y térmica. Otras aleaciones de berilio se utilizan como materiales estructurales para aeronaves de alta velocidad, misiles, naves espaciales y satélites de comunicaciones. Se ha empleado berilio en la construcción del espejo primario del telescopio James Webb. El berilio es relativamente transparente a los rayos X, por lo que la lámina de berilio ultradelgada se está utilizando en la litografía de rayos X. El berilio también se utiliza en reactores nucleares como reflector o moderador de neutrones. El óxido tiene un punto de fusión muy alto, lo que lo hace útil en el ámbito de la energía nuclear, además de tener aplicaciones cerámicas.

Magnesio. Los compuestos de magnesio, principalmente MgO, se utiliza como material refractario en revestimientos de hornos para la producción de hierro y acero, metales no ferrosos, vidrio y cemento. El MgO y otros compuestos también se usan en las industrias agrícola, química y de la construcción. El uso principal del metal magnesio es como una adición de aleación al aluminio, como componentes estructurales de automóviles y maquinaria. El magnesio también se usa para eliminar el azufre del hierro y el acero. El sulfato de magnesio se usa a veces como mordiente para tintes. Se agrega hidróxido de magnesio a los plásticos para hacerlos retardadores del fuego. Los reactivos de Grignard son compuestos orgánicos de magnesio que son importantes para la industria química.

Calcio. El calcio tiene aplicaciones en la producción de aleaciones con plomo y aluminio, y en la producción industrial de metales a partir de sus óxidos, se usa como desoxidante con hierro, acero, cobre y sus aleaciones. El carbonato de calcio es el más importante de todos los compuestos de calcio. Cuando la piedra caliza se calienta en hornos, CO₂ que deja cal viva (óxido de calcio). Este reacciona vigorosamente con el agua para dar cal apagada (hidróxido de calcio). La cal apagada se utiliza para fabricar cemento, como acondicionador de suelos y en el tratamiento del agua para reducir la acidez, y en la industria química. El carburo de calcio reacciona con agua para dar acetileno, uno de los compuestos más importantes en la química orgánica. El fosfato de calcio se usa como un abrasivo suave y como agente neutralizante en las pastas dentales. El fosfato monobásico se utiliza como fertilizante, y el cloruro de calcio cuando se mezcla con hielo es un excelente agente de congelación y desecación. El fluoruro de calcio, componente de la fluorita, se usa como fundente, pero, lo que es más importante, es la fuente del ácido fluorhídrico. El "hipoclorito de calcio" se usa como decolorante, oxidante o desinfectante. El yeso (sulfato de calcio) es utilizado por los constructores como yeso y por las enfermeras para colocar huesos, como "yeso de París".

Estroncio. El estroncio es conocido por producir un color rojo brillante a la llama, por lo que se utiliza en la fabricación de sales para fuegos artificiales y bengalas. El aluminato de estroncio se utiliza en pinturas y plásticos modernos que brillan en la oscuridad. Estos materiales absorben la luz durante el día y la liberan lentamente durante horas, proporcionando iluminación en la oscuridad. El ⁸⁹Sr es el ingrediente activo en Metastron, un radiofármaco utilizado para el dolor óseo debido al cáncer de hueso metastásico. El cloruro de estroncio hexahidratado es un ingrediente de la pasta de dientes para dientes sensibles.

Bario. e utiliza principalmente en fluidos de perforación para pozos de petróleo y gas, donde ayuda a estabilizar las paredes del pozo y prevenir la salida de fluidos. También se utiliza en pintura y fabricación de vidrio, para mejorar diversas propiedades, como la resistencia y la durabilidad. Todos los compuestos de bario son tóxicos; sin embargo, el sulfato de bario es insoluble y, por lo tanto, puede tragarse con seguridad, El carbonato de bario se ha utilizado en el pasado como veneno para ratas. El nitrato de bario se utiliza en la fabricación de fuegos artificiales para producir un color verde.

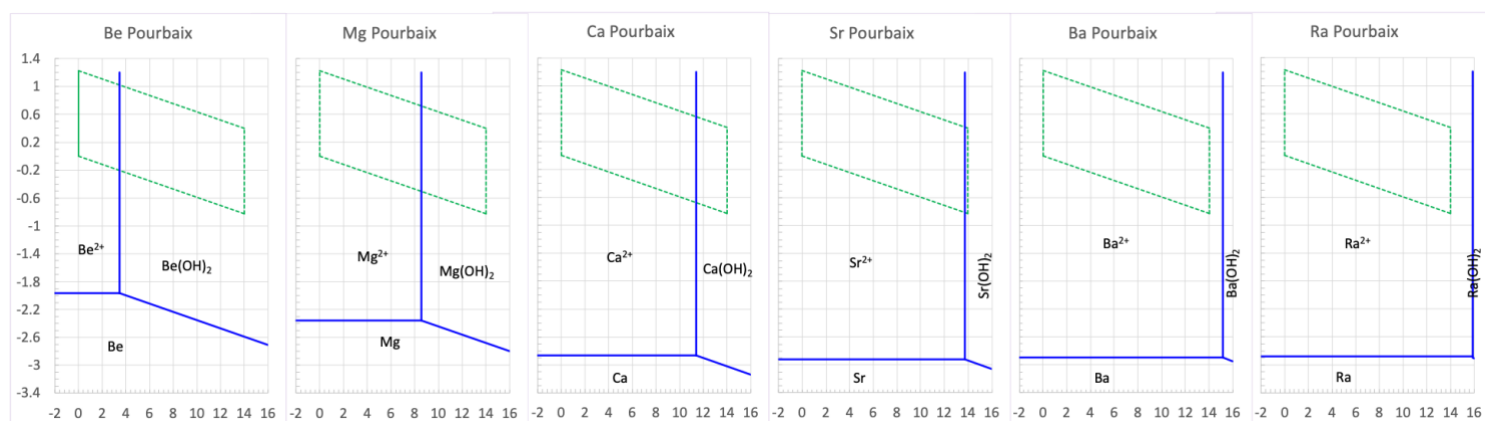
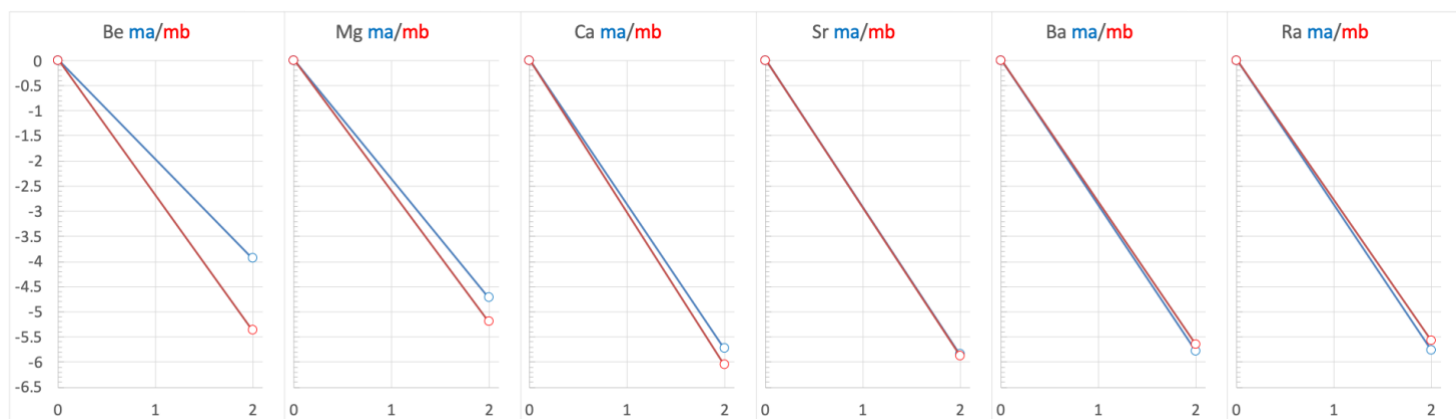
Radio. A causa de su radiactividad, el radio ya no tiene muchas aplicaciones. El radio-223 a veces se usa para tratar el cáncer de próstata que se ha diseminado a los huesos. Debido a que los huesos contienen calcio y el radio está en el mismo grupo que el calcio, se puede usar para atacar las células óseas cancerosas. El radio

solía usarse en pinturas luminosas, por ejemplo, en relojes y esferas de relojes. Aunque los rayos alfa no pueden atravesar el cristal o el metal de la carcasa del reloj, Sin embargo, debido a su radiactividad y los riesgos asociados, esta práctica ya no se considera segura.

Apéndice A. Diagramas de Latimer²⁰ (arriba), diagramas de Frost (medio) y diagramas de Pourbaix (abajo) de los metales alcalino-térreos



	pH = 0		pH = 14
Be	-1.968		-2.682
Mg	-2.360		-2.597
Ca	-2.865		-3.026
Sr	-2.924		-2.936
Ba	-2.890		-2.824
Ra	-2.879		-2.786



-
- 1 Weeks, M. E., The discovery of the elements. XII. Others elements isolated with the aid of potassium and sodium: berilium, boron, silicon, and aluminium. *J. Chem. Educ.*, **1932**, 9, 1386-1412.
 - 2 Weeks, M. E., The discovery of the elements. X. The alkaline earth metals and magnesium and cadmium. *J. Chem. Educ.*, **1932**, 9, 1046-1057.
 - 3 <http://chemistry.bd.psu.edu/jircitano/periodic4.html>; https://en.wikipedia.org/wiki/Spectral_line
 - 4 <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/>
 - 5 Faure, C.; Marchal, J.; Magnesium by the Magnetherm process. *J. of Metals*, **1964**, 721-723; Sharma, R. A., A new electrolytic magnesium production process. *JOM*, **1996**, 48, 39-43. doi:10.1007/bf03223100.
 - 6 Meija, J., et al., Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, **2016**, 88, 265-291.
 - 7 https://en.wikipedia.org/wiki/Term_symbol
 - 8 <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/ionEnergy.html>
 - 9 Trömel, M.; Hüber, S., Matallradiem un Ionenradien, *Z. Kristallogr.* **2000**, 215, 429-432.
 - 10 Cordero, B., et al., Covalent radii revisited. *Dalton Trans.*, **2008**, 2832-2838; Pyykkö, P.; Atsumi, M., Molecular Single-Bond Covalent Radii for Elements 1-118. *Chemistry - A European Journal*, **2009**, 15, 186-197. doi:10.1002/chem.200800987
 - 11 Shannon, R. D., Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Crystallogr.*, **1976**, A32, 751-767. https://en.wikipedia.org/wiki/Ionic_radius
 - 12 Haynes W. M. (ed.) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th ed., Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2017. Sect. 4. <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser/>; <https://www.knowledgedoor.com>; <https://www.periodni.com/fr.html>
 - 13 Ho, C. Y.; Powell, R. W.; Liley, P. E., Thermal Conductivity of the Elements, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1972**, 1, 279-421. <https://doi.org/10.1063/1.3253100>; <https://www.knowledgedoor.com>
 - 14 Ho, C. Y.; Powell, R. W.; Liley, P. E., Thermal Conductivity of the Elements, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1972**, 1, 279-421. <https://doi.org/10.1063/1.3253100>
 - 15 Carderalli, F., Materials Handbook. A Concise Desktop Reference, Springer-Verlag, London, **2000**, pp 75-94.
 - 16 Barin, I., Thermochemical Data of Pure Substances. VCH, Weinheim, 1995. <http://kinetics.nist.gov/janaf/>
 - 17 https://en.wikipedia.org/wiki/Basic_oxygen_steelmaking#cite_note-B50-1
 - 18 https://en.wikipedia.org/wiki/Cave_of_the_Crystals
 - 19 <https://www.rsc.org/periodic-table?e=1>
 - 20 Bratsch, S. G., Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1989**, 18(1), 1-21.

Tema 9.

Grupo 13. Elementos del grupo del boro

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Te	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	An	Rf	Db	Sb	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	2 ^o	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

- Introducción
 - Los elementos
 - Abundancia y distribución
 - Obtención
 - Estructura
 - Propiedades
- Compuestos
 - Boruros
 - Hidruros, boranos
 - Haluros
 - Óxidos
 - Otros compuestos
- Aplicaciones

Bibliografía

1. Carriedo G., **Química Inorgánica**, vol. 1, Ed. Síntesis, Madrid, 2015
2. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M., **Advanced Inorganic Chemistry**, 6ª ed., John Wiley and Sons. New York, 1999, Chap. 5, 6.
3. Greenwood N. N., Earnshaw A., **Chemistry of the Elements**, 2nd ed., Butterworth Heinemann, Oxford 1997, Chap. 6, 7.
4. Holleman A. F., Wiberg E., **Inorganic Chemistry**, Academic Press, Berlin, 2001, Chap. XVI.
5. House J. E., House K. A., **Descriptive Inorganic Chemistry**, 2nd ed., Amsterdam, 2010, p 189.
6. Housecroft C. E., Sharpe A. G., **Inorganic Chemistry**, 4th ed., Pearson Ed. Ltd., London, 2012, p 371.
7. Weller, M., Overton T., Rourke J., Armstrong F., **Inorganic Chemistry**, 7th ed., Oxford University Press, Oxford, 2018, p 380.

https://en.wikipedia.org/wiki/Boron_group

<https://en.wikipedia.org/wiki/Boranes>

<http://peter-entner.com/E/Theory/PrincHH/PrincHH.aspx>

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Inorganic_Chemistry\)/Descriptive_Chemistry/Elements_Organized_by_Block/2_p-Block_Elements/Group_13%3A_The_Boron_Family](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_(Inorganic_Chemistry)/Descriptive_Chemistry/Elements_Organized_by_Block/2_p-Block_Elements/Group_13%3A_The_Boron_Family)

<https://www.knowledgedoor.com>

<https://www.theodoregray.com/periodictable/>

<https://www.rsc.org/periodic-table>

<https://periodictable.com/Items/081.5/index.qt.html>

<http://www.periodicvideos.com/index.htm>

1. Introducción

Los elementos del grupo 13 son boro, B [CAS7440-42-8]; aluminio, Al [CAS7429-90-5]; galio, Ga [CAS7440-56-4]; indio, In [CAS7440-74-6]; talio, Tl [CAS7440-28-0]; nihonio, Nh [CAS54084-70-7], constituyen el primer grupo del bloque p de la tabla periódica, el grupo 13, por lo que poseen tres electrones de valencia y una configuración electrónica de valencia ns^2np^1 . El boro es el único no metal del grupo y presenta algunas similitudes con sus vecinos carbono y silicio. El resto de elementos son sólidos metálicos, aunque el galio posee un punto de fusión bajo (29.7646 °C). El aluminio es el elemento más abundante del grupo y el más importante desde el punto de vista industrial. Galio e indio forman parte de aleaciones y compuestos con importantes aplicaciones en electrónica y óptica.

2. Los elementos

El boro es un elemento escaso, pues no se forma en los procesos de nucleosíntesis estelar, sino en procesos de espalación por rayos cósmicos en las explosiones supernova.¹ Este elemento fue aislado Louis-Josef Gay-Lussac y Louis-Jacques Thénard en París y por Humphry Davy en Londres en 1808, por reducción con potasio de $B(OH)_3$ en un tubo de cobre al rojo, pero no fue hasta 1892 en que Henry Moissan pudo obtener muestras con un grado de pureza comprendido entre 95-98%, mediante reducción de B_2O_3 con Mg de alta pureza.² El aluminio, se forma en las explosiones de estrellas masivas, aunque es abundante en la corteza terrestre su aislamiento resultó difícil, Hans Christian Oersted fue el primer en obtenerlo de forma impura, hasta el punto de que en siglo XIX se llegó a considerar un metal precioso, y se usó en la cubertería del emperador francés Luis Napoleón III, fue Friedrich Wöhler quien lo preparó en 1827 a partir del $AlCl_3$ anhidro y potasio. El primer proceso industrial para la fabricación de aluminio en lingotes se debió al francés Heri Étienne Sainte-Claire Deville que consistía en reducir con sodio la sal $NaAlCl_4$ en presencia de criolita.³ Pero, no fue hasta 1886 cuando el proceso desarrollado por Paul Héroult (en Francia) y Charles Martin Hall (en USA), basado en la electrolisis de alúmina disuelta en criolita, permitió un incremento espectacular de la producción de aluminio.⁴

Tabla 9.1. Grupo 13. Aislamiento de los elementos y origen de su nombre

G13	aislado en	descubierto por	origen del nombre
B	1808	Louis-Josef Gay-Lussac y Louis-Jacques Thénard en París (F), y Humphry Davy en Londres (UK)	del árabe "buraq" = borax
Al	1825	Hans Oersted (DK)	del latín "alumen" = sal amarga
Ga	1875	Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran (F)	del nombre latino de Francia = "Gallia"
In	1863	Ferdinand Reich y Hieronymous Richter (D)	del latín "indicum" = violeta, índigo
Tl	1861	William Crookes (UK)	del griego "thallos" = ramita verde
Nh	2004	Kosuke Morita +19 investigadores (RIKEN)	Nombre adoptado por la IUPAC en 2016 del nombre japonés para Japón = "日本" = el origen del sol

Al igual que el aluminio, el galio también se forma en explosiones de estrellas masivas, denominado por Mendeleiev *eka-aluminio*, pues ya había predicho en 1870 su existencia y propiedades. Finalmente, fue descubierto por Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran mediante el estudio espectroscópico de 1 g de metal extraído a partir de varios cientos de kilos de blenda de zinc.⁵ Igualmente, el indio y el talio fueron identificados como nuevos elementos mediante el espectroscopio y sus nombres hacen referencia al color de las líneas características de sus espectros de emisión.⁶ Ferdinand Reich y Hieronymus Theodor Richter

descubrieron el indio al analizar espectroscópicamente una blenda de cinc y observar una línea brillante de color índigo.

La primera indicación de la existencia del talio se debe a William Crookes que al analizar unos residuos de una planta de ácido sulfúrico observó una línea verde que nunca se había visto antes. Al año siguiente, Claude Auguste Lamy aisló 14 g de Tl mediante electrolisis de sesquicloruro de talio, Tl_2Cl_3 : $Tl^I_3Tl^{III}Cl_6$ (Tabla 9.1). Tanto el In como el Tl se formaron en procesos de captura de neutrones asociados a fusiones de estrellas de neutrones o a estrellas moribundas de baja masa.

Fuentes minerales. En la tabla 9.2 se resumen las principales fuentes minerales de los elementos del grupo 13, junto con su abundancia y producción anual. El 90% del boro se obtiene a partir de cuatro minerales, kernita (síntesis de ácido bórico), bórax (preparación de borato de sodio) y ulexita y colemanita (se usan en la manufactura de vidrios y cerámicas). Aproximadamente el 85% de la producción mundial de bauxita se emplea en la obtención de alúmina, que posteriormente alimentará las celdas electrolíticas de producción de aluminio. El galio aparece asociado con Zn (blenda de cinc, 0.01%), Ge (germanita 0.1-1%) o Al (bauxita 0.003-0.01%). Actualmente se extrae como subproducto de la industria del aluminio. Los metales pesados del grupo son mucho menos abundantes y aparecen en forma de sulfuros y asociados a otros minerales. Indio y talio son calcófilos, el primero aparece en esfaleritas sustituyendo al Zn (1-100 ppm) y el talio se obtiene como subproducto del tostado de minerales de Cu, Pb y Zn.

Tabla 9.2. Grupo 13. Principales minerales, abundancia en la corteza terrestre⁷ (ppm) y producción mundial⁸ (t).

G13	Minerales	Abundancia	Producción anual (2022)	
B	Minerales boratos: Kernita $Na_2B_4O_6(OH)_3 \cdot 3(H_2O)$, borax $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$, ulexita $NaCaB_5O_6(OH)_6 \cdot 5H_2O$, colemanita $CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$, boracita $Mg_3B_7O_{13}Cl$	10	> 3 400 000	
Al	Feldespatos, micas, criolita Na_3AlF_6 , bauxita $AlO_x(OH)_{3-2x}$, gibbsita $Al(OH)_3$, boehmita , diásporo $AlO(OH)$	82300	aluminio	68 400 000
			bauxita	400 000 000
			alúmina	140 000 000
Ga	Esfalerita (<50 ppm), bauxita (50 ppm), <i>gallita</i> $CuGaS_2$	19	610	
In	Zn depósitos, <i>roquesita</i> $CuInS_2$	0.25	999	
Tl	Crookesita $TlCu_7Se_4$, <i>hutchinsonita</i> $TlPbAs_5S_9$, <i>lorandita</i> $TlAsS_2$, trazas en piritas de Fe, trazas en nódulos de Mn	0.85	10	

Obtención de los elementos. La tabla 9.3 resume los métodos de obtención de los elementos del grupo 13. El boro se obtuvo por primera vez con un alto grado de pureza al tratar B_2O_3 con magnesio a elevadas temperaturas (boro Moissan, 95-98%). La reducción de BBr_3 con H_2 sobre un filamento al rojo de Ta produce B de alta pureza (99.9%). Se puede obtener boro cristalino calentando BI_3 sobre Ta a 800-1000 °C.

La producción de aluminio metal comienza con la extracción de la bauxita y su posterior beneficio (eliminación de otros óxidos e hidróxidos) y termina con la electrolisis de Al_2O_3 disuelto en criolita fundida Na_3AlF_6 .⁹ La producción de una tonelada de aluminio requiere 4 t de bauxita, 0.4-0.8 t de electrodo de carbono 4 kg de criolita, 15-20 kg de AlF_3 y 13-16 MWh de electricidad. Este proceso consume una gran cantidad de energía.

El galio se obtiene como subproducto de la industria del aluminio, la electrolisis de un extracto Ga/Al en proporción 1/300 con un electrodo de mercurio da una disolución de galato de sodio, la posterior concentración de la disolución y electrolisis con cátodo de acero da Ga metal. Un tratamiento con ácidos y O_2 a alta temperatura, seguido de un refinado por zonas produce Ga de 99.9999% de pureza, adecuado para la fabricación de semiconductores, más del 95% del galio se usa en forma de GaAs, un importante semiconductor III-V con una E_g de 1.424 eV.

El indio aparece asociado a minerales de zinc, comienza por un proceso de lixiviación en H_2SO_4 o HCl y posterior extracción con organofosfatos. El fosfato puede ser lixiviado en hidróxido sódico y el óxido puede reducirse fácilmente a metal. El talio es un subproducto gaseoso que se desprende en los procesos de tostado

de los sulfuros de Cu, Zn y Pb. El gas se hace pasar a través de H₂SO₄ (dil), tras varias etapas de concentración y purificación el Tl se extrae por electrolisis de Tl₂SO₄ con electrodos de platino, seguido de fusión del depósito de Tl a 350-400 °C en atmósfera de H₂.

Tabla 9.3. Métodos de obtención de los elementos del grupo 13.

G13	Método
B	Reducción del óxido con metales a altas temperaturas Reducción electrolítica de boratos fundidos o KBF ₄ en KCl/KF a 800° C Reducción de compuestos volátiles de B con H ₂ Descomposición térmica de hidruros y haluros de boro
Al	Electrolisis de Al ₂ O ₃ disuelto en criolita fundida (Na ₃ AlF ₆)
Ga	La mayoría del Ga se extrae de la bauxita. Electrolisis de galato de sodio
In	Subproducto de procesos electrolíticos para la obtención de Pb y Zn
Tl	Electrolisis de Tl ₂ SO ₄
Nh	${}_{83}^{219}\text{Bi} + {}_{30}^{70}\text{Zn} \longrightarrow {}_{113}^{278}\text{Nh} + {}_0^1\text{n}$

Propiedades atómicas. Las propiedades atómicas de los elementos del grupo 13 aparecen resumidas en la tabla 9.4. Todos tienen números atómicos impar por lo que presentan pocos isótopos estables. Aunque la configuración electrónica ns²np¹ es la misma para todos, el *core* varía apreciablemente. El core es [GN] para B y Al; [(GN)+(n-1)d¹⁰] para Ga e In y [(Xe)4f¹⁴5d¹⁰] para Tl. Estas variaciones influyen de manera notable en la tendencia de las propiedades. Los potenciales de ionización y la electronegatividad deberían disminuir al descender en el grupo, pero en el caso del Ga no ocurre así debido a que la contracción del bloque d produce una disminución del tamaño y un aumento de la carga nuclear efectiva, por el pobre apantallamiento que ejercen los electrones d; por la misma razón, la electronegatividad del galio es mayor que la del aluminio. Este hecho se conoce como “efecto de alternancia”. Un efecto similar se observa para el Tl, pero esto se debe a los efectos relativistas, los cuales también causan que el estado de oxidación más estable sea Tl(I). El boro presenta una afinidad electrónica baja, como todos los del segundo periodo (debido a su pequeño tamaño). La electronegatividad de Pauling disminuye al descender en el grupo, el repunte que se observa en el Ga se debe al efecto de alternancia.

El tamaño de los átomos y iones aumenta al descender en el grupo, el Ga tiene un tamaño ligeramente menor que el Al por la presencia de electrones d en el core, que hace que los electrones 4s y 4p estén más fuertemente unidos (menos apantallados, más cerca del núcleo).

Propiedades físicas. Los elementos del grupo del boro son metales a excepción del elemento cabecera, el cual presenta un comportamiento diferente (Tabla 9.5, Figura 9.1). Los metales son relativamente blandos, el boro es duro, también son moderadamente reactivos, el boro sólo reacciona a altas temperaturas. Son buenos conductores del calor y la electricidad, el boro es un aislante térmico y eléctrico a temperatura ambiente.

El metal galio se expande un 3.1% cuando solidifica. Algunas de las propiedades físicas más relevantes se resumen en la Tabla 9.5. Destaca el amplio intervalo de temperatura en el que permanecen en estado líquido el galio, ya que funde a 29.9647 °C. siendo una de las temperaturas de referencia en la *International Temperature Scale* de 1990 (ITS-90).¹⁰ Al descender en el grupo se hace patente la estabilidad del estado de oxidación I frente al III, siendo las especies de Tl(III) oxidantes.

Tabla 9.4. Propiedades atómicas de los elementos del grupo 13.

	B	Al	Ga	In	Tl	Nh	
Número atómico, Z	5	13	31	49	81	113	
Conf. electrónica	[He]2s ² 2p ¹	[Ne]3s ² 3p ¹	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	[Hg]6p ¹	[Cn]7p ¹	
Nº isótopos naturales	2	1	2	2	2	(286) 19.6 s (α)	
Peso atómico (IUPAC)¹¹	[10.806; 10.821]	26.9815385(7)	69.723(1)	114.818(1)	[204.382; 204.385]	286	
ΔH_I¹²	kJ·mol ⁻¹						
I₁	800.64	577.54	578.84	558.30	589.36	730.3	
I₂	2427.07	1816.68	1979.41	1820.72	1971.03	2240	
I₃	3659.74	2744.78	2964.59	2705.85	2880.28	3200	
I₄	25025.54	11577.50	6101.83	5350.11	4934.26	4350	
ΔH_{AE}	kJ·mol ⁻¹						
χ Pauling	2.04	1.61	1.81	1.8	1.80		
r_{cov}¹³ (CSD/Pykkko)	pm	84(3)/85	121(4)/126	122(3)/124	142(5)/142	145(7)/144	136
r_{MET}¹⁴ (NC 12)	pm	97.5	143.2	136.6	155	172.9	170
r_{ION}¹⁵ (M³⁺)	pm	25	67.5	76	94	102.5	
(M⁺)					164	140	

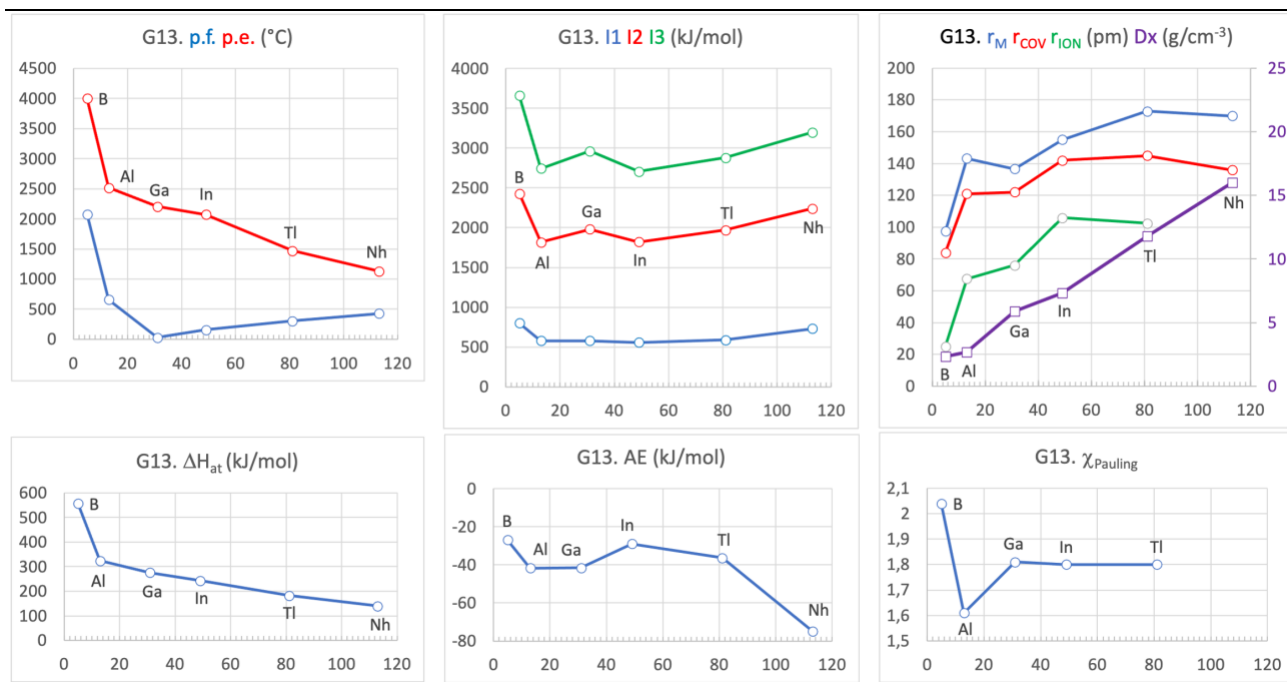


Figura 9.1. Tendencias periódicas de algunas propiedades atómicas y físicas de los elementos del grupo 13.

 Tabla 9.5. Propiedades físicas de los elementos del grupo 13.¹⁶

	B	Al	Ga	In	Tl	Nh	
p.f.	°C ¹⁷	2075	660.3	29.76	156.6	304	430
p.e.	°C	4000	2518	2204	2072	1473	1130
ΔH_{AT}	kJ·mol ⁻¹	557.6	324.0	276	243.7	182.8	140
Densidad (25 °C)	g·cm ⁻³	2.340	2.700	5.910	7.310	11.800	16
σ (0 °C)	Ω ⁻¹ ·m ⁻¹	1 x 10 ⁻⁶	4.14x10 ⁷	6.73x10 ⁶ a	1.195x10 ⁷ a	6.10x10 ⁶ a	
k (25 °C)¹⁸	Wm ⁻¹ K ⁻¹	27.4	237	40.8	81.8	46.1	18.6
E (300 K)¹⁹	GPa	440	70.26	9.81	10.6	7.9	

^a (295 K)

Estructura cristalina. El boro presenta alotropía, de las 16 formas descritas sólo cuatro se ha confirmado que son termodinámicamente estables: α -B, β -B, γ -B, y T-192 (Figura 9.2).²⁰ El β -B cristaliza en una celda romboédrica y su estructura se basa en unidades B_{84} ($B_{12}@B_{12}@B_{60}$), que consisten en un icosaedro central B_{12} en el que cada B se une a una pirámide pentagonal, cuya base forma parte de un grupo B_{60} (tipo fullereno) y los B apicales son los puentes de unión entre ambos poliedros.²¹

Como se observa en la tabla 9.6, aluminio y el talio adoptan empaquetamientos compactos, el primero cristaliza en una celda cúbica $Fm\bar{3}m$ y el segundo en una hexagonal $P6_3/mmc$. El indio cristaliza en una celda tetragonal centrada en el interior del cuerpo y el galio presenta una celda ortorrómbica (Figura 9.3).

Tabla 9.6. Estructura cristalina de los elementos del grupo 13.

	α -B ₁₂	β -B	Al	Ga	In	Tl
ICSD	94429	68104	43492	43388	64794	44508
GE	$R\bar{3}m$ (166)	$R\bar{3}m$ (166)	$Fm\bar{3}m$ (225)	$Cmca$ (64)	$I4/mmm$ (139)	$P6_3/mmc$ (194)
Pearson	hR12	hR107	cF4	oS8	tI2	hP2
a Å	4.9179	10.932(2)	4.0592(1)	4.523	3.251	3.455
b				7.661		
c	12.5805	23.819(5)		4.524	4.945	5.519
V Å ³	263.50	2465.2	66.89	156.76	52.26	57.05
Z	3	320	4	8	2	2
D g.cm ⁻³	2.453	2.330	2.679	5.909	7.30	11.898
E-E pm	167-181	172-179	287	248-273	325-337	345-350

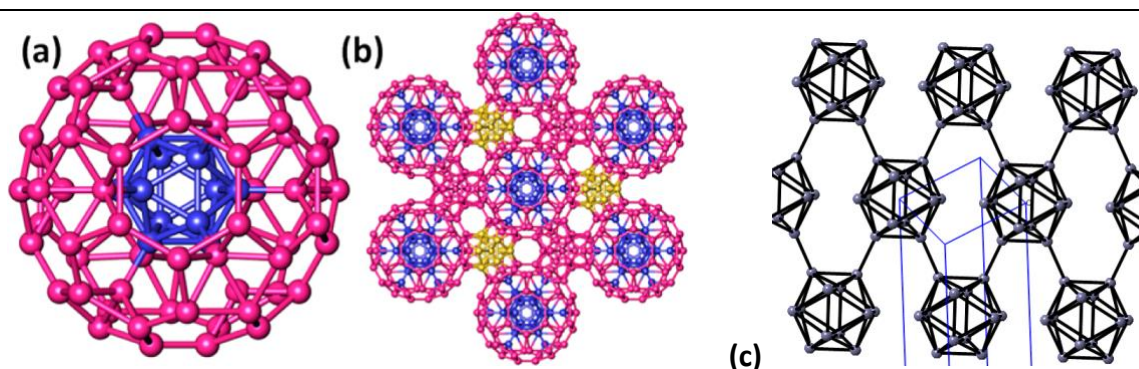


Figura 9.2. Estructuras cristalinas del boro: β -B romboédrico: (a) Unidad B_{84} (b) Conexiones entre las unidades B_{84} a través de grupos B_{10} . (c) α -B conexiones entre las unidades B_{12} icosaédricas.

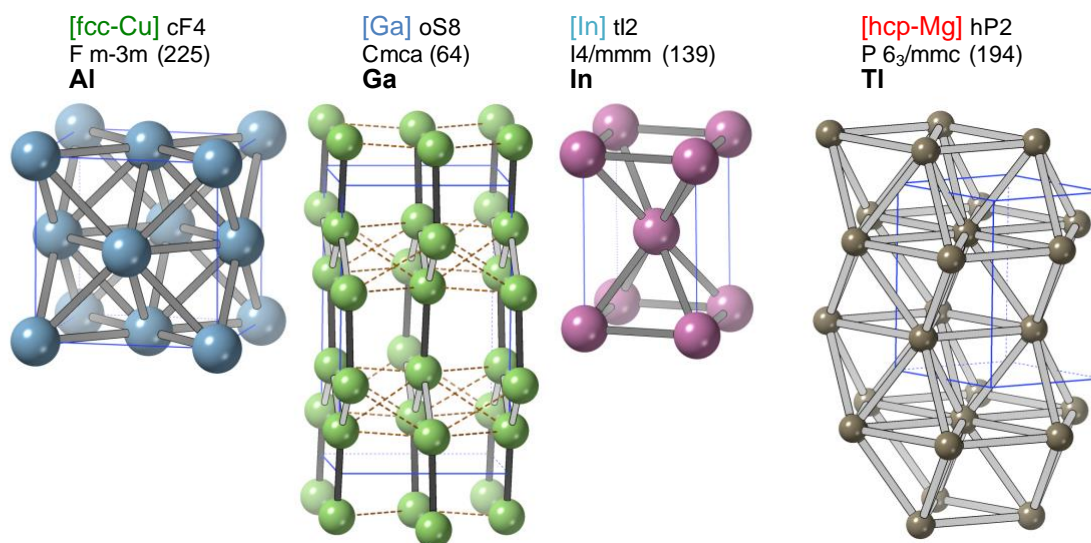
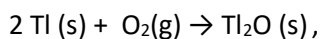
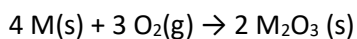


Figura 9.3. Estructuras cristalinas de aluminio, galio, indio y talio.

Propiedades químicas. Muestran una configuración electrónica ns^2np^1 . Forman hidruros, haluros y óxidos con estados de oxidación +3. El estado de oxidación +1 se vuelve más estable a medida que se desciende en el grupo. El boro exhibe un comportamiento no metálico, lo que favorece la formación de compuestos covalentes, los demás elementos también presentan covalencia debido a su mayor densidad de carga.

Reacción con O_2 : Ocurre a elevadas T. Al se pasiva, Tl arde en aire con una llama verde espectacular para dar Tl_2O . También reaccionan con el resto de calcógenos en caliente para dar las especies M_2E_3 , (E: S, Se, Te)



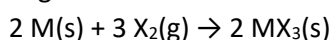
En agua dan disoluciones alcalinas con desprendimiento de hidrógeno.



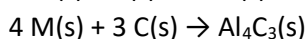
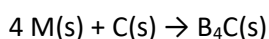
Boro y aluminio reaccionan con N_2 en caliente.



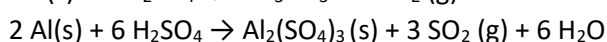
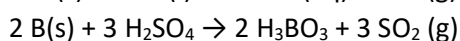
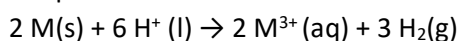
Con halógenos reaccionan en caliente para dar los trihaluros.



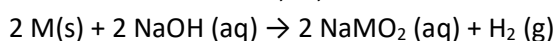
Reaccionan con carbono M: B, Al.



Con ácidos no oxidantes dan disoluciones de cationes trivalentes, y el boro sólo reacciona con los ácidos oxidantes para dar el ácido bórico. El aluminio y el galio se pasivan con HNO_3 .



Reaccionan con álcalis M: B, Al, Ga.



El boro reacciona con metales para dar una amplia gama de estequiometrias

3. Compuestos de los elementos del grupo 13

La química del boro es bastante diferente a la de los elementos más pesados del grupo (metales), debido a su carácter no metálico, pequeño tamaño y elevada electronegatividad. Así, los óxidos e hidróxidos de boro son ácidos, los de los demás elementos del grupo 13 o son anfóteros o básicos y los trihaluros son monoméricos. El boro prefiere el NC 4 frente al 6 del resto de elementos. BX_3 son monoméricos, los del resto de elementos son dímeros.

Boruros.²² Los boruros son un grupo muy numeroso de compuestos. Algunos presentan propiedades muy interesantes: superconductividad, dureza, inercia química, altos puntos de fusión, lo que les confiere cierta importancia desde el punto de vista industrial. Se dividen en dos grupos:

Boruros ricos en metal ($B:M \leq 4$): Se forman con los metales de transición. Son inertes y tienen puntos de fusión altos, aplicaciones en palas de turbinas, toberas de cohetes. Ejemplos: AlB_2 y TiB_2 . El MgB_2 es un superconductor por debajo de 39 K. Otros diboruros de W, Re, Os presentan una baja compresibilidad (altamente incompresibles 40 GPa) y son materiales muy duros.

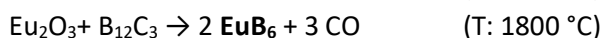
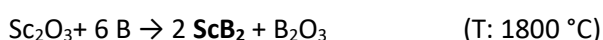
Boruros ricos en boro ($B:M \geq 4$): Se forman con los metales de los grupos principales. Los lantánidos y actínidos forman una gran variedad de estos boruros, con relaciones M:B de hasta 66 (MB_{66} , M: Y, Sm, Gd-Lu, Th, Pu). Su estructura puede describirse en base a redes extendidas de clústeres de boro.

Los métodos más comunes de síntesis de boruros son:²³

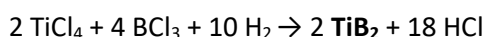
1. Combinación directa de los elementos



2. Reducción de un óxido metálico con B o con carburo de boro



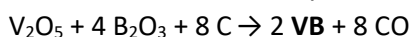
3. Co-reducción de una mezcla de haluros volátiles con H_2 sobre un filamento al rojo



4. Reducción de BCl_3 (o BX_3) con un metal (asistido por H_2)



5. Deposición electrolítica a partir de sales fundidas (B_2O_3 o bórax) a 700-1000 °C: efectivo para MB_6 (M = G2, Ln) y boruros de Mo, W, Fe, Co y Ni.



En general, los boruros, que son similares a los carburos, son duros y químicamente inertes y algunos poseen notables propiedades físicas como alta conductividad eléctrica y altos puntos de fusión. Su resistencia a la oxidación se incrementa con el contenido de boro. Como se observa en la tabla 9.7 y en la figura 9.4, los boruros muestran una gran diversidad estructural; así existen compuestos donde el boro aparece aislado, formando cadenas, capas o poliedros (octaedro, cuboctaedro e icosaedro).

Tabla 9.7. Clasificación de los boruros en función del contenido de boro²⁴

	Enlace B-B ^a	Fórmula (metales) ^b
B:M ≤ 4		alto contenido en metal
1/4; 1/3; 3/7; 1/2; 1/1	B aislados	M₄B (Be, Cr, Mn); M₃B (Tc, Re; Fe Co, Ni, Pd); M₇B₃ (Tc, Re, Ru, Rh, Th); M₂B (Be; Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni; Rh); MB (Zr, Hf, Pu; Pt, Rh); Pd ₅ B ₂
2/3	pares B ₂ aislados	M₃B₂ (V, Nb, Ta, Mo); Cr ₅ B ₃ ; Mn ₄ B ₄
4/5	unidades B ₄ aisladas	Li₅B₄
1/1	cadena lineal	LiB
3/4; 1/1	cadena en zigzag	Ni₄B₃ ; MB (Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Ni; Fe, Mn, Ti, Co)
	cadena ramificada	MgB₄ ; Ru₁₁B₈
4/3	doble cadena	M₃B₄ (Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mn)
3/2	triple cadena	M₂B₃ (V, Nb, Cr)
3/2; 2/1; 5/2; 15/4	red 2D	M₂B₃ (Ru, Os); MB₂ (Mg, Al, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Ru, Os, U, Np, Pu; Tc, Re); M₂B₅ (Mo, W); M₄B₁₅ (Mo, W); ReB ₃
	red 3D	MB₄ (Mg; Cr, Mn, Fe; Mn; Mo, W); Fe ₂ B ₇
B:M > 4		alto contenido en boro
6/1; 4/1	octaedro (OC-6)	MB₆ (K, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Si, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Np, Pu, Am); MB₄ (Ca, Sc, Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, U, Np, Pu, Am); Li₂B₆ ; Mg₅B₄₄
12/1	cuboctaedro (COC-12)	MB₁₂ (Sc, Y, Zr, Hf, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, U, Np, Pu)
12/1; 25/1; 66/1	icosaedro (IC-12)	MB₆ (Si, P, As, O); MB₁₅ (Na; Sc); MB₂₅ (Ti, V, Mn); MB₆₆ (Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Pu); BeB₂ ; BeB₃ ; SiB₃ ; SiB₄ ; B₆P ; MgB₇ ; AlB₁₀ ; P₂B₁₂ ; Mg₂B₁₄ ; Al₂B₂₂ ; Na₂B₂₉ ; Si₃B₁₂ ; Be₃B₅₀
	varios poliedros	Na₃B₂₀ (OC-6, PBPY-7)

^a Ver Apéndice A para la dimensionalidad; ^b elementos: bloque s; bloque p, bloque d, bloque f

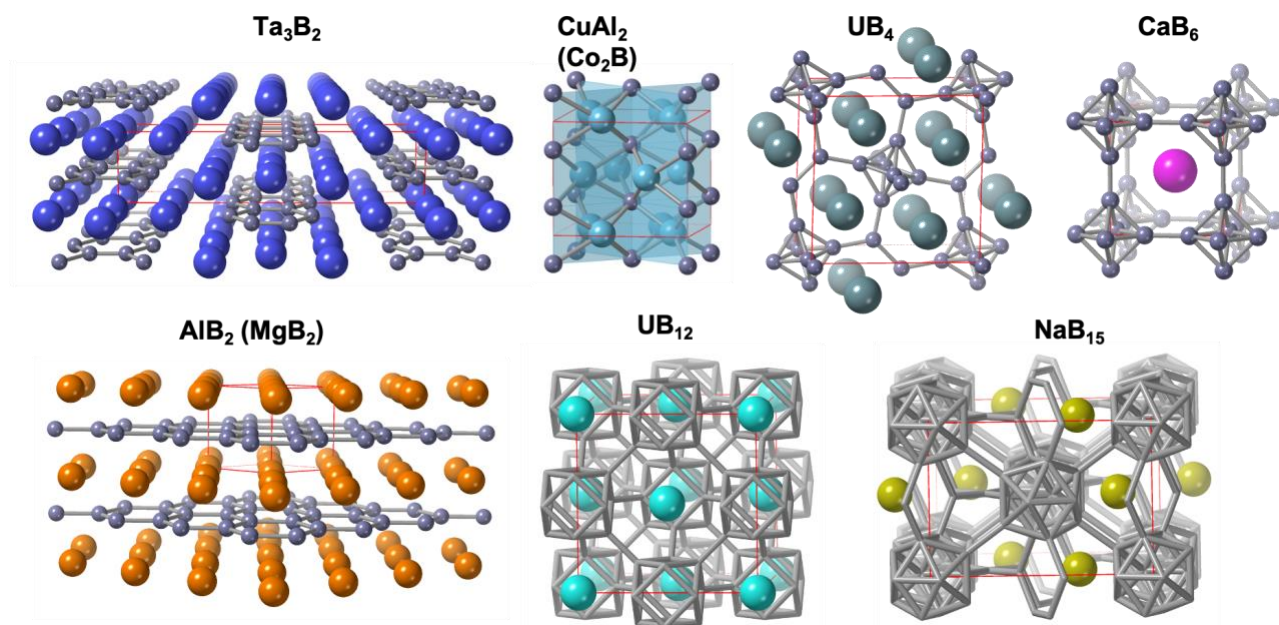
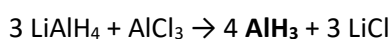
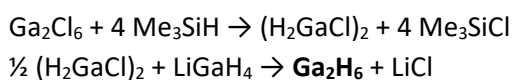


Figura 9.4. Principales estructuras tipo de boruros metálicos.

Hidruros del grupo 13. Ninguno de los elementos del grupo 13 reacciona directamente con H₂. Pero han sido preparados por métodos indirectos el hidruro de aluminio, AlH₃ y el de galio Ga₂H₆. Ni el indio ni el talio forman hidruros estables. Los métodos de síntesis se basan en la reacción de haluros correspondientes con LiAlH₄ o LiGaH₄.





La estructura cristalina del AlH_3 consiste en una red 3D formada por octaedros AlH_6 que comparten vértices. El digalano es una molécula covalente similar al diborano.²⁵

Boranos.²⁶ Los hidruros de boro de fórmula general B_xH_y , son compuestos deficientes de electrones con estructuras moleculares muy interesantes. El trabajo pionero de **Alfred Stock** entre 1912 y 1936 reveló que el boro formaba una clase de hidruros con nuclearidad variable, los llamó boranos en analogía con los alcanos. La importancia de los boranos se deriva de tres factores:

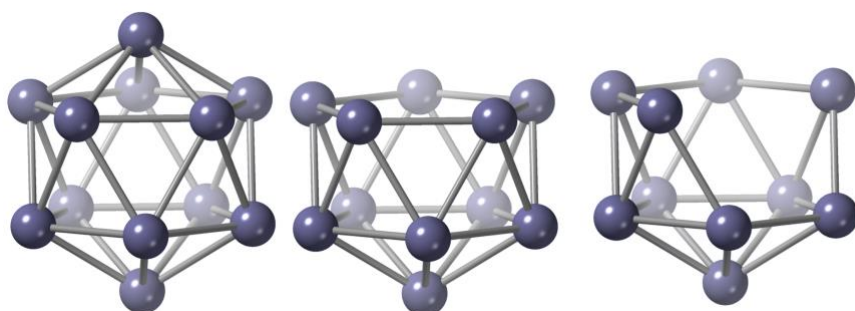
- Los novedosos principios estructurales implicados
- La creciente necesidad de ampliar la teoría de OM para hacer frente a las inusuales estequiometrias.
- La aparición de una química versátil y extensa que corre paralela, aunque diferente, a la orgánica y organometálica

Desde el punto de vista estructural se agrupan en 5 categorías (Tabla 9.8):

- **closo-boranos** (del griego κλωβοζ, *clonos*, caja) formados por clústeres poliédricos cerrados de n átomos de B
- **nido-boranos** (del latín *nidus*, nido) no son estructuras cerradas, los átomos de B ocupan n vértices de un poliedro con $n+1$ vértices
- **arachno-boranos** (del griego αραχνη, *arachne*, araña) estructuras más abiertas en la que los átomos de B ocupan n vértices contiguos de un poliedro de $n+2$ vértices
- **hypho-boranos** (del latín *vphi*, *hyphe*, red) los átomos de B están en n vértices de un poliedro de $n+3$ vértices.
- **klado-boranos** (del griego "rama"), los átomos de B ocupan n vértices de un poliedro de $n + 4$ vértices
- **conjuncto-boranos** (del latín *conjuncto*, juntar) son estructuras formadas por dos o más poliedros de los descritos arriba.

Tabla 9.8. Clasificación estructural de boranos según las reglas de Wade

Tipo	Fórmula	Pares de electrones esqueletales	Ejemplos
Closo	$[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$	$n + 1$	$[\text{B}_5\text{H}_5]^{2-}$ - $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$
Nido	B_nH_{n+4}	$n + 2$	B_2H_6 , B_5H_9 , B_6H_{10}
Arachno	B_nH_{n+6}	$n + 3$	B_4H_{10} , B_5H_{11}
Hypho	B_nH_{n+8}	$n + 4$	
Klado	$\text{B}_n\text{H}_{n+10}$	$n + 5$	



Para boranos y carboranos los términos de arriba se emplean para describir sus esqueletos moleculares. Las **reglas de Wade**²⁷ permiten clasificarlos en las diferentes categorías:

1. Determine el número total de electrones de valencia a partir de la fórmula molecular
2. Sustraiga 2 electrones por cada unidad B-H (o C-H en el caso de carboranos)
3. Divida el número de electrones restantes por 2 y así obtendrá el número de pares de electrones esqueletales (SEP) y relaciónelo con el n° de B (C).

Enlace en boranos. En los boranos se presentan cuatro tipos de enlaces: (a) normal 2c-2e para un enlace B-B, (b) normal 2c-2e para un enlace B-H, (c) 3c-2e para un enlace B-B-B y (d) 3c-2e para un enlace B-H-B. El enlace 3c-2e (BHB) se construye a partir de 2 orbitales de sendos boros B1 y B2 (ψ_{B1} y ψ_{B2} , con hibridación sp^x) y el orbital 1s (ψ_H) del hidrógeno (Figura 9.5). La combinación lineal de estos orbitales atómicos da como resultado los tres orbitales moleculares que intervienen en un enlace 3c-2e (ψ_1 enlazante; ψ_2 no enlazante y ψ_3 antienlazante).

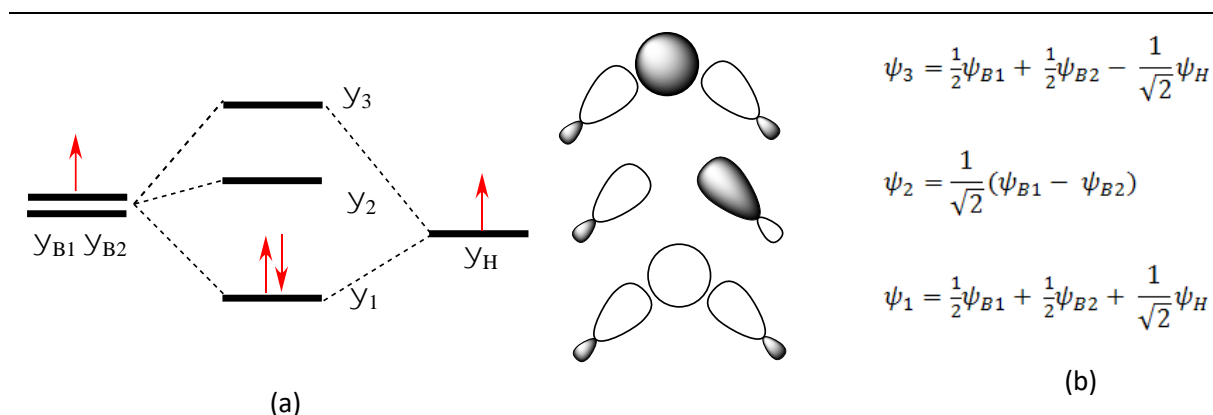


Figura 9.5. Enlace 3c-2e. (a) Energías relativas de los orbitales. (b) Solapamiento y funciones de los orbitales

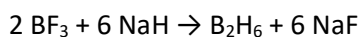
Descripción topológica de boranos. El enlace global en boranos se representa a veces por un código de 4 dígitos que introdujo **Lipscomb** y que se llama número **styx**, donde:

- s es el número de enlaces BHB 3c-2e
- t es el número de enlaces BBB 3c-2e
- y es el número de enlaces normales B-B
- x es el número de grupos BH₂.

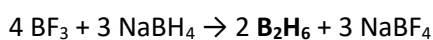
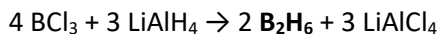
Las estructuras de los boranos deben cumplir además las siguientes reglas:

1. Cada átomo de B tiene al menos un H terminal unido a el
2. Cada par de átomos de boro que son vecinos deben estar conectados por un enlace B-B, BHB o BBB
3. Cada átomo de boro usa cuatro electrones de valencia en el enlace para cumplir la regla del octeto
4. Dos átomos de boro no pueden estar unidos a la vez por enlace 2c-2e B-B y 3c-2e BBB (o BHB).

Síntesis de boranos. La mayoría de los boranos son compuestos muy sensibles al aire, por lo que la síntesis de los mismos deberá llevarse a cabo en atmósfera inerte. La preparación industrial del diborano implica la reducción de BF₃ con hidruro de sodio:



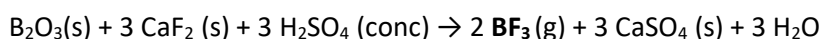
A escala de laboratorio también se emplean trihaluros de boro y agentes reductores como LiAlH₄ o NaBH₄:



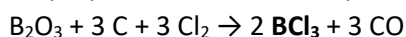
Los boranos más pesados pueden sintetizarse mediante pirolisis controlada de B₂H₆ en fase vapor, que dará, por ejemplo, B₄H₁₀, B₅H₁₁ o B₅H₉ dependiendo de la temperatura de la interfase. El decaborano, B₁₀H₁₄, se produce calentando B₂H₆ a 180-220 °C bajo condiciones estáticas.

Haluros del grupo 13. Los elementos del grupo 13 forman numerosos compuestos halogenados con una gran diversidad de estequiometrias: MX₃, MX y M_mX_n, siendo los trihaluros los compuestos más estables y más extensamente estudiados de este grupo, (Tabla 9.9; Figura 9.7).

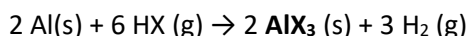
Los trihaluros de boro son especies monoméricas y poseen una estructura molecular triangular plana. El BF₃ se prepara a escala industrial (2300-4500 t/a) por reacción de óxido boro y ácido fluorhídrico:



El BCl_3 se prepara industrialmente por cloración directa del óxido de boro y carbón:



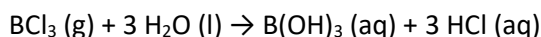
Los trifluoruros del resto de elementos del grupo se obtienen por fluoración de metal con F_2 . El AlF_3 también se obtiene por la acción del HF sobre Al_2O_3 . Los cloruros y bromuros se obtienen por reacción de Al , Ga e In con $\text{HCl}(\text{g})$ o $\text{HBr}(\text{g})$ a 100°C , respectivamente:



Todos los trihaluros de boro son covalentes moleculares con geometría triangular plana (TP-3). Los fluoruros del resto de elementos del grupo son estructuras extendidas 3D basadas en octaedros MF_6 que comparten vértices. Los tricloruros y tribromuros de los elementos pesados son bidimensionales. Los triyoduros son compuestos covalente moleculares con unidades M_2I_6

Los BX_3 son ácidos de Lewis muy útiles, siendo el BCl_3 más fuerte que el BF_3 , son electrófilos importantes para formar enlaces B-elemento.²⁸

BX_3 (X: Cl, Br, I) sufren protólisis con fuentes de protones como agua, alcoholes y aminas (Figura 9.6).



Forman complejos de adición con bases adecuadas.

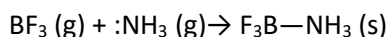


Tabla 9.9. Propiedades físicas y estructurales de los haluros de los elementos del grupo 13.

Haluro	Aspecto	p.f. °C	p.e. °C	ΔH_f° kJ·mol ⁻¹	Estructuras tipo	E-X pm
BF₃ (g)	incoloro	-126.8	-99.9	-933.44	BF ₃ mP32 CM TP-3	127-130
BCl₃ (g)	incoloro	-107.3	12.5	-403.0	BCl ₃ hP8 CM TP-3	175.7
BBr₃ (l)	ámbar hg	-46.3	91.3	-238.5	BCl ₃ hP8 CM TP-3	189.9
BI₃ (s)	blanco	49.7	209.5	-37.2	BCl ₃ hP8 CM TP-3	210
AlF₃ (s)	blanco <i>oskarssonita</i>		s 1290	-1510.4	FeF ₃ hR8 3D OC-6	179.7
AlCl₃ (s)	blanco hg	192.6	s 180	-705.6	RhBr ₃ mS16 2D OC-6	231
AlBr₃ (s)	blanco amarillo	97.5	255	-511.3	AlBr ₃ mP16 CM T-4	220-240
AlI₃ (s)	incoloro	120.5	287.5	-189.5	SnI ₄ cP40 CM T-4	241-243
GaF₃(s)	incoloro	800	1000	-1164.0	FeF ₃ hR8 3D OC-6	188.5
GaCl₃ (s)	incoloro del	77.9	201	-525.0	GaCl ₃ mS16 CM T-4	209-230
GaBr₃ (s)	blanco	123	279	-386.0	All ₃ mP16 CM T-4	226-246
GaI₃ (s)	amarillo	212	340	-239.0	All ₃ mP16 CM T-4	249-268
InF₃ (s)	incoloro	1172	>1200	-1250.0	FeF ₃ hR8 3D OC-6	205.4
InCl₃ (s)	incoloro hg	583	800	-537.2	RhBr ₃ mS16 2D OC-6	245-246
InBr₃ (s)	blanco amar. hg	420		-428.9	RhBr ₃ mS16 2D OC-6	264-267
InI₃ (s)	naranja hg	207	346	-234.7	All ₃ mP16 CM T-4	264-284
TlF₃ (s)	blanco hg	d 550		-650.0	TlF ₃ oP16 3D BTPR-8	208-249
TlCl (s)	blanco <i>lafossaita</i>	431	720	-204.2	CsCl cP2 3D CU-8	337.8
TlBr (s)		460	819	-173.2	CsCl cP2 3D CU-8	347.3
TlI (s)	amarillo <i>nataliyamalikita</i>	441.7	824	-123.8	TlI oP8 3D cTPR-7	330-387

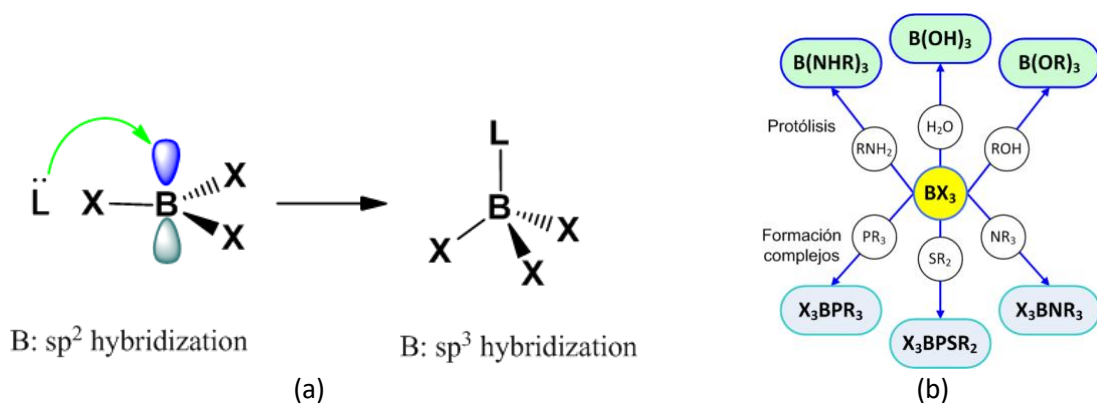


Figura 9.6. (a) Formación de complejos de adición. (b) Reactividad de los trihaluros de boro

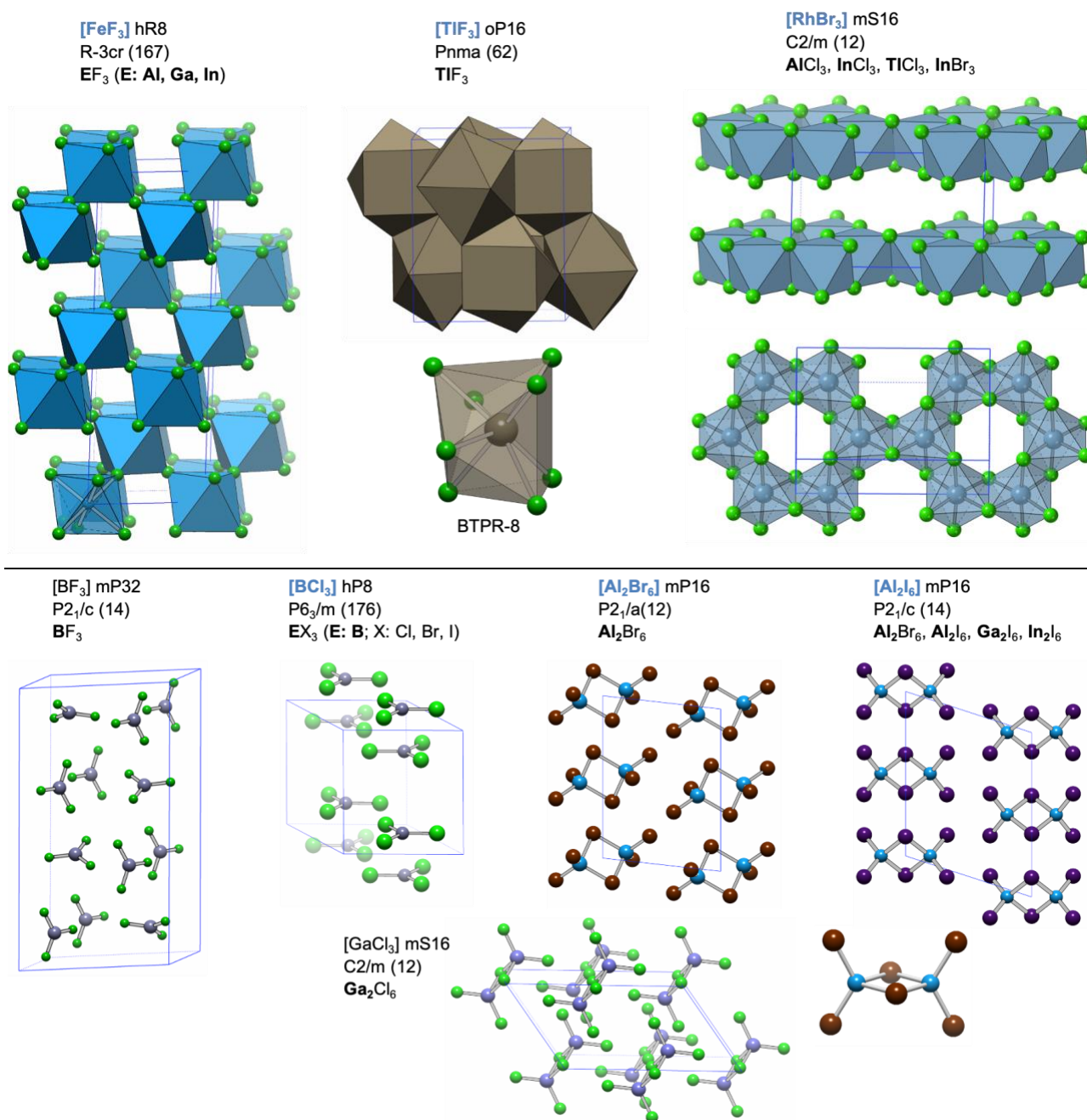
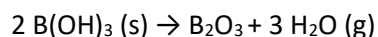


Figura 9.7. Estructuras tipo de los haluros de los elementos del grupo 13. Arriba: estructuras de compuestos covalentes extendidos; abajo: estructuras de compuestos moleculares.

Óxidos y oxoácidos del grupo 13. Los elementos del grupo 13 forman óxidos en los que el metal está en EO +3, el talio forma también el óxido de talio(I), Tl_2O y el óxido mixto Tl_4O_3 . Dentro del bloque p el carácter básico de los óxidos aumenta al descender en el grupo: el óxido de boro es ácido, los de aluminio y galio son anfóteros y los indio y talio son básicos, Tl_2O es soluble en H_2O y el hidróxido $TlOH$ es una base tan fuerte como el KOH . Algunas propiedades físicas y estructurales se resumen en la tabla 9.10 y las estructuras tipo de los trióxidos se muestran en la figura 9.8.

El boro forma B_2O_3 , que es ácido y se prepara por deshidratación del ácido bórico $B(OH)_3$ a 150 -250 °C:



La estructura cristalina es una red 3D formada por cadenas en zigzag de unidades planas BO_3 .

El óxido de boro(II) B_2O es inestable y presenta una estructura tipo diamante. El subóxido B_6O está constituido por clústeres icosaédricos B_{12} conectados por puentes de oxígeno.

Tabla 9.10. Propiedades físicas de los óxidos del grupo 13.

Óxido	Aspecto	p.f. °C	p.e. °C	ΔH_f° kJ·mol ⁻¹	Estructura tipo	E-O pm
B_2O_3 (s)	blanco	450	1860	-1266.6	B_2O_3 hP15 3D TP-3	135-138
B_2O (s)	blanco				B_2O hP6 3D T-4	B-O: 174-199; B-B: 169
B_6O (cr)	rojo	2000			PB_6 hR14 3D B_{12} clúster	B-O: 149.3; B-B: 155-185
Al_2O_3 (s)	blanco <i>corindón</i>	1725	2230	-1675.7	Al_2O_3 hR10 3D OC-6	185.5, 197.4
Al_2O (s)				g -130.0	CaF_2 cF12 3D T-4	215.6
AlO (s)				g 91.2	$NaCl$ cF8 3D OC-6	283.5
Ga_2O_3 (s)	blanco	1900		-1089.1	Al_2O_3 hR10 3D OC-6	192.1, 207.6
In_2O_3 (s)	amarillo verdoso	1910		-925.8	Mn_2O_3 cI80 3D OC-6	212.6-222.5
Tl_2O_3 (s)	negro <i>avicenita</i>	717	875		Mn_2O_3 cI80 3D OC-6	239-232
Tl_4O_3 (s)					Tl_4O_3 mP14 2D vOC-3,-5; OC-6	220-304

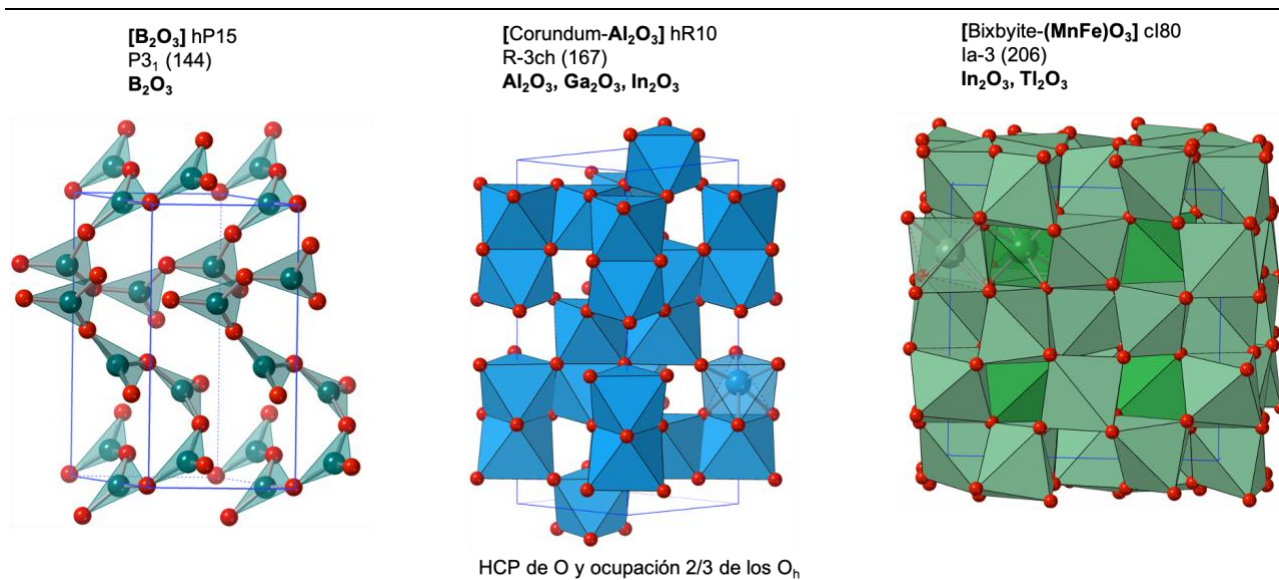
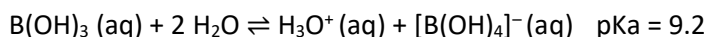
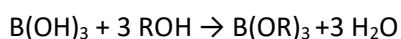


Figura 9.8. Estructuras tipo de los trióxidos de los elementos del grupo 13.

El ácido bórico, $B(OH)_3$, es un ácido muy débil en disolución acuosa, de hecho, es un ácido de Lewis débil que forma un complejo con el H_2O , $H_2O:B(OH)_3$, que es la fuente real de protones:



La reacción de $B(OH)_3$ con alcoholes da ésteres de ácido bórico, $B(OR)_3$:



El ácido bórico es un sólido que cristaliza en forma de escamas blancas. Su estructura consta de capas bidimensionales con un espacio interlamilar de 318 pm, donde cada capa está basada en interacciones de unidades B(OH)₃ con unidades vecinas a través de enlaces de hidrógeno. (Figura 9.9).

El H₃BO₃ tiende a polimerizar por condensación con pérdida de H₂O, para dar ácido cyclo-tribórico, H₃B₃O₆, ácido metabórico - beta, LT (HBO₂), ácido metabórico - gamma HBO₂.

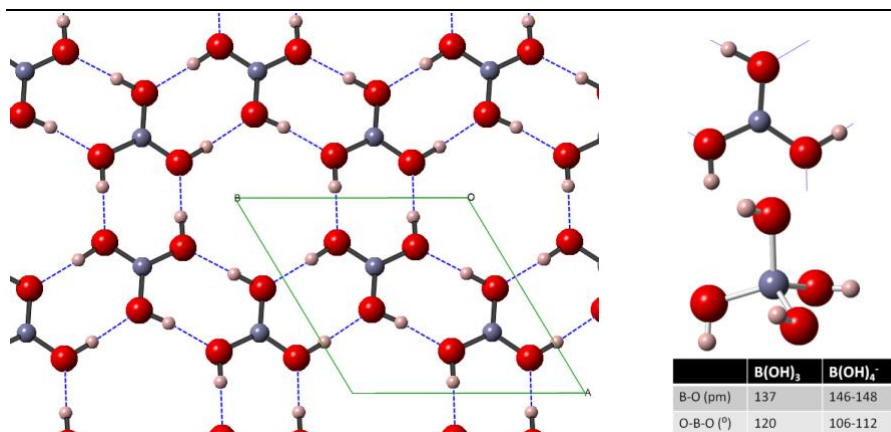
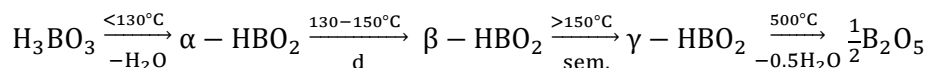


Figura 9.9. Estructura 2D del ácido bórico basada en enlaces de hidrógeno (izq.). (b) Parámetros estructurales del ácido bórico y el anión tetrahidroxoborato (dcha.).

Los boratos, al igual que los silicatos, presentan una gran diversidad estructural que va desde los ortoaniones a su condensación en anillos, cadenas, capas y redes 3D. El número de coordinación del B en boratos suele ser 3 ó 4. Se clasifican:

- Monoboratos: donde se pueden encontrar unidades [BO₃]³⁻, [BO₄]⁵⁻ y [B(OH)₄]⁻.
- Nesoboratos: [B2], [B3], [B4], [B5], [B6]
- Inoboratos: [B2], [B3], [B4], [B5], [B6]
- Filoboratos: [B3], [B5], [B6]
- Tectoboratos: [B2], [B3], [B4], [B5], [B7], [B12], [Bn]
- donde [B2]: diborato B₂(O,OH)₅ⁿ⁻ ; [B3]: triborato B₃(O,OH)₇ⁿ⁻ ; [B4]: tetraborato B₄(O,OH)₉ⁿ⁻ ...

La forma más estable de Al₂O₃, α-alúmina, es un material refractario muy duro. En su forma mineral es conocido como corindón y sus piedras preciosas son zafiro o rubí, dependiendo de la impureza presente:

Rubí: Cr(III) (0.05%), rojo; Zafiro: Fe(II)-T(IV) (0.01% Ti, Fe), V(III) azul; Esmeralda oriental: V(III), verde; Amatista oriental: V(III), violeta; Topacio oriental: Fe(III), amarillo.²⁹

La reacción entre Al metal y Al₂O₃ produce dos nuevos óxidos por encima de cierta temperatura. Entre 1100 y 1500 °C se forma Al₂O (s) según la reacción 1, entre 1500 y 1600 °C se producen simultáneamente las reacciones 1 y 2, y por encima de 1600 °C ocurre la reacción 2. Cuando se enfrían rápidamente ambos compuestos desproporcionan.³⁰



El Ga₂O₃ también cristaliza en una estructura tipo corindón, basada en un empaquetamiento hexagonal compacto de oxígenos con una ocupación por parte del Ga de 2/3 de los huecos octaédricos. Por su parte, In₂O₃ y Tl₂O₃ cristalizan en una estructura tipo bixbita (Mn₂O₃).

Compuestos con los elementos del grupo 15. Los elementos del grupo 13 reaccionan con los elementos del grupo 15 para formar una serie de compuestos que reciben el nombre de semiconductores III-V (Tabla 9.11).

Tabla 9.11. Propiedades de los semiconductores III-V

	Color p.f. °C	Estructura E _g eV	Color p.f. °C	Estructura E _g eV	Color p.f. °C	Estructura E _g eV	Color p.f. °C	Estructura E _g eV
BN	incoloro 3000	Z 6.4(5)j	AlN incoloro >2400 d	W 4.46	GaN incoloro >1050 d	W 3.36	InN marrón >300 d	W > 1.3
BP	marrón 1100 d	Z 2.1	AIP amarillo 2000	Z 2.45	GaP amarillo 1465	Z 2.227	InP gris 1070	Z 1.35
BA s	oscuro 1100 d	Z 1.50	AlAs naranja 1740	Z 2.16	GaAs oscuro 1238	Z 1.411	InAs oscuro 942	Z 0.356
			AlSb oscuro 1080	Z 1.50	GaSb oscuro 712	Z 0.72	InSb oscuro 525	Z 0.180

Z: *F4-3m* (216) (ZnS: blenda de cinc); W: *P63mc* (186) (ZnS: wurtzita)

La unidad BN es isoelectrónica con C₂ y existen ciertas analogías entre el sistema BN y el carbono. Pero también hay diferencias, que pueden interpretarse a partir de los valores de electronegatividad, $\chi_p(\text{B}) = 2.04$, $\chi_p(\text{C}) = 2.04$, $\chi_p(\text{N}) = 3.04$. El nitruro de boro, BN, es un compuesto incoloro muy robusto (s 2603 K), químicamente inerte, que se emplea como material cerámico.

4. Aplicaciones de los elementos del grupo 13

Boro. Prácticamente todo el boro que se extrae se destina a la preparación de $B(OH)_3$ y $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Vidrio: borosilicatos, y cerámicas: B_4C . En formulaciones de detergentes como agentes blanqueantes. Insecticidas, $B(OH)_3$. Dopantes de semiconductores. Imanes de neodimio ($Nd_2Fe_{14}B$). Compuestos duros y abrasivos (sólidos BCN).

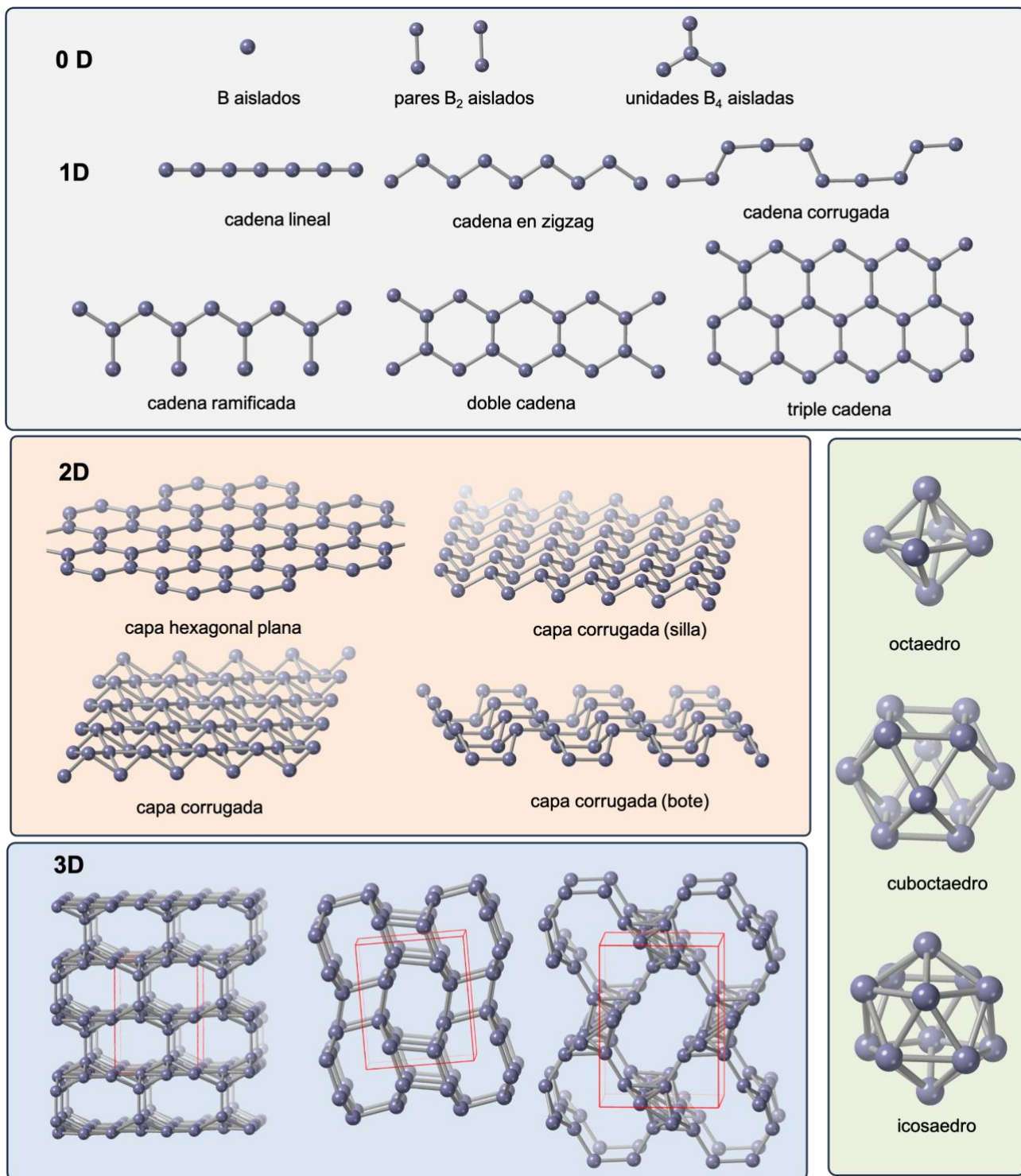
Aluminio.³¹ El aluminio forma numerosas aleaciones con Cu, Zn, Mg, Mn, Si, Ti, etc. Transporte (industrias de automoción, aeronáutica, aeroespacial, ferroviaria, etc.). Embalaje (latas, papel aluminio, etc.). Construcción. Productos para el hogar. $Al_2(SO_4)_3(H_2O)_{18}$ se produce anualmente a escala de millones de toneladas. Tratamiento de aguas. Industria del papel.

Galio. Industria de semiconductores (98%) como GaAs. El GaAs se emplea en la fabricación de circuitos integrados y dispositivos optoelectrónicos, que incluye diodos laser, LEDs, fotodetectores y células solares. Granates de gadolinio-galio (fabricación de componente óptico). Galio metal, trimetilgalio y trietilgalio se emplean en procesos para fabricar LEDs. Medicina nuclear: ^{67}Ga sonda radiactiva (SPECT).

Indio. En electrónica y soldadura. In_2O_3 y óxido de indio y titanio (ITO) como recubrimiento transparente y conductor aplicado a sustratos de vidrio para fabricar paneles electroluminiscentes. Semiconductores: InSb, InP, InN. Células solares: seleniuro de cobre indio y galio (CIGS). LEDs y diodos laser basados en semiconductores InGaN, InGaP.

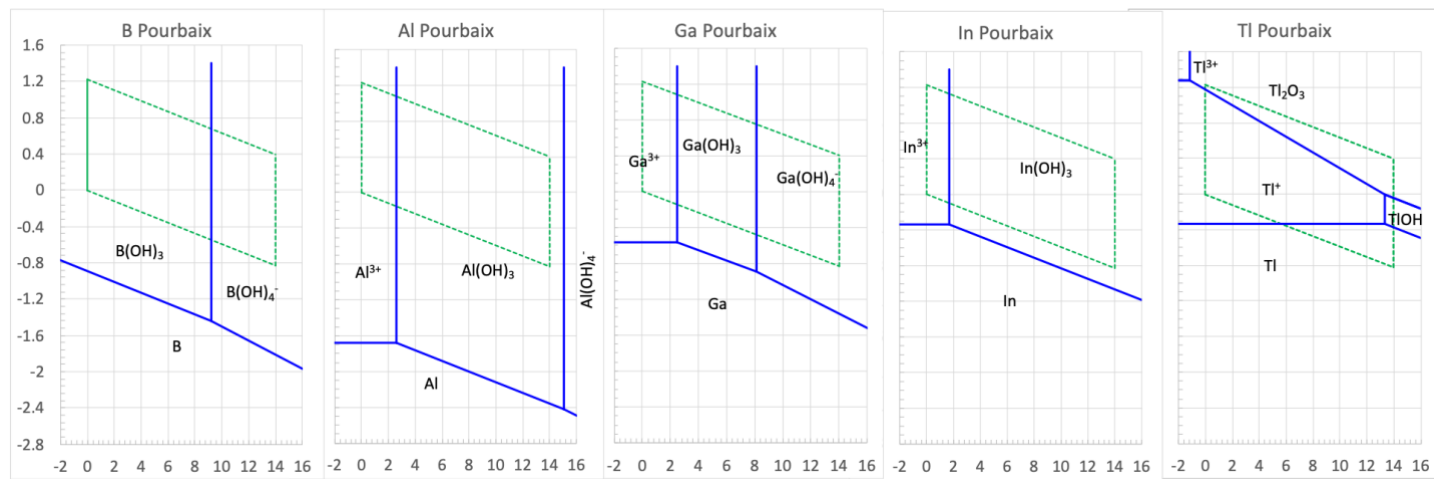
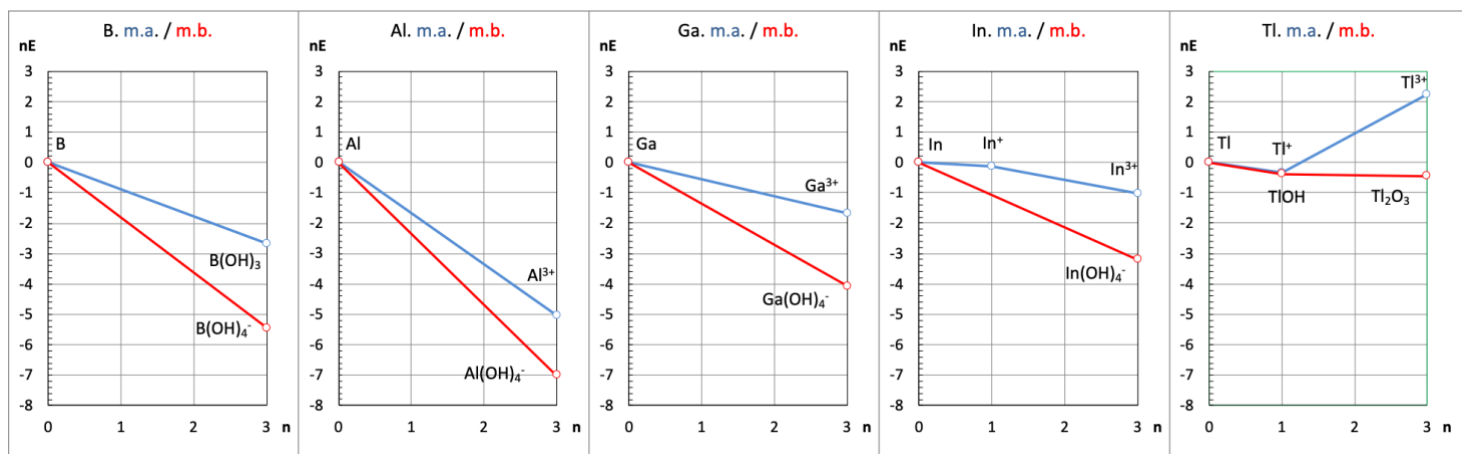
Talio. El sulfato de talio fue ampliamente utilizado como veneno para ratas y hormigas. Óptica: cristales de TlBr y TlI materiales ópticos infrarrojos. Como aditivo en vidrios para aumentar el índice de refracción. Electrónica: Tl_2S en fotorresistores.

Apéndice A. Dimensionalidad de los boruros



Apéndice B. Diagramas de Latimer (arriba), Frost (medio) y Pourbaix (abajo) (Gibbs) para los elementos del grupo 13

<p>pH = 0</p> $\text{B(OH)}_3 \xrightarrow{-0.889} \text{B}$ $\text{Al}^{3+} \xrightarrow{-1.683} \text{Al}$ $\text{Ga}^{3+} \xrightarrow{-0.560} \text{Ga}$ $\text{In}^{3+} \xrightarrow{-0.443} \text{In}^{2+} \xrightarrow{-0.126} \text{In}$ $\text{Tl}^{3+} \xrightarrow{1.282} \text{Tl}^{2+} \xrightarrow{-0.336} \text{Tl}$	<p>pH = 14</p> $\text{B(OH)}_4^- \xrightarrow{-1.811} \text{B}$ $\text{Al(OH)}_4^- \xrightarrow{-2.336} \text{Al}$ $\text{Ga(OH)}_4^- \xrightarrow{-1.358} \text{Ga}$ $\text{In(OH)}_3 \xrightarrow{-1.067} \text{In}$ $\text{Tl}_2\text{O}_3 \xrightarrow{-0.041} \text{TlOH} \xrightarrow{-0.374} \text{Tl}$	$\text{Al(OH)}_3 \xrightarrow{-2.359} \text{Al}$ $\text{Ga(OH)}_3 \xrightarrow{-1.243} \text{Ga}$
---	--	---



-
- 1 Jonhson, J. A., Populating the periodic table: Nucleosynthesis of the elements, *Science*, **2019**, 363, 474-478.
 - 2 Weeks, M. E., The discovery of the elements. XII. Others elements isolated with the aid of potassium and sodium: berilium, boron, silicon, and aluminium. *J. Chem. Educ.*, **1932**, 9, 1605-1619.
 - 3 Flusin, G. Électrometallurgie. L'industrie de l'aluminium. *La Houille Blanche*, **1911**, 10, 263-271, DOI: 10.1051/lhb/1911047
 - 4 Craig, N. C.; Biggs, R.; Biggs E.; McCarty, L. V.; Baumann, R. M.; Morris, P. J. T., Production of aluminum metal by electrochemistry. ACS, Washington, 1997.
 - 5 Weeks, M. E., The discovery of the elements. XV. Some elements predicted by Mendeleeff. *J. Chem. Educ.*, **1932**, 9, 1386-1412.
 - 6 Weeks, M. E., The discovery of the elements. XIII. Some spectroscopic discoveries. *J. Chem. Educ.*, **1932**, 9, 1413-1434.
 - 7 Hynes, W. M.; Lide, D. R.; Bruno, T.J. editors. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th ed. Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2016**, p. 14–17.
 - 8 https://en.wikipedia.org/wiki/Abundance_of_elements_in_Earth%27s_crust#cite_note-CRC-7;
<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/>
 - 9 <http://peter-entner.com/E/Theory/PrincHH/PrincHH.aspx>
 - 10 https://en.wikipedia.org/wiki/International_Temperature_Scale_of_1990
 - 11 Meija, J., et al., Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, **2016**, 88, 265-291
 - 12 <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/ionEnergy.html>
 - 13 Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S., Covalent radii revisited, *Dalton Trans.*, **2008**, 2832-2838; Pykko, P.; Atsumi, J., Molecular Single-Bond Covalent Radii for Elements 1–118. *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 186-197.
 - 14 Pauling, L.; Kamb, B., A revised set of values of single-bond radii derived from the observed interatomic distances in metals by correction for bond number and resonance energy. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1986**, 83, 3569-3571
 - 15 Shannon, R.D., Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr.*, **1976**, A32, 751-767. <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>
 - 16 Haynes W. M. (ed.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th ed., Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2017. Sect. 4. <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser/>; <https://www.knowledgedoor.com/>; <https://www.periodni.com/fr.html>
 - 17 <https://periodictable.com/Elements/006/index.html>;
[https://en.wikipedia.org/wiki/Melting_points_of_the_elements_\(data_page\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Melting_points_of_the_elements_(data_page))
 - 18 Ho, C. Y.; Powell, R. W.; Liley, P. E., Thermal Conductivity of the Elements, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1972**, 1, 279–421. <https://doi.org/10.1063/1.3253100>
 - 19 Carderalli, F., *Materials Handbook. A Concise Desktop Reference*, Springer-Verlag, London, **2000**, pp 75-94.
 - 20 Ogitsu, T.; Schwegler, E.; Galli, G., β -Rhombohedral Boron: At the Crossroads of the Chemistry of Boron and the Physics of Frustration. *Chem. Rev.*, **2013**, 113, 3425-3449.
 - 21 Jemmis, E. D.; Balakrishnarajan, M. M., Polyhedral Boranes and Elemental Boron: Direct Structural Relations and Diverse Electronic Requirements. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 4324-4330.
 - 22 Albert, B., The Structure Chemistry of Boron-Rich Solids of the Alkali Metals. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 1679-1685; Fokwa, B. P. T., Transition-Metal-Rich Borides – Fascinating Crystal Structures and Magnetic Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 3075-3092; Greenwood, N. N.; Parish, R. V.; Thornton, P., Metal borides. *Q. Rev. Chem. Soc.*, **1966**, 20, 441-464.
 - 23 Akopov, G.; Yeung M. T.; Kaner, R. B., Rediscovering the Crystal Chemistry of Borides. *Adv. Mater.*, **2017**, 29, 1604506. DOI: 10.1002/adma.201604506.
 - 24 Li, W. K.; Zhou, G. D.; Mak, T., *Advanced Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2008**, p. 464; Chen, H.; Zou, X. Intermetallic borides: structures, synthesis and applications in electrocatalysis. *Inorg. Chem. Front.*, **2020**, 7, 2248–2264.
 - 25 Turley J. W.; Rinn, H. W., Crystal structure of aluminum hydride. *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 18-22; Downs, A. J., et al., The digallane molecule, Ga₂H₆: experimental update giving an improved structure and estimate of the enthalpy change for the reaction Ga₂H₆(g) → 2GaH₃(g). *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 5637-5642.
 - 26 <https://global.britannica.com/science/borane>; W.-K. Li, et al., op.cit., p. 470.
 - 27 Wade, K., The structural significance of the number of skeletal bonding electron-pairs in carboranes, the higher boranes and borane anions, and various transition-metal carbonyl cluster compounds. *J. Chem. Soc. D; Chem. Comm.* **1971**, 792-793.
 - 28 Franca, C. A.; Pis Diez, R., The Lewis acidity of boron trihalides revisited. *J. Argent. Chem. Soc.* **2009**, 97, 119-126.
 - 29 Dubinsky, E. V.; Stone-Sundberg, J.; Emmett, J.L., A quantitative description of the causes of color in corundum. *Gems & Gemology*, **2020**, 56(1), 2–28, <http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.56.1.2>
 - 30 Hoch, M.; Johnston, M. L., Formation, Stability and Crystal Structure of the Solid Aluminium Suboxides: Al₂O and AlO. *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 2560-2561.
 - 31 <http://www.essentialchemicalindustry.org/metals/aluminium.html>

Tema 10.

Grupo 14. Elementos del grupo del carbono

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	An	Rf	Db	Sb	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	2 ^o	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

- Introducción
 - Los elementos
 - Abundancia y distribución
 - Obtención
 - Estructura
 - Propiedades
- Compuestos
 - Carburos y siliciuros
 - Hidruros
 - Haluros
 - Óxidos
 - Otros compuestos
- Aplicaciones

Bibliografía

1. Carriedo G., **Química Inorgánica**, vol. 1, Ed. Síntesis, Madrid, 2015
2. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M., **Advanced Inorganic Chemistry**, 6^a ed., John Wiley and Sons. New York, 1999, Chap. 7, 8.
3. Greenwood N. N., Earnshaw A., **Chemistry of the Elements**, 2nd ed., Butterworth Heinemann, Oxford 1997, Chap. 8-10.
4. Holleman A. F., Wiberg E., **Inorganic Chemistry**, Academic Press, Berlin, 2001, Chap. XV.
5. House J. E., House K. A., **Descriptive Inorganic Chemistry**, 2nd ed., Amsterdam, 2010, Chap. 10, 11.
6. Housecroft C. E., Sharpe A. G., **Inorganic Chemistry**, 4th ed., Pearson Ed. Ltd., London, 2012, p 426.
7. King R. B. (Ed.) **Encyclopedia of Inorganic Chemistry**, 2nd ed., Wiley, Chichester, 2005.
8. Mingos, D. M. P., **Essential Trends in Inorganic Chemistry**, Oxford University Press, Oxford, 1998.
9. Weller, M., Overton T., Rourke J., Armstrong F., **Inorganic Chemistry**, 7th ed., Oxford University Press, Oxford, 2018, p 412.

http://en.wikipedia.org/wiki/Group_14_elements

http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_group

<http://www.rsc.org/periodic-table>

<http://www.theodoregray.com/periodictable/>

<http://www.periodicvideos.com/index.htm>

<https://www.knowledgedoor.com>

1. Introducción

Los elementos del grupo 14 son carbono, C [CAS7440-44-0]; silicio, Si [CAS7440-21-3]; germanio, Ge [CAS7440-56-4]; estaño, Sn [CAS7440-31-5]; plomo, Pb [CAS7439-92-1]; flerovio, Fl [CAS54085-16-4], constituyen el segundo grupo del bloque p de la tabla periódica, por lo que poseen cuatro electrones de valencia y una configuración electrónica de valencia ns^2np^2 . Los elementos del grupo 14 presentan una gran diversidad en sus propiedades físicas y químicas. El carbono es el único no metal del grupo, elemento fundamental para la vida, silicio y germanio son semimetales y el resto de elementos son sólidos metálicos. El silicio, como componentes de silicatos y aluminosilicatos, es el segundo elemento más abundante de la corteza terrestre, estaño y plomo presentan numerosas aplicaciones en la industria y fabricación.

2. Los elementos

El carbono se forma en procesos de asociados a estrellas de moribundas de baja masa y en explosiones de estrellas masivas.¹ Aunque se ha empleado desde la prehistoria, aunque su reconocimiento como elemento es muy posterior e implicó a científicos destacados como Ferchault de Réaumur, Duhamel du Monceau, Bergman, Scheele, Berthollet y Lavoisier. El silicio se forma en las explosiones de estrellas masivas o enanas blancas, presenta una gran afinidad por el oxígeno lo que dificultó enormemente su aislamiento como elemento libre, no fue hasta 1824 cuando Jöns Jacob Berzelius consiguió reducir K_2SiF_6 con potasio fundido.² El germanio se forma en las explosiones de estrellas masivas, denominado *eka-silicio* por Mendeleiev pues predijo sus propiedades en 1870, dieciséis años antes de ser aislado por Clemens A. Winkler, que al analizar un nuevo mineral de plata $Ag_8(GeS_4)_S_2$ (argirodita), se dio cuenta que el contenido de plata y azufre no era del 100%, le llevo a pensar que un nuevo elemento debía estar presente. El nuevo elemento se obtuvo calentado el sulfuro en una corriente de H_2 .³

Los metales estaño y plomo son conocidos desde la antigüedad. El estaño se empleó en la fabricación de armas y utensilios de bronce, el mayor legado de instrumentos de bronce se encuentra en el Mausoleo de Qin Shi Huang, el primer emperador de China. El "Ejército de Terracota" es un conjunto de más de 8000 figuras de guerreros y caballos de terracota a tamaño real, que fueron enterradas con armas y carros de bronce, en 259-210 a. C.⁴ El plomo se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza y su aislamiento no reviste dificultad. Los babilonios lo usaron para gravar inscripciones en finas láminas de plomo. Los romanos lo emplearon en conducciones de agua, utensilios de escritura y monedas. Desgraciadamente también lo emplearon en la fabricación de utensilios de cocina y cosméticos, el envenenamiento por plomo era frecuente en aquella época.⁵ La producción de hemoglobina es inhibida por que el plomo se une a las enzimas encargadas de producirla, por eso es común observar anemia y disfunciones renales asociadas a la intoxicación por plomo. En la Tabla 10.1 se resumen el año del descubrimiento, el descubridor y el origen del nombre del elemento. Tanto Sn como Pb se forman en procesos de captura de neutrones asociados a fusión de estrellas de neutrones o a estrellas moribundas de baja masa.

Tabla 10.1. Grupo 14. Aislamiento de los elementos y origen de su nombre

G14	aislado en	descubierto por	origen del nombre
C	-	Prehistoria	del latín "carbo" = carbón ← indo-europeo "ker" = que arde
Si	1824	J. J. Berzelius (S)	del latín "silex" = pedernal
Ge	1886	C. A. Winkler (D)	del nombre latino de Alemania = "Germania"
Sn	2100 AC		del latín "stannum" ← indo-europeo "stag"
Pb	6500 AC		del latín "plumbum"
Fl	1999	J. Oganessian + 21, JINR (Rus), LLNL (USA)	por el "Flerov Laboratory of Nuclear Reactions" del JINR fundado por Gueorgui N. Flíórov

Fuentes minerales. La tabla 10.2 resume las principales fuentes minerales de los elementos del grupo 14, junto con su abundancia en la corteza terrestre y la producción mundial anual. El carbono se encuentra en la

naturaleza tanto en estado nativo (grafito y diamante) como combinado en forma de carbonatos de calcio y magnesio principalmente. Durante el periodo carbonífero (-359 — -299 m a) se formaron vastos depósitos de carbón (860 Pg) cuyo origen se debe a la descomposición de vegetales en zonas húmedas, pantanosos y aguas superficiales, donde la acción de bacterias anaerobias facilitó su transformación. En la atmósfera se encuentra presente en forma de CO₂ (400 ppm). El silicio es el segundo elemento más abundante de la corteza terrestre después del oxígeno y los dos forman la familia de minerales más numerosa, los silicatos. Los minerales de germanio son raros, se obtiene principalmente como subproducto de los procesos de fundición de minerales de zinc. El estaño se encuentra principalmente en forma de óxido de estaño (casiterita), que ha sido la principal fuente del elemento desde la antigüedad. El plomo, el más abundante de los elementos pesados, se encuentra en minerales como la galena (PbS), y su abundancia se debe en parte a que es el elemento final en varias series de desintegración natural que concluyen en los isótopos plomo-206, -207 y -208.

Tabla 10.2. Grupo 14. Principales minerales, abundancia en la corteza terrestre⁶ (ppm) y producción mundial⁷ (t).

Minerales	Abundancia (ppm)	Producción anual 2022 (t)
C Carbón, grafito	200	carbón ⁸ 167.58 EJ grafito 1 1680 000 diamante ¹ 45 000 000 diamante gema ¹ 75 200 000
Si Silicatos, sílice (SiO ₂) cuarzo , ágata, amatista, cristal de roca, calcedonia, pedernal, jaspe y ópalo	282 000	(arena y grava) 359 000 000 silicio >3 690 000
Ge <i>Germanita</i> (Cu ₂₆ Fe ₄ Ge ₄ S ₃₂), <i>argirodita</i> (Ag ₈ GeS ₆), en minerales de Zn	1.5	>140
Sn Casiterita (SnO ₂), <i>estannita</i> (Cu ₂ FeSnS)	9.8	305 000
Pb Galena (PbS), <i>cerusita</i> (PbCO ₃), <i>anglesita</i> (PbSO ₄)	14	4 550 000

¹ diamantes industriales, quilates, 1 quilate = 0.2 g. ² Industrial. ² 10⁶ \$.

Obtención de los elementos. La tabla 10.3 resume los principales métodos de obtención de los elementos del grupo 14. El *coque*, una forma poco grafitada de carbono, se prepara por pirolisis de carbón, la mayor parte del coque producido se emplea en la industria del acero. El *carbón negro*, que se emplea en la fabricación de neumáticos, se obtiene por combustión incompleta de hidrocarburos. Los carbones activados se producen a partir de un material carbonáceo (serrín, turba, etc.) que se mezcla con sustancias que deshidratan y oxidan el sustrato orgánico cuando se calientan entre 500-900 °C, estas sustancias son hidróxidos, carbonatos o sulfatos alcalinos, cloruros carbonatos o sulfatos alcalinotérreos ZnCl₂, H₂SO₄ o H₃PO₄. También se elaboran mediante activación con gases cuando se calienta el material carbonáceo con aire a baja temperatura o con vapor, CO₂ o gas de combustión a elevadas temperaturas.

El grafito sintético se puede preparar mediante deposición química en fase vapor (CVD) a partir de hidrocarburos a temperaturas superiores a 2200 °C, por descomposición de carburos térmicamente inestables o por cristalización a partir de mezclas metálicas sobresaturadas con carbón.⁹

Los diamantes se producen¹⁰ a) aplicando elevadas temperaturas y presión a grafito (HPHT); b) mediante deposición química en fase vapor a partir de una mezcla de gases de hidrocarburos (CVD); c) por cavitación por ultrasonido sobre una suspensión de grafito en un líquido orgánico a presión atmosférica y temperatura ambiente.

Tabla 10.3. Grupo 14. Métodos de obtención de los elementos

Método	
C	Diamante y grafito, en minas Coque se obtiene por pirólisis de carbón Grafito sintético mediante el procesos Acheson
Si	Si (pureza 96-99%) reducción de cuarcita o arena con coque de alta pureza en horno de arco eléctrico: $\text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{Si}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g})$ Si (muy puro) para aplicación en semiconductores se obtiene a partir de SiCl_4 o de SiHCl_3 , y posterior reducción con Zn o Mg ultrapuros. Si se funde y se crece en grandes cilindros en forma de monocristal, finalmente se refina luego por zonas
Ge	El GeO_2 , se reduce con H_2 a 530 °C. Se purifica para dar Ge (grado de semiconductor) mediante refinado por zonas
Sn	Fundición de óxido de estaño: $\text{SnO}_2 + \text{carbono}$ en un horno para dar Sn (l)
Pb	$\text{PbS}(\text{s}) + 1.5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{PbO}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g})$ $\text{PbO}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{Pb}(\text{l}) + \text{CO}(\text{g})$ $\text{PbO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{Pb}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g})$
Fl	${}^{244}_{94}\text{Pu} + {}^{48}_{20}\text{Ca} \longrightarrow {}^{292}_{114}\text{Fl}^* \longrightarrow {}^{289}_{114}\text{Fl} + 3 {}^1_0\text{n}$

El silicio necesita ser aislado de sus fuentes naturales (sílice), el proceso produce Si policristalino, para transformarlo en Si monocristalino es necesario crecerlo en forma de lingotes mediante el proceso Czochralski, (Figura 10.1) técnica común para el crecimiento de cristales de alta pureza,¹¹ que posteriormente se cortarán en obleas. El germanio se recupera como un subproducto de la esfalerita de zinc y se obtiene a partir de GeO_2 , que debe precipitarse a $\text{pH} < 5$ para evitar un alto contenido en $\text{Zn}(\text{OH})_2$. El concentrado se trata con HCl/Cl_2 para dar GeCl_4 (pf 83.1 °C) y ZnCl_2 (pf 756 °C). Una vez separado el GeCl_4 se hidroliza para dar GeO_2 puro que se reduce a Ge elemental con H_2 a 530 °C.¹² La purificación final se lleva a cabo mediante el refinado por zonas. El estaño se obtiene mediante reducción carbotérmica del mineral casiterita, SnO_2 , en un horno de reverberación a 1200-1300 °C.¹³ El plomo se aísla a partir de la galena, que es tostada en aire para dar PbO . Este se mezcla con coque y piedra caliza en un alto horno, donde se obtiene un plomo con impurezas de Cu, As, Ag, Sb, Bi, Zn, y Au, que deben eliminarse mediante sucesivos procesos.¹⁴

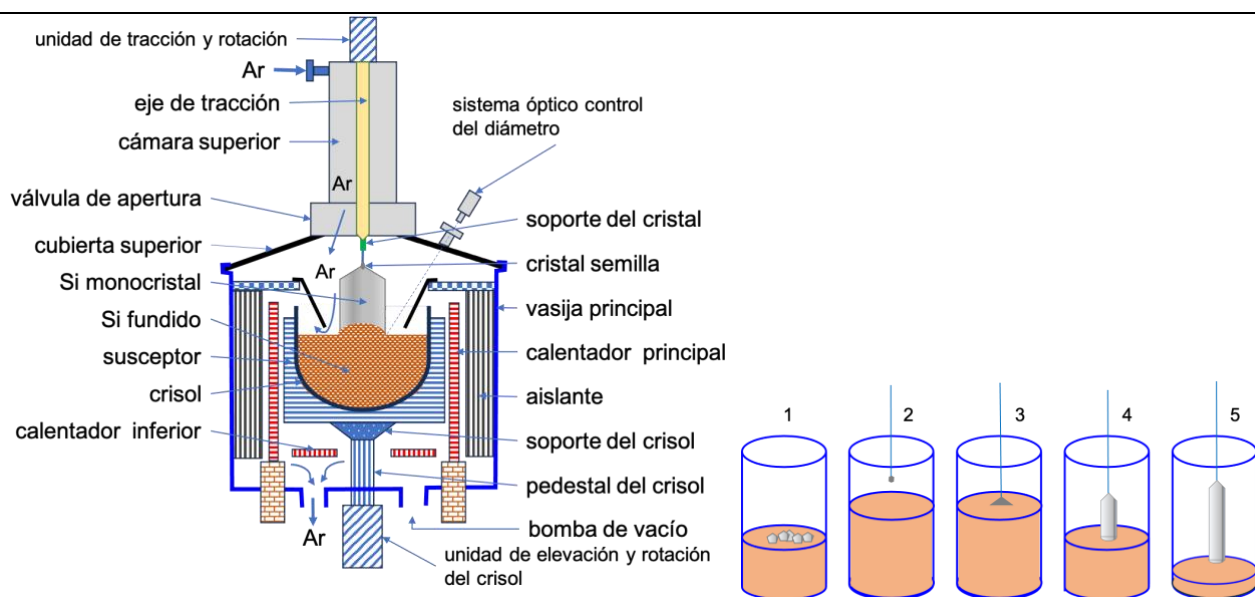


Figura 10.1. Esquema de un cristalizador Czochralski para la obtención de Si de alta pureza. Proceso: (1) Fusión de polisilicio (2) Introducción del cristal semilla, (3) Inicio del crecimiento cristalino, (4) Extracción del cristal, (5) Formación del monocristal de Si.

Propiedades atómicas. Las propiedades atómicas de los elementos del grupo 14 aparecen resumidas en la tabla 10.4. Al tener un número atómico par suelen presentar varios isótopos naturales, siendo el caso del

estaño el más notable con 10 isótopos; el Z del Sn (50) y del Pb (82) son números mágicos (según el modelo de capas para el núcleo, los números mágicos son los números de protones o neutrones en los que se llena una capa), y presentan altas energías de enlace por nucleón.

Como en el grupo 13 el *core* varía considerablemente; así, cuando se trata de C y Si (core: GN) o Ge y Sn (GN+(n-1)d¹⁰) o Pb ([Xe]4f¹⁴5d¹⁰) y tiene una influencia notable en la tendencia de las propiedades. Las energías de ionización disminuyen al descender en el grupo, con las siguientes excepciones:

- 1) El plomo presenta sus cuatro primeros potenciales de ionización con valores ligeramente superiores a los del estaño especialmente I₃ e I₄, esto se debe a los efectos relativistas que afectan sobre todo a los electrones s de los elementos más pesados, pues al ser más penetrantes pasan más tiempo cerca del núcleo y su velocidad viene afectada por la carga nuclear. Se vuelven electrones relativistas lo que implica una mayor masa y una energía de estabilización mayor, lo que hace que sea más difícil ionizar estos electrones externos.
- 2) El germanio tiene los valores de I₃ e I₄ ligeramente superiores a los del silicio. Este hecho se debe al efecto de alternancia, que también va a afectar a la electronegatividad de ambos, fruto de la contracción d. El Ge es un elemento que tienen electrones en el core que son d, estos apantallan pobremente a los electrones más externos (valencia), por lo que los potenciales de ionización de estos electrones son ligeramente superiores para el Ge. En cambio, el Si sólo tiene electrones en orbitales s y p, más penetrantes y con mejor poder de apantallamiento.

Los I₅ de Ge, Sn y Pb, siendo altos, son mucho más bajos que los correspondientes de C y Si. Esto se debe a que el 5º potencial de ionización de los elementos pesados supone eliminar electrones d, menos penetrantes que los s y p, que son los que constituyen el core de los elementos C y Si.

La afinidad electrónica disminuye al descender en el grupo, aunque el elemento cabecera tiene menor valor que el siguiente, se debe a su menor tamaño y a una mayor repulsión electrónica del nuevo electrón con el resto de electrones de valencia. No obstante, son valores elevados, ya que la incorporación de electrón adicional deja al átomo con una configuración electrónica de capa semillena, que otorga una estabilidad adicional. La electronegatividad Pauling disminuye al descender en el grupo, pero la del Ge es ligeramente mayor que la del Si, debido al efecto de alternancia ya comentado.

Las dimensiones atómicas aumentan al descender en el grupo, ya que se incrementa el número de niveles electrónicos. No obstante, el salto entre Si y Ge o Sn y Pb es sensiblemente menor, debido a las contracciones que acompañan al efecto de alternancia en los primeros y los efectos relativistas en los segundos.

Tabla 10.4. Grupo 14. Propiedades atómicas de los elementos

	C	Si	Ge	Sn	Pb	Pb	Fl
Número atómico, Z	6	14	32	50	82		114
Conf. electrónica	[He]2s ² 2p ²	[Ne]3s ² 3p ²	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²		[Cn]7p ²
Nº isótopos naturales	2+1	3	5	10	4		(289) 1.9 s (α)
Peso atómico (IUPAC)¹⁵	[12.0096, 12.0116]	[28.084, 28.086]	72.630(8)	118.710(7)	207.2(1)		
ΔH_f¹⁶ kJ·mol ⁻¹							
I ₁	1086.4	786.5	762.2	708.6	715.6		807.5
I ₂	2352.6	1577.1	1537.5	1411.9	1450.4		1640
I ₃	4620.4	3231.6	3286	2943	3081.7		3370
I ₄	6222.7	4355.5	4411	3930	4084.5		4400
I ₅	37831	16091	8732	7432	6638		5850
ΔH_{AE} kJ·mol ⁻¹	-121.7	-134.115	-118.966	-107.26	-36.375		0
χ_{Pauling}	2.550	1.900	2.010	1.960	1.80		
r_{MET}¹⁷ (NC 12) pm	81.6	125.8	130.7	148.7	173.4		180
r_{COV}¹⁸ (CSD/Pykkko) pm	76(1)/75	111(2)/118	120(4)/121	139(4)/140	146(5)/144		171-177/143
r_{ION}¹⁹ (M ⁴⁺) pm		54	53	69	78		
(M ²⁺)			73	118	119		120

Propiedades físicas. El grupo 14 está constituido por elementos no metálicos (C), semimetálicos (Si, Ge, α -Sn) y metálicos (β -Sn, Pb, Fl). Son elementos con puntos de fusión y ebullición elevados, puesto que en estado sólido los no metales, al tener conectividad de 4, son compuestos covalentes extendidos con estructuras 3D (tipo diamante). (Tabla 10.5). La densidad aumenta al descender en el grupo, el C diamante es una excepción, Los metales Sn y Pb tienen puntos pf bajos. En cuanto a las propiedades conductoras: el diamante es aislante, grafito y grafeno son conductores, Si y Ge son semiconductores y Sn y Pb se comportan como conductores metálicos. La energía del gap va disminuyendo al descender en el grupo, así tenemos que el diamante es aislante, Si, Ge y alfa-Sn que son semiconductores, cada vez con menor E_g . Debido a que las bandas de valencia y conducción se forman con orbitales con número cuántico cada vez mayores, y la separación entre ellos es menor. (Figura 10.2).

Presentan compuestos con estados de oxidación +4, +2 y -4 (C: -4 hasta +4). Al descender en el grupo la estabilidad el estado de oxidación +4 disminuye en detrimento del estado de oxidación +2 (efectos relativistas).

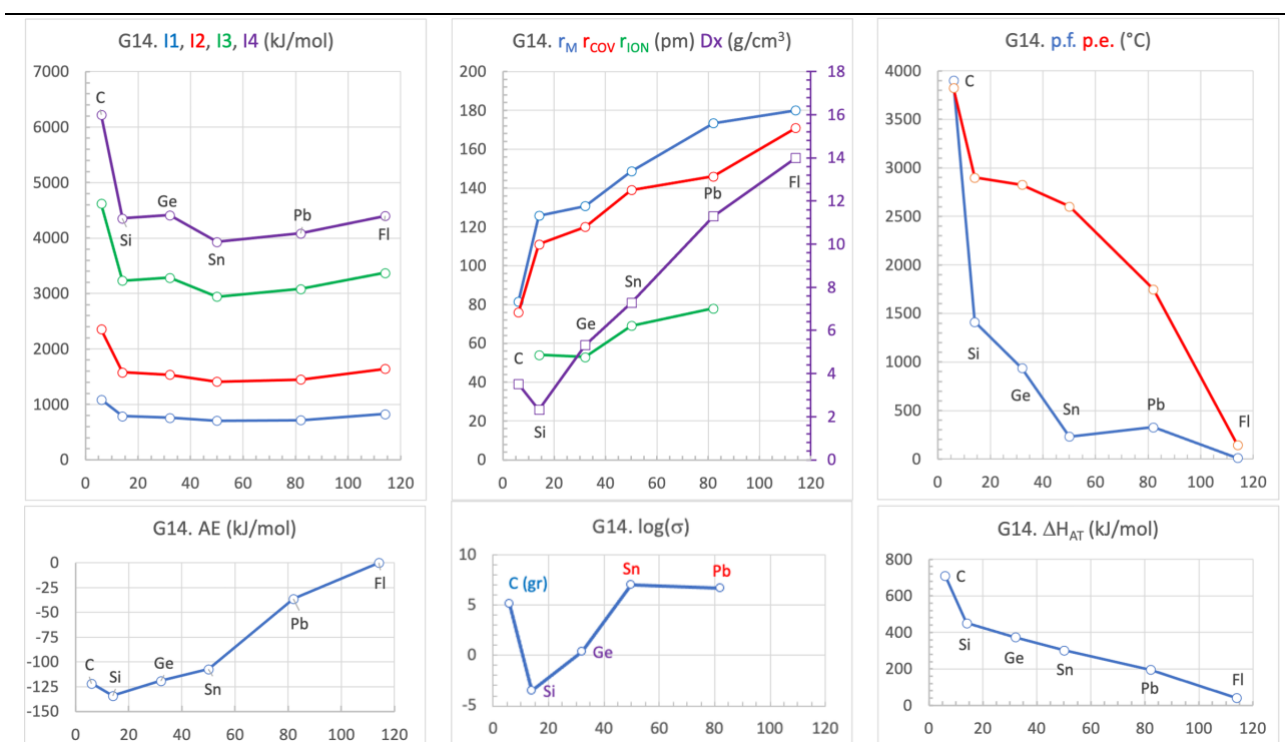


Figura 10.2. Tendencias periódicas de algunas propiedades atómicas y físicas de los elementos del grupo 14.

Tabla 10.5. Grupo 14. Propiedades físicas de los elementos²⁰

			C	Si	Ge	Sn	Pb	Fl
p.f.	°C	graf.10 MPa	4500	1414	938.3	231.97	327.46	11±50
p.e.	°C		3825	2900	2827	2602	1749	147
ΔH_{AT}	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		711.2	451.3	373.8	302	195.7	41.8
Densidad (25 °C)	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	diam. graf.	3.513 2.200	2.329	5.323	α 5.750 β 7.283	11.300	14
σ (0 °C)	$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$	diam. graf.	10^3 - 10^{13} 1.3×10^5	3.16×10^{-4}	2.1000	β 9.09×10^6	4.76×10^6	
k^{21} (25 °C)	$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	diam. l	900	149	60.2	66.8	35.3	
E^{22} (300 K)	GPa		980	113	79.9	49.9	16.1	
E_g	eV		5.47	1.12	0.67	0.080		

Estructura cristalina. Los cuatro primeros elementos del grupo son isoestructurales y adoptan una estructura tipo diamante ($Fd-3m$), donde cada elemento presenta una coordinación tetraédrica, (Figura 10.3, Tabla

10.6). Las dos fases metálicas del grupo: β -Sn cristaliza en una celda tetragonal $I4_1/amd$, con una coordinación octaédrica distorsionada, y el Pb presenta un empaquetamiento cúbico compacto $Fm-3m$. Destaca la densidad tan elevada de carbono diamante, si la comparamos con la del Si que es isoestructural. Esto se debe a que el enlace C-C es muy corto comparado con el enlace Si-Si, fruto de aumento de tamaño que supone pasar del segundo al tercer periodo. Esto hace también que el diamante sea extremadamente duro.

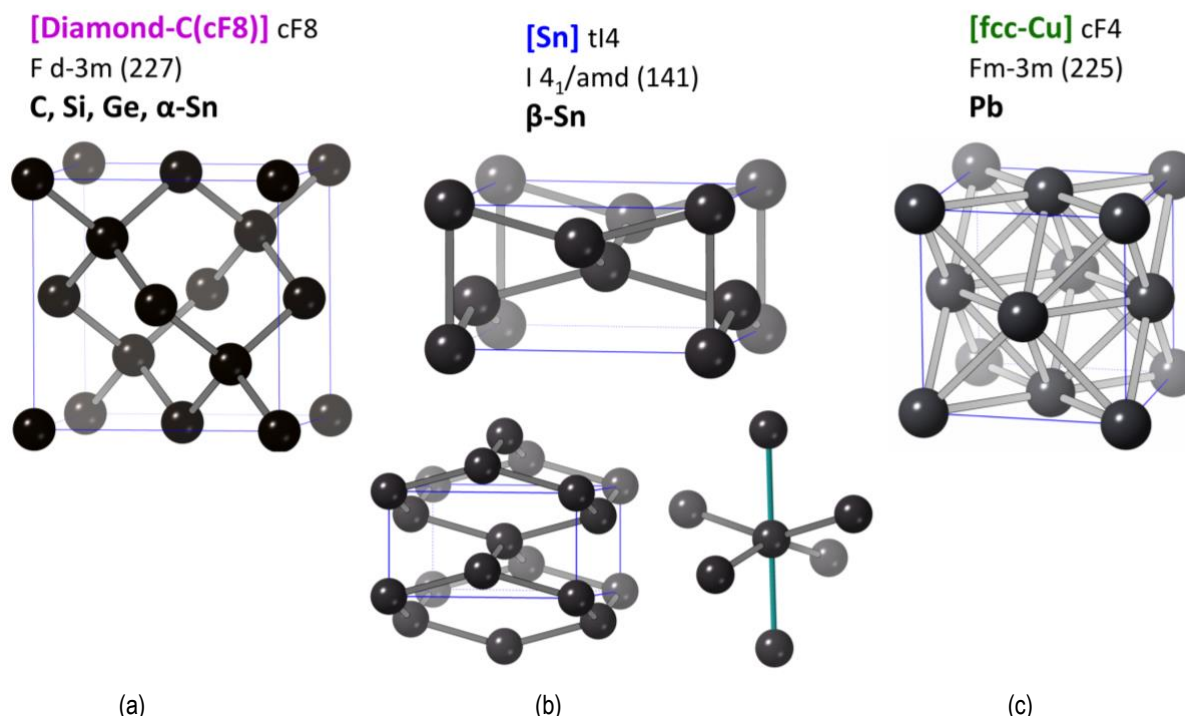


Figura 10.3. Estructuras tipo de los elementos del grupo 14: (a) carbono, silicio, germanio y α -estaño; (b) β -estaño; (c) plomo.

Tabla 10.6. Grupo 14. Estructura cristalina de los elementos

	C	Si	Ge	Sn (α)	Sn (β)	Pb
ICSD	76766	76268	43422	40039	43613	64808
GE	$Fd-3m$ (227)	$Fd-3m$	$Fd-3m$	$Fd-3m$	$I4_1/amd$ (141)	$Fm-3m$ (225)
Pearson	cF8	cF8	cF8	cF8	tI4	cF4
a Å	3.5670	5.43086(3)	5.65675(1)	6.4892(1)	5.8327	4.9506
c					3.1825	
V Å ³	45.38	160.2	181.0	273.3	108.3	121.33
Z	8	8	8	8	4	4
D g·cm ⁻³	3.514	2.344	5.325	5.769	7.285	11.346
E-E Å	1.544	2.352	2.45	2.81	3.02-3.18	3.50

Formas alotrópicas del carbono. La tabla 10.7 resume los datos estructurales para el carbono en sus diferentes formas alotrópicas, las formas extendidas: 3D, diamante ($Fd-3m$), lonsdaleita (diamante hexagonal: $P6_3/mmc$); 2D, grafito (2H: $P6_3/mmc$; 3R: $R3-mr$), C₆₀ tetragonal ($P4_2/mmc$, $Immm$) y las moleculares: C₆₀ (cúbico: $Pa3-$; $Fm-3m$; $Fm3-$), C₇₀ ($Pbnm$).²³

El grafito se compone de redes planas hexagonales de átomos de carbono (una única capa de estos anillos hexagonales recibe el nombre de *grafeno*): en el grafito-2H las capas se apilan según la secuencia ABAB..., mientras que en el grafito-3R la secuencia de apilamiento es ABC... . En ambas formas la distancia C-C dentro de una capa = 141.5 pm y el espacio interlaminar = 335.4 pm. Las dos formas son interconvertibles por molienda o calentamiento a T > 1025 °C. A la presión de 15 GPa y temperatura de 1025°C el grafito se transforma preferentemente en diamante hexagonal.²⁴

Tabla 10.7. Datos cristalográficos de algunas formas alotrópicas del carbono

	C (diamante)	C (lonsdaleita)	C (grafito-2H)	C (grafito-3R)	C ₆₀ (T)	C ₆₀ (C)	C ₇₀
ICSD	76766	27422	76767	31829	96620	66729	75506
GE	<i>Fd-3m</i> (227)	<i>P6₃/mmc</i> (194)	<i>P6₃/mmc</i> (194)	<i>R-3mr</i> (166)	<i>Immm</i> (71)	<i>Pa-3</i> (205)	<i>Pbnm</i> (62)
a Å	3.566990(3)	2.52	2.464(2)	3.635	9.083(2)	14.0408(1)	10.016(6)
b							17.349(10)
c			6.711(4)		15.077(3)		18.53(5)
α °				39.49			
V Å ³	45.38	22.66	35.29	17.48	1236.06	2768.05	3219.9
Z	8	4	4	2	2	4	4
D g·cm ⁻³	3.514	3.521	2.261	2.282	1.936	1.728	1.732
E-E pm	154.4	154.4	141.5	141.5	136-153	136-148	137-148
capa-capa			335.4	335.4			
cent.-cent.					908.3	992.8	1000.3

Fullerenos. Durante los experimentos destinados a comprender los mecanismos por los que se forman moléculas de carbono de cadena larga en el espacio interestelar, se vaporizó grafito mediante irradiación láser, produciendo un clúster notablemente estable de 60 átomos de carbono, se formaban nuevos alótropos de carbono, los fullerenos.²⁵ Son especies moleculares y la familia incluye a C₆₀, C₇₀, C₇₆, C₇₈, C₈₀ and C₈₄. El fullereno C₆₀ cúbico presenta un empaquetamiento cúbico compacto de C₆₀ con distancias de enlace C-C = 136-148 pm, (Figura 10.4).

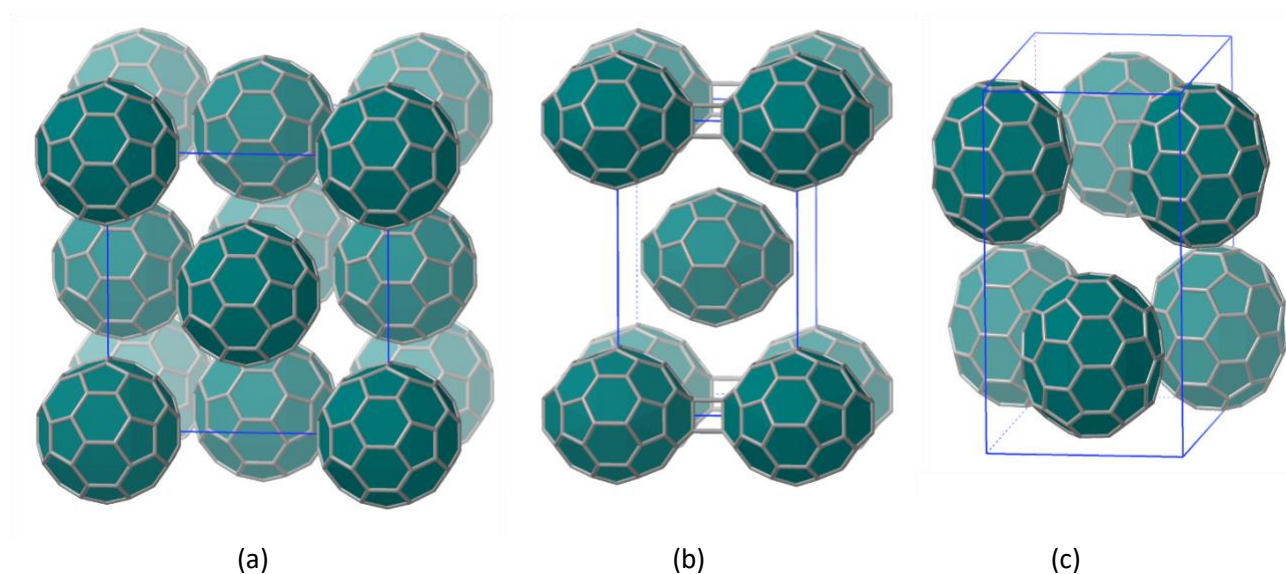


Figura 10.4. Estructuras cristalinas de (a) fullereno C₆₀(C); (b) fullereno polimérico C₆₀(T); fullereno C₇₀.

Nanotubos de carbono. Estos compuestos fueron descubiertos en 1991 por Sumio Iijima y consisten en tubos alargados formados por capas de grafeno enrolladas.²⁶ En la figura 10.5 se esquematiza los diferentes tipos de nanotubos:

- pared única (SWCNT: *single-walled carbon nanotube*) consisten en una capa de grafeno enrollada en cilindros de $\varnothing \sim 1$ nm
- multipared (MWCNT *multi-walled carbon nanotube*) formados por una serie de tubos concéntricos o enrollados varias vueltas.

Dependiendo del punto de anclaje en el enrollamiento de la lámina de grafeno se pueden obtener tres tipos de nanotubos: sillón (*armchair*: n, n), zigzag (n, 0), quiral (*chiral*: n, m).

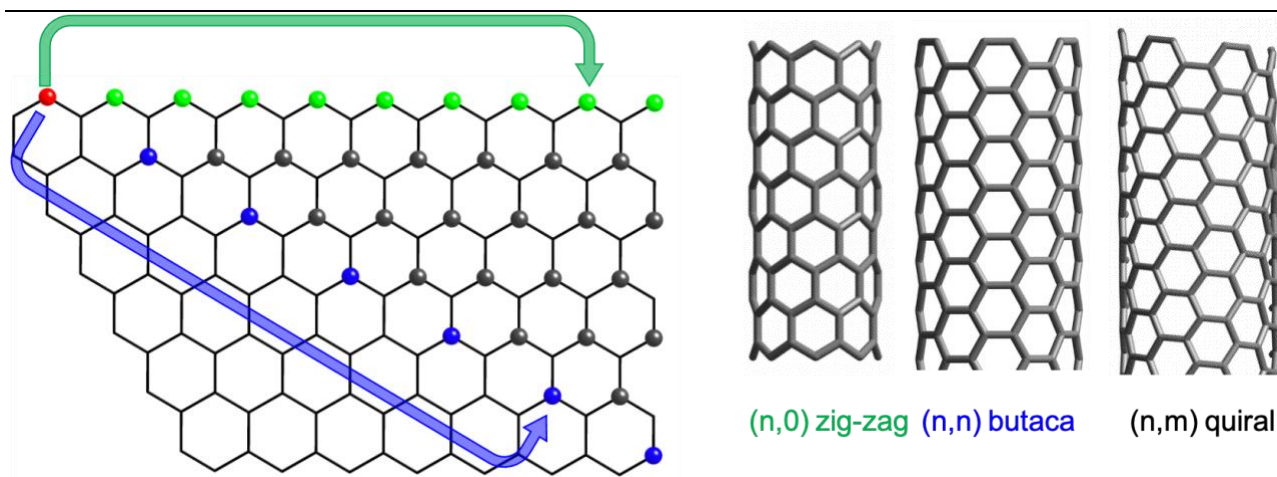
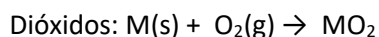
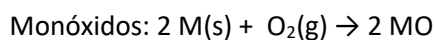


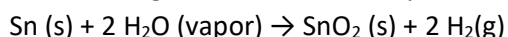
Figura 10.5. Enrollamiento de una lámina de grafeno para producir los distintos tipos de nanotubos de carbono.²⁷

Propiedades químicas. Presentan una configuración electrónica ns^2np^2 . C es un no metal, Si y Ge son semimetales y Sn y Pb metales. La reactividad general del G14 en su conjunto es difícil de determinar, y la reactividad de cada elemento debe ser considerada individualmente. Forman compuestos H, N, O y halógenos.

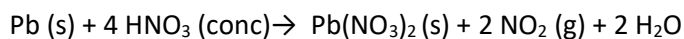
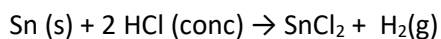
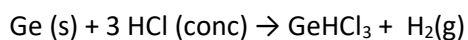
Reacción con (aire) O_2



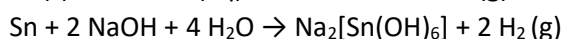
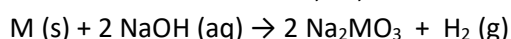
Reacción con agua M: C, Si, Ge y Pb no reaccionan



Reacción con ácidos Ácidos no oxidantes no atacan C y Si



Reacción con álcalis M: Si, Sn, Pb



Tendencias

1. El estado de oxidación + 2 se estabiliza respecto al +4 al descender en el grupo. Los haluros, óxidos y sulfuros de iones M^{2+} se vuelven más estables a medida que bajamos en el grupo. PbO_2 es un agente oxidante fuerte, mientras que el resto de MO_2 no lo son. Los compuestos en estados de oxidación bajos son más iónicos.
2. Los hidruros y los alquilos se vuelven menos estables al descender en el grupo. Las entalpías de enlace M-H y M-C decrecen al bajar en el grupo. El poder reductor de los MX_4 aumenta al descender en el grupo. La velocidad de hidrólisis del enlace M-C sigue la tendencia $Pb \gg Sn \gg Ge > Si$.
3. Poseen la capacidad de formar cadenas (catenación). La tendencia disminuye al descender en el grupo, puesto que disminuye la fuerza del enlace M-M: $C \gg Si > Ge \approx Sn \gg Pb$.
4. Capacidad de formar enlaces múltiples. La capacidad de los elementos para formar enlaces múltiples disminuye según: $C-C > Si-Si > Ge-G > Sn-Sn > Pb-Pb$, debido a que el solapamiento $p_\pi-p_\pi$ se vuelve menos favorable. Esto tiene las siguientes consecuencias: (a) no se ha observado alótropos de los elementos más pesados que el C que presenten estructuras tipo grafito; (b) no existen análogos al eteno y etino en compuestos de Si, Ge y Sn; (c) los análogos de CO_2 y CS_2 son compuestos covalentes extendidos, en lugar de moléculas discretas.

5. Los elementos se vuelven progresivamente más metálicos al descender en el grupo.
6. Los óxidos se vuelven más básicos a medida que descendemos en el grupo. CO_2 y SiO_2 son ácidos, GeO_2 es ácido con cierto carácter anfótero, SnO_2 es anfótero. Para los elementos por debajo del carbono, los enlaces M-O son lo suficientemente fuertes como para que los óxidos sean susceptibles de hidrólisis.
7. Los números de coordinación típicos aumentan al descender en el grupo. Se observa claramente en la transición de compuestos MF_4 , que pasan de moleculares (C, Si, Ge) a poliméricos (Sn, Pb) con estructuras basadas en octaedros que comparten vértices, todos estos compuestos son ácidos de Lewis. También se observa un incremento en los números de coordinación al estudiar los oxoaniones: CO_3^{2-} (TP-3); SiO_4^{4-} (T-4); $\text{Ge}(\text{OH})_6^{2-}$, $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$, $\text{Pb}(\text{OH})_6^{2-}$ (OC-6). Los cloruros de Ge, Sn y Pb reaccionan con HCl para formar especies $[\text{MCl}_6]^{2-}$, mientras que SiCl_4 se hidroliza y CCl_4 no reacciona.

3. Compuestos de los elementos del grupo 14

Carburos. El carbono forma una amplia variedad de compuestos tanto con metales como no metales. Los compuestos de carbono con los elementos menos electronegativos (excepto H) reciben el nombre de carburos, y al igual que los hidruros y boruros se clasifican en iónicos, covalentes y metálicos y se podría añadir los derivados de los fullerenos. En la tabla 10.8 se listan los carburos de los elementos que presentan estructuras cristalinas en la ICSD.

Tabla 10.8. Estructuras conocidas de compuestos binarios de carbono en la ICSD (2022). carburos iónicos (amarillo); carburos metálicos (verde); carburos covalentes (azul).

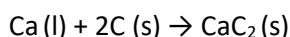
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li ₂ C ₂ LiC ₆ LiC ₁₂ LiC ₁₈	Be ₂ C											B ₄ C B ₁₃ C ₂ B ₅₀ C ₂	C C ₈ C ₆₀ C ₇₀	C ₃ N ₄ C ₂ N ₂	CO CO ₂ C ₃ O ₂	CF ₄ C ₃ F ₆ C ₆ F ₁₀	Ne
3	Na ₂ C ₂	MgC ₂ Mg ₂ C ₃											Al ₄ C ₃	SiC Si ₅ C ₃	P	CS ₂ C ₃ S ₈ C ₆ S ₈	CCl ₄ C ₂ Cl ₆	Ar
4	K ₂ C ₂ KC ₈	CaC ₂	ScC ScC ₂ Sc ₂ C Sc ₂ C ₃ Sc ₃ C ₄ Sc ₄ C ₃	TiC TiC ₂ Ti ₂ C Ti ₈ C ₅ TiC _x	VC V ₇ C V ₄ C ₃ V ₁ C ₅ V ₈ C ₇	CrC Cr ₃ C Cr ₃ C ₂ Cr ₇ C ₃ Cr ₂₃ C ₆	Mn ₃ C Mn ₅ C ₂ Mn ₇ C ₃	Fe ₂ C Fe ₃ C Fe ₄ C Fe ₅ C ₂ Fe ₇ C ₂ Fe ₂₃ C ₆	Co ₂ C Co ₃ C	Ni ₃ C	Cu	Zn	Ga	Ge	As	CSe ₂	CBr ₄	Kr
5	Rb ₂ C ₂ RbC ₈	SrC ₂	YC YC ₂ Y ₂ C Y ₂ C ₃ Y ₄ C ₅ Y ₄ C ₇	ZrC ZrC _x	NbC Nb ₂ C Nb ₂ C ₃ NbC _x	MoC Mo ₂ C Mo ₂ C ₂ MoC _x	Tc	RuC	Rh ₂ C	PdC _x	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Cl ₄ C ₂ I ₂	Xe
6	Cs ₂ C ₂ CsC ₈	BaC ₂	LaC ₂ La ₂ C ₃	HfC HfC _x	TaC Ta ₂ C Ta ₄ C ₃ TaC _x	WC W ₂ C WC _x	ReC ReC ₂ Re ₂ C	OsC	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
			Ln	CeC CeC ₂ Ce ₂ C ₃	PrC ₂ Pr ₂ C ₃	NdC ₂ Nd ₂ C ₃	Pm	SmC ₂ Sm ₂ C ₃	EuC ₂ EuC ₆	GdC ₂ Gd ₂ C ₃	TbC ₂ Tb ₂ C Tb ₂ C ₃	DyC ₂ Dy ₂ C Dy ₂ C ₃	HoC ₂ Ho ₂ C Ho ₂ C ₃ Ho ₃ C ₄	ErC ₂ Er ₂ C ₃ Er ₃ C ₄	TmC ₂ Tm ₂ C ₃ Tm ₃ C ₄	YbC ₂ Yb ₂ C ₃ Yb ₃ C ₄	LuC ₂ Lu ₂ C ₃ Lu ₃ C ₄	
			An	ThC ThC ₂ Th ₂ C ₃ ThC _x	PaC PaC ₂	UC UC ₂ U ₂ C ₃	NpC Np ₂ C ₃	PuC PuC ₂ Pu ₂ C ₃	Am ₂ C ₃	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Carburos iónicos: Los carburos salinos se forman con los elementos más electropositivos (G1, G2, G3, lantánidos y Al) (Figura 10.6). Se caracterizan por la presencia de los aniones en la red cristalina:

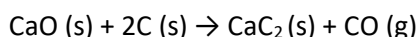
- C⁴⁻ en los metanuros (Al₄C₃, Be₂C)
- C₂²⁻ en los acetiluros (Na₂C₂, CaC₂, LnC₂)
- C₃⁴⁻ en los alenuros o propinuros (Li₄C₃, Mg₂C₃)

Métodos de síntesis:

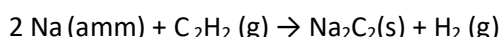
Reacción directa de los elementos a T altas (>2000 °C):



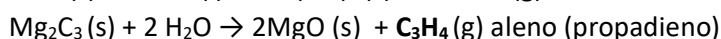
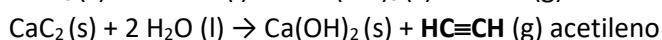
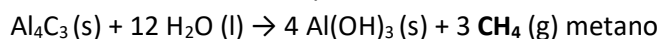
Reacción de un óxido metálico con carbono a T altas (2000 °C):



Reacción de acetileno con una disolución metal-amoniaco:



La hidrólisis de carburos iónicos produce hidrocarburos correspondientes



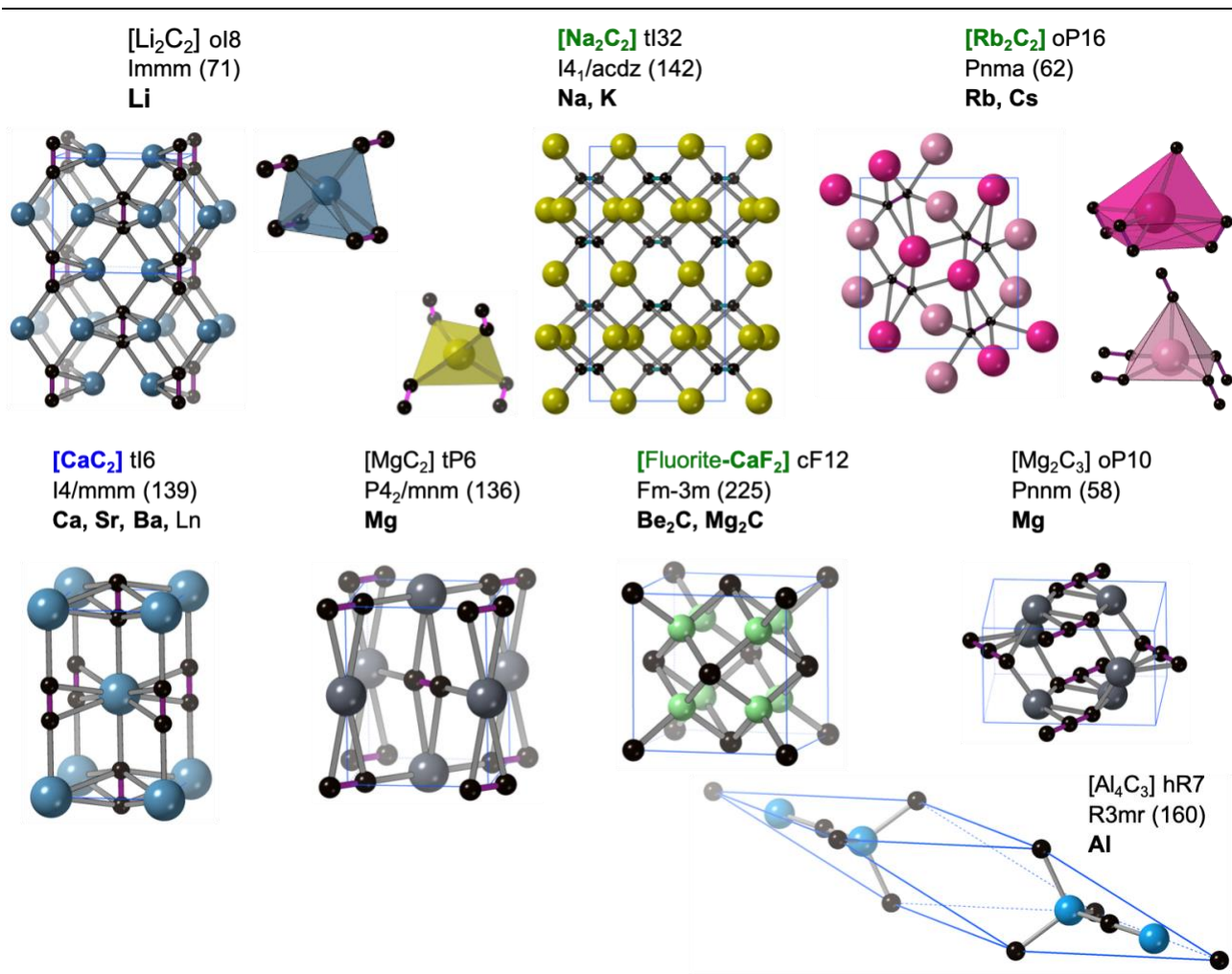


Figura 10.6. Estructuras tipo de carburos salinos

Carburos covalentes: Se conocen pocos carburos covalentes ya que la mayoría de los no metales son más electronegativos que el carbono. Sin embargo, dos de los más conocidos son el carburo de silicio (SiC) y el carburo de boro (B₄C), se caracterizan por ser materiales duros, inertes y refractarios. El carburo de silicio, carborundo presenta una estructura similar a la del diamante, se encuentra en la naturaleza como el mineral moissanita. El SiC en polvo se produce a gran escala desde 1893 para su uso como abrasivo. Además, se utiliza ampliamente en la industria electrónica de semiconductores alta T/alto V. Grandes monocristales de SiC se crecen por el método Lely²⁸ que se pueden cortar en gemas conocidas como moissanita sintéticas, cuya dureza es de 9.5 en la escala de Mohs, (Figura 10.7).

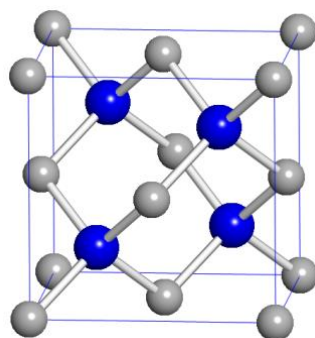
Carburos metálicos: Cuando se calientan la mayoría de los metales con carbono, su red cristalina se expande debido a que átomos de carbono ocupan posiciones intersticiales. El metal adquiere una mayor dureza y un punto de fusión más elevado, pero también se vuelve más frágil. Los carburos intersticiales son los compuestos de carbono con los metales de los G4, 5 y 6. La estructura de los carburos intersticiales, formados mediante calentamiento de C con metales con $r_m > 130$ pm, se puede describir en términos de empaquetamientos compactos de metales con los átomos de C ocupando los huecos octaédricos, (Tabla 10.9).

El carburo de wolframio (WC, ICSD: 43380) es un compuesto extremadamente duro y denso que tiene diversas aplicaciones debido a sus propiedades físicas y químicas únicas, su dureza es comparable a la del corindón. Es un material esencial en muchas industrias debido a su capacidad para resistir el desgaste y la abrasión, así como su resistencia a altas temperaturas. Su uso en herramientas de corte y otras aplicaciones donde se requiere una alta durabilidad lo convierte en un material indispensable en la fabricación moderna.

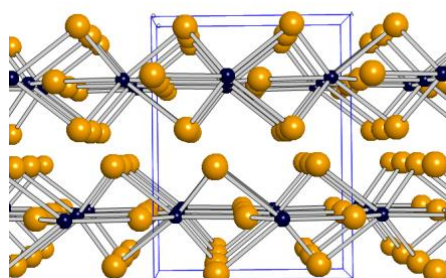
Algunos metales, con radio menor de 130 pm, forma carburos metálicos, pero sus redes metálicas aparecen distorsionadas. Como resultado, tales compuestos son más reactivos que los carburos intersticiales. El más importante de estos carburos es el Fe_3C , cementita, son los microcristales de cementita los responsables de que el acero posea una mayor dureza que el hierro puro. La presencia de cementita en el acero también puede afectar otras propiedades, como la tenacidad y la ductilidad. Dependiendo de la cantidad y distribución de cementita, se pueden obtener diferentes tipos de acero con propiedades específicas para aplicaciones particulares, como herramientas de corte, estructuras de construcción, o componentes de maquinaria.

Tabla 10.9. Características estructurales de los carburos de los metales de transición

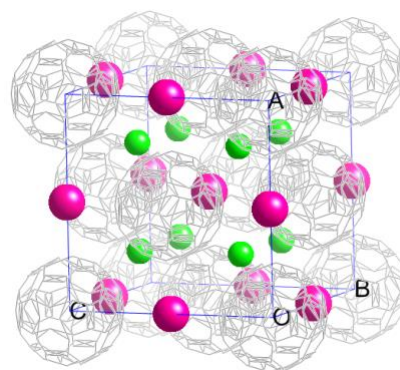
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Estructura tipo	NC (M)	NC (C)
ScC ScC ₂ Sc ₂ C Sc ₂ C ₃ Sc ₃ C ₄ Sc ₄ C ₃	TiC TiC ₂ Ti ₂ C Ti ₈ C ₅ TiC _x	VC V ₂ C V ₄ C ₃ V ₆ C ₅ V ₈ C ₇	CrC Cr ₃ C Cr ₃ C ₂ Cr ₇ C ₃ Cr ₂₃ C ₆	Mn ₃ C Mn ₅ C ₂ Mn ₇ C ₃	Fe ₂ C Fe ₃ C Fe ₄ C Fe ₅ C ₂ Fe ₇ C ₃ Fe ₂₃ C ₆	Co ₂ C Co ₃ C	Ni ₃ C	Cu	Zn	NaCl cF8 Ti ₂ C cF48 Fe ₂ N oP12 CdI ₂ hP3 Fe ₂ C oP6 Pu ₂ C ₃ cI40 Fe ₃ C oP16 Cr ₃ C ₂ oP20 Mo ₃ C ₂ hP10 Sc ₃ C ₄ tP70 Th ₃ P ₄ cI28 Hf ₄ N ₃ hR7 Mn ₅ C ₂ mS28 Cr ₇ C ₃ oP40 Cr ₂₃ C ₆ cF116 CaC ₂ tI6 WC hP2 Re ₂ N hP6 W ₂ C hP3	OC-6 PY-3 TP-3 PY-3 TP-3 TCTPR-9 TP-3 vOC-5,T-4 OC-6, TPR-6 OC-6 OC-6 OC-6 TPR-6 vOC-3,-4, A-2 TP-3 SP-4 vOC-4 vT-3 HD-10 TPR-6 vOC-3 TPR-6	OC-6 OC-6 OC-6 OC-6 OC-6, C ₂ ²⁻ cSAPR-8 cTPR-7 OC-6 OC-6, C ⁴⁻ C ₂ ²⁻ C ₃ ⁴⁻ cTPR-8 OC-6 cTPR-7 cTPR-8 SAPR-8 OC-6, C ₂ ²⁻ TPR-6 TPR-6 OC-6
YC Y ₂ C Y ₂ C ₃ Y ₃ C ₄ Y ₄ C ₇	ZrC ZrC _x	NbC Nb ₂ C Nb ₄ C ₃ NbC _x	MoC Mo ₂ C Mo ₃ C ₂ MoC _x	Tc	RuC	Rh ₂ C	PdC _x	Ag	Cd			
LaC ₂ La ₂ C ₃	HfC HfC _x	TaC Ta ₂ C Ta ₄ C ₃ TaC _x	WC W ₂ C WC _x	ReC ReC ₂ Re ₂ C	OsC	Ir	Pt	Au	Hg			



(a)



(b)



(c)

Figura 10.7. Estructuras cristalinas de (a) SiC (moissanita); (b) Fe_3C (cementita); (c) $\text{Cs}_2\text{KC}_{60}$

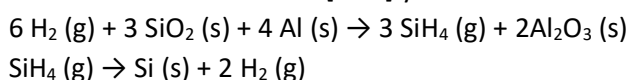
Fullereno y derivados: Los fullerenos se pueden reducir para dar sales de fulleruros, C_{60}^{n-} (n:1-12). Los fulleruros binarios de los metales alcalinos son sólidos que tienen las siguientes estequiometrías: RbC_{60} , Na_2C_{60} , M_3C_{60} (M: Li, Na, Rb; MM'_2), Rb_4C_{60} , M_6C_{60} (M: Na, Rb). La estructura del M_3C_{60} consiste en un FCC de aniones C_{60}^{3-} en los que los iones alcalinos ocupan la totalidad de los huecos octaédricos y tetraédricos. Algunos compuestos son conductores a TA y superconductores a $T < 40$ K: $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$ ($T_c = 33$ K) y Cs_3C_{60} ($T_c = 40$ K).

Siliciuros. Un siliciuro es un compuesto que contiene silicio con otros elementos más electropositivos, se preparan por reacción directa del silicio con el correspondiente metal a altas temperaturas. Los átomos de Si en estos compuestos presentan varios modos de organización:

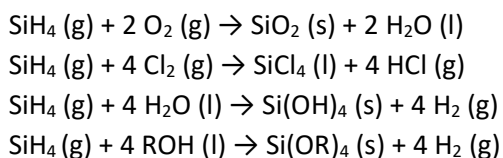
- Átomos de Si aislados: conductores eléctricos Cu_5Si , $(\text{V,Cr,Mn})_3\text{Si}$, Fe_3Si , Mn_3Si , y no-conductores $(\text{Mg,Ge,Sn,Pb})_2\text{Si}$, $(\text{Ca,Ru,Ce,Rh,Ir,Ni})_2\text{Si}$
- Pares Si_2 : U_3Si_2 , siliciuros de Hf y Th
- Tetraedros Si_4 : KSi , RbSi , CsSi
- Cadenas Si_n : USi , $(\text{Ti,Zr,Hf,Th,Ce,Pu})\text{Si}$, CaSi , SrSi , YSi
- Capas hexagonales de Si tipo grafito: $\beta\text{-USi}_2$, siliciuros de Ln y An
- Capas corrugadas de Si: CaSi_2
- Estructuras abiertas 3D de Si: SrSi_2 , ThSi_2 , $\alpha\text{-USi}_2$

Hidruros del grupo 14. Los hidruros más comunes de los elementos del G14 tienen por fórmula EH_4 : metano, silano, germano, estano y plumbano. Son hidruros covalentes moleculares volátiles. Además, carbono y silicio forman hidruros moleculares con cadenas basados en enlaces C-C o Si-Si, pero los hidrocarburos caen dentro del ámbito de la química orgánica. La estabilidad de los hidruros varía de acuerdo con $\text{SiH}_4 < \text{GeH}_4 > \text{SnH}_4 > \text{PbH}_4$, que es un ejemplo del *efecto de alternancia*. La presencia de grupos alquilo o arilo estabiliza los hidruros de los tres elementos.

Silanos. Los silanos consisten en una cadena de átomos de silicio covalentemente unidos entre sí y a átomos de hidrógeno cuya fórmula general es $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$. El silano, SiH_4 , se prepara comercialmente por reducción de SiO_2 con Al a altas presiones de H_2 en una mezcla de sales fundidas (NaCl and AlCl_3), también se obtiene por reacción de SiCl_4 o SiF_4 con $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ y es una fuente de Si puro.



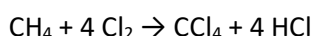
Los silanos son mucho más reactivos que los alcanos y su estabilidad decrece al aumentar el tamaño de la cadena. El propio silano, SiH_4 , se inflama espontáneamente en el aire, reacciona violentamente con halógenos y se hidroliza en agua:



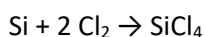
Esta mayor reactividad que los hidrocarburos se atribuye al mayor radio del Si, que permite el ataque de nucleófilos, la mayor polaridad del enlace Si-H y la disponibilidad de orbitales *d* de baja energía que pueden facilitar la formación de aductos.

Haluros del grupo 14. Los elementos del grupo 14 forman numerosos compuestos halogenados con una gran diversidad de estequiometrías: MX_4 , MX_2 y M_mX_n , siendo los tetrahaluros los compuestos más estables y más extensamente estudiados de este grupo (Tabla 10.10). Los elementos Si, Ge y Sn reaccionan con todos los halógenos para formar tetrahaluros. El carbono sólo reacciona con el flúor y el plomo forma dihaluros estables.

Síntesis. El CF_4 es muy inerte y se prepara haciendo reaccionar SiC y F_2 , el subproducto SiF_4 se elimina haciendo pasar a través de NaOH (aq). El CCl_4 es un disolvente industrial común con un olor característico, se prepara haciendo reaccionar CS_2 o CH_4 con Cl_2



En el laboratorio, SiCl_4 se prepara tratando Si con cloro:



Los tetrahalometanos y los alcanos parcialmente halogenados proporcionan rutas de síntesis a una gran variedad de derivados, principalmente por sustitución nucleófila de uno o más halógenos. La velocidad de las reacciones de sustitución nucleófila se incrementan en el orden: $\text{F} \ll \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$.

Los tetrahaluros de carbón difieren marcadamente del resto de los EX₄ del grupo, ya que son inertes frente al agua, álcalis y no forman complejos con haluros metálicos. Todos los tetrahalometanos son termodinámicamente inestables con respecto a la hidrólisis, la ausencia de orbitales d en el carbono impide que la reacción transcurra a través de un intermedio pentacoordinado:

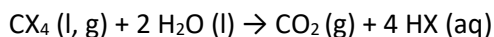


Tabla 10.10. Grupo 14. Propiedades físicas de los tetrahaluros EX₄.²⁹

Haluro	Aspecto	p.f. °C	p.e. °C	ΔH_f° kJ·mol ⁻¹	Estructuras tipo	E-X pm
CF ₄ (g)	incoloro	-183.5	-128.5	-933.44	CF ₄ mP20 CM T-4	132-133
CCl ₄ (l)	incoloro	-22.9	76.7	-124.04	CCl ₄ mS160 CM T-4	172-180
CBr ₄ (s)	amarillo pálido	94.5	189.7	58.7	CCl ₄ mS160 CM T-4	182-197
Cl ₄ (s)	rojo brillante	171	d 130	392.5	Cl ₄ tI10 CM T-4	215.4
SiF ₄ (g)	incoloro	-95.0	-90.3	-1614.32	SiF ₄ cI10 CM T-4	154.9
SiCl ₄ (l)	incoloro	-68.7	57.6	-693	SiCl ₄ mP20 CM T-4	201
SiBr ₄ (l)	incoloro	5.2	152.8	-457.3	SnI ₄ cP40 CM T-4	219
SiI ₄ (s)	incoloro	120.5	287.5	-189.5	SnI ₄ cP40 CM T-4	241-243
GeF ₄ (g)	incoloro	tp -15	s -36.5	-1190.2	SiF ₄ cI10 CM T-4	166.1
GeCl ₄ (l)	incoloro	-51.5	86.	-531.8	SiCl ₄ mP20 CM T-4	209
GeBr ₄ (s)	incoloro	26.1	186.4	-347.7	SnI ₄ cP40 CM T-4	226
GeI ₄ (s)	naranja	146	348	-141.8	SnI ₄ cP40 CM T-4	250
SnF ₄ (s)	incoloro		s 705		SnF ₄ tI10 2D OC-6	t 187.4; p 202.5
SnCl ₄ (l)	incoloro	-34.1	114.2	-511.3	SiCl ₄ mP20 CM T-4	228
SnBr ₄ (s)	incoloro	29.1	205	-377.4	SiCl ₄ mP20 CM T-4	237-243
SnI ₄ (s)	incoloro	144.5	346		SnI ₄ cP40 CM T-4	266
PbF ₄ (s)	amarillo	600		-941.8	SnF ₄ tI10 2D OC-6	t 194.4; p 212.4
PbCl ₄ (aceite)	amarillo	-15	d 50	-329.3	PbCl ₄ mS20 CM T-4	236

La reacción para el enlace C-F es muy lenta, de hecho, los polímeros de fluorocarbono son muy resistentes al agua. Pero no deberíamos usar sodio (u otro agente reductor fuerte) para secar estos disolventes ya que se reducen de forma violenta pues la reacción es muy exotérmica.

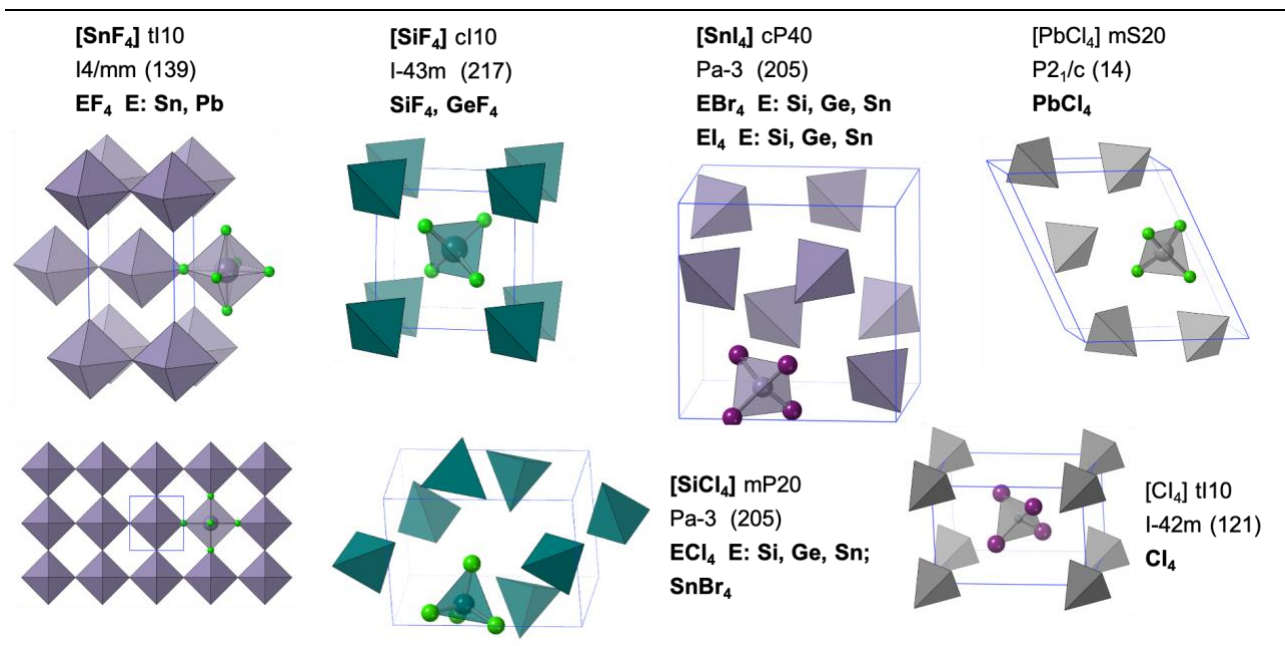
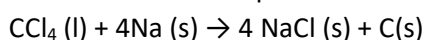


Figura 10.8. Estructuras tipo de los haluros de los elementos del grupo 14.

Desde el punto de vista estructural todos los tetrahaluros son moleculares con coordinación T-4, con la excepción de los tetrafluoruros de estaño y plomo que son covalentes extendidos y como presentan una coordinación octaédrica se organizan en capas de octaedros que comparten las cuatro posiciones ecuatoriales (Figura 10.8).

Clorofluorocarbonos (CFC). Son sustancias que contienen carbono, cloro, flúor y a veces hidrógeno. Thomas Midgley, Jr., un químico de la GM, sintetizó en 1920 el primer CFC, diclorodifluorometano, CCl_2F_2 (CFC-12). Este descubrimiento formaba parte de una investigación sobre sustancias refrigerantes cuyos códigos comerciales se deben interpretar de la siguiente manera: primer dígito = nº de C-1. Para los CFC de 1 C el cero se elimina; segundo dígito = nº de H +1; tercer dígito = nº de F y los isómeros estructurales se distinguen con "a," "b," etc. Así, CFCl_3 = CFC-11 y CF_2Cl_2 = CFC-12.

Hidrofluorocarbonos (HFC). Son compuestos moleculares que contienen carbono, hidrógeno y flúor. La ausencia de Cl en su composición significa que no pueden afectar a la capa de ozono. Los HFC son la alternativa más prometedora a los CFC, p. ej. $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{F}$ (HFC-134a).

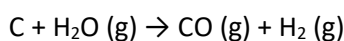
Óxidos del grupo 14. Los elementos del grupo 14 forman óxidos con estados de oxidación +4, +2 y mixtos, siendo el +2 el más estable a medida que descendemos en el grupo (Tabla 10.11).

Tabla 10.11. Grupo 14. Propiedades físicas de los óxidos.

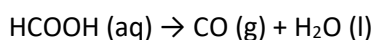
	Óxido	Mineral	p.f. °C	p.e. °C	ΔH_f° kJ·mol ⁻¹	Estructura tipo	E-O pm
C	CO (g)		-205.2	-191.5	-110.5	CO cP8 CM	106.3
	CO ₂ (g)		-56.6	s -78.5	-393.5	CO ₂ cP12 CM L-2	114.9
	C ₃ O ₂ (g)		-111.3	6.8	-92.4	C ₃ O ₂ oP40 CM L-2	C-O:114; C-C: 125
Si	SiO ₂ (s)	<i>cuarzo tridimita, cristobalita stishovita, coesita, zeolitas</i>	tf 870 tf 1469 1725	2950	-910.9	SiO ₂ hP9 3D T-4 ICSD: 670 hits	157-165
	Ge GeO ₂ (s)	<i>argutita</i>	1115		-580.0	TiO ₂ tP6 3D OC-6	186-190
Sn	SnO (s)	<i>romarchita</i>	977		-280.7	PbO tP4 2D SS-4	222.4
	SnO ₂ (s)	<i>casiterita</i>	1630	1800	-577.6	TiO ₂ tP6 3D OC-6	205
	Sn ₃ O ₄ (s)					Sn ₃ O ₄ mP14 2D OC6 mer-vOC-3	210-255 157-215
Pb	PbO (s)	<i>litargirio</i>	888	1477	-219.0	PbO tP4 2D SS-4	230.8
	PbO ₂ (s)	<i>plattnerita</i>	d 290		-277.4	TiO ₂ tP6 3D OC-6	214-218
	Pb ₃ O ₄ (s)	<i>minio</i>	d 605		-718.4	Pb ₃ O ₄ oP14 3D OC-6 cTPR-7	262-272 232-296

Óxidos de carbono. El carbono forma tres óxidos: monóxido de carbono, CO, que es isoelectrónico con N₂ y CN⁻, es un gas incoloro, inodoro, ligeramente soluble en agua y muy tóxico. El CO se forma por la combustión de C en deficiencia de O₂; dióxido de carbono, CO₂, se obtiene por la combustión de carbón e hidrocarburos en exceso de oxígeno; subóxido de carbono, C₃O₂, O=C=C=C=O, (1,2-propadieno-1,3-diona, es un gas inestable de olor desagradable que se obtiene por la deshidratación del ácido malónico con P₄O₁₀ a vacío y 140–150 °C.

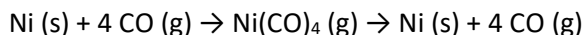
CO. El monóxido de carbono se produce en la reacción para formar gas de síntesis a partir de vapor de agua y carbón a altas temperaturas.



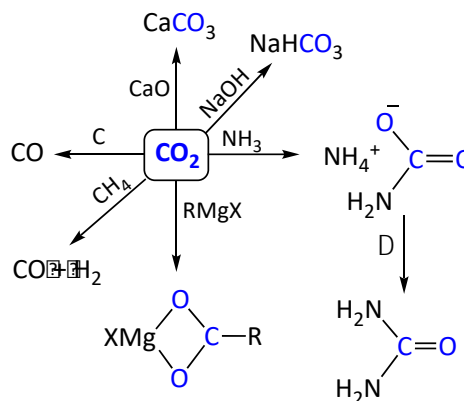
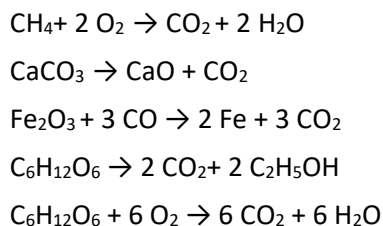
A escala de laboratorio se puede obtener a partir de la deshidratación de ácido fórmico con H₂SO₄ (conc):



Los metales de transición se combinan con CO para dar carbonilos metálicos (muy relevantes en química organometálica). La alta toxicidad del CO surge de la formación de un complejo estable con la hemoglobina, con la consiguiente inhibición del transporte de O₂ en el organismo.



CO₂. El dióxido de carbono (anhídrido carbónico) se puede obtener por combustión de todos los combustibles a base de carbón, madera, etc.; en la producción de cal viva a partir de piedra caliza por calcinación a ~850 °C y en la reducción de los óxidos de hierro con CO para obtener Fe en los altos hornos. Todos los organismos aeróbicos producen CO₂ cuando oxidan carbohidratos, ácidos grasos y las proteínas en las mitocondrias de las células. Asimismo, las levaduras metabolizan el azúcar para dar etanol y CO₂



Esquema 10.1. Reacciones del dióxido de carbono

El CO₂ se hidroliza lentamente a pH = 7 a H₂CO₃, ya que en agua se encuentra solvatado y sólo el ≈0.2% está presente como H₂CO₃ / HCO₃⁻ / CO₃²⁻. El esquema 10.1 resume algunas de las reacciones más importantes del CO₂. El ácido carbónico es un ácido débil con Ka₁ = 1.6×10⁻⁴ y Ka₂ = 4.7×10⁻¹¹. El H₂CO₃, no se puede aislar debido a que se deshidrata rápidamente a CO₂. El anión carbonato es plano con simetría D_{3h}. La mayoría de los carbonatos metálicos son insolubles en agua, excepto los del G1. Se conocen numerosos minerales que contienen los aniones carbonato o bicarbonato, tanto anhidros como hidratados, y también pueden estar acompañados de hidróxidos y halógenos. Algunos ejemplos: calcita y aragonito CaCO₃; siderita FeCO₃; dolomita, CaMg(CO₃)₂; azurita, Cu₃(CO₃)₂(OH)₂; malaquita, Cu₂CO₃(OH)₂; natrón, Na₂CO₃·10H₂O.

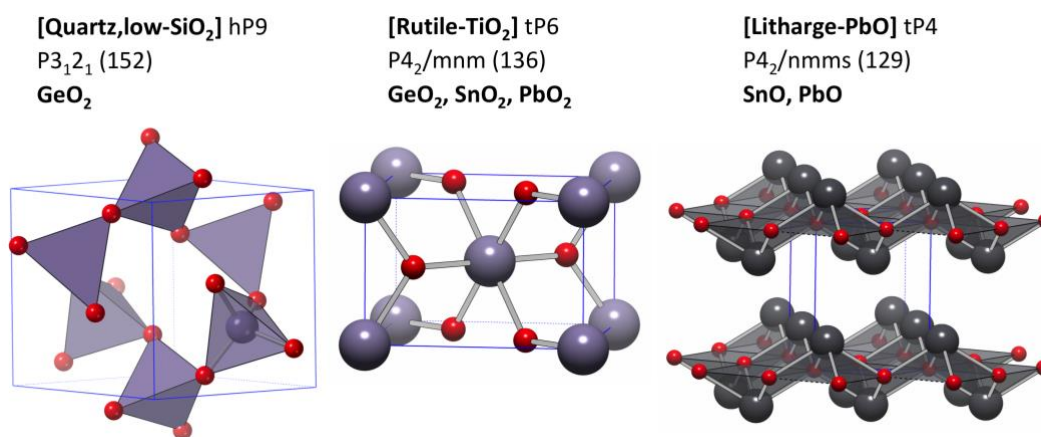


Figura 10.9. Estructuras de los óxidos de los elementos del grupo 14.

Óxidos de germanio, estaño y plomo. Los dióxidos de Ge, Sn y Pb son sólidos no volátiles (Figura 10.9). GeO₂ se asemeja al SiO₂, y cristaliza con estructuras tipo cuarzo y rutilo. Cuando se disuelve en HCl (conc) forma [GeCl₆]²⁻ y en álcalis da germanatos. SnO₂ y PbO₂ adoptan una estructura tipo rutilo SnO₂ se prepara por

oxidación de Sn. La formación de PbO₂ requiere la acción agentes oxidantes fuertes tales como hipoclorito sódico sobre compuestos de Pb(II).

Sílice, silicatos y aluminosilicatos. El SiO₂ es un sólido que se presenta en muchas formas diferentes, y casi todas ellas basadas en redes cristalinas formadas por tetraedros SiO₄ que comparten vértices. La corteza terrestre se compone principalmente de sílice y silicatos minerales, que constituyen los componentes principales de todas las rocas y de las arenas, arcillas y suelos que resultan de la degradación de las rocas. La mayoría de los materiales de construcción inorgánicos se basan en silicato-minerales e incluyen silicatos naturales, tales como arenisca, granito y pizarra, así como materiales fabricados como el cemento, el hormigón y el vidrio ordinario. En la tabla 10.12 están clasificados los silicatos en función de su dimensionalidad y relación Si:O y en la figura 10.10 se muestran las estructuras de algunos de ellos.

Unidades discretas [SiO₄]⁴⁻ están presentes en ortosilicatos M^{II}₂SiO₄ (M: Be, Mg, Mn, Fe y Zn) y en ZrSiO₄. Otro grupo importante de ortosilicatos son los granates M^{II}₃M^{III}₂(SiO₄)₃, donde M^{III} presenta coordinación 6 y M^{II} coordinación 8. Los ortosilicatos también son componentes importantes del cemento Portland, β-CaSiO₄. Cuando cada tetraedro [SiO₄] comparte 2 O con tetraedros contiguos, se forman metasilicatos, que pueden ser cíclicos [(SiO₃)_n]²ⁿ⁻, con 3, 4, 6 y 8 tetraedros, destacan los minerales berilo y benitoíta. Los metasilicatos con estructuras en cadena o cinta, {SiO₃²⁻}_∞, presentan una gran diversidad estructural con diferentes configuraciones basadas en el número de tetraedros que forman la unidad que se repite, desde 1T hasta 12T. Son muy abundantes en la naturaleza: estatita [Mg₂Si₂O₆], diópsido [CaMg₂Si₂O₆], jadeíta [LiAlSi₂O₆], etc. Cuando dos cadenas simples se unen lateralmente se forman las dobles cadenas o cintas, los más conocidos son los anfíboles o asbestos, [Si₄O₁₁]_n⁶ⁿ⁻.

Los silicatos laminares son minerales que poseen una estructura cristalina en capas, lo que les confiere propiedades físicas y químicas particulares que son de gran importancia industrial y doméstica. Algunos de los silicatos laminares más importantes incluyen las arcillas como la caolinita, montmorillonita, bentonita y vermiculita, así como las micas moscovita y biotita, entre otras.

Los tectosilicatos presentan estructuras 3D, formados por unidades SiO₄ en los que cada O está compartido por dos tetraedros. Cuando parte de los Si son sustituidos por Al, hasta ½, obtenemos los aluminosilicatos, constituidos por feldspatos (los más abundantes, 60% de la corteza terrestre), zeolitas y ultramarinas. Las zeolitas son minerales de con múltiples aplicaciones, las más importantes son en catálisis, separación de gases e intercambio iónico.

Tabla 10.12. Clasificación de los silicatos

Silicato	Descripción	Fórmula	Si:O ratio	Ejemplos
Nesosilicatos	(ortosilicatos) poseen tetraedros aislados conectados a través de cationes intersticiales	[SiO ₄] ⁴⁻	1:4	olivino: Mg ₂ SiO ₄
Sorosilicatos	poseen grupos aislados de dos tetraedros que comparten un vértice	[Si ₂ O ₇] ⁶⁻	2:7	hemimorfita: Zn ₄ (Si ₂ O ₇)(OH) ₂ (H ₂ O)
Ciclosilicatos (anillo)	poseen tetraedros unidos formando anillos de 3 (T ₃ O ₉) ⁶⁻ y 6 (T ₆ O ₁₈) ¹²⁻ miembros	[Si _x O _{3n}] ²ⁿ⁻	1:3	berilo: Al ₂ Be ₃ (SiO ₃) ₆ (H ₂ O)
Inosilicatos (cadena)	tienen cadenas entrelazadas de tetraedros de silicato, ya sean simples o dobles	[SiO ₃] ²ⁿ⁻ [Si ₄ O ₁₁] _n ⁶ⁿ⁻	1:3 4:11	estatita: MgSiO ₃
Filosilicatos (capa)	o silicatos laminares , forman capas paralelas de tetraedros de silicato	[Si ₂ O ₅] _n ²ⁿ⁻	2:5	mica: BaLiMg ₂ AlSi ₃ O ₁₀ F ₂
Tectosilicatos (armazón)	tienen un armazón 3D de tetraedros de silicato . Representan el 75% de los silicatos de la corteza terrestre. Los tectosilicatos, a excepción del cuarzo, son aluminosilicatos	[SiO ₂] _n	1:2	cuarzo: SiO ₂ ; feldespato: NaAlSi ₃ O ₈ ; sodalita: Na ₈ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ Cl ₂

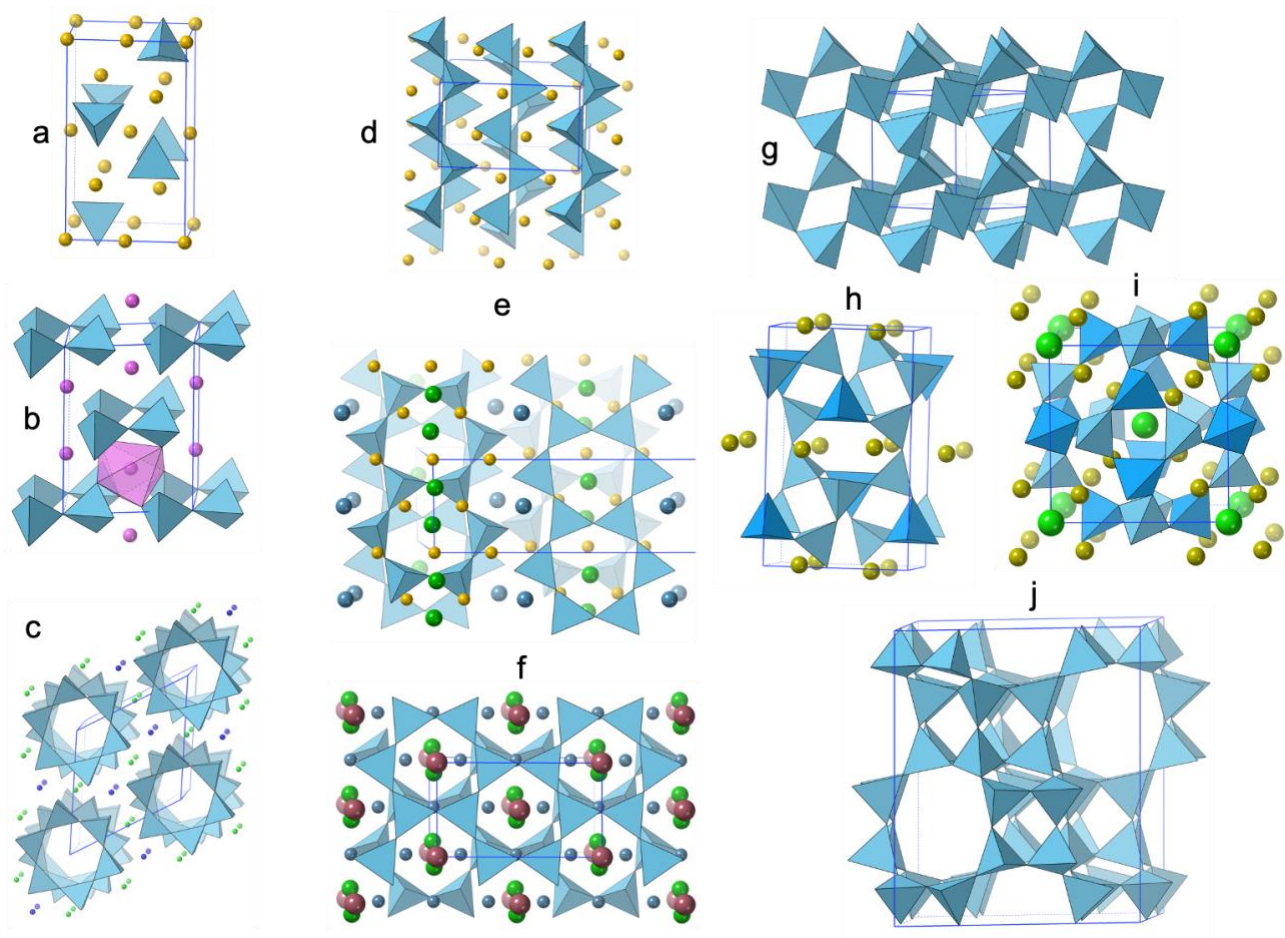


Figura 10.10. Estructuras de algunos silicatos, OD: a) nesosilicatos; b) sorosilicato; c) ciclosilicato; 1D: d,e) Inosilicatos; f) filosilicato; 3D: g) cuarzo; h) feldespato; i) sodalita; j) zeolita (chabazita).

Numerosos silicatos tienen valor de gemas: topacio, $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$; granate grosularia, $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$; titanita, CaTiSiO_5 ; circonita, ZrSiO_4 ; nefrita, $\text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Fe})_5\text{Si}_3\text{O}_{22}(\text{OH})_2$; jadeíta, $\text{Na}(\text{Al},\text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$, y los berilos, $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$, morganita (rosa), esmeralda (verde), aguamarina (azul), heliodoro (amarillo) y berilo rojo.

4. Aplicaciones de los elementos del grupo 14

Carbono. Se usa comúnmente en su forma amorfa. En esta forma, el carbono se utiliza para la fabricación de acero, como negro de carbón, como relleno en neumáticos, en los respiradores y como carbón activado. El carbono también se utiliza en forma de grafito. El diamante, otra forma de carbono, se utiliza comúnmente en joyería. Las fibras de carbono se aplican en la industria aeronáutica y aeroespacial, debido a que las fibras son fuertes y elásticas.

Silicio. El dióxido de silicio presenta una amplia gama de aplicaciones tales como componente de la pasta de dientes, relleno en construcción. La sílice es el principal componente del vidrio. El silicio puro se emplea en la fabricación de aleaciones (50%), siliconas (45%) y la industria de semiconductores y energía solar, donde se requiere Si de muy alta pureza, representa un porcentaje muy bajo.

germanio. El Ge se utilizó en los semiconductores hasta la década de 1950. Los detectores de radiación contienen germanio. El óxido de germanio se utiliza en fibra óptica y lentes de cámara de gran angular.

Estaño. La soldadura es la principal aplicación del estaño: 50% del Sn en soldadura, 20% del Sn en fabricar hojalata, 20% del Sn en la industria química. El Sn forma parte de numerosas aleaciones, (peltre). El SnO₂ se ha usado desde hace cientos de años en la manufactura de cerámica y el CoSnO₃ es un compuesto que se usa como pigmento azul.

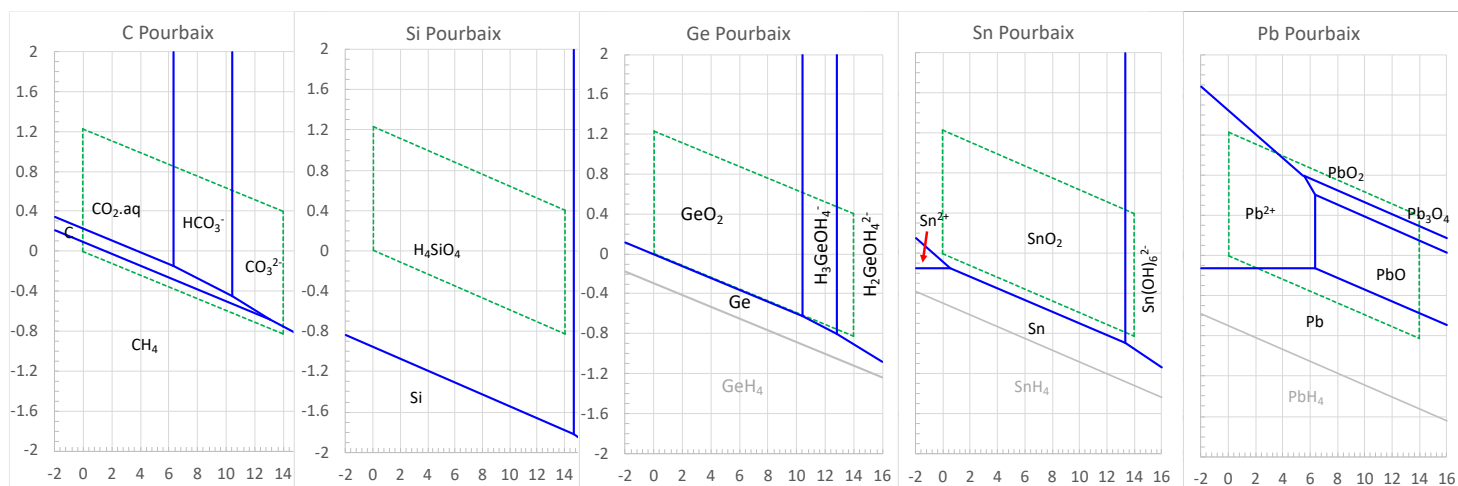
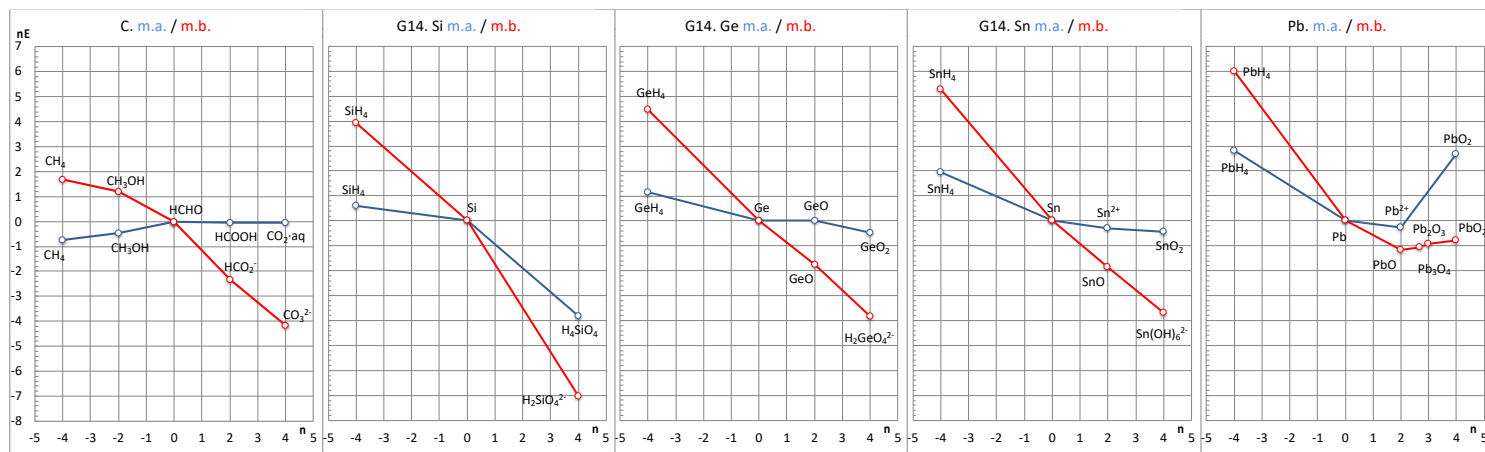
Plomo. El 80% del plomo producido se dedica a la fabricación de baterías de plomo-ácido. La tabla 10.13 muestra los procesos de carga y descarga de una de estas baterías. Otras aplicaciones: pesos, pigmentos y protectores radiactivos. El tetraetilplomo se empleó como aditivo antidetonante de gasolinas.

Tabla 10.13. Reacciones que tienen lugar en una batería de plomo en los procesos de descarga y carga.

Descarga		Carga	
Cátodo (-)	Ánodo (+)	Cátodo (-)	Ánodo (+)
$\text{Pb} + \text{HSO}_4^-$	$\text{PbO}_2 + \text{HSO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{PbSO}_4 + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
↓	↓	↓	↓
$\text{PbSO}_4 + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Pb} + \text{HSO}_4^-$	$\text{PbO}_2 + \text{HSO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
$\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{HSO}_4^-$		$2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	
↓		↓	
$2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{HSO}_4^-$	

Apéndice A. Diagramas de Latimer (arriba)³⁰, diagramas de Frost (medio) y diagramas de Pourbaix (abajo) de los elementos del grupo 14.

pH = 0	pH = 14
$\text{CO}_2(\text{ao}) \xrightarrow{-0.149} \text{CO}(\text{ao}) \xrightarrow{0.607} \text{C} \xrightarrow{0.089} \text{CH}_4(\text{ao})$	$\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \xrightarrow{-0.766} \text{C} \xrightarrow{-0.740} \text{CH}_4(\text{ao})$
$\text{H}_4\text{SiO}_4 \xrightarrow{-0.953} \text{Si} \xrightarrow{-0.150} \text{SiH}_4$	$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} \xrightarrow{-1.7605} \text{Si} \xrightarrow{-0.978} \text{SiH}_4$
$\text{GeO}_2 \xrightarrow{-0.1145} \text{GeO} \xrightarrow{0.0945} \text{Ge} \xrightarrow{-0.293} \text{GeH}_4$	$\text{H}_2\text{GeO}_4^{2-} \xrightarrow{-1.085} \text{GeO} \xrightarrow{-0.733} \text{Ge} \xrightarrow{-1.122} \text{GeH}_4$
$\text{SnO}_2 \xrightarrow{-0.078} \text{Sn}^{2+} \xrightarrow{-0.142} \text{Sn} \xrightarrow{-0.487} \text{SnH}_4$	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} \xrightarrow{-0.920} \text{SnO} \xrightarrow{-0.923} \text{Sn} \xrightarrow{-1.315} \text{SnH}_4$
$\text{PbO}_2 \xrightarrow{1.459} \text{Pb}^{2+} \xrightarrow{-0.127} \text{Pb} \xrightarrow{-0.7} \text{PbH}_4$	$\text{PbO}_2 \xrightarrow{0.265} \text{Pb}_2\text{O}_3 \xrightarrow{0.376} \text{Pb}_3\text{O}_4 \xrightarrow{0.150} \text{PbO} \xrightarrow{-0.578} \text{Pb} \xrightarrow{-1.5} \text{PbH}_4$



-
- 1 Jonhson, J. A., Populating the periodic table: Nucleosynthesis of the elements, *Science*, **2019**, *363*, 474-478.
- 2 Berzelius M., On the mode of obtaining silicium, and on the characters and properties of that substance. *Philosophical Magazine*, **1825**, *65* (324), 254–267.
- 3 Winkler, C., Germanium, Ge, ein neues, nichtmetallisches Element. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1886**, *19*, 210-211. (DOI: 10.1002/cber.18860190156); Weeks, M. E., The discovery of the elements. XV. Some elements predicted by Mendeleeff. *J. Chem. Ed.* **1932**, *9*, 1605-1619.
- 4 Martín-Torres, M.; Li, X.; Xia, Y.; Benzonelli, A.; Bevan, A.; Ma, S.; Huang, J.; Wang, L.; Lan, D.; Liu, J.; Liu, S.; Zhao, Z.; Zhao, K.; Rehren, T. Surface chromium on Terracotta Army bronze weapons is neither an ancient anti-rust treatment nor the reason for their good preservation. *Scientific reports*, **2019**, *9*, 5289. doi.org/10.1038/s41598-019-40613-7
- 5 Weeks, M. E. *Discovery of the Elements*. 6th ed., The Journal of Chemical Education, Easton, **1960**.
- 6 Hynes, W. M.; Lide, D. R.; Bruno, T.J. editors. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th ed. Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2016**, p. 14–17.
- 7 <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/>
- 8 <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf>. 1EJ = 1x10¹⁸ J
- 9 Frohs, W., et al., Carbon 3. Graphite. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2012**, vol. 6, p. 721. doi:10.1002/14356007.n05_n02.
- 10 Vohler, O., et al., Carbon 2. Diamond. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2012**, vol. 6, p. 703. doi:10.1002/14356007.n05_n01.
- 11 Zulehner, W.; Neuer, B.; Rau, G., Silicon. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2012**, vol 32, p. 573. doi: 10.1002/14356007.a23_721.
- 12 (a) Naumov, A. V., World market of germanium and its prospects. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* **2007**, *48*, 265–272. doi:10.3103/S1067821207040049; (b) Scooyer, J.; Guislain, H.; Wolf, H. U., Germanium and Germanium Compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2012**, vol 16, p. 629. doi: 10.1002/14356007.a12_351.
- 13 Schrader, G. F.; Elshennaway, A. K., *Manufacturing Processes & Materials*, Society of Manufacturing Engineers. SME, Dearborn, **2000**, p. 68.
- 14 Davidson, A. et al., Lead. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2014**, doi:10.1002/14356007.a15_193.pub3. <https://www.essentialchemicalindustry.org/metals/lead.html>
- 15 Meija, J., et al., Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, **2016**, *88*, 265-291. <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/ionEnergy.html>
- 16 Pauling, L.; Kamb, B., A revised set of values of single-bond radii derived from the observed interatomic distances in metals by correction for bond number and resonance energy. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1986**, *83*, 3569-3571.
- 18 Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S., Covalent radii revisited, *Dalton Trans.*, **2008**, 2832-2838; Pyykko, P.; Atsumi, J., Molecular Single-Bond Covalent Radii for Elements 1–118. *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 186-197.
- 19 Shannon, R. D., Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr.*, **1976**, *A32*, 751-767.
- 20 Haynes W. M. (ed.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th ed., Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2017. Sect. 4. <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser/>; <https://www.knowledgedoor.com/>; <https://www.periodni.com/fr.html>
- 21 Ho, C. Y.; Powell, R. W.; Liley, P. E., Thermal Conductivity of the Elements, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1972**, *1*, 279–421. <https://doi.org/10.1063/1.3253100>
- 22 Carderalli, F., *Materials Handbook. A Concise Desktop Reference*, Springer-Verlag, London, **2000**, pp 75-94.
- 23 Bundy, F. P., The P, T phase and reaction diagram for elemental carbon, 1979. *J. Geophys. Res.*, **1980**, *85* (B12), 6930–6936; Dobrzhinetskaya, L. F., Microdiamonds — Frontier of ultrahigh-pressure metamorphism: A review. *Gondwana Res.*, **2012**, *21*, 207–223.
- 24 Xiem Y-P.; Zhang, X-J.; Liu, Z-P., Graphite to Diamond: Origin for Kinetics Selectivity. *J. Amer. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 2545-2548.
- 25 Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. R.; Smalley, R. E., C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, **1985**, *318*, 162-163.
- 26 Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, **1991**, *354*, 56-58.
- 27 Terrones, M.; science and technology of the twenty-first century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2003**, *33*, 419–501. doi: 10.1146/annurev.matsci.33.012802.100255
- 28 Lely J. A. Darstellung von Einkristallen von Silicium-carbid und Beherrschung von Art und Menge der eingebauten Verunreinigungen. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, **1955**, *32*, 229; Nassau K.; McClure S. F.; Ellen S.; Shigley J. E., Synthetic moissanine: A new diamond substitute. *Gems & Gemology*, **1997**, 260g.
- 29 <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser/>; <https://atct.anl.gov/Thermochemical%20Data/>
- 30 Bratsch, S. G., Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1989**, *18*(1), 1-21.

Tema 11.

Grupo 15. Elementos del grupo del nitrógeno

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	An	Rf	Db	Sb	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	2 ^o	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

- Introducción
- Los elementos
 - Abundancia y distribución
 - Obtención
 - Estructura
 - Propiedades
- Compuestos
 - Nitruros y fosfuros
 - Compuestos con hidrógeno
 - Haluros
 - Óxidos y oxoácidos
 - Otros compuestos
- Aplicaciones

Bibliografía

1. Carriedo G., **Química Inorgánica**, vol. 1, Ed. Síntesis, Madrid, 2015
2. Greenwood N. N., Earnshaw A., **Chemistry of the Elements**, 2nd ed., Butterworth Heinemann, Oxford 1997, Chap. 11-13.
3. Holleman A. F., Wiberg E., **Inorganic Chemistry**, Academic Press, Berlin, 2001, Chap. XIV.
4. House J. E., House K. A., **Descriptive Inorganic Chemistry**, 2nd ed., Amsterdam, 2010, Chap. 12, 13.
5. Housecroft C. E., Sharpe A. G., **Inorganic Chemistry**, 4th ed., Pearson Ed. Ltd., London, 2012, p. 485.
6. King R. B. (Ed.) **Encyclopedia of Inorganic Chemistry**, 2nd ed., Wiley, Chichester, 2005.
7. Mingos, D. M. P., **Essential Trends in Inorganic Chemistry**, Oxford University Press, Oxford, 1998.
8. Weller, M., Overton T., Rourke J., Armstrong F. **Inorganic Chemistry**, 7th ed., Oxford University Press, Oxford, 2018, p 445.

http://en.wikipedia.org/wiki/Group_15_elements

<http://www.rsc.org/periodic-table>

http://chemwiki.ucdavis.edu/Inorganic_Chemistry/Descriptive_Chemistry/Main_Group_Elements/Group_15%3a_The_Nitrogen_Family

<https://www.knowledgedoor.com>

<http://www.theodoregray.com/periodictable/>

<http://cnx.org/content/m33078/latest/?collection=col11124/latest>

<http://www.periodicvideos.com/index.htm>

1. Introducción

El grupo 15, los pnictógenos, está constituido por los elementos nitrógeno, N [CAS 7727-37-9]; fósforo, P [CAS 7723-14-0 (rojo); 12185-10-3 (blanco)]; arsénico, As [CAS 7440-38-2]; antimonio, Sb [CAS 7440-36-0]; bismuto, Bi [CAS 7439-69-9]; moscovio, Mc [CAS 54085-64-2], y constituyen el tercer grupo del bloque p de la tabla periódica, por lo que poseen cinco electrones de valencia y una configuración electrónica de valencia ns^2np^3 . Nitrógeno y fósforo son no metales, arsénico y antimonio son semimetales y el resto de elementos son metales.

2. Los elementos

La tabla 11.1 resume los principales aspectos del aislamiento de los elementos del grupo 15. El nitrógeno fue descubierto y aislado como elemento en 1772 por Daniel Rutherford, es un gas diatómico incoloro, inodoro e insípido, es el elemento más abundante de la atmósfera terrestre. El fósforo fue descubierto por el alquimista alemán Hennig Brandt en 1669 mediante el tratamiento de ingentes cantidades de orina. Aparentemente el arsénico puro fue preparado por primera vez por San Alberto Magno en 1250, aunque fue el médico alemán Johann Schröder quien en 1649 publicó dos métodos para la obtención del As: 1) a partir de la descomposición del oropimente (As_2S_3) con lima, 2) por reducción del As_2O_3 con carbón vegetal. Hasta la puesta en práctica del test de Mash,¹ el arsénico se empleó como un eficaz veneno. El mineral estibina (Sb_2S_3) ya lo empleaban los egipcios como cosmético y el antimonio fue aislado por el metalúrgico italiano Vannoccio Biringuccio en 1540. El bismuto se conoce desde la antigüedad, pero no fue hasta 1753 cuando Claude-François Geoffroy demostró que el metal era diferente del plomo y estaño. Durante mucho tiempo se consideró al bismuto como el elemento estable más pesado, pero en 2003 se demostró que el bismuto-209, el único isótopo primordial, se desintegra por α -emisión ($t_{1/2} = 1.9 \times 10^{19}$ a) para dar ^{205}Tl .²

Tabla 11.1. Grupo 15. Aislamiento de los elementos y origen de su nombre

G15	aislado en	descubierto por	origen del nombre
N	1772	Daniel Rutherford (UK)	del griego "nitron" "genes" = generador de nitro
P	1669	Hennig Brand (D)	del griego "phosphoros" = portador de luz
As	1250	S. Albertus Magnus (D)	del griego "arsenikon" ← del árabe "al-zarnikh" = oro coloreado = oropimente (As_2S_3)
	1649	Johann Schröder (D)	
Sb	1540	Vannoccio Biringuccio (I)	Del latín "antimoni" = corrupción del árabe "Al-ithmīd" ← del latín "stibium" ← del griego "stibi" = cosmético Sb_2S_3
Bi	1753	Claude François Geoffroy (F)	del alemán "bisemutum" ← "Wisse Masse = masa blanca"
Mc	2004	Yuri Oganessian + 25 investigadores, JINR Dubna, (Rus); LLNL, Livermore (USA)	Nombre adoptado por la IUPAC en 2016. El nombre se refiere a la región de Moscú, donde está ubicado el JINR.

Fuentes minerales. En la tabla 11.2 se indican las principales fuentes minerales, abundancia en la corteza terrestre y la producción mundial de los elementos del grupo 15. El nitrógeno es el principal componente del aire (78.09 vol. %, 75.51 peso %) que representa más del 99% de aporte del elemento. En forma combinada se encuentra como nitratos $NaNO_3$ (nitrato de chile) y KNO_3 (nitro). El fósforo se encuentra en la naturaleza como derivados del ácido fosfórico, el mineral mas importante es la apatita ($Ca_5(PO_4)_3(OH,Cl,F)$) y la fosforita $Ca_3(PO_4)_2$. El arsénico, no solo aparece formando arseniuros sino también como óxidos y sulfuros, el mineral más extendido es la arsenopirita, $FeAsS$, un sulfuro arseniuro mixto de hierro. Los sulfuros más importantes son el rejalgar, As_4S_4 , y el oropimente, As_2S_3 y los óxidos arsenolita, As_4O_6 , y claudetita, As_2O_3 , que son productos de la oxidación de minerales de arsénico. Ocasionalmente se puede encontrar el arsénico en estado nativo. El antimonio está entre los elementos menos abundantes en la naturaleza y se encuentra en formas análogas a las del arsénico el más común es la estibina Sb_2S_3 , en cuanto a los antimoniuros metálicos destaca la ullmannita $NiSbS$, que es isomorfo con la pirita. en estado nativo aparece asociado al arsénico en el mineral allemontita, $SbAs$.

Tabla 11.2. Grupo 15. Principales minerales, abundancia en la corteza terrestre³ (ppm) y producción mundial⁴ (Tm).

Minerales	Abundancia (ppm)	Producción anual 2022 (Tm)
N El nitrógeno se encuentra fácilmente disponible como N ₂ , representa el 78% en volumen de la atmósfera	19	amoniaco 150 000 000
P Fluorapatita, Ca ₅ (PO ₄) ₃ F; hidroxiapatita, Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH (esmalte)	1 050	fosfatos 228 000 000
As Rejalgar, As ₄ S ₄ ; oropimente, As ₂ S ₃ ; arsenolita, As ₂ O ₃ ; Arsenopirita, FeAsS	1.8	As ₂ O ₃ 60 100
Sb Estibina, Sb ₂ S ₃ ; ullmanita, NiSbS	0.2	83 100
Bi Bismutina, Bi ₂ S ₃ ; bismita, Bi ₂ O ₃ ; Subproducto de procesos de refinado de Pb, Cu, Sn, Ag y Au	0.0085	19 000

Obtención de los elementos. La tabla 11.3 resume los métodos obtención de los elementos de este grupo. El nitrógeno se obtiene por destilación fraccionada de aire líquido (proceso Linde). A escala de laboratorio se hace pasar aire sobre cobre al rojo, el cual reacciona con el O₂ y produce N₂ impurificado con Ar. La descomposición de NaN₃ produce N₂ espectroscópicamente puro.

El fósforo blanco se produce por reducción de apatitas con carbón y cuarcita en un horno eléctrico (SAF) a 1400-1500 °C, (Figura 11.1).⁵

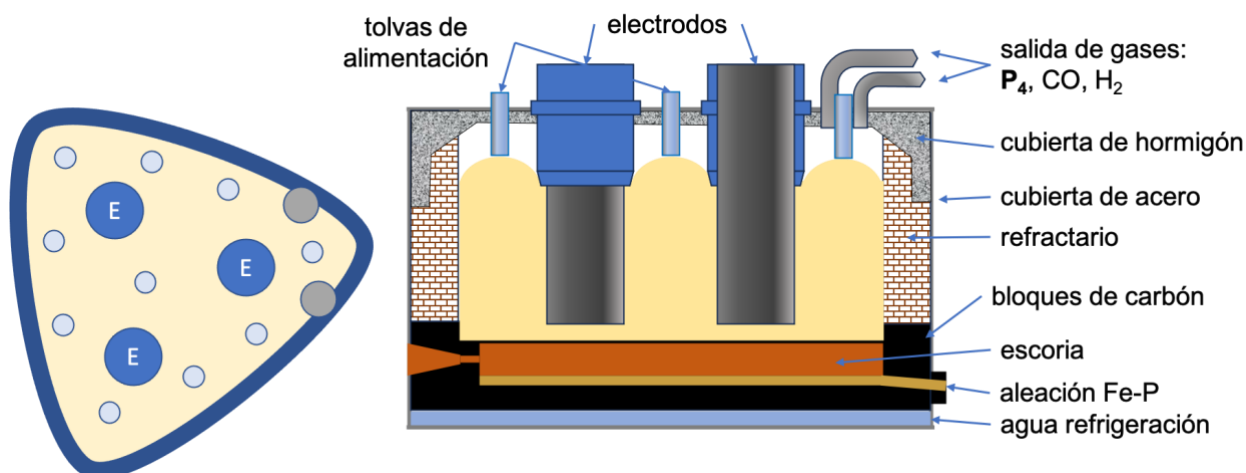
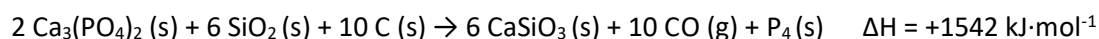
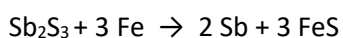


Figura 11.1. Esquema de un horno de arco sumergido para la producción de fósforo blanco⁶

El fósforo rojo se obtiene por calentamiento de P₄ (blanco) a 200-400 °C en recipientes sellados de hierro.

El arsénico se prepara a nivel industrial a partir de arsenopirita a 650-700 °C en ausencia de aire y en tubos horizontales de cerámica. El arsénico sublima y condensa en las trampas frías. Las impurezas (As₂O₃ y As₂S₂) que acompañan al As obtenido así, se eliminan por sublimación. Otro método de obtención es a partir de As₂O₃ que se reduce a As elemental mediante calentamiento con carbón activo a 700-800 °C.

El antimonio se obtiene por tostado en aire de estonita para dar Sb₂O₃, el cual se reduce con coque. Otro método es usar Sb₂S₃ directamente con chatarra de hierro para dar Sb elemental, el cual se purifica mediante fundido con nitrato de sodio y carbonato de sodio.



El bismuto se prepara industrialmente a partir de sus óxidos o sulfuros. Los óxidos se reducen con carbón en crisoles u hornos de reverberación. Los sulfuros o bien son previamente tostados para dar el trióxido Bi₂O₃ o son tratados con Fe en un proceso similar al empleado con el antimonio.

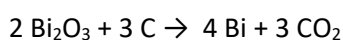


Tabla 11.3. Grupo 15. Métodos de obtención de los elementos

Método	
N	El N ₂ se obtiene comercialmente por destilación de aire líquido, ya que el O ₂ (l) hierve a -183 °C y N ₂ (l) a -195.8 °C. A escala de laboratorio se puede obtener N ₂ mediante descomposición de aziduro de sodio, NaN ₃
P	Rocas de fosfato trituradas se tratan con carbón en un horno eléctrico a 1200 - 1400 °C. En estas condiciones el fósforo se separa por destilación $2 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{s}) + 6 \text{SiO}_2 (\text{s}) + 10 \text{C} (\text{s}) \rightarrow 6 \text{CaSiO}_3 (\text{s}) + 10 \text{CO} (\text{g}) + \text{P}_4 (\text{s})$
As	El arsénico se obtiene por reducción de su óxido con carbón: $\text{As}_4\text{O}_6 (\text{s}) + 10 \text{C} (\text{s}) \rightarrow 6 \text{CO} (\text{g}) + \text{As}_4 (\text{s})$
Sb	El antimonio se obtiene por reducción del sulfuro con hierro: $\text{Sb}_2\text{S}_3 (\text{s}) + 3 \text{Fe} (\text{s}) \rightarrow 3 \text{FeS} (\text{g}) + 2 \text{Sb} (\text{s})$ También por reducción de óxido de antimonio (obtenido por tostado de sulfuros) con carbón
Bi	Se obtiene industrialmente como subproducto en las plantas de obtención de Pb, Zn y Cu
Fl	${}^{243}_{95}\text{Am} + {}^{48}_{20}\text{Ca} \rightarrow {}^{287}_{115}\text{Mc} + 4 {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{283}_{113}\text{Nh} + {}^4_2\text{He}$ ${}^{243}_{95}\text{Am} + {}^{48}_{20}\text{Ca} \rightarrow {}^{288}_{115}\text{Mc} + 3 {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{284}_{113}\text{Nh} + {}^4_2\text{He}$

Propiedades atómicas. Las propiedades atómicas de los elementos del grupo 15 aparecen resumidas en la tabla 11.4. La configuración electrónica general de este grupo es [GN]ns²np³, por lo que tiene la capa p semillena, lo cual aporta una estabilidad adicional a los elementos y se verá reflejado en los bajos valores de la afinidad electrónica. El bajo número de isótopos naturales, como máximo 2, caso N y Sb, permite conocer con bastante exactitud el peso atómico de los elementos, En cuanto al Bi y el Mc, ninguno tiene isótopos naturales, para ambos los isótopos existentes son radiactivos y se degradan por emisión de partículas alfa, siendo el bismuto-209 el isótopo más estable con un periodo de semidesintegración de 1.9·10¹⁹ años, y el del moscovio-290 en cambio de tan solo 650 ms, este isótopo se desintegra por emisión de una partícula alfa mediante la siguiente reacción:

$${}^{290}_{115}\text{Mc} \rightarrow {}^{286}_{114}\text{Nh} + {}^4_2\text{He}$$

Tabla 11.4. Grupo 15. Propiedades atómicas de los elementos del grupo del nitrógeno

	N	P	As	Sb	Bi	Mc
Z	7	15	33	51	83	115
Config. electrónica	[He]2s ² 2p ³	[Ne]3s ² 3p ³	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	[Hg]6s ² 6p ³	[Cn]7s ² 7p ³
Nº isótopos natural.	2	1	1	2	(209) 2x10 ¹⁹ a (α)	(290) 840 ms (α)
Peso atómico (IUPAC)⁷	[14.00643, 14.00728]	30.973761998(5)	74.921595(6)	121.760(1)	208.98040(1)	(290.19624)
ΔH₁⁸	kJ·mol ⁻¹					
I₁	1402.33	1011.81	944.4	830.58	702.95	537.8
I₂	2856.09	1907.47	1793	1604	1611	1771
I₃	4577	2914.11	2735	2443	2467.2	2650
I₄	7475	4963	4838	4226	4377	4680
I₅	9444	6273	6056	5306	5292	5720
I₆	53267	21268	11693.05	9601	8529	
ΔH_{AE}	kJ mol ⁻¹					
	+7	-72.026	-78.54	-101.058	-90.924	-30.2
χ_{Pauling}	3.040	2.190	2.180	2.050	1.900	
r_{MET}⁹ (NC12)	pm					
		133.6	147.7	167.3	176.5	187/162
r_{COV}¹⁰ (CSD/Pykkko)	pm					
	71(1)/71	107(3)/111	119(4)/121	139(5)/140	148(4)/151	/ 162
r_{ION}¹¹ (M³⁺)	pm					
	(N ³⁺)146	44	58	76	103	
(M⁵⁺)		38	46	60	76	

Los potenciales de ionización van aumentando desde I₁ hasta I_n, siendo reflejo del número de electrones de valencia. Los efectos relativistas son visibles en los potenciales I₄ e I₅ del Bi, que son mayores que los

correspondientes del Sb. También son manifiestos en los valores calculados del Mc. Los valores de la afinidad electrónica muestran la estabilidad adicional que supone el orbital semilleno y por ello a pesar de ser la mayoría de ellos valores negativos, lo cual quiere decir que es espontáneo, son valores pequeños si se comparan con los del grupo 14 ó 16. El más pequeño de todos el del nitrógeno, que es incluso positivo, por lo que cuesta energía introducir ese electrón, lo cual está relacionado con la repulsión que supone un electrón adicional en un elemento tan pequeño. Electronegatividad: N es el elemento más electronegativo del grupo y esta propiedad atómica va disminuyendo al descender en el grupo, aun así, se puede apreciar como existe efecto de alternancia suavizado, pues la χ_P es muy parecida entre P y As. Las dimensiones atómicas aumentan al descender en el grupo, incrementándose notablemente con la presencia de electrones d y f, en los core del átomo.

Propiedades físicas. El grupo 15 está constituido por elementos no metálicos (N, P), semimetálicos (As, Sb) y metálicos (Bi, Mc). Los puntos de ebullición de los elementos del grupo 15 aumentan al descender en el grupo al igual que la densidad, Las T_{FUS} y T_{BOIL} son reflejo de la naturaleza de las fuerzas intermoleculares y de la dimensionalidad de los sólidos. Presentan compuestos con estados de oxidación desde -3 hasta +5. Al descender en el grupo la estabilidad el estado de oxidación +5 disminuye en detrimento del estado de oxidación +3 (efectos relativistas). En este grupo el efecto de alternancia se ve atenuado, el elemento del cuarto periodo no presenta una electronegatividad mayor que el del tercero. La molécula diatómica N_2 es un gas a temperatura ambiente, el resto de elementos presentan en estado sólido una dimensionalidad 2D, salvo las moléculas E_4 , y por lo tanto son sólidos con puntos de ebullición crecientes, (Tabla 11.5, Figura 11.2). Los potenciales de reducción del Bi indican que el Bi(V) es una especie muy oxidante, y que la forma elemental es la más estable (Apéndice A).

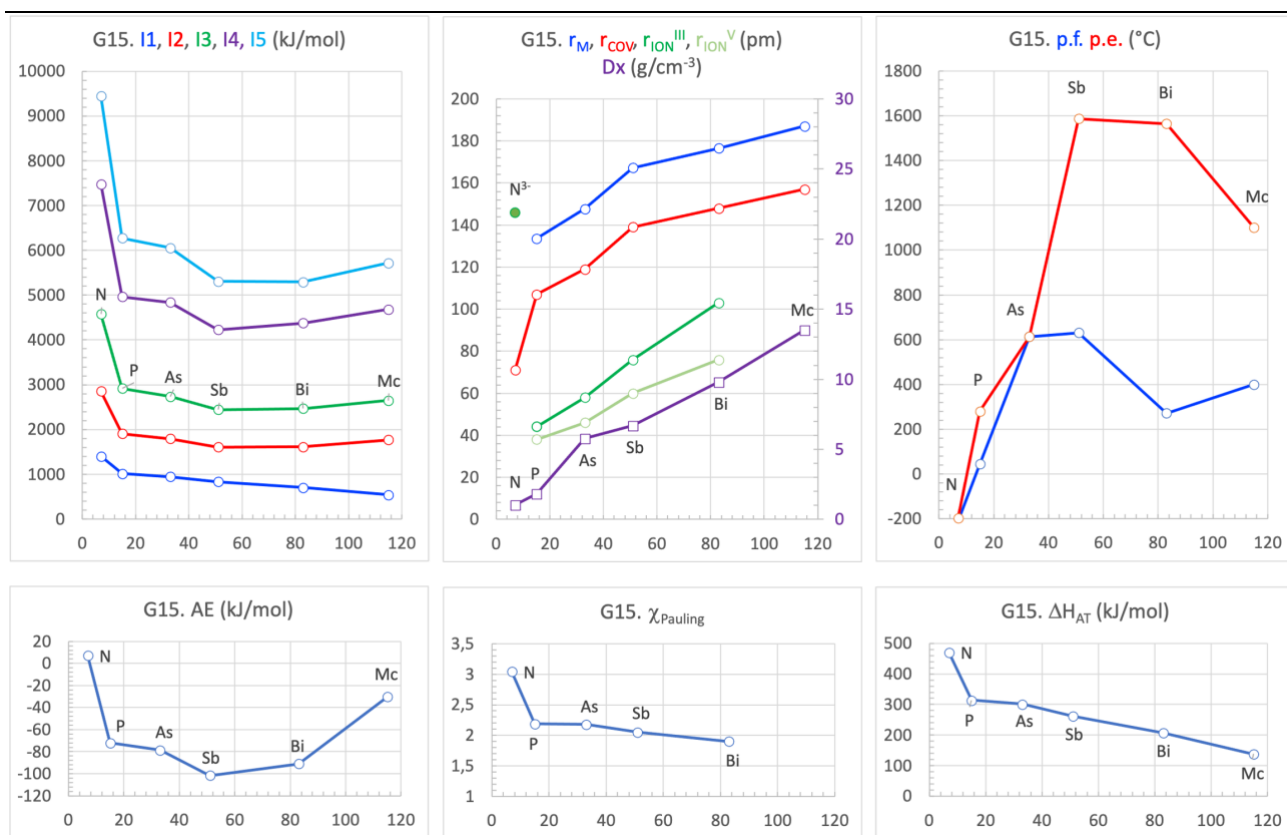


Figura 11.2. Tendencias periódicas de algunas propiedades atómicas y físicas de los elementos del grupo 15.

Tabla 11.5. Grupo 15. Propiedades físicas de los elementos

		N	P	As	Sb	Bi	Mc
p.f.	°C	-210.0	P _{blanco} 44.15	(38.6 atm) 817	630.6	271.4	400
p.e.	°C	-195.8	P _{blanco} 280.5	s 616	1587	1564	1100
ΔH_{AT}	kJ·mol ⁻¹	470.8	314	301.4	262.0	207.3	138
Densidad (25 °C)	g·cm ⁻³	(20 K) 1.03 (63.15 K) 0.870	P _{blanco} 1.823 P _{rojo} 2.160 P _{negro} 2.690	5.780	6.680	9.747	13.5
σ	$\Omega^{-1}m^{-1}$		P _{blanco} 1×10^{-9}	As _{gris} 3.85×10^6	2.42×10^6	8.62×10^5	
k^{12} (25 °C)	Wm ⁻¹ K ⁻¹	0.02598	P _{blanco} 0.236 P _{negro} 12.1	50.2	24.4	7.89	
E^{13} (300 K)	GPa		P _{negro} 30.4	As _{gris} 22	54.7	34	

Estructura cristalina. El P, As y Sb existen en diversas modificaciones polimórficas. La estructura cristalina del fósforo blanco o fósforo amarillo o tetrafósforo, (P₄) está constituido por moléculas tetraédricas. Se presenta en tres modificaciones: α , β y γ . El P rojo, que se forma al calentar el P blanco a 250 °C o por exposición del mismo a la luz del sol, está constituido por dobles cadenas. El P negro es la forma más estable de P y su estructura cristalina está formada por capas corrugadas. Asimismo, las formas estándar de As, Sb y Bi, que son isoestructurales, están constituidas por capas corrugadas, en los que el elemento presenta una coordinación 3, (Figura 11.3 y Tabla 11.6).

Tabla 11.6. Grupo 15. Estructura cristalina de los elementos

	N ₂ (a)	P (negro)	As	Sb	Bi
ICSD	15472	23836	16517	55402	64705
GE	Pa-3 (205)	Cmca	R-3m (166)	R-3m (166)	R-3m (166)
Pearson	cP8	oS8	hR2	hR2	hR2
a Å	5.661(8)	3.3136(5)	3.7597(1)	4.33185(8)	4.533(3)
b		10.478(1)			
c		4.3763(5)	10.4412(2)	11.3742(4)	11.797(6)
V Å ³	181.42	151.94	127.82	184.84	209.93
Z	4	8	6	6	6
D g·cm ⁻³	(4 K) 1.034	2.707	5.840	6.565	9.834
E-E pm	105.6	222, 224	251.7	292.9	306.2

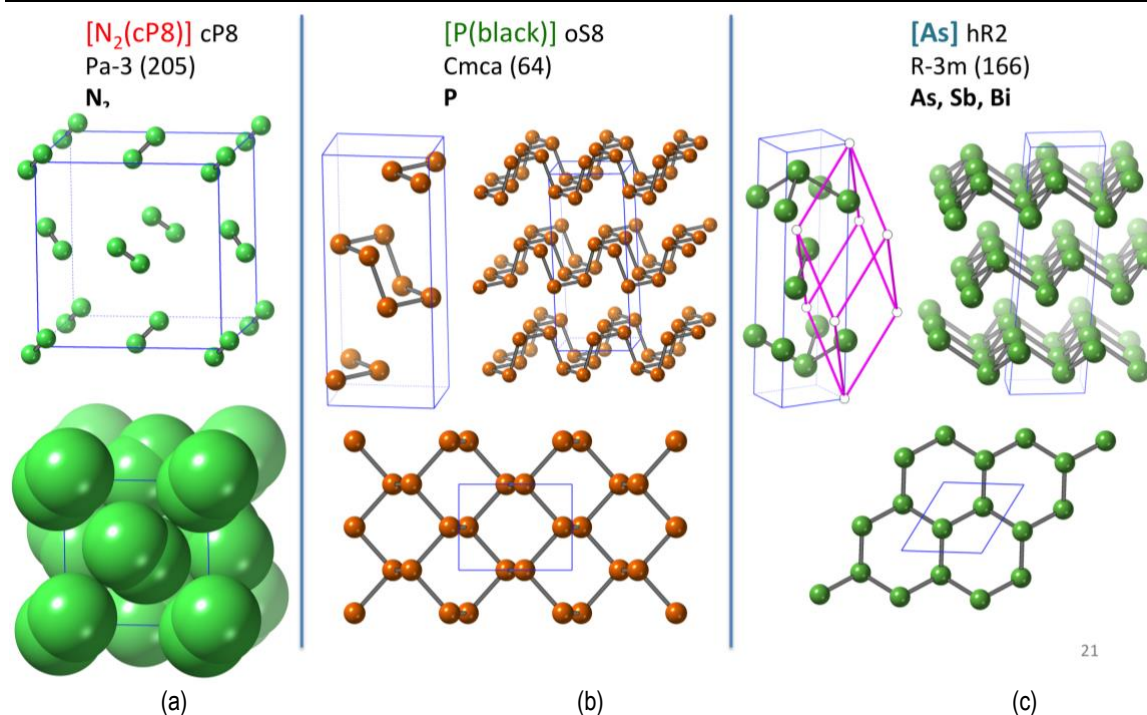
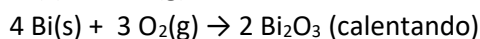
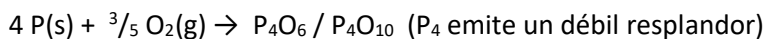


Figura 11.3. Estructuras cristalinas de (a) nitrógeno, (b) fósforo negro, (c) arsénico, antimonio o bismuto

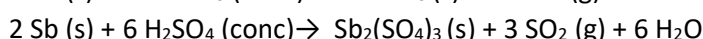
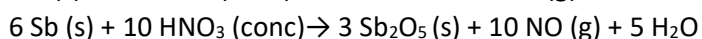
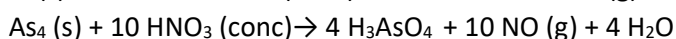
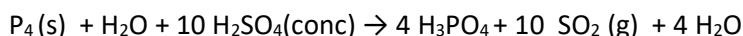
Propiedades químicas. Presentan una configuración electrónica ns^2np^3 . Los elementos del G15 forman compuestos binarios con H, N, O, halógenos y metales. La naturaleza especial del nitrógeno se debe a su elevada electronegatividad, pequeño tamaño y ausencia de orbitales d. Por lo tanto, el número de coordinación del N en compuestos moleculares simples no pasa de 4. Sin embargo, en los elementos más pesados puede llegar a 5 ó 6.

Reacción con (aire) O_2

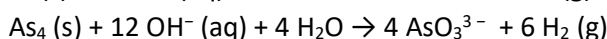
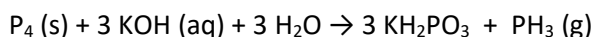


No reacción con agua

Reacción con ácidos



Reacción con álcalis



Tendencias

1. Los hidruros y alquilos se vuelven menos estables térmicamente y más reactivos al descender en el grupo. Las entalpías medias de enlace M-H y M-CH₃ disminuyen en fuerza a medida que se baja en el grupo.
2. La mayoría de los compuestos de N son covalentes, con excepción de las sales del ion N³⁻ con metales electropositivos.
3. Formación de enlaces múltiples. El nitrógeno forma enlaces $p_\pi-p_\pi$ muy fuertes consigo mismo y con los átomos vecinos: C≡N⁻, N≡N, N≡O⁺.
4. El número de coordinación típico aumenta al bajar en el grupo, N presenta NC 3 y 4, P y As además presentan NC 6 y para Sb y Bi se suelen observar NC mayores.
5. El carácter metálico aumenta al bajar en el grupo: N, P: no metales; As: semimetal; Sb, Bi: metales.
6. Los óxidos se vuelven más básicos al bajar en el grupo: P₂O₅ y As₂O₅: ácidos; Sb₂O₅: anfótero; Bi₂O₅ básico.
7. Los haluros se vuelven más iónicos al d.e.e.g y adoptan cada vez más estructuras infinitas con preferencia a las moleculares.
8. La catenación ocurre en el orden: N < P > As > Sb > Bi. El fósforo forma un amplio rango de compuestos basados en anillos y cajas debido a la fortaleza del enlace P-P.
9. Estados de oxidación negativos: N₃⁻; [As₁₁]²⁻; [Sb₄]²⁻; [Sb₇]²⁻; [Bi₄]²⁻.
10. Comportamiento dador/aceptor de los compuestos R₃M:
 - R₃M carácter dador: N < P > As > Sb > Bi
 - efectos estéricos N > P > As > Sb > Bi, se incrementa con el tamaño de los sustituyentes
 - acidez π: R₃P > R₃As > R₃Sb < R₃Bi
11. Al descender en el grupo se estabiliza el estado de oxidación +3 frente al +5. Los NX₅ son desconocidos, están bien definidos para el P, se conoce el AsF₅, todos los de Sb y sólo el BiF₅, todos los trihaluros de P, As Sb y Bi están bien definidos. para ambos estados de oxidación la estabilidad sigue el orden F > Cl > Br > I. Los óxidos presentan un comportamiento similar Bi^V y N^V son agentes oxidantes fuertes, P^V es estable y As^V y Sb^V son ligeramente oxidantes.

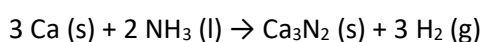
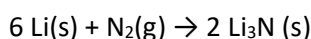
3. Compuestos de los elementos del grupo 15

Nitruros. El nitrógeno forma compuestos binarios con la mayoría de los elementos de la tabla periódica observándose una amplia diversidad estequiométrica: MN , M_6N_5 , M_3N_2 , M_2N , M_4N y M_xN ($9.2 < x < 25.3$), (Figura 11.4 y Tabla 11.7).

Se clasifican en nitruros salinos de metales de los G1, G2 y Al; pernitruros (MN_2) (M: Ba, Sr); Nitruros covalentes de elementos del bloque p: BN , C_2N_2 , Si_3N_4 , Sn_3N_4 , S_4N_4 ; nitruros intersticiales de metales del bloque d; aziduros son tóxicos e inestables, se emplean como detonantes y explosivos.

Nitruros salinos. Se caracterizan porque contienen el anión nitruro N^{3-} . Debido a la alta carga del anión éste es muy polarizable por lo que estos nitruros presentan un considerable carácter covalente. Son los siguientes compuestos: Li_3N , Na_3N , K_3N , Be_3N_2 , Mg_3N_2 , Ca_3N_2 y AlN (GaN , InN).

Se sintetizan por reacción directa de los elementos a alta temperatura y por reacción de metal y amoníaco



Los nitruros iónicos desprenden amoníaco cuando se hidrolizan

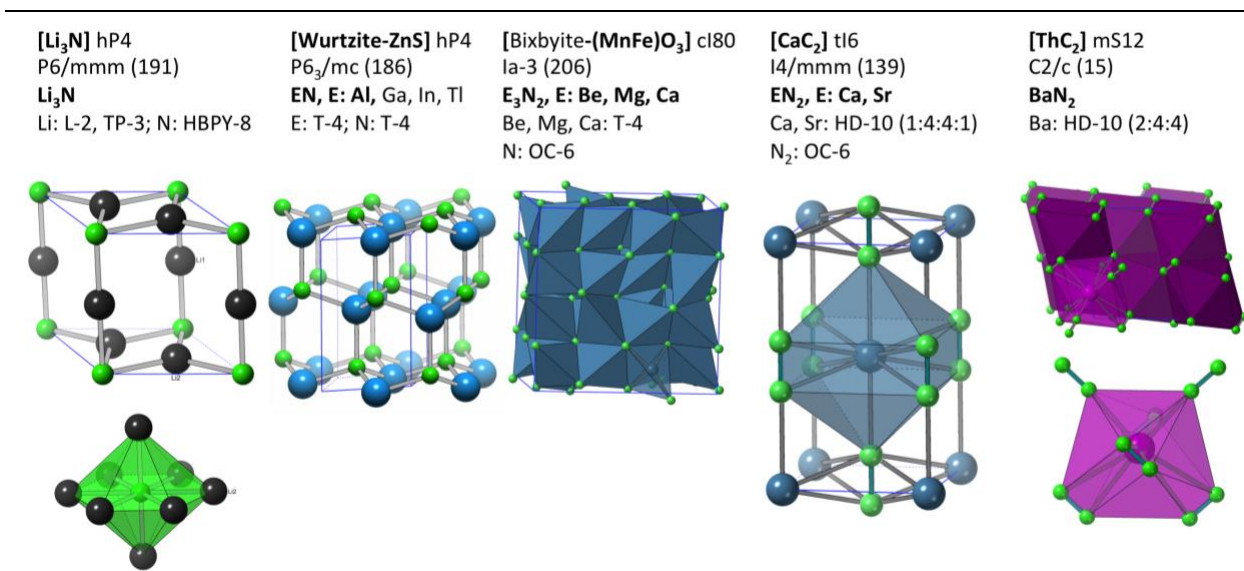
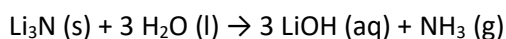
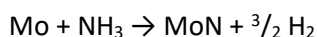
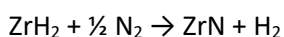
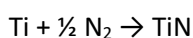


Figura 11.4. Estructuras tipo de algunos nitruros de salinos.

Los *nitruros metálicos* son compuestos intersticiales de nitrógeno con los elementos metálicos de todos los grupos, con fórmulas: MN , M_2N , o M_4N , también se presentan otras estequiometrías como M_2N_3 , M_3N , M_3N_2 , M_4N_3 . Los átomos de N ocupan total o parcialmente los huecos octaédricos en empaquetamientos de metales. Son compuestos duros (escala de Mohs 8-10) e inertes con lustre metálico y conductividad (Figura 11.5). Se emplean como material refractario y en la fabricación de crisoles, recipientes de reacción de alta temperatura y termopares. Los nitruros de metales de transición se pueden preparar tratando el metal o el hidruro del metal con nitrógeno molecular o atómico o amoníaco:



También se pueden obtener a partir de los óxidos, pero será necesario la presencia de carbono como agente reductor:

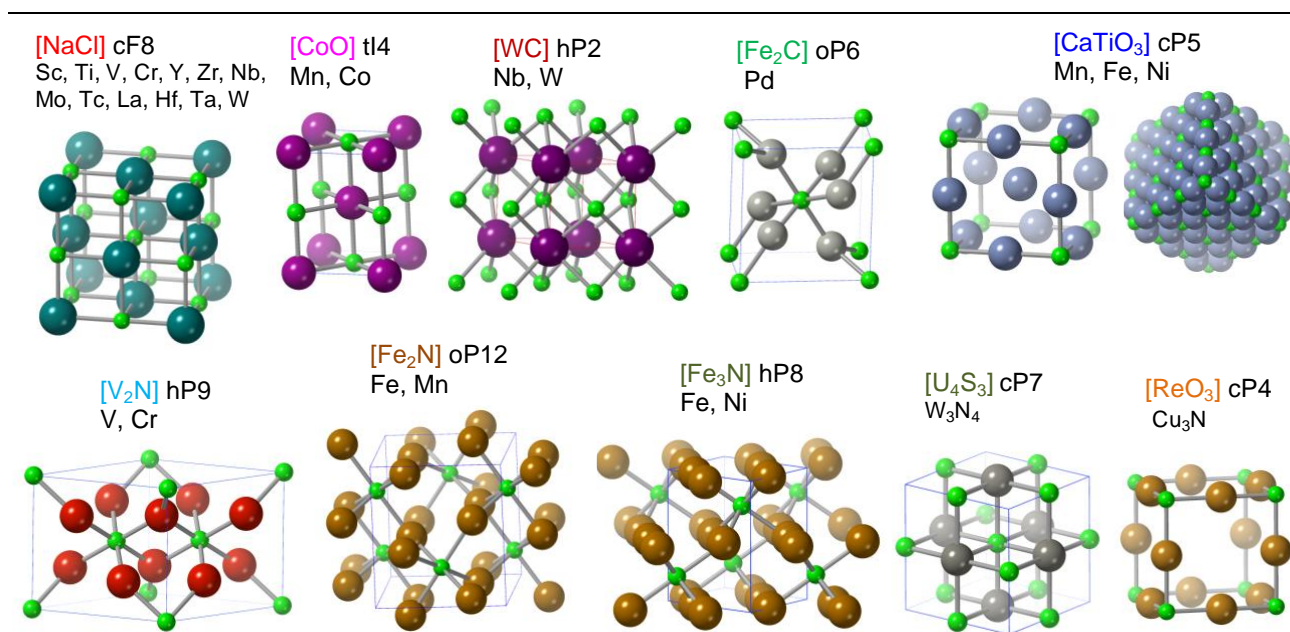
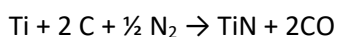


Figura 11.5. Estructuras tipo de algunos nitruros de metales de transición.

Azidas: Los aziduros contienen el anión N_3^- . La síntesis de la azida de sodio, NaN_3 :



Las azidas tienen propiedades similares a los cloruros, las sales de metales d y p son poco solubles en agua. Las sales de los metales de G12 y bloque p presentan estructuras covalentes extendidas con dimensionalidad variable. Las sales de los no metales son especies moleculares.

Cuando se calientan se descomponen por emisión de N_2 . La descomposición térmica de azida de sodio se emplea para preparar N_2 espectroscópicamente puro y como explosivo en los air-bag. Un air-bag contiene una mezcla de NaN_3 , KNO_3 , y SiO_2 . Las reacciones que tienen lugar:

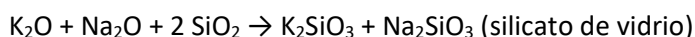
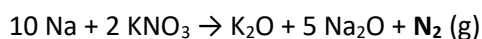
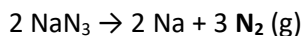


Tabla 11.7. Estructuras conocidas de compuestos binarios de nitrógeno en la ICSD (2022). Nitruros iónicos (amarillo); nitruros metálicos (verde); nitruros covalentes (azul); azidas (rojo).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	NH ₃ N ₂ H ₄ N ₄ H ₄ HN ₃																	He
2	Li ₃ N Li ₂ N ₂ LiN ₃	Be ₃ N ₂											BN B ₅₀ N ₂	C ₃ N ₄ C ₂ N ₂	N ₂	N ₂ O N ₂ O ₂ N ₂ O ₃ N ₂ O ₄ N ₂ O ₅	NF ₃	Ne
3	Na ₃ N NaN ₃	Mg ₃ N ₂											AlN	SiN ₂ Si ₃ N ₄	P ₃ N ₅ P ₃ N ₂₁	SN SN ₂ S ₂ N ₂ S ₄ N ₂ S ₄ N ₄ S ₅ N ₆	NCl ₃ ClN ₃	Ar
4	K ₃ N KN ₃	CaN ₂ Ca ₂ N Ca ₃ N ₂ Ca(N ₃) ₂	ScN	TiN Ti ₂ N TiN _x	VN V ₂ N VN _x	CrN Cr ₂ N CrN _x	Mn ₃ C Mn ₅ C ₂ Mn ₆ C Mn ₇ C ₃	FeN FeN ₄ Fe ₂ N Fe ₃ N Fe ₄ N Fe _x N _y	CoN Co ₂ N	NiN ₂ Ni ₃ N Ni ₄ N	Cu ₂ N Cu ₃ N Cu(N ₃) Cu(N ₃) ₂	Zn ₃ N ₂ Zn(N ₃) ₂	GaN	GeN ₂ Ge ₃ N ₄	As(N ₃) ₃	Se ₄ N ₄	BrN ₃	Kr
5	RbN ₃	SrN Sr ₂ N Sr ₄ N ₃ Sr(N ₃) ₂	YN	ZrN Zr ₃ N ₄ ZrN _x	NbN Nb ₂ N Nb ₂ N ₃ Nb ₄ N ₃ Nb ₄ N ₅ NbN _x	MoN Mo ₂ N Mo ₃ N ₂ Mo ₅ N ₆ MoN _x	Tc ₄ N ₃	Ru	RhN ₂	Pd ₂ N	Ag ₁₆ N ₈₀ AgN ₃	Cd ₃ N ₂ Cd(N ₃) ₂	InN	SnN ₂ Sn ₃ N ₄	Sb(N ₃) ₃	Te	IN ₃	Xe
6	CsN ₃	BaN ₂ Ba ₂ N Ba(N ₃) ₂	LaN	HfN Hf ₂ N ₃ Hf ₃ N ₄ Hf ₄ N ₃ HfN _x	TaN Ta ₃ N ₅ Ta ₄ N ₅ Ta ₅ N ₆ TaC _x	WN WN ₂ W ₂ N ₃ W ₃ N ₄ W _x N _y W(N ₃) ₆	Re ₂ N Re ₃ N	Os ₅ N ₃₄	Ir	Pt	Au	Hg(N ₃) ₂	TiN TiN ₃	Pb(N ₃) ₂	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
			Ln	CeN CeN ₂	PrN PrN ₂	NdN NdN ₂	Pm	SmN	EuN	GdN	TbN Tb ₂ N ₃	DyN Dy ₂ N ₃	HoN Ho ₂ N ₃	ErN	TmN Tm ₂ N ₃	YbN	LuN Lu ₂ N ₃	
			An	ThN Th ₂ N ₃ Th ₃ N ₄	PaN PaC ₂	UN UN ₂ U ₂ N ₃	NpN Np ₂ N ₃	PuN	AmN	CmN	BkN	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Fosfuros. El fósforo forma combinaciones binarias estables con casi todos los elementos. Se llaman fosfuros a los compuestos con metales, se presentan bajo una amplia gama de estequiometrías y se clasifican en

- *Fosfuros ricos en metal (M/P > 1):* Son materiales frágiles, duros, refractarios, con brillo metálico, alta conductividad térmica y eléctrica, gran estabilidad térmica e inercia química
M₄P, M₃P, M₁₂P₅, M₇P₃, M₂P, M₇P₄, M₅P₃, M₃P₂, M₄P₃, M₅P₄, M₆P₅.
- *Monofosfuros (M/P = 1):* las diversas estructuras que adoptan viene influenciada tanto por el tamaño como por efectos electrónicos
- *Fosfuros ricos en fósforo (M/P < 1):* se caracterizan por presentar un pf bajo y mucha menor estabilidad térmica que los anteriores. Son semiconductores.
M₃P₄, M₂P₃, MP₂, M₃P₇, M₂P₅, MP₃, M₃P₁₁, M₃P₁₄, MP₅, M₃P₁₆, M₄P₂₆, MP₇, M₂P₁₆, MP₁₅.

El método de síntesis más común es el de Faraday, que consiste en calentar el metal con la cantidad adecuada de fósforo rojo a altas temperaturas en tubos sellados a vacío o en atmósfera inerte. Método de Andrieux: se basa en la electrolisis de sales fundidas de fosfatos alcalinos y haluros u óxidos del metal



Compuesto de hidrógeno con los elementos del G15. Los hidruros más comunes de los elementos del G15 tienen por fórmula EH_3 : amoniaco, fosfina, arsina, estibina y bismutina. Son hidruros covalentes moleculares volátiles. Excepto el amoniaco el resto son inestables, aumentado la inestabilidad al descender en el grupo. Además, N y P forman hidruros moleculares con cadenas basados en enlaces N-N o P-P. El P forma un gran número de compuestos con hidrógeno de fórmula general P_nH_{n+m} (n: entero, m: 2, 0, -2, -4, -6...), reciben el nombre de fosfanos, (Tabla 11.8).

Amoniaco. El NH_3 es un gas diamagnético con un olor cáustico característico, es más ligero que el aire y, debido a que su T_c es elevado (132.4°C), se puede comprimir fácilmente para dar un líquido incoloro. Cuando se congela forma cristales blancos translúcidos, su estructura se basa en moléculas NH_3 unidas entre si a través de una extensa red de enlaces de hidrógeno del tipo $\text{N-H}\cdots\text{N}$. El 27% de los enlaces de hidrógeno se rompen en el proceso de fusión, 7% cuando se calienta el líquido hasta el punto de ebullición y el 66% restante cuando el líquido hierve. Por esto, se ha empleado el NH_3 como líquido refrigerante. Es muy soluble en agua, 1 L de H_2O puede disolver hasta 1176 L gaseosos de NH_3 a 0°C .

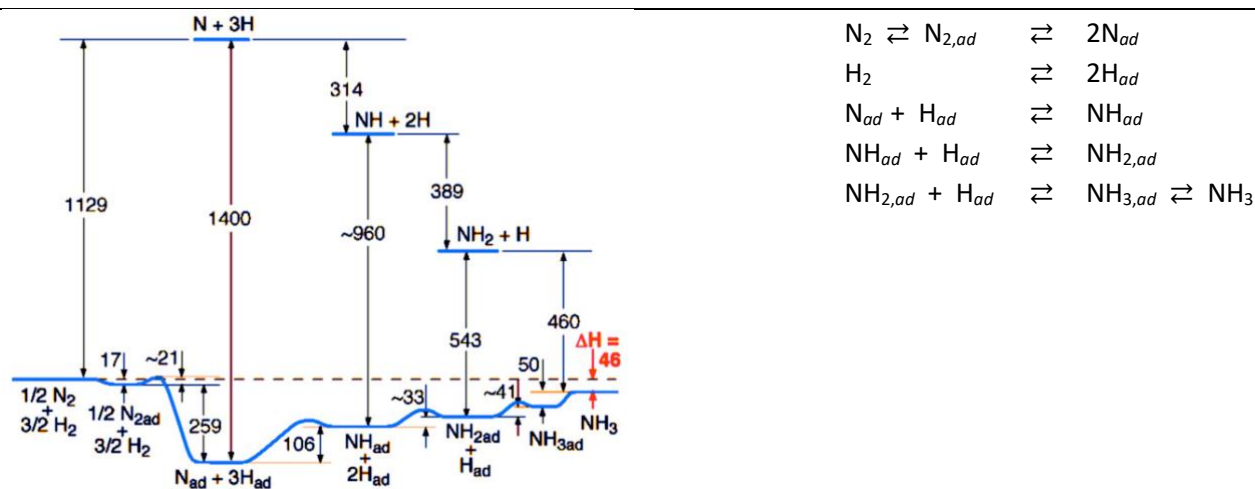


Figura 11.6. Diagrama de energía ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) que muestra la progresión de la reacción entre N_2 y H_2 para producir $^{14}\text{NH}_3$.

La figura 11.6 muestra los datos energéticos para la producción de amoniaco, a partir de N_2 y H_2 , con y sin catalizador. El amoniaco se produce en el proceso Haber-Bosch (Figura 11.7). Se emplea en la preparación de fertilizantes y otros muchos compuestos químicos nitrogenados. En el proceso Haber-Boch N_2 y H_2 se combinan a alta temperatura (500°C) y presión (200 atm) sobre un catalizador de Fe. Se requiere alta temperatura y el catalizador para superar la inercia cinética de N_2 , y se necesita la alta presión para superar el efecto termodinámico de una constante de equilibrio desfavorable a la temperatura operativa.

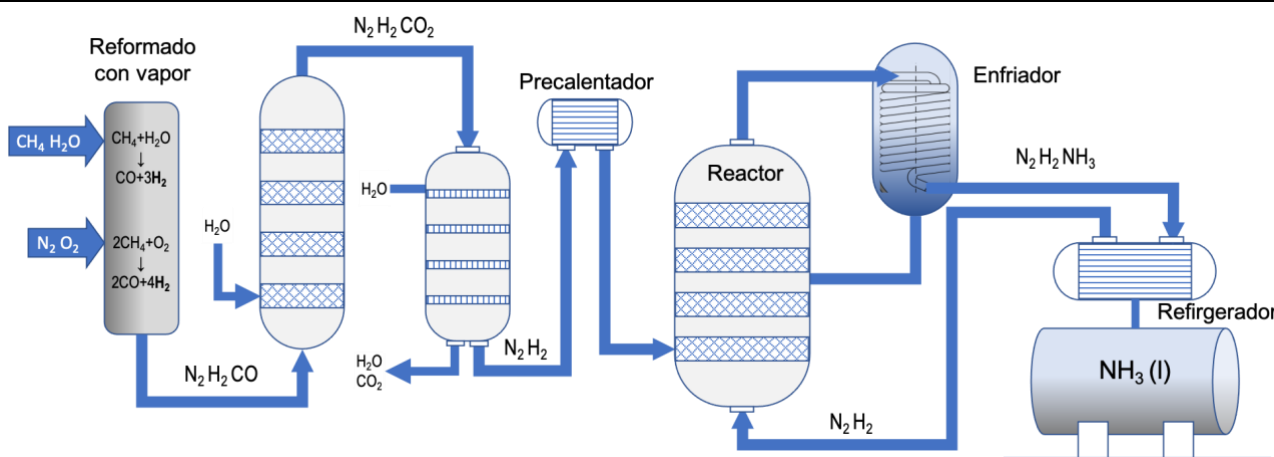


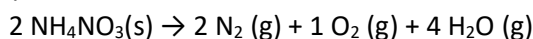
Figura 11.7. Esquema del proceso Haber-Bosch

El amoníaco es el producto de partida para la preparación de un amplio rango de compuestos de nitrógeno, que incluye fertilizante, plásticos y explosivos.

Tabla 11.8. Propiedades físicas de los compuestos hidrogenados del grupo 15.

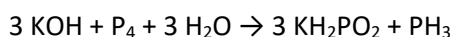
	NH ₃	N ₂ H ₄	HN ₃	PH ₃	AsH ₃	SbH ₃	BiH ₃
	Amoníaco (azano)	hidrazina (diazano)	azida de hidrógeno	Fosfina (fosfano)	Arsina (arsano)	Estibina (estibano)	Bismutano
p.f. °C	-77.65	1.54	-80	-133.8	-116	-88	-67
p.e. °C	-33.43	113.55	35.7	-87.75	-62.5	-17	-17
ΔH_{vap} (p.e.) kJ·mol ⁻¹	23.3			14.6	16.7	21.3	
ΔH^o_f (298 K) kJ·mol ⁻¹	-45.9	50.63	264	5.4	66.4	145.1	277
D (l) g·cm ⁻³	0.682	1.021	1.126		1.640		
μ D	1.47	1.85		0.57	0.20	0.12	
enlace E-H pm	101.7	102.1	102	142.0	151.9	170.7	177.6
enlace N-N pm		144.9	113/124				
ángulo H-E-H °	107.8	106.6		93.5	91.8	91.7	90.0
E. inversión kJ·mol ⁻¹	24.5			155	165	184	265

Cuando el nitrato amónico se calienta fuertemente o detona se producen 7 moles de moléculas gaseosas, lo que supone un incremento del volumen de 700 veces:

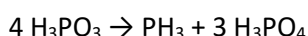


Por eso se emplea en explosivos y que los fertilizantes a base de nitrato amónico deban mezclarse con CaCO₃ o (NH₄)₂SO₄ para hacerlos más inertes, también (NH₄)₂SO₄ y (NH₄)₂HPO₄ se emplean como fertilizantes. El NH₄ClO₄ se utiliza como agente oxidante en propulsores de cohetes de combustible sólido.

Fosfina. EL PH₃ es un gas incoloro inflamable y venenoso que huele a ajos. Es poco soluble en agua, pero sí lo es en NH₃ (l), CS₂ o ácido tricloroacético. Se prepara por varias vías, pero a nivel industrial se obtiene por reacción de fósforo blanco con NaOH o KOH



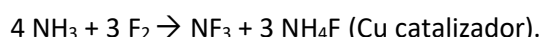
A nivel de laboratorio se obtiene por desproporción del ácido fosfórico



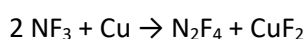
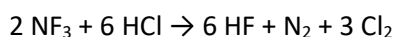
Al igual que el amoníaco el PH₃ tiene importantes derivados inorgánicos PX₃ (X. halógeno, OR, NH₂) como orgánicos PH_{3-x}R_x denominados organofosfinas.

Haluros del grupo 15. Los elementos del grupo 15 forman numerosos compuestos halogenados con una gran diversidad de estequiometrías MX₃ y MX₅ (Tablas 11.9 y 11.10). Mientras que los haluros de nitrógeno tienen una estabilidad limitada, sus congéneres más pesados forman una extensa serie de compuestos, los trihaluros y pentahaluros son materiales de partida útiles para la síntesis de derivados mediante reacciones de metátesis (Tabla 11.9).

Trihaluros de nitrógeno. El nitrógeno no puede violar la regla del octeto, por lo tanto, no forma pentahaluros, forma trihaluros NX₃ (X: F, Cl), N₂F₄ y N₂F₂. El trifluoruro de nitrógeno, NF₃, es el más estable de los trihaluros de nitrógeno, ΔH_f = -109 kJ·mol⁻¹. Se prepara por electrolisis de una mezcla NH₄F/HF.



El NF₃ es un poderoso oxidante, aunque lento. Oxida HCl a cloro y se convierte en tetrafluorhidrazina en contacto con metales a altas temperaturas. Asimismo, el NF₃ reacciona con F₂ y SbF₅ para dar una sal de tetrafluoroamonio:



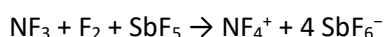
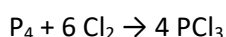


Tabla 11.9. Propiedades físicas de los trihaluros del grupo 15.¹⁵

	Apariencia	p.f. °C	p.e. °C	ΔH_f° kJ·mol ⁻¹	μ D	Dx g·cm ⁻³	Estructura tipo	E-X pm
NF₃ (g)	incoloro	-206.79	-128.75	-132.1	0.234			
NCl₃ (aceite)	amarillo	-40	71	+230	0.6	1.653	NCl ₃ oS16 CM vT-3	171-178
NBr₃ (s)	rojo oscuro	exp -100						
NI₃ (s)	rojo	exp 0	s -20	+287				
PF₃ (g)	incoloro	-151.5	-101.8	-279.9	1.03			
PCl₃ (l)	incoloro	-93	76	-319.7	0.97	1.991	YF ₃ oP16 CM vT-3	201-203
PBr₃ (l)	incoloro	-41.5	173.2	-184.5		3.472	PBr ₃ oP16 CM vT-3	221
PI₃ (s)	rojo naranja (hg)	61.2	d 227	-45.6		4.185	PI ₃ hP8 CM vT-3	246
AsF₃ (l)	incoloro	-5.9	57.1	-956.5	2.67	3.279	BiCl ₃ oP16 CM vT-3	156-172
AsCl₃ (aceite)	incoloro	-16.2	130	-305.0	1.99	2.610	AsBr ₃ oP16 CM vT-3	215-216
AsBr₃ (s)	amarillo pal del	31.2	221	-197.0	1.67	3.869	AsBr ₃ oP16 CM vT-3	235-238
AsI₃ (s)	rojo naranja	140.9	400	-58.2	0.96	4.740	BiI ₃ hR8 CM vT-3	261
SbF₃ (s)	blanco	287	376	-915.5	3.78	4.430	SbF ₃ oS16 3D OC-6	190-262
SbCl₃ (s)	incoloro del	73.4	220.3	-382.2	3.30	3.142	YF ₃ oP16 CM vT-3	234-237
SbBr₃ (s)	amarillo (hg)	97	288	-259.4	1.58	4.364	AsBr ₃ oP16 CM vT-3	245-254
SbI₃ (s)	rojo rubí	171	400	-100.4		4.896	BiI ₃ hR8 CM vT-3	283.4
BiF₃ (s)	gris claro	649	900	-900		4.774	YF ₃ oP16 3D BTPR-8	221-250
BiCl₃ (s)	blanco del	234	441	-379		4.751	BiCl ₃ oP16 CM vOC-3	246.8-251.7
BiBr₃ (s)	amarillo (del)	219	462	-276		5.643	BiBr ₃ mP16 CM vOC-3	263-269
BiI₃ (s)	gris negro	408.6	542	-150		5.797	BiI ₃ hR8 2D ² OC-6	304.5-312.1

Trihaluros de fósforo. Mientras que los haluros de nitrógeno tienen una estabilidad limitada, sus congéneres más pesados forman una extensa serie de compuestos; los trihaluros y pentahaluros son materiales de partida útiles para la síntesis de derivados mediante reacciones de metátesis.

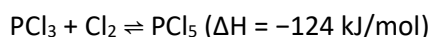
Tricloruro de fósforo. PCl₃ es el trihaluro más importante del G15, es un líquido incoloro con olor irritante, se hidroliza fácilmente para dar H₃PO₃. Se fabrica a escala industrial por cloración directa de fósforo (700000 t/año):



El PCl₃ es un precursor importante de PCl₅, POCl₃ y PSCl₃, P(OMe)₃, los cuales se emplean en la preparación de herbicidas, insecticidas, aditivos de aceites, plastificantes y retardadores de llama.

Pentahaluros del G15. Los pentafluoruros son gaseosos (TBPY-5), excepto BiF₅. El resto de pentahaluros son sólidos moleculares (SbF₅, BiF₅, AsCl₅, SbCl₅), iónicos (PCl₅, PBr₅) o covalentes extendidos (BiF₅) (Tabla 11.10).

El *pentacloruro de fósforo*, PCl₅, es un sólido blanco muy sensible a la humedad. Se prepara por cloración de PCl₃. (20 000 t/año). El PCl₅ está en equilibrio con PCl₃ y Cl₂ a 180 °C el grado de disociación es de ca. 40%. Por eso las muestras de PCl₅ a menudo contienen cloro, que les confiere una coloración verdosa.



Sufre hidrólisis para dar oxiclорuro de fósforo y en agua caliente la reacción procede completamente hasta ácido fosfórico. Se emplea en reacciones de cloración de compuestos orgánicos, así los ácidos carboxílicos se convierten en cloruros de acilo. Otras reacciones se resumen en la figura 11.8.

Tabla 11.10. Propiedades físicas de los pentahaluros del G15.

	Apariencia	p.f. °C	p.e. °C	ΔH_f° kJ·mol ⁻¹	Estructura tipo	E-X _{ax} pm	E-X _{eq}
PF ₅ (g)	incoloro	-93.8	-84.6	-1594.4	SbCl ₅ hP12 CM TBPY-5	152	158
PCl ₅ (s)	inc. del PCl ₄ ⁺ PCl ₆ ⁻	tp 167	s 160	-443.5	AsCl ₂ F ₃ tP24 I T-4 OC-6	190.3 213-216	210.9
PBr ₅ (s)	amarillo PBr ₄ ⁺ Br ⁻	d 100		-259.9	PBr ₅ oP24 I T-4 Br ⁻	213-216	
PBr ₇ (s)	rojo PBr ₄ ⁺ Br ₃ ⁻				PBr ₇ oP32 I T-4 Br ₃ ⁻	215-218	
PI ₅ (s)		41			PI ₃ +I ₂ ?		
AsF ₅ (g)	incoloro	-79.8	-52.8		SbCl ₅ hP12 CM TBPY-5	165	170
AsCl ₅ (s)	amarillo	d -50			AsCl ₅ tP24 CM TBPY-5	220.6	210-212
SbF ₅ (aceite)	incoloro	8.3	141				
SbCl ₅ (aceite)	incoloro	4	d 140		SbCl ₅ oP12 CM TBPY-5	233.3	227.3
Sb ₂ Cl ₁₀ (s)	amarillo naranja	T _{ff} < -54.1			Sb ₂ Cl ₁₀ hP12 CM OC-6	t: 229-231 p: 255-263	
BiF ₅ (s)	blanco	151.4	230		BiF ₅ tl12 1D OC-6	211.5	190

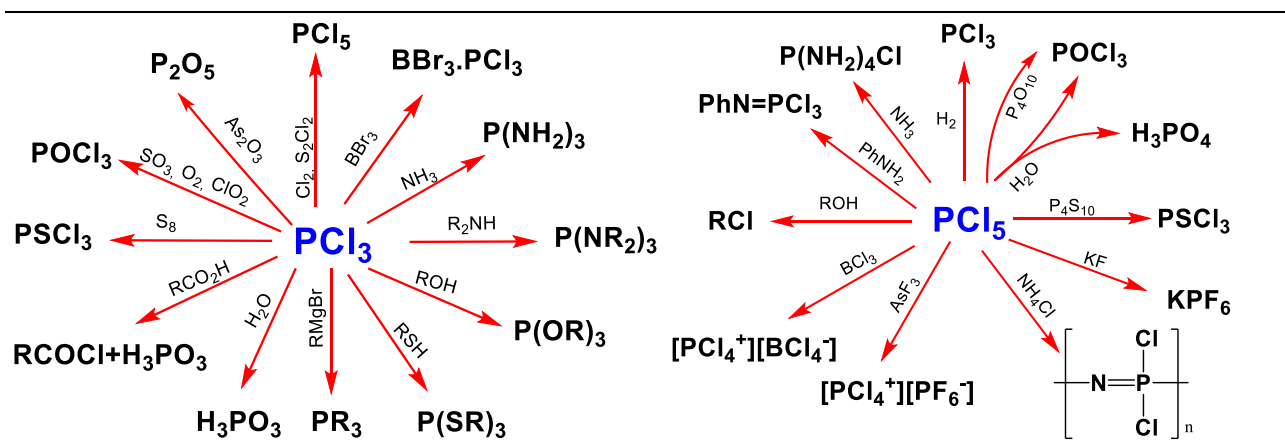
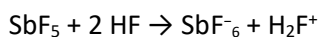


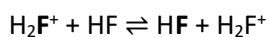
Figura 11.8. Reacciones principales de los cloruros de fósforo PCl₃ y PCl₅.

Oxicloruro de fósforo. El POCl₃ es un líquido incoloro que se hidroliza con la humedad del aire para dar ácido fosfórico y HCl. Se produce a escala industrial a partir de PCl₃ y O₂ para crear ésteres de fosfato tales como fosfato de tricresilo, OP(OC₆H₄CH₃)₃, que se emplea como plastificante.

Pentafluoruro de antimonio y superácidos. El SbF₅ es un líquido viscoso incoloro que forma parte del ácido más fuerte conocido, el superácido fluoroantimónico, este se obtiene por reacción del pentafluoruro con fluoruro de hidrógeno en la proporción 2:1. Es un ácido corrosivo y tóxico.



El fluoroantimónico es 10¹⁶ veces más fuerte que el H₂SO₄. Su acidez radica en el ion fluoronio, los protones migran fácilmente a través de la disolución de acuerdo con el mecanismo de von Grotthuss.¹⁶

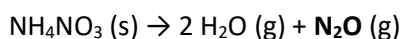


También es un componente de otro superácido, el ácido mágico, FSO₃H·SbF₅, que consiste en una mezcla 1:1 de ácido fluorosulfúrico y pentafluoruro de antimonio.

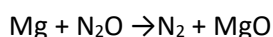
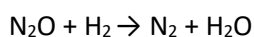
Óxidos del grupo 15. Los elementos del grupo 15 forman óxidos con estados de oxidación +3, +5 y mixtos, siendo el +3 el más estable a medida que descendemos en el grupo (Tabla 11.11 y Figura 11.9).

Óxido nitroso. El N₂O es un gas incoloro, diamagnético con un ligero olor dulzón, está presente en cantidades traza en la atmósfera y se produce como subproducto naturalmente en los procesos de nitrificación y

desnitrificación. Se prepara por calentamiento cuidadoso de NH_4NO_3 es importante no subir mucho la temperatura, ya que por encima de 300 C es nitrato de amonio explota



El N_2O es poco reactivo, pero actúa como agente oxidante y reacciona de forma explosiva con H_2 , el Mg arde en atmósfera de N_2O . Se usa como gas propelante de sustancias enlatadas (crema) y se empleó como anestésico (gas de la risa).



El N_2O reacciona con NaNH_2 at 190 °C para dar NaN_3 . Es el método industrial para preparar sales de azidas, que se emplean como detonadores.

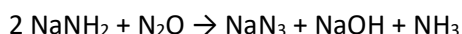


Tabla 11.11. Propiedades físicas de los óxidos del G15.

Óxido	Aspecto	p.f. °C	p.e. °C	ΔH_f° kJ·mol ⁻¹	Estructura tipo	E-O (E-E) pm
N₂O (g)	incoloro	-90.86	-88.48	82.0	CO ₂ cP12 CM L-2 (g) CM L-2	N-O,N: 117.5 N-O: 118.6; N-N: 112.6
NO (g)	incoloro	-163.6	-151.8	91.3	(g) CM	115
N₂O₃ (g)	azul oscuro	-101.1	d 3	91.2	N ₂ O ₃ tP20 CM TP-3 vTP-2 (g) CM TP-3 vTP-2	N-O: 112-121; N-N: 189 N-O: 114-122 N-N: 186
NO₂ (g)	marrón	-9.3	21.15	33.20	N ₂ O ₄ cl36 CM TP-3 (g) CM vTP-2	N-O: 118.9; N-N: 175.6 119.7
N₂O₄ (l)	incoloro			-19.51		
N₂O₅ (s)	blanco (del)		s 33	11.3 (g) -43.1 (s)	N ₂ O ₅ hP14l TP-3 L-2 (g) CM TP-3	NO ₃ ⁻ /NO ₂ ⁺ : 124.3/115.4 118.8; 150.5
P₄O₆ (s)	blanco ceroso	23.8	173	-1641.2	P ₄ O ₆ mP20 CM vT-3	164-165
P₄O₇ (s)	blanco cristal (hg)				P ₄ O ₇ mP44 CM vT-3 T-4	t 143, p 157-165
P₄O₈ (s)	incoloro				P ₄ O ₈ mS48 CM vT-3 T-4	t 141, p 155-167
P₄O₉ (s)	incoloro				P ₄ O ₉ hR52 CM vT-3 T-4	t 141, p 160-161
P₄O₁₀ (s)	blanco (hg)	(5 atm) 422	s 358.9	-2986.0	P ₂ O ₅ hR28 CM T-4	t 140, p 151-160
P₂O₅ (s)	incoloro c forma O forma O'	562 580	605 605		P ₂ O ₅ oP28 2D T-4 P ₂ O ₅ oF56 3D T-4	t 142-149, p 152-163 t 144, p 158
As₄O₆ (s)	blanco <i>arsenolita</i> blanco, <i>claudelita</i>	274 314	460 460	-1313.9 -1311.4	As ₂ O ₃ cF80 CM vT-3 As ₂ O ₃ mP20 2D vT-3	178.6 181-185
As₂O₄ (s)	incoloro (hg)				BaSO ₄ oP24 2D T-4 PY-3	T-4: t 161; p 171 172 PY-3: 179 182
As₂O₅ (s)	blanco (del)	730		-924.9	As ₂ O ₅ oP28 3D T-4 OC-6	OC-6: 177.4-184.2 T-4: 165.3-169.6
Sb₂O₃ (s)	gris <i>senarmonita</i> blanco <i>valentinita</i>	c → o 570 655	1425	-720.3 -798.5	As ₂ O ₃ cF80 CM vT-3 Sb ₂ O ₃ oP20 1D vOC-3	197.8 198-202
Sb₂O₄ (s)	incoloro <i>cervantita</i>	930	d	-907.5	Sb ₂ O ₄ oP24 3D SS-4 OC-6	OC-6: 192-204 SS-4: 202-219
Sb₂O₅ (s)	blanco	d 380		-993.7	Sb ₂ O ₅ mS28 3D OC-6	189-210
Bi₂O₄ (s)	rojo-naranja	d 305			HgMoO ₄ mS24 3D SS-4 OC-6	OC-6: 208-213 SS-4: 214-232
α-Bi₂O₃ (s)	crema <i>bismita</i>	δ→β 729	1890	-574.3	Bi ₂ O ₃ mP20 3D vOC-5	207-264
β-Bi₂O₃ (s)	<i>esferobismoita</i>	δ(l)→β 650			β-Bi ₂ O ₃ tP20 3D OC-6	240
γ-Bi₂O₃ (s)	<i>sillenita</i>	δ(l)→γ 642			γ-Bi ₂ O ₃ cl64 3D vOC-5	208-273
δ-Bi₂O₃ (s)		824			δ-Bi ₂ O ₃ cF80 3D 32*	231, 245
ε-Bi₂O₃ (s)	incoloro c	ε→α 400			ε-Bi ₂ O ₃ oP20 3D vBPBY-5	208.5-256.9

* cubo biselado por las aristas: 32 vértices 24 (pp:0.08) (231), 8 (pp: 0.43) (232) estructura tipo fluorita

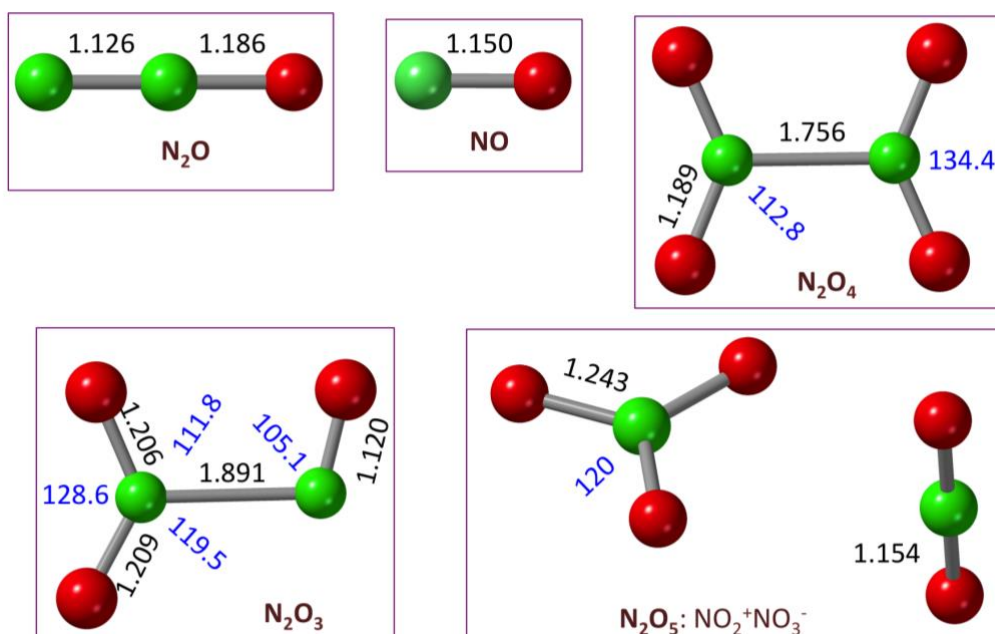
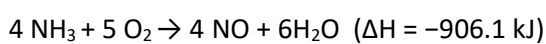
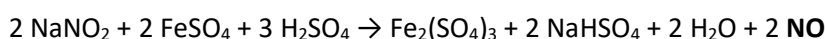
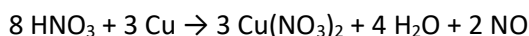


Figura 11.9. Estructuras moleculares de óxidos de nitrógeno a partir de datos cristalográficos, en negro distancias de enlace (Å) y en azul ángulos de enlace (°). Los datos del compuesto N_2O se han tomado de medidas en fase gaseosa.

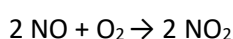
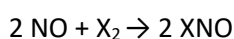
Óxido nítrico. El NO es un gas incoloro paramagnético y venenoso. Se condensa como un líquido azul y es ligeramente soluble en agua. Es un compuesto importante en la síntesis de ácido nítrico. Se prepara comercialmente mediante el proceso de Ostwald con catalizador de Pt a $T = 750 - 900\text{ °C}$:



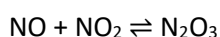
A escala de laboratorio se prepara mediante reducción de ácido nítrico con Cu, por reducción de sales nitrosas



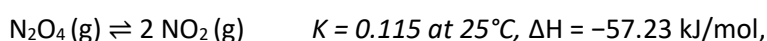
Los halógenos reaccionan con NO para dar haluros de nitrosilo XNO y se oxida fácilmente a NO_2



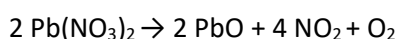
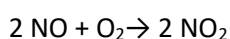
Cuando se mezclan NO y NO_2 a partes iguales y se enfría por debajo de -21 °C se forma el *trióxido de dinitrógeno*, N_2O_3 , que es estable en forma condensada, en fase gaseosa el equilibrio favorece los gases constituyentes.



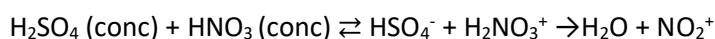
Óxido de nitrógeno(IV). El dióxido de nitrógeno es un gas tóxico que existe como una mezcla en equilibrio entre el monómero marrón NO_2 y el dímero incoloro, N_2O_4 :



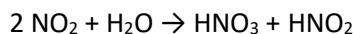
El NO_2 se puede preparar por oxidación de NO, o por descomposición térmica de algunos nitratos metálicos:



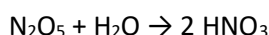
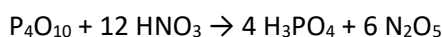
El ion nitronio, NO_2^+ , se deriva del NO_2 y es la especie responsable de las reacciones de nitración. Se genera:



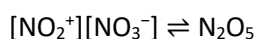
El tetraóxido de dinitrógeno, N_2O_4 , es un poderoso agente oxidante, que ataca a muchos metales, incluido Hg a TA. Además, está presente en la atmósfera como componente del smog fotoquímico. Su importancia industrial radica en que reacciona con agua para formar ácido nítrico, por eso el NO_2 atmosférico contribuye a la lluvia ácida.



Pentaóxido de dinitrógeno. El N_2O_5 se puede obtener por deshidratación con P_2O_5 del ácido nítrico. Forma cristales incoloros delicuescentes, pues absorbe agua para formar ácido nítrico.

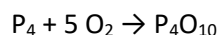


En fase gaseosa adopta una estructura molecular y en estado sólido es la sal iónica nitrato de nitronio, $\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$. La molécula en fase gaseosa se obtiene por sublimación de la sal iónica.

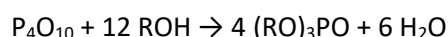
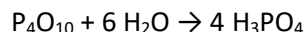


El N_2O_5 es un poderoso agente oxidante que forma mezclas explosivas con compuestos orgánicos y con sales de amonio.

Óxidos de fósforo. El fósforo tiene cinco óxidos moleculares con composición P_4O_n ($n = 6, 7, 8, 9, 10$) y óxidos poliméricos $(\text{P}_2\text{O}_5)_n$. El *pentaóxido de fósforo* (decaóxido de tetrafósforo), P_4O_{10} , se obtiene quemando fósforo elemental, (Figura 11.10).

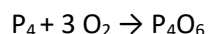


Debido a su avidez por el agua, el P_4O_{10} se emplea como agente deshidratante y su aplicación más importante es en la producción de ácidos ortofosfórico y polifosfóricos. Un gran número de fosfatos orgánicos se preparan por reacción con alcoholes del reactivo *Onodera*, una disolución de P_4O_{10} en DMSO.

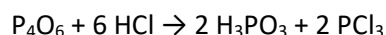
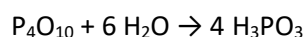


Cuando se calienta P_4O_{10} (forma H) a 450°C en un tubo cerrado durante 24 h el líquido original se convierte en un vidrio polimérico $(\text{P}_2\text{O}_5)_n$, luego pasa a una forma cristalina ortorrómbica (forma O) y finalmente a otra modificación ortorrómbica (forma O') más densa. La estabilidad frente a la hidrólisis se incrementa en el orden $\text{H} < \text{O} < \text{O}'$.

Hexaóxido de tetrafósforo (trióxido de fósforo), el P_4O_6 se obtiene por oxidación controlada de P_4 en una atmósfera de 75% O_2 y 25% N_2 a 90 mm Hg and ca. 50°C seguido por destilación de producto de la mezcla:



El P_4O_6 es soluble en dietiléter o benceno, pero reacciona con agua fría para formar ácido fosforoso, también reacciona con HCl para producir el tricloruro de fósforo y con Cl_2 o Br_2 reacciona para par los correspondientes haluros de fosforilo, POX_3 . Es una base de Lewis y actúa como ligando de metales de transición



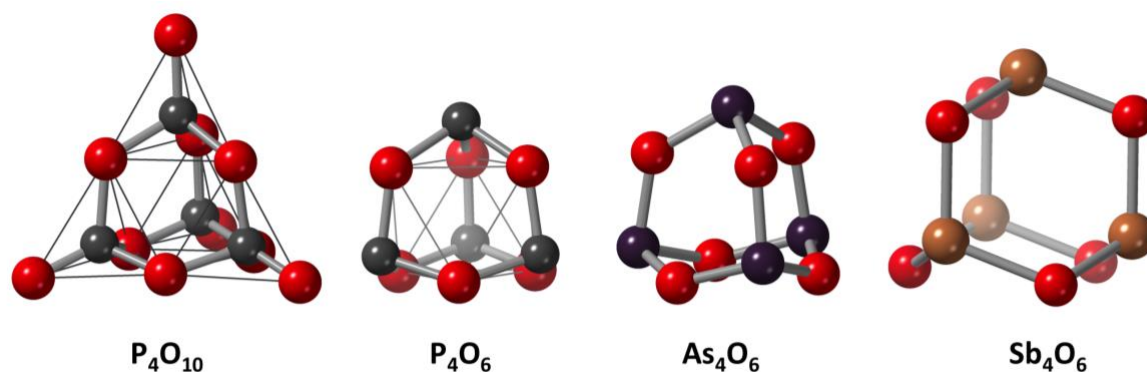


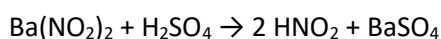
Figura 11.10. Estructuras de los óxidos moleculares de P, As y Sb.

Óxidos de arsénico. El As_2O_3 se presenta en la naturaleza en forma cúbica (arsenolita) y monoclinica (claudetita). Se obtiene quemando arsénico en aire, por oxidación con ácido nítrico diluido o por hidrólisis de $AsCl_3$. A nivel industrial se obtiene por tostación de minerales que contienen arsénico. El As_2O_5 no se puede obtener por combinación directa de los elementos, pero si se forma por deshidratación del ácido arsénico mediante calentamiento a 300 °C o por tratamiento con P_4O_{10} a 50 °C. El As_2O_5 se descompone para dar oxígeno y el trióxido cuando se calienta por encima de 300 °C, posee una estructura 3D a base de octaedros AsO_6 y tetraedros AsO_4 que comparten vértices.

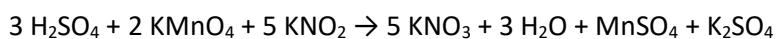
Trióxido de bismuto. El sesquióxido de bismuto, Bi_2O_3 , es un material pleomórfico con al menos cinco polimorfos conocidos, una característica bastante atípica de los materiales R_2O_3 . Estos incluyen la fase α termodinámicamente estable y las fases metaestables β y γ que resultan del enfriamiento de la fase δ de alta temperatura, que a su vez es estable por encima de 1000 K. El Bi_2O_3 ha sido objeto de gran interés debido a sus propiedades de conductividad iónica, posee la mayor conductividad de ion óxido conocida, y su amplia gama de potenciales aplicaciones en sensores de gases, células de combustible de óxido sólido y recubrimientos ópticos.

Oxoácidos del grupo 15. Los principales oxoácidos del G15 corresponden al N con el ácido nítrico y el P con el ácido ortofosfórico (Tabla 11.12).

Ácido nitroso, el HNO_2 es un ácido débil monobásico existe solo en disolución, se prepara in situ a partir de nitritos de metales alcalino-térreos y en fase vapor, se descompone para dar ácido nítrico y óxido nítrico.



El HNO_2 se puede oxidar a ácido nítrico con agentes oxidantes fuertes:



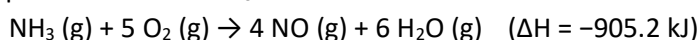
El HNO_2 se puede reducir a diferentes productos según el agente reductor, a NO con I^- o Fe^{2+} ; a N_2O con Sn^{2+} ; a NH_2OH con SO_2 ; y a NH_3 con Zn en medio básico.

Tabla 11.12. Oxoácidos del grupo 15.

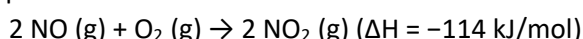
Ácido		pK _a	
hiponitroso	H ₂ N ₂ O ₂	7.21 / 11.54	Ácido débil HON=NOH. Se conocen sales
Nitroxilo	HNO	11.4	Intermedio reactivo. Se conocen sales
Nitrosil-O-hidróxido	HOON		Muy inestable, detectado en fase gaseosa
nitroso	HNO ₂	3.37	Ácido débil inestable, HONO. Se conocen sales (nitritos)
nítrico	HNO ₃		Ácido fuerte estable HNO ₃ ; se conocen muchas sales (nitratos)
peroxonítrico	HNO ₄		Inestable, cristales explosivos, HOONO ₂ ; no se conocen sales
peroxonitroso	HNO ₃	~6.8	Inestable, algunas sales son más estables
hipofosforoso (fosfínico)	H ₃ PO ₂		Poderoso agente reductor. (en la lista DEA: 6797)
fosforoso (fosfónico)	H ₃ PO ₃	2.00 / 6.59	Intermedio en la preparación de otros compuestos de fósforo
fosfórico (ortofosfórico)	H ₃ PO ₄	2.21 / 7.21 / 12.67	Un reactivo químico con una amplia variedad de usos: inhibidor de corrosión, aditivo alimentario, electrolito, fertilizante, productos para el hogar
hipofosfórico	H ₄ P ₂ O ₆	2.2 / 2.8 / 7.3 / 10.0	Posee un enlace P-P. En estado sólido aparece dihidratado, H ₄ P ₂ O ₆ ·2H ₂ O.
difosfórico (pirofosfórico)	H ₄ P ₂ O ₇	0.85 / 1.49 / 5.77 / 8.22	Incoloro, inodoro, higroscópico y soluble en agua, dietiléter y etanol. Se obtiene por deshidratación del ácido fosfórico
trifosfórico	H ₅ P ₃ O ₁₀	< 0 / 0.80 / 4.08 / 6.98 / 9.93	Es una forma condensada del ácido fosfórico
arsenioso	H ₃ AsO ₃	9.23	Desconocido en estado libre, forma arsenitos primarios, secundarios y terciarios. Estructura piramidal As(OH) ₃
arsénico	H ₃ AsO ₄	2.19 / 6.94 / 11.50	precipita como hemihidrato con pf 36.14 °C
antimonioso	H ₃ SbO ₃	11.8	Especie anfótera (pK _b <14)
antimónico	H[Sb(OH) ₆]	2.84	Ácido monobásico

Ácido nítrico. Es el ácido más importante de los que contienen nitrógeno. Se prepara mediante el **proceso Ostwald**, asociado al proceso Haber-Boch.

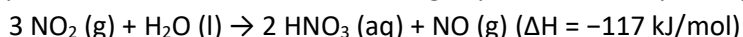
1ª etapa: oxidación de NH₃ a NO



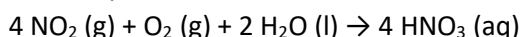
2ª etapa: el NO enfriado se mezcla con aire



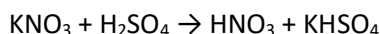
3ª etapa: el NO₂ formado se absorbe en agua para dar HNO₃ y NO (que se recicla)



Si la última etapa se lleva a cabo en aire:



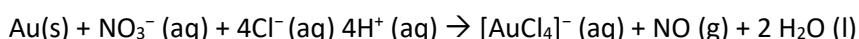
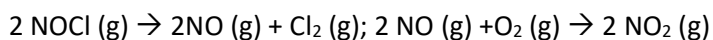
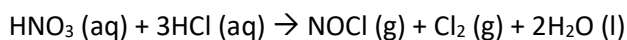
En 1650, J. R. Glauber preparó ácido nítrico a partir de nitrato de potasio y ácido sulfúrico. El HNO₃ puro se puede preparar en el laboratorio por este método y luego destilar el producto a vacío



El HNO₃ (conc) es un azeótropo que contiene un 68% en peso de HNO₃ y hierve a 120 °C; se descompone fotoquímicamente según la reacción:



El HNO₃ fumante es naranja debido a la presencia de un exceso de NO₂. En disolución acuosa actúa como un ácido fuerte que ataca a la mayoría de los metales. El agua regia es una mezcla de HNO₃ (conc) y HCl (conc), la relación óptima: 1/3. Es amarilla debido a la presencia de los productos de descomposición NOCl and Cl₂:



La principal aplicación del ácido nítrico es la fabricación de fertilizantes, que representa el 75%. Las otras aplicaciones importantes son la producción de explosivos, precursores del nailon y compuestos orgánicos. El TNT se obtiene por nitración de tolueno, que combina la acción del ácido nítrico y el sulfúrico para producir ion nitronio, el cual reacciona electrofílicamente con compuestos aromáticos (Figura 11.11).

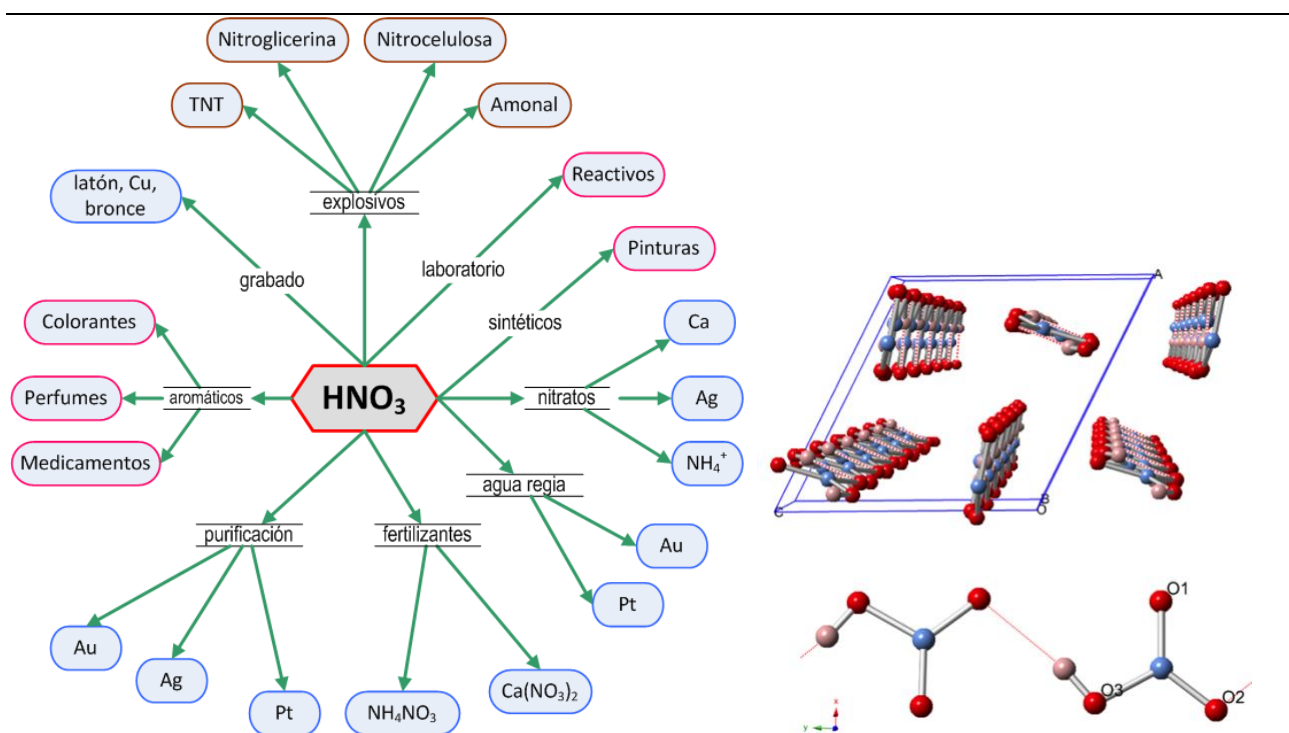
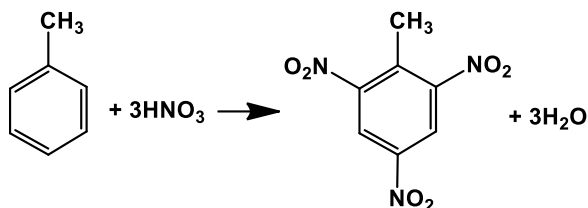
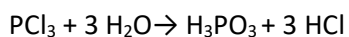
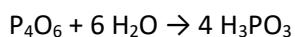
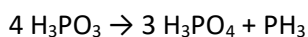


Figura 11.11. Principales aplicaciones del ácido nítrico (izda.). Estructura cristalina del HNO_3 (dcha.)

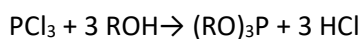
Ácido fosfónico (ácido fosforoso). El H_3PO_3 es un ácido diprótico, la fórmula estructural que mejor lo describe es $\text{HPO}(\text{OH})_2$, en estado puro forma cristales incoloros (pf 70.1°C) muy solubles en agua. Se obtiene como producto de la hidrólisis del óxido P_4O_6 . A escala industrial se obtiene por hidrólisis del PCl_3 con vapor de agua a 190°C



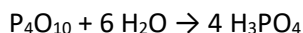
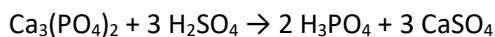
Tanto el ácido como sus formas desprotonadas son buenos agentes reductores. Desproporciona cuando se calienta a 200°C , es la reacción que se usa para preparar la fosfina a escala de laboratorio.



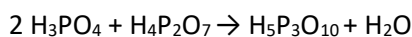
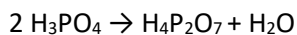
Presenta dos formas tautoméricas, $\text{P}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{HPO}(\text{OH})_2$, el equilibrio está desplazado completamente en el sentido del ácido fosfónico. Sin embargo, los fosfitos orgánicos suelen tener la fórmula general $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ y $(\text{RO})_3\text{P}$, y se preparan por reacción del PCl_3 con alcoholes



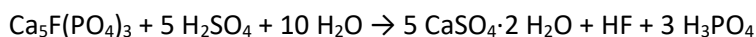
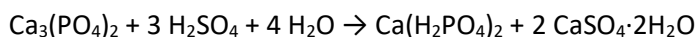
Ácido fosfórico. El H_3PO_4 forma cristales incoloros transparentes duros sin olor que son extremadamente solubles en agua (pf 42.35 °C). Se obtiene a partir fosfatos y por hidratación de P_4O_{10} :



Es muy estable y no tiene propiedades oxidantes. El H_3PO_4 es un ácido tribásico y forma sales del tipo: M_3PO_4 , M_2HPO_4 y MH_2PO_4 , (M=ion monovalente: Na^+ : $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; K^+ : KH_2PO_4). Las sales de sodio se emplean para preparar disoluciones tampón. Cuando el H_3PO_4 se calienta a 240 °C se deshidrata para dar el ácido difosfórico. Posterior calentamiento da el ácido trifosfórico, estas especies contienen puentes P-O-P (fosfatos condensados)



La fosforita es una roca sedimentaria no detrítica que contiene altas cantidades de minerales fosfatados. La mayoría del P se concentra en minerales del grupo del apatito $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH},\text{F},\text{Cl})_2$. Enormes cantidades de estos minerales se emplean en la producción de fertilizantes. El 65% de ácido sulfúrico que se produce en el mundo se dedica a este menester. El Superfosfato de cal es una mezcla de dihidrogenofosfato de calcio y sulfato de calcio (yeso).



4. Aplicaciones de los elementos del grupo 15.¹⁷

Nitrógeno. El nitrógeno gas se emplea en la producción de amoníaco, esencial para la agricultura.¹⁸ En la fabricación de nitroglicerina, que es tanto un explosivo y como un vasodilatador. Nitruro de silicio en rodamientos. El gas nitrógeno también se utiliza para proporcionar una atmósfera inerte. Se utiliza de esta manera para conservar alimentos y en la industria electrónica durante la producción de transistores y diodos. Se utilizan grandes cantidades de nitrógeno en el recocido de acero inoxidable y otros productos siderúrgicos. El recocido es un tratamiento térmico que facilita el trabajo del acero. El N_2 (l) se emplea como líquido criogénico, pues se utiliza para almacenar espermatozoides, óvulos y otras células para la investigación médica y la tecnología reproductiva. También se utiliza para congelar rápidamente los alimentos, ayudándolos a mantener la humedad, el color, el sabor y la textura.

Fósforo.¹⁹ El fósforo es un nutriente esencial de las plantas que lo absorben por la raíz, generalmente como $H_2PO_4^-$. Aproximadamente el 90% del ácido fosfórico se emplea para fabricar fertilizantes. El fosfato de amonio se fabrica a partir de minerales de fosfato. Los minerales se convierten primero en ácidos fosfóricos antes de convertirse en fosfato de amonio. El resto se emplea como aditivos alimentarios de seres humanos y ganado.²⁰ El tricloruro de fósforo se emplea para obtener $POCl_3$, ácido fosforoso, el herbicida glifosato (N-fosfonometilglicina, $C_3H_8NO_5P$, CAS 1071-83-6), cloruros de acilo, aditivos para plásticos, lubricantes, pinturas. El fósforo blanco se utiliza en bengalas y dispositivos incendiarios. El fósforo rojo en la fabricación de fósforos. El fósforo también es importante en la producción de acero. Los fosfatos son ingredientes de algunos detergentes, pero están comenzando a eliminarse en algunos países. Esto se debe a que pueden conducir a niveles altos de fosfato en los suministros de agua naturales, lo que hace que crezcan algas no deseadas. Los fosfatos también se utilizan en la producción de vasos especiales y loza fina.

Arsénico. El principal uso del arsénico es para formar aleaciones con plomo. El arseniuro de galio es un importante semiconductor que se emplea en circuitos integrados. El "agente azul", $(CH_3)_2AsOOH$, fue empleado en la guerra de Vietnam como componente de los herbicidas arco iris.

El arsénico es un veneno bien conocido. Los compuestos de arsénico se utilizan a veces como venenos para ratas e insecticidas, pero su uso está estrictamente controlado. Sorprendentemente, el arsénico también puede tener aplicaciones medicinales. Hoy en día, los compuestos organoarsénicos se agregan a la alimentación de las aves de corral para prevenir enfermedades y mejorar el aumento de peso. En el año 2000 la FDA aprobó el uso de As_2O_3 para el tratamiento de la leucemia promielocítica aguda. Los compuestos de arsénico se pueden utilizar para fabricar vidrio especial y conservar la madera.

Antimonio.²¹ Aproximadamente el 60% del Sb se consume retardadores de fuego, el tricloruro de antimonio se utiliza en la fabricación de compuestos ignífugos, así como en pinturas, esmaltes cerámicos, vidrio y cerámica. Otros usos incluyen aleaciones para baterías, cojinetes lisos y soldadura.

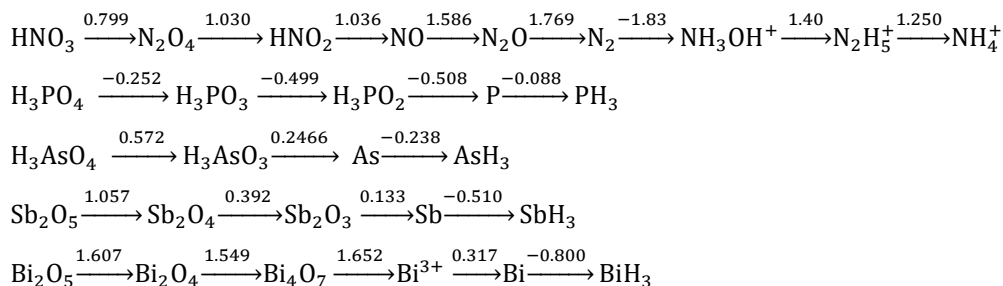
El antimonio se utiliza en la industria electrónica para fabricar algunos dispositivos semiconductores, como detectores de infrarrojos y diodos. Está aleado con plomo u otros metales para mejorar su dureza y resistencia. En las baterías se utiliza una aleación de plomo-antimonio. Otros usos de las aleaciones de antimonio incluyen el tipo de metal (en prensas de impresión), balas y revestimiento de cables.

Bismuto. El metal de bismuto es frágil, por lo que generalmente se mezcla con otros metales para que sea útil. Sus aleaciones con estaño o cadmio tienen puntos de fusión bajos y se utilizan en detectores y extintores de incendios, fusibles eléctricos y soldaduras. El vanadato de bismuto, utilizado tradicionalmente como un pigmento amarillo, se está utilizando como material de heterounión en la disociación del agua para generar hidrógeno en células de combustible. Aunque todavía está en desarrollo, se han realizado avances para mejorar la eficiencia del proceso. La directiva europea *Restriction of Hazardous Substances* para la reducción del plomo y ampliado el uso del bismuto en componentes electrónicos y balísticos. El óxido de bismuto se utiliza como pigmento amarillo para cosméticos y pinturas, mientras que el óxido de cloruro de bismuto (III)

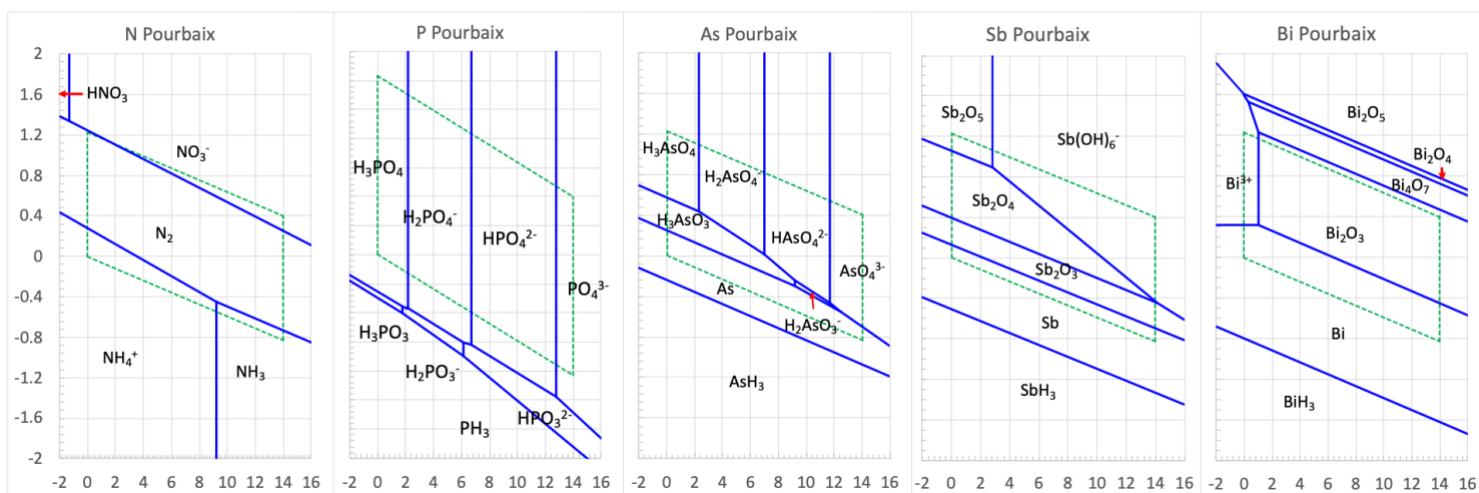
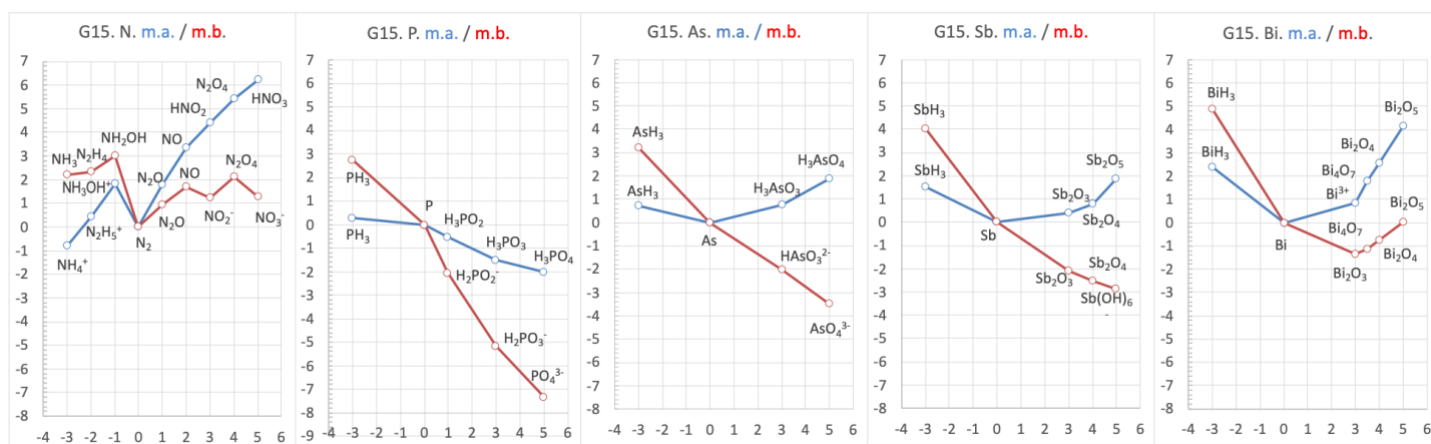
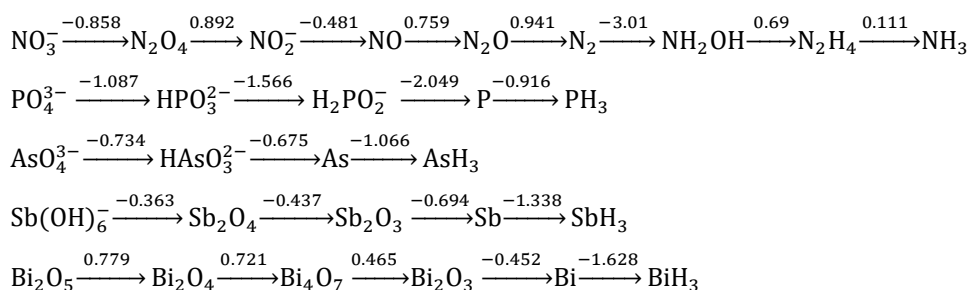
(BiClO) da un efecto nacarado a los cosméticos. El carbonato de bismuto básico se toma en tabletas o en forma líquida para la indigestión como "mezcla de bismuto".

Apéndice A. Diagramas de Latimer (Gibbs), (arriba), diagramas de Frost (medio), diagramas de Pourbaix (abajo) de los elementos del grupo 15.

Medio ácido



Medio básico



-
- 1 Marsh, J., Account of a method of separating small quantities of arsenic from substances with which it may be mixed. *Edinburgh New Philos. J.* **1836**, 21, 229.
 - 2 de Marcillac, P.; Coron, N.; Dambier, G.; Leblanc, J.; Moalic, J.-P., Experimental detection of α -particles from the radioactive decay of natural bismuth. *Nature*, **2003**, 422, 876
 - 3 Hynes, W. M.; Lide, D. R.; Bruno, T.J. eds. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th ed. Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2016**, p. 14–17.
 - 4 <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/>
 - 5 Scheepers, E., Yang, Y., Adema, A. T., Boom, R., Reuter, M., Process Modeling and Organization of a Submerged Arc Furnace for Phosphorus Production, *Metal. and Mater. Trans. B*, **2010**, 41B, 990-1004.
 - 6 Dresen, C.C.; Voncken, J.H.L.; Schipper, W.; de Ruiter, R.; Reuter, M. A., Optimisation of pellet production in a phosphorous furnace. . *TMS Annual Meeting, Extraction & Processing Division* **2002**, 435–448.
 - 7 Prohaska, T., et al., Atomic weights of the elements 2021 (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, **2022**, 94, 573-600.
 - 8 <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/ionEnergy.html>
 - 9 Trömel, M.; Hübner, S., Metallradiem un Ionenradien. *Z. Kristallogr.* **2000**, 215, 429-432
 - 10 Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S., Covalent radii revisited, *Dalton Trans.*, **2008**, 2832-2838; Pyykko, P.; Atsumi, J., Molecular Single-Bond Covalent Radii for Elements 1–118. *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 186-197. https://en.wikipedia.org/wiki/Covalent_radius
 - 11 Shannon, R. D., Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr.*, **1976**, A32, 751-767.
 - 12 Ho, C. Y.; Powell, R. W.; Liley, P. E., Thermal Conductivity of the Elements, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1972**, 1, 279–421. <https://doi.org/10.1063/1.3253100>
 - 13 Carderalli, F., *Materials Handbook. A Concise Desktop Reference*, Springer-Verlag, London, **2000**, pp 75-94.
 - 14 Ertl, G.; Ammonia synthesis – Heterogeneous. En *Encyclopedia of Catalysis*; I. T. Horvath (Ed.), John Wiley & Sons, Hoboken, 2003, Vol.1 1, pp 329-352; doi.org/10.1002/0471227617.eoc019.
 - 15 Haynes W. M. (ed.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th ed., Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2017. Sect. 5. <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser/>; <https://atct.anl.gov/Thermochemical%20Data/>
 - 16 de Grotthuss, C.J.T. Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique, *Ann. Chim.* **1806**, 58, 54–74; Cukierman, S. Et tu Grotthuss! and other unfinished stories. *Biochimica et Biophysica Acta* **2006**, 1757, 876-885; Marx, D., Proton Transfer 200 Years after von Grotthuss: Insights from *Ab Initio* Simulations. *ChemPhysChem* **2006**, 7, 1848 – 1870.
 - 17 <https://www.rsc.org/periodic-table?e=1>
 - 18 <http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/ammonia.html>
 - 19 <http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/phosphorus.html>
 - 20 <http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/phosphoric-acid.html>
 - 21 <https://pubs.usgs.gov/pp/1802/c/pp1802c.pdf>

Tema 12.

Grupo 16. Calcógenos

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	An	Rf	Db	Sb	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	2º	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

- Introducción
 - Los elementos
 - Abundancia y distribución
 - Obtención
 - Estructura
 - Propiedades
- Compuestos
 - Compuestos binarios de O y S
 - Hidruros
 - Haluros
 - Óxidos y oxoácidos
- Aplicaciones

Bibliografía

1. Carriedo G., **Química Inorgánica**, vol. 1, Ed. Síntesis, Madrid, 2015
2. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M., **Advanced Inorganic Chemistry**, 6ª ed., John Wiley and Sons. New York, 1999, Chap. 11, 12.
3. Greenwood N. N., Earnshaw A., **Chemistry of the Elements**, 2nd ed., Butterworth Heinemann, Oxford 1997, Chap. 14-16.
4. Holleman A. F., Wiberg E., **Inorganic Chemistry**, Academic Press, Berlin, 2001, Chap. XIII.
5. House J. E., House K. A., **Descriptive Inorganic Chemistry**, 2nd ed., Academic Press, Amsterdam, 2010. Chap. 14, 15.
6. Housecroft C. E., Sharpe A. G., **Inorganic Chemistry**, 4th ed., Pearson Ed. Ltd., London, 2012, p 546.
7. Mingos D. M. P. **Essential Trends in Inorganic Chemistry**, Oxford University Press, Oxford, 1988.
8. Weller, M., Overton T., Rourke J., Armstrong F., **Inorganic Chemistry**, 7th ed., Oxford University Press, Oxford, 2018, p 474.

http://en.wikipedia.org/wiki/Group_16_elements

http://en.wikipedia.org/wiki/Oxygen_group

<http://www.rsc.org/periodic-table>

http://chemwiki.ucdavis.edu/Inorganic_Chemistry/Descriptive_Chemistry/Main_Group_Elements/Group_16%3a_The_Oxygen_Family

<https://www.periodni.com/index.html>

<http://www.theodoregray.com/periodictable/>

<http://www.periodicvideos.com/index.htm>

1. Introducción

Los elementos del grupo 16 son oxígeno, O [CAS 7782-44-7]; azufre, S [CAS 7704-34-9]; selenio, Se [CAS 7782-49-2]; telurio, Te [CAS 13494-80-9]; polonio, Po [CAS 7440-08-6]; livermorio, Lv [CAS 54100-71-9], constituyen el cuarto grupo del bloque p de la tabla periódica, el grupo 16, por lo que poseen seis electrones de valencia con una configuración electrónica ns^2np^4 . Oxígeno y azufre son no metales, selenio y telurio semimetales y polonio es un metal altamente radiactivo. El término calcógeno fue propuesto en 1930 por Werner Fisher y deriva de la combinación de los términos griegos *khalkós*, que significa cobre, y *genes*, que significa producir.¹

2. Los elementos

El oxígeno se forma en las explosiones de estrellas masivas,² es el segundo elemento más electronegativo después del flúor, ya Leonardo da Vinci en el s. XV observó que el aire se consumía parcialmente durante la combustión o la respiración. Hoy se admite que el oxígeno fue descubierto independientemente por Joseph Priestley en Inglaterra y Carl Wilhelm Scheele en Suecia, calentando sustancias como KNO_3 , Ag_2CO_3 o HgO , pero fue A. Lavoisier el primero en afirmar que el oxígeno era un elemento y su correcta explicación de la combustión revolucionó toda la química y supuso el fin de la teoría del flogisto.³ El azufre se forma tanto en explosiones de estrellas masivas como de enanas blancas, se conoce desde tiempos prehistóricos, puesto que aparece en estado nativo en la naturaleza. Plinio ya describía los depósitos de azufre de Italia y Sicilia mencionando su uso en medicina y como blanqueante y en la fabricación de cerillas de azufre.⁴ El selenio se forma en explosiones de estrellas masivas, el descubrimiento de este elemento se debe al químico sueco Jöns Jacob Berzelius que lo aisló de los lodos presentes en las cámaras de plomo para la obtención de ácido sulfúrico que se preparaba a partir de piritas de una mina en *Fahlun*. El telurio se forma por procesos de captura de neutrones asociados a fusiones de estrellas de neutrones o estrellas moribundas de baja masa, fue descubierto por el austrohúngaro barón Franz-Joseph Müller von Reichenstein en 1782 al estudiar la composición de un mineral blanco-azulado de oro conocido como *aurum problematicum* de Transilvania, su existencia fue confirmada por Martin Heinrich Klaproth en 1798 que le dio el nombre de telurio.⁵ El polonio fue descubierto por los esposos Curie en 1898 cuando investigaron la pechblenda de Bohemia, que contenía un 75% de uranio, y notaron que el alquitrán poseía una radioactividad considerablemente más alta que el uranio aislado. El livermorio fue sintetizado por primera vez en 2000 por científicos del JINR (Dubna) y del Lawrence Livermore National Laboratory, (Livermore), al bombardear blancos de curio-240 con iones calcio-48.⁶

En la Tabla 12.1 se resumen el año del descubrimiento, el descubridor y el origen del nombre del elemento.

Tabla 12.1. Grupo 16. Aislamiento de los elementos y origen de su nombre

G16	aislado en	descubierto por	origen del nombre ⁷
O	1774	Joseph Priestley (GB), Carl Wilhelm Scheele (S)	del griego "oxi genes" = formador de ácidos
S	Prehistoria		del latín "sulphur" ← sánscrito "sulvere"
Se	1817	Jöns Jacob Berzelius (S)	del nombre griego de la Luna = "Selene"
Te	1782	Franz-Joseph Müller von Reichenstein (A-H)	del nombre latino de la Tierra = "Tellus"
Po	1898	Marie y Pierre Curie (PL, F)	de Polonia (la patria de M. Curie)
Lv	2000	Yuri Oganessian + 25 investigadores, JINR Dubna, (Rus); LLNL, Livermore (USA)*	Nombre adoptado por la IUPAC en 2012, viene de Lawrence Livermore National Laboratory.

* JINR: Joint Institute for Nuclear Research in Dubna, Rusia, LLNL: Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, USA

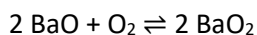
Fuentes minerales.⁸ En la tabla 12.2 se lista los principales minerales, su abundancia en la corteza terrestre y la producción mundial. El oxígeno está ampliamente distribuido por la corteza terrestre, representa casi la mitad de la misma, forma parte de innumerable minerales bien aluminosilicatos, como sulfatos, carbonatos,

óxidos, etc., casi el 86% de agua de mar, también representa el 21% de la atmósfera terrestre, de la cual se extrae. El azufre elemental puede encontrarse en regiones volcánicas y aguas termales, se forma por la acción de bacterias anaerobias sobre sulfatos minerales y diapiros salinos. El selenio se encuentra en la naturaleza formando, seleniuros, seleniatos y selenitos, aunque estos minerales son raros, también es raro encontrarlo en estado nativo, pero cuando está forma cristales aciculares muy finos. El telurio se encuentra en la naturaleza como elemento traza de muchos sulfuros, algunos minerales de Te son telururos de oro y plata, también se puede hallar en estado nativo.

Tabla 12.2. Grupo 16. Principales minerales, abundancia en la corteza terrestre⁹ (ppm) y producción mundial¹⁰ (t).

G16	Minerales	Abundancia (ppm)	Producción anual (2022) (t)
O	Oxígeno esta fácilmente accesible como O ₂ , (21 % en masa de la atmósfera) (estromatolitos)	461 000	
S	El azufre se encuentra en grandes depósitos de cristales amarillos, S ₈ . Está ampliamente distribuido en la naturaleza en forma de sulfuros de metales: piritas , galena, esfalerita, cinabrio, etc. y sulfatos: yeso, epsomita (MgSO ₄ ·7H ₂ O), celestita, etc.	350	82 000 000
Se	Se aparece asociado al telurio en minerales de Cu, Pb, Zn, Ag y Au y en sulfuros naturales tales como piritas y blendas. También aparece como <i>selenio</i> Se; crookesita, (Cu,Tl,Ag) ₂ Se; <i>clausthalita</i> , PbSe; <i>naumanita</i> Ag ₂ Se.	0.5	>3 310
Te	Te aparece a veces en estado nativo, pero normalmente se halla en cantidades traza en sulfuros. Minerales de Te: <i>hessita</i> , Ag ₂ Te; <i>calaverita</i> , AuTe ₂ ; <i>petzita</i> , Ag ₃ AuTe ₂ ; <i>silvanita</i> , (Ag,Au)Te ₂	0.001	>584
Po	Po aparece en los minerales de uranio.	0.000	100 g

Obtención de los elementos. El oxígeno se obtiene comercialmente por destilación fraccionada del aire líquido, en la fracción 4 que contiene oxígeno, kriptón y xenón. Mediante el proceso Brin, ahora obsoleto, que consiste en calentar peróxido de bario por encima de 700 °C o reduciendo la presión el BaO₂ desprende O₂. El O₂ se puede separar de aire calentando BaO a 500 °C.



Por supuesto el oxígeno se puede obtener por electrolisis del agua, como subproducto de la producción de H₂ en países donde la electricidad es barata. Al igual que el agua muchas otras sustancias pueden descomponerse para dar O₂, por ejemplo, los óxidos, Ag, Au y Hg.

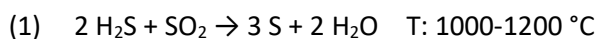
Tabla 12.3. Grupo 16. Métodos de obtención de los elementos

G16	Método
O	<ul style="list-style-type: none"> O₂ se obtiene comercialmente por destilación de aire líquido (pe O₂ = -183 °C y pe N₂ = -195.8 °C) Pasando una corriente de aire seco a través de lechos de zeolita se absorbe el N₂ y se libera O₂ al 90% to 93% Se puede obtener por electrolisis del agua
S	<ul style="list-style-type: none"> Como mineral en forma de azufre elemental (producido por la acción de bacterias sobre depósitos de sulfato). Se extrae mediante el proceso Frasch Hoy en día, se produce a partir de combustibles fósiles (proceso Claus)
Se	<ul style="list-style-type: none"> La mayoría de Se elemental se obtiene como subproducto del refinado electrolítico del Cu o en la producción de H₂SO₄
Te	<ul style="list-style-type: none"> La principal fuente de Te es a partir de los barros anódicos durante el refinado electrolítico del Cu Es el componente del polvo de los altos hornos del refinado del plomo
Po	<ul style="list-style-type: none"> Se obtiene bombardeando ²⁰⁹Bi con neutrones para dar ²¹⁰Bi, el isótopo padre del polonio: ²¹⁰Bi (β-desint) → ²¹⁰Po
Lv	${}^{248}_{96}\text{Cm} + {}^{48}_{20}\text{Ca} \longrightarrow {}^{296}_{116}\text{Lv}^* \longrightarrow {}^{293}_{116}\text{Lv} + 3{}_0^1\text{n} \longrightarrow {}^{289}_{114}\text{Fl} + \alpha$

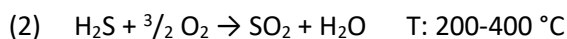
El proceso Frasch, inventado por el químico Herman Frasch en la década de 1890, es un método para extraer azufre elemental de los depósitos subterráneos, en el que agua sobrecalentada es bombeada al interior del depósito con objeto de fundir el azufre y sacarlo a la superficie en forma líquida.

En la actualidad, la mayor parte del azufre se obtiene en refinerías de petróleo a partir del H₂S presente en los hidrocarburos. El azufre se extrae mediante el proceso Claus, que es un método para convertir mediante catálisis (Al₂O₃ y TiO₂ activados) H₂S gas, en azufre elemental.

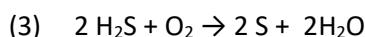
Es necesario la presencia de 1 mol de SO₂ por cada 2 mol de H₂S:



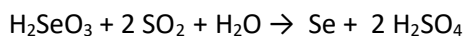
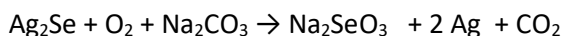
La primera etapa comprende la combustión de 1/3 de H₂S para dar el SO₂ necesario:



El proceso global:



El selenio se obtiene a partir de los barros anódicos del refinado electrolítico del cobre. El selenio está presente como sales insolubles de Cu, Ag y Au. En primer lugar, debe oxidarse a especies solubles en agua como selenitos, calentado a 500 °C y posterior tratamiento con ácido sulfúrico para dar H₂SeO₃, que se transformara en Se haciendo pasar una corriente de SO₂ por la disolución. Finalmente, el selenio se purifica mediante destilación a vacío.



El telurio, que también está presente en los lodos anódicos, se convierte por la reacción anterior en telurito de sodio. En este caso, la neutralización de la disolución alcalina produce un precipitado de TeO₂. En la tabla 12.3 se resumen los principales métodos de obtención de los elementos del grupo 16.

Propiedades atómicas. Las propiedades atómicas de los elementos del grupo 16 aparecen resumidas en la tabla 12.4 y figura 12.2. Todos tienen números atómicos par por lo que presentan un alto número de isótopos estables. Así, el Se posee cuatro isótopos estables y otros dos presentan $t_{1/2}$ por encima de 10¹⁸ a, y en el caso del Te son también cuatro estables, pero existen otros cuatro con $t_{1/2}$ superiores a 10¹⁶ a, todos ellos tienen influencia en la composición media de ambos elementos.

La configuración electrónica ns²np⁴ indica que sólo necesitan dos electrones para adquirir la configuración electrónica de gas noble, por ello presentan altos valores de electronegatividad y afinidad electrónica.

Los potenciales de ionización se incrementan a medida que el estado de ionización de cada elemento aumenta. Los potenciales disminuyen al descender en el grupo puesto que aumenta el número cuántico principal de los electrones de valencia. Los efectos relativistas se hacen notar en los potenciales del Po que son similares y en algún caso superiores a los del telurio. En todos los casos el 2º potencial de ionización duplica al 1º, y se debe a que con el 1º se alcanza la configuración de capa semillena y con el 2º se destruye esta estabilidad adicional que confiere la capa semillena. La afinidad electrónica disminuye al descender en el grupo siendo máxima en el azufre ya que el oxígeno es demasiado pequeño (como todos los elementos del periodo 2) y las repulsiones electrón-electrón de valencia son más notables. La segunda afinidad electrónica siempre es positiva pues hay que vencer la repulsión (-) (-) de una especie aniónica y un electrón. Son elementos electronegativos, el oxígeno posee la segunda χ_p más alta, y disminuye al descender en el grupo, aunque la del S y Se es muy similar, una reminiscencia del efecto de alternancia (contracción de la 1ª serie de transición). El tamaño de los átomos y iones aumenta al descender en el grupo, pero obsérvese el gran salto entre los valores de O y S. El tamaño más pequeño del Po(IV) en comparación con el del Te(IV) se debe a los efectos relativistas.

Propiedades físicas. El grupo 16 consta de tres no metales (O, S, Se) un semimetal (Te), dos metales (Po y Lv) (Tabla 12.5 y Figura 12.3). El oxígeno es un gas incoloro, inodoro e insípido, pero que en estado líquido adquiere un hermoso color azul celeste. El oxígeno es necesario para muchas formas de vida, con excepción de las formas anaerobias. Un ser humano respira unos 900 g de O₂ al día, con una presión parcial de O₂ menor de 8 kPa¹¹ se pierde la conciencia y con un valor superior a 60 kPa resulta tóxico, ya que se forma más cantidad de superóxido (O₂⁻) de lo que el cuerpo es capaz de destruir. Los datos de conductividad indican que sólo el Po es un metal. El estado de oxidación +4 se hace inestable a medida que descendemos en el grupo.

El dióxígeno es único entre las especies diatómicas gaseosas, puesto que, siendo una molécula con un número par de electrones, es paramagnético. Aunque el oxígeno atmosférico normalmente es poco reactivo y oxida a la mayoría de las sustancias mas bien lentamente, por la acción de la luz en presencia de determinados pigmentos se convierte en una forma agresiva que blanquea los materiales coloreados (Figura 12.1).¹²

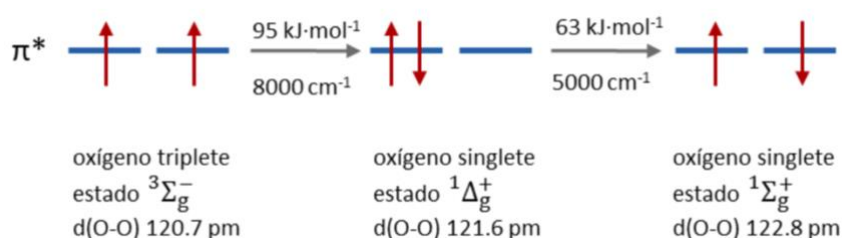


Figura 12.1. Estados electrónicos de la molécula de dióxígeno

Tabla 12.4. Grupo 16. Propiedades atómicas de los calcógenos

	O	S	Se	Te	Po	Lv
Z	8	16	34	52	84	116
Config. electrónica	[He]2s ² 2p ⁴	[Ne]3s ² 3p ⁴	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	[Hg]6p ⁴	[Cn]7p ⁴
Nº isótopos naturales	3	4	4+2 (>10 ¹⁸ a)	4+4 (>10 ¹⁶ a)	(209) 124 a (α)	(293) 70 ms(α)
Peso atómico (IUPAC) ¹³	[15.99903, 15.99977]	[32.059, 32.076]	78.971(8)	127.60(3)	(208.98243)	(293.20458)
ΔH_f^{14}	kJ mol ⁻¹					
I ₁	1313.94	999.59	940.96	869.31	812.22	635
I ₂	3388.67	2251.76	2045	1794	1862	1330
I ₃	5300.4	3363	3058	2686	2634	2850
I ₄	7469.2	4556	4143	3610	3473	3810
I ₅	10989	7004.28	6589	5721	5499	6080
I ₆	13326	8495.78	7895	6667	6667	
I ₇	71334	27107	14986	11.983.48	10420	
ΔH_{AE}	kJ mol ⁻¹					
AE ₁	-140.972	-200.409	-194.96	-190.16	-183	
AE ₂	844	649				
χ_{Pauling}	3.440	2.580	2.550	2.100	2.000	
r_{cov}^{15} (CSD/Pykkko) pm	66(2)/63	105(3)/103	120(4)/116	138(4)/136	145//145	175
r_{atom}^{16} pm	65.8	107	120	140	167.3	167
r_{ion}^{17} (M ²⁻) pm	140	184	198	221	230	
(M ⁴⁺) OC-6		37	50	97	94	

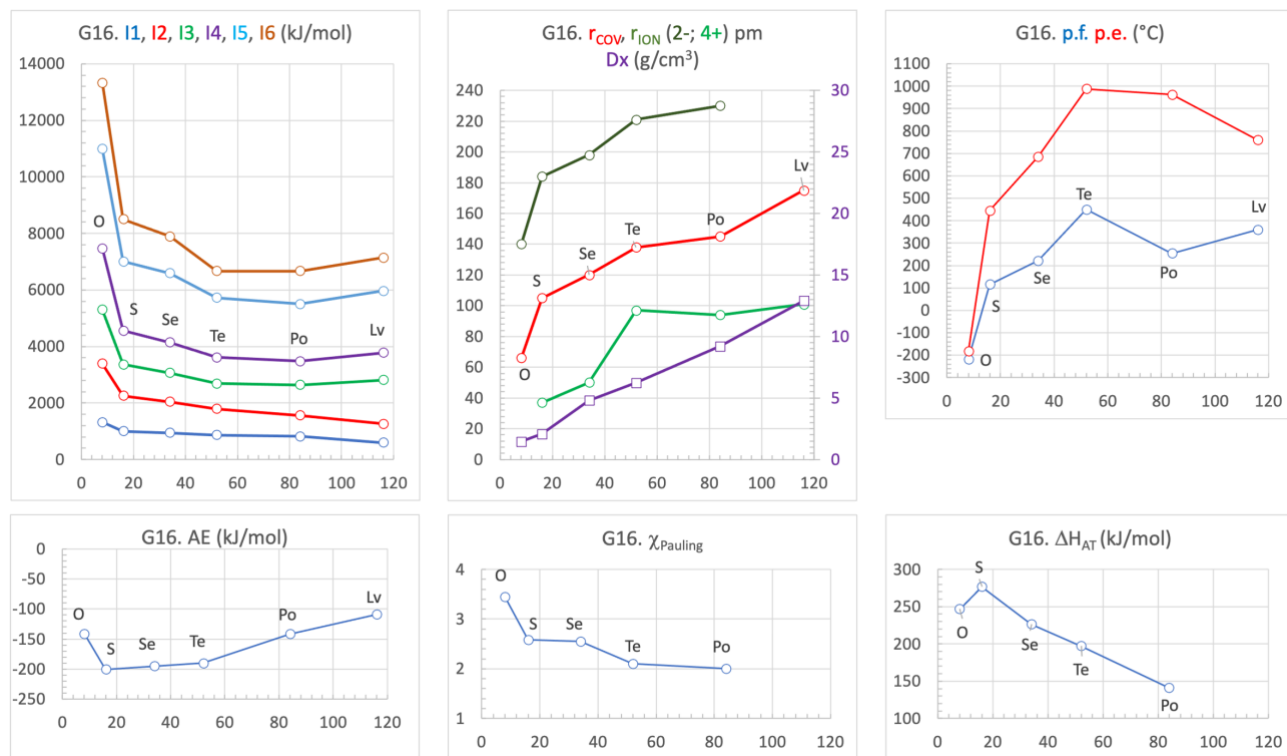
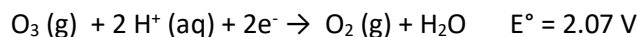
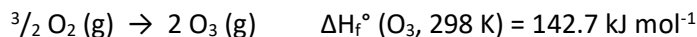


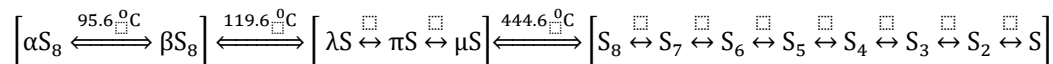
Figura 12.2. Tendencias periódicas de algunas propiedades atómicas y físicas de los elementos del grupo 16.

El **ozono**, O_3 , se prepara hasta un 10% de concentración por la acción de una descarga eléctrica silenciosa entre dos tubos metalizados concéntricos (ozonizador). Se separa de la mezcla de reacción mediante licuefacción fraccionada, el líquido es azul y hierve a 163 K.

La reacción de formación de O_3 es altamente endotérmica. El ozono líquido puro es un explosivo peligroso y el gas es un poderoso agente oxidante



El azufre es un sólido amarillo que se presenta bajo diferentes formas alotrópicas, antes del punto de fusión (119.6 °C) el azufre presenta una transición de fase a 95.6 °C de ortorrómbico a monoclinico, en ambos sólidos se encuentra la molécula cíclica S_8 .



Al igual que el azufre, el selenio existe en varias modificaciones polimórficas y alotrópicas.

Tabla 12.5. Grupo 16. Propiedades físicas de los elementos

		O₂	S₈	Se_n	Te_n	Po	Lv
p.f.	°C	-218.78	(α) 115.22	221	449.5	254	360-510
p.e.	°C	-182.96	444.61	685	988	962	760-860
ΔH_{AT}	kJ·mol ⁻¹	246.8	276.8	226.4	197	141	
D_x (25 °C)	g·cm ⁻³	(20.5 K) 1.460	(α) 2.066	(gris) 4.810	6.240	(α) 9.200	11 - 13.6
σ	Ω ⁻¹ ·m ⁻¹		5x10 ⁻¹⁴	1.00x10 ²	2.293x10 ²	2.5x10 ⁶	
k¹⁸ (25 °C)	Wm ⁻¹ K ⁻¹	0.02674	0.270	0.519	(c) 3.38	20	
E¹⁹ (300 K)	GPa		17.80	58	47.1	26	
Color (cond.)		azul	amarillo	rojo o gris	sólido plateado	sólido plateado	



Figura 12.3. (a) oxígeno líquido; (b) azufre; (c) dos formas de selenio: gris vítreo y rojo amorfo; (d) telurio

Estructura cristalina. Los datos cristalográficos y una vista de la celda unidad de los elementos del grupo 16 se muestran en la tabla 12.6 y figura 12.4, respectivamente. El oxígeno presenta cinco polimorfos y una forma alotrópica, el ozono (Tabla 12.7).²⁰ A muy elevadas presiones el oxígeno cambia de aislante a metálico²¹ y a muy bajas temperaturas incluso se transforma en un superconductor.²²

Tabla 12.6. Grupo 16. Estructura cristalina de los elementos

	α -O ₂	α -S ₈	Se	Te	Po
ICSD	18311	200455	22251	65692	43211
GE	C2/m (12) [O ₂ (mS4)]	Fddd (70) [S ₈ (Fddd)]	P 3 ₁ 2 (152) [Se(gamma)]	P 3 ₁ 2 (152) [Se(gamma)]	Pm-3m (221) [Po(alpha)]
Pearson	mS4	oF16	hP3	hP3	cP1
a Å	5.403(5)	10.385(1)	4.3662	4.456(1)	3.359(1)
b	3.429(3)	12.755(2)			
c	5.086(5)	24.410(1)	4.9536	5.921(2)	
β °	132.53(4)				
V Å ³	69.44	3233.31	81.78	101.82	37.90
Z	2	16	3	3	1
D g·cm ⁻³	1.530	2.108	4.810	6.243	9.2012
E-E pm	115.0	205-206	237.3	283.5	336

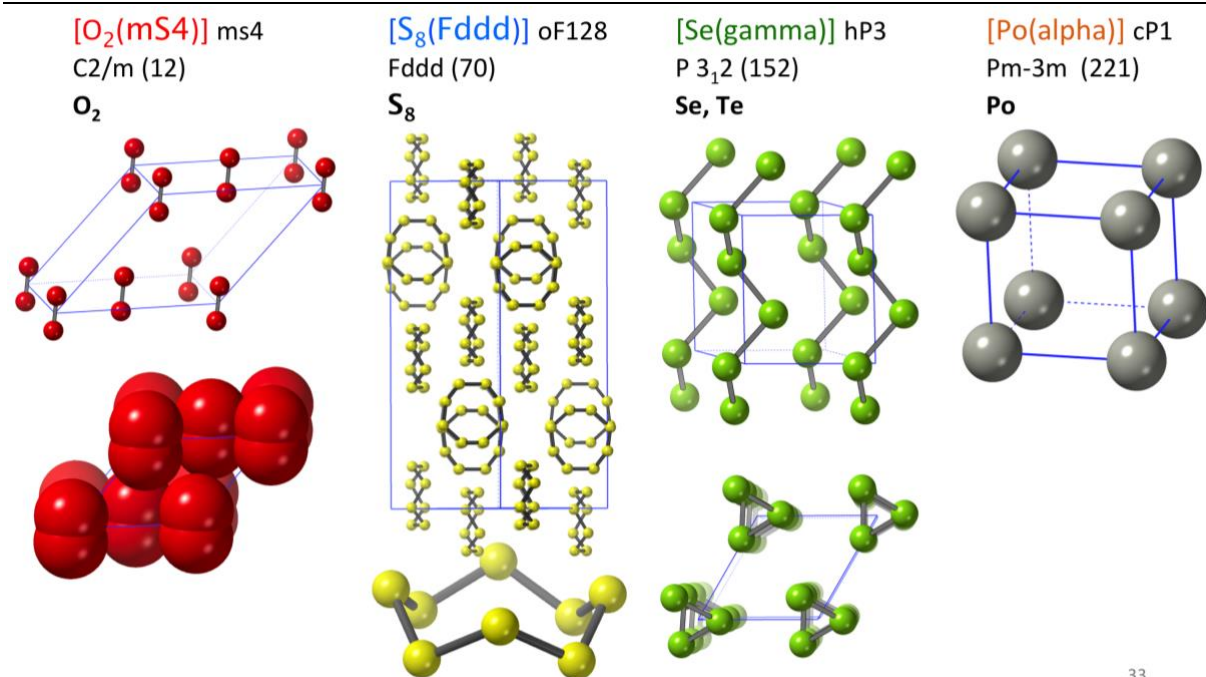


Figura 12.4. Estructura tipo de los elementos del grupo 16.

El azufre presenta numerosas formas alotrópicas. La única modificación termodinámicamente estable del azufre es el α -S₈ que presenta una celda ortorrómbica formado por moléculas cíclicas S₈ en forma de corona. Otros alótropos contienen anillos S₆, S₇, S₉, S₁₀, S₁₁, S₁₂, S₁₃, S₁₄, S₁₈, S₂₀ y la forma polimérica S_n, muchos de ellos pueden prepararse por templado de azufre fundido en N₂(l). El gran número de formas alotrópicas se puede explicar por la capacidad que tiene el azufre para formar cadenas debido a la fortaleza del enlace S-S (265 kJmol⁻¹), sólo excedido por los enlaces C-C y H-H.

Las estructuras de Se (Se_{gris}) y Te, que cristalizan en una celda hexagonal y son isoestructurales, presentan cadenas helicoidales que discurren paralelas al eje c. El selenio también presenta numerosas formas alotrópicas: las cristalinas Se_{gris}, α -Se₈, β -Se₈, y las amorfas Se_n (rojo) y Se_n (rojo/negro). El polonio es el único elemento del sistema periódico que cristaliza en una celda cúbica simple.

Tabla 12.7. Formas alotrópicas del oxígeno y diagrama de fases

Fases de O ₂	color	condiciones P, T	ICSD
α	azul claro	1 atm, < 23.8 K	18311
β	azul pálido-rosa	1 atm, < 43.8 K	15535
γ	azul pálido	1 atm, < 54.36 K	16574
δ	naranja	9 GPa, RT	37059
ϵ : O ₈	rojo oscuro-negro	10 GPa, RT	156481
η : metálico		15.9 GPa 625 K	164724
O ₂ (g)	incolore		
ozono (O ₃)	incolore	<20 K	51500

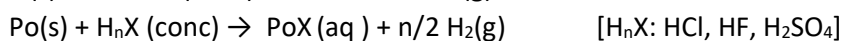
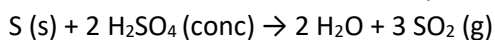
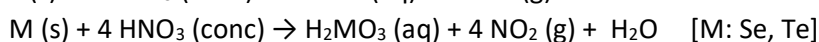
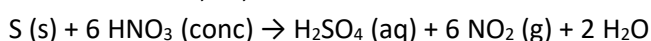
Propiedades químicas. Presentan una configuración electrónica ns²np⁴. Forman compuestos binarios con hidrógeno, oxígeno, halógenos y metales de la tabla periódica. La naturaleza singular del oxígeno se debe a su alta electronegatividad, su radio atómico pequeño y ausencia de orbitales d.

Reacción con (aire) O₂

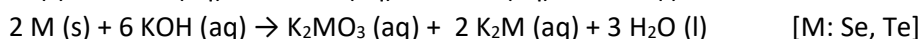
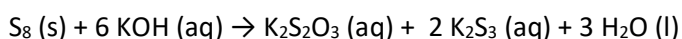


No reaccionan con agua.

Reacción con ácidos. S, Se, Te no reaccionan con ácidos diluidos no oxidantes



Reacción con álcalis



Tendencias

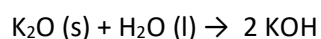
- Los elementos se vuelven progresivamente más metálicos a medida que bajamos en el grupo. Po presenta propiedades físicas y químicas que son características de metal. Te se sitúa en la frontera.
 - El carácter metálico de los elementos pesados se ve reflejado en la tendencia a formar especies catiónicas, el carácter iónico y la basicidad de sus óxidos.

- Los elementos ligeros completan el octeto formando los aniones O^{2-} y S^{2-} . Compuesto del tipo Na_2E , CaE (E: O, S, Se, Te) se vuelven más covalentes al descender en el grupo debido a la disminución de electronegatividad de los calcógenos.
- 2. La estabilidad térmica de los hidruros EH_2 decrece al descender en el grupo, debido a que disminuye la energía de enlace E-H. La habilidad de estos hidruros para formar enlaces de hidrógeno decrece drásticamente al bajar en el grupo, con notables efectos en los puntos de fusión y ebullición.
- 3. La capacidad de formar compuestos moleculares que presentan enlaces múltiples es particularmente importante en el oxígeno. Ej., O_2 , CO , OsO_4 , UO_2^{2+} .
- 4. El número de coordinación aumenta progresivamente al bajar en el grupo O (2-4); S (2-6); Se, Te (2-8).
 - La velocidad de hidrólisis de haluros sigue el orden: $TeF_6 > SeF_6 > SF_6$.
- 5. El oxígeno prefiere el EO -2, los elementos más pesados prefieren 2, 4 y 6.
- 6. La tendencia a la catenación alcanza su máxima expresión en el azufre.
- 7. Los fluoruros de oxígeno son extremadamente oxidantes. Los óxidos se vuelven menos reactivos al descender en el grupo.

3. Compuestos de los elementos del grupo 16

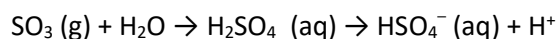
Óxidos. El oxígeno forma compuestos con todos los elementos excepto He, Ne, Ar y Kr. Los óxidos metálicos son sólidos iónicos. Los óxidos no metálicos son moléculas covalentes (gases o líquidos). Los óxidos de los elementos no metálicos más pesados tienden a ser sólidos covalentes extendidos. Los óxidos de los metales de transición a veces son no-estequiométricos. La alta reactividad del oxígeno y su alta electronegatividad conduce a un gran número de compuestos binarios, en muchos de los cuales el elemento está en su EO más alto (Tabla 12.8).

Óxidos metálicos. Los metales alcalinos, alcalino-térreos y de transición forman óxidos básicos- Na_2O , MgO , Fe_2O_3 etc. El carácter básico decrece en el orden: óxidos de metales alcalinos > óxidos de metales alcalino-térreos > óxidos de metales d.



Óxidos anfóteros: estos óxidos reaccionan tanto con ácidos como con bases- ZnO , Al_2O_3 and PbO .

Óxidos no metálicos. Suelen ser óxidos ácidos: estos óxidos producen protones cuando se disuelven en agua.



Sin embargo, existen una serie de óxidos de no metales que no presentan propiedades ácido-base, son los óxidos neutros, son los monóxidos CO , N_2O , NO , etc.

Tendencias de los óxidos. La variación de las propiedades ácido-base de los óxidos en disolución acuosa está correlacionada con la posición del elemento en la tabla periódica. Al ir de izquierda a derecha a lo largo de un periodo de la TP, la naturaleza de los óxidos cambia de básico a anfótero y luego a ácido. Al descender en un grupo decrece el carácter ácido de los óxidos. El carácter electropositivo del átomo central del óxido determinará si el óxido será ácido o básico., Cuanto más electropositivo sea el átomo central más básico será el óxido y cuanto más electronegativo sea el átomo central más ácido será el óxido. Por lo tanto, los óxidos iónicos suelen dar disoluciones alcalinas ya que al reaccionar con el agua forman hidróxidos y los óxidos covalentes suelen ser ácidos de Lewis que en agua general oxoácidos.

Tabla 12.8. Grupo 16. Óxidos de los elementos.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H ₂ O H ₂ O ₂						ICSD 2022											
Li ₂ O Li ₂ O ₂	BeO											B ₂ O ₃ B ₆ O	CO CO ₂ C ₃ O ₂	NO N ₂ O N ₂ O ₃ N ₂ O ₄ N ₂ O ₅	O ₂ O ₃	OF ₂ O ₂ F ₂	
Na ₂ O Na ₂ O ₂ NaO ₂ NaO ₃	MgO MgO ₂											Al ₂ O ₃ alúmin as	SiO ₂ silicat os	P ₂ O ₅ P ₄ O ₆ P ₄ O ₁₀ P ₄ O _y	SO ₂ SO ₃ S ₃ O ₉	ClO ₂ Cl ₂ O Cl ₂ O ₆ Cl ₂ O ₇	
K ₂ O K ₂ O ₂ KO ₂ KO ₃	CaO CaO ₂	ScO Sc ₂ O ₃	TiO TiO ₂ Ti ₂ O ₃ Ti ₃ O Ti ₃ O ₅ Ti _x O _y	VO VO ₂ V ₂ O ₃ V ₂ O ₅ V ₃ O ₅ V _x O _y	CrO CrO ₂ Cr ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ Cr ₃ O Cr ₅ O ₁₂	MnO MnO ₂ Mn ₂ O ₃ Mn ₂ O ₇ Mn ₃ O ₄ Mn ₅ O ₈	FeO Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ Fe _x O _y	CoO CoO ₂ CoO ₃ Co ₃ O ₄	NiO NiO ₂	CuO CuO ₂ Cu ₂ O Cu ₄ O ₃	ZnO ZnO ₂	Ga ₂ O ₃	GeO ₂	As ₂ O ₃ As ₂ O ₄ As ₂ O ₅ As ₄ O ₆	SeO ₂ Se ₂ O ₅ Se ₄ O ₁₂	Br ₂ O Br ₂ O ₃ BrO ₂	
Rb ₂ O Rb ₂ O ₂ RbO ₂ RbO ₃	SrO SrO ₂	Y ₂ O ₃	ZrO ZrO ₂ Zr ₂ O Zr ₃ O	NbO NbO ₂ Nb ₂ O ₅ Nb ₄ O ₅	MoO ₂ MoO ₃ Mo _x O _y	TcO ₂ Tc ₂ O ₇	RuO ₂ RuO ₄	RhO ₂ Rh ₂ O ₃	PdO PdO ₂ Pd ₂ O	AgO Ag ₂ O Ag ₂ O ₃ Ag ₃ O ₄ Ag ₆ O ₂	CdO CdO ₂	In ₂ O ₃	SnO SnO ₂ Sn ₃ O ₄	Sb ₂ O ₃ Sb ₂ O ₄ Sb ₂ O ₅	TeO ₂ TeO ₃ Te ₂ O ₅ Te ₄ O ₉	I ₂ O ₄ I ₂ O ₅ I ₄ O ₁₂	XeO ₃ XeO ₄
Cs ₂ O Cs ₂ O ₂ CsO ₂ CsO ₃ Cs ₄ O ₆	BaO BaO ₂		HfO ₂	TaO TaO ₂ Ta ₂ O Ta ₂ O ₃ Ta ₂ O ₅	WO ₂ WO ₃ W _x O _y	ReO ₂ ReO ₃ Re ₂ O ₇ Re ₃ O ₁₀	OsO ₂ OsO ₄	IrO ₂	PtO PtO ₂ Pt ₃ O ₄	Au ₂ O ₃	HgO HgO ₂	Tl ₂ O Tl ₂ O ₃ Tl ₄ O ₃	PbO PbO ₂ Pb ₂ O Pb ₂ O ₃ Pb ₃ O ₄	BiO BiO ₂ Bi ₂ O ₃ Bi ₂ O ₄ Bi _x O _y	PoO ₂		
			La ₂ O ₃	CeO CeO ₂ Ce ₂ O ₃ Ce ₇ O ₁₂	PrO PrO ₂ Pr ₂ O ₃ Pr ₇ O ₁₂	NdO Nd ₂ O ₃ NdO ₂	Pm ₂ O ₃	SmO Sm ₂ O ₃ Sm ₂ O	EuO EuO ₂ Eu ₂ O ₃ Eu ₃ O ₄	GdO GdO ₂ Gd ₂ O ₃	TbO ₂ Tb ₂ O ₃ TbO _x Tb ₇ O ₁₂	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	YbO Yb ₂ O ₃ Yb ₃ O ₄	Lu ₂ O ₃
			Ac ₂ O ₃	ThO ₂	PaO PaO ₂	UO UO ₂ UO ₃ U ₃ O ₈ U _x O _y	NpO NpO ₂ Np ₂ O ₅	PuO PuO ₂ Pu ₂ O ₃	AmO AmO ₂	CmO CmO ₂ Cm ₂ O ₃	BkO BkO ₂ Bk ₂ O ₃	CfO ₂ Cf ₂ O ₃	Es ₂ O ₃				

Sulfuros. Muchos de los minerales importantes son sulfuros, se pueden preparar 1) por combinación directa de los elementos, 2) reducción de sulfatos, 3) precipitación de sulfuros insolubles (Tabla 12.9).

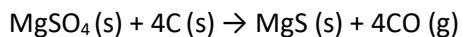
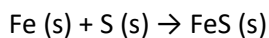


Tabla 12.9. Grupo 16. Sulfuros de los elementos.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H ₂ S						ICSD 2023											
LiS Li ₂ S	BeS											BS BS ₂ B ₂ S ₃	CS ₂ C ₃ S ₂ C ₃ S ₈	SN S ₂ N ₂ S ₄ N ₂ S ₄ N ₄ S ₅ N ₆	SO ₂ SO ₃	SF ₄ SF ₆	
Na ₂ S Na ₂ S ₂ Na ₂ S ₄ Na ₂ S ₅	MgS											Al ₂ S ₃	SiS ₂	P ₄ S ₃ P ₄ S ₄ P ₄ S ₅ P ₄ S ₆ P ₄ S ₇ P ₄ S ₉	S	SCl ₂ S ₂ Cl ₂	
K ₂ S K ₂ S ₂ K ₂ S ₃ K ₂ S ₅ K ₂ S ₆	CaS	ScS Sc ₂ S ₃	TiS TiS ₂ TiS ₃ Ti ₂ S Ti ₂ S ₃ Ti ₃ S ₄ Ti ₄ S ₅ Ti _x S _y	VS VS ₂ VS ₄ V ₂ O ₃ V ₃ S V ₃ S ₄ V ₅ S ₄ V ₅ S ₈ V _x S _y	CrS CrS ₂ CrS ₃ Cr ₂ S ₃ Cr ₃ S ₄ Cr ₅ S ₆ Cr ₅ S ₈ Cr _x S _y	MnS MnS ₂	FeS FeS₂ Fe ₃ S Fe ₃ S ₄ Fe ₃ S ₈ Fe _x S _y	CoS CoS ₂ Co ₃ S ₄ Co ₉ S ₈	NiS NiS ₂ Ni ₃ S ₂ Ni ₃ S ₄	CuS CuS ₂ Cu ₂ S Cu ₇ S ₄ Cu ₉ S ₅ Cu _x S _y	ZnS ZnS ₂	GaS Ga ₂ S ₃	GeS GeS ₂	AsS AsS ₂ As ₂ S ₃ As ₄ S ₃ As ₄ S ₄ As ₄ S ₅ As ₈ S ₉	SeS ₇ Se ₂ S ₆ Se ₃ S ₅ Se ₄ S ₄ Se ₄ S ₅ Se ₅ S	S ₂ Br ₂	
Rb ₂ S Rb ₂ S ₂ Rb ₂ S ₃ Rb ₂ S ₅	SrS SrS ₂ SrS ₃	YS YS ₂ Y ₂ S ₃ Y ₅ S ₇	ZrS ZrS ₂ ZrS ₃ Zr ₂ S Zr ₃ S Zr ₃ S ₄	NbS NbS ₂ NbS ₃ Nb ₃ S ₄ Nb _x S _y	MoS₂ Mo ₂ S ₃ Mo ₃ S ₄ Mo _x S _y	TcS ₂	RuS ₂	RhS ₂ Rh ₂ S ₃ Rh ₃ S ₄ Rh ₁₇ S ₁₅	PdS PdS ₂ Pd ₃ S Pd ₄ S	Ag ₂ S Ag ₈ S	CdS CdS ₂	InS In ₂ S ₃ In ₅ S ₄ In ₆ S ₇ In _x S _y	SnS SnS ₂ Sn ₂ S ₃	Sb ₂ S ₃ Sb _x S _y	TeS ₇		
Cs ₂ S Cs ₂ S ₂ Cs ₂ S ₃ Cs ₂ S ₅ Cs ₂ S ₆	BaS BaS ₂ BaS ₃ Ba ₂ S ₃		HfS ₂ HfS ₃ Hf ₂ S TaS TaS ₂ TaS ₃ Ta ₂ S Ta ₃ S ₂	WS ₂	ReS ₂	OsS ₂	IrS ₂ Ir ₂ S ₃ Ir ₃ S ₈	PtS PtS ₂	Au ₂ S	HgS	TlS Tl ₂ S Tl ₂ S ₅ Tl ₄ S ₃	PbS PbS ₂ Pb _x S	BiS BiS ₂ Bi ₂ S ₃				
	RaS																
			LaS LaS ₂ La ₂ S ₃ La ₃ S ₄ La ₄ S ₇ La ₅ S ₇	CeS CeS ₂ Ce ₂ S ₃ Ce ₃ S ₄	PrS PrS ₂ Pr ₂ S ₃ Pr ₃ S ₄ Pr ₄ S ₇	NdS NdS ₂ Nd ₂ S ₃ Nd ₃ S ₄ Nd ₄ S ₇	Pm	SmS Sm ₂ S ₃ Sm ₃ S ₄	EuS Eu ₂ S ₃ Eu ₃ S ₄	GdS GdS ₂ Gd ₂ S ₃ Gd ₃ S ₄	TbS TbS ₂ Tb ₂ S ₃ Tb ₅ S ₇	DyS DyS ₂ Dy ₂ S ₃ Dy ₃ S ₄ Dy ₅ S ₇	HoS HoS ₂ Ho ₂ S ₃ Ho ₅ S ₇	ErS ErS ₂ Er ₂ S ₃ Er ₅ S ₇	TmS TmS ₂ Tm ₂ S ₃ Tm ₅ S ₇ Tm ₈ S ₁₁	YbS YbS ₂ Yb ₂ S ₃ Yb ₃ S ₄	LuS LuS ₂ Lu ₂ S ₃ Lu ₃ S ₄
			Ac ₂ S ₃	ThS ThS ₂ Th ₂ S ₃ Th ₂ S ₅ Th ₇ S ₁₂	Pa	US US ₂ US ₃ U ₂ S ₃ U ₂ S ₅ U ₃ S ₅ U ₄ S ₃	NpS Np ₂ S ₃ Np ₂ S ₅	PuS PuS ₂ Pu _x S ₄	AmS AmS ₂ Am ₂ S ₃ Am _x S ₄	CmS CmS ₂ Cm ₂ S ₃ Cm _x S ₄	Bk	CfS	Es				

Los sulfuros de los metales G1 y G2 presentan estructuras antifluorita y halita, respectivamente. La mayoría de los monosulfuros de metales de transición cristalizan en las estructuras tipo NiAs (ej. FeS, CoS, NiS), blenda de zinc o wurtzita (ej. ZnS, CdS, HgS). Los disulfuros metálicos adoptan estructuras tipo CdI₂ (ej. TiS₂ y SnS₂), sulfuros de metales M^{IV}, MoS₂ (ej. MoS₂, WS₂) PbCl₂ (ej. US₂, ThS₂), pero otros como FeS₂ (piritas) contienen el ion persulfuro [S₂]²⁻.

Compuestos de hidrógeno. Los compuestos con hidrógeno de los elementos del grupo 16 son moléculas covalentes de fórmulas H₂E (E: O, S, Se, Te y Po); H₂E₂ (O y S) y H₂S_n (n: 1-8, polisulfanos). Las propiedades físicas de estos compuestos se listan en la tabla 12.10.

El agua es sin duda la más abundante, accesible y estudiada de todas las sustancias químicas. El agua se obtiene por reacción directa de los elementos:



Es una reacción muy exotérmica y es la base de las células de combustible de hidrógeno.

Tabla 12.10. Grupo 16. Propiedades físicas de los compuestos con hidrógeno.

		H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te	H ₂ Po
p.f.	°C	0.00	-85.5	-65.7	-49	-35.3
p.e.	°C	100.0	-60.7	-41.3	-2.2	36.1
ΔH _{vap} (pf)	kJ·mol ⁻¹	40.65	18.7	19.7	19.2	
ΔH _f ^o (298 K)	kJ·mol ⁻¹	-285.9	-20.6	+29.7	+99.6	
μ	D	1.85	0.97	0.62	0.2	
E-H	pm	95.84	133.6	146	169	
H-E-H	°	104.45	92.1	91.0	89.5	

Se han identificado 10 diferentes estructuras estables para el hielo, que se dividen en hielos de baja presión (Ih y XI), los hielos de alta presión (VII, VIII y X) y el resto que se encuentran en el rango de presión moderada (II, III, V, VI y XV) (Figura 12.5). Todas las fases que comparte frontera con el agua líquida presentan desorden en la distribución de enlaces de hidrógeno y una constante dieléctrica alta (>97), de todas ellas sólo el hielo Ih posee una densidad menor que el agua líquida. En la tabla 12.11 se indican algunas propiedades de los compuestos H₂O y H₂O₂ con diferentes isótopos de hidrógeno.

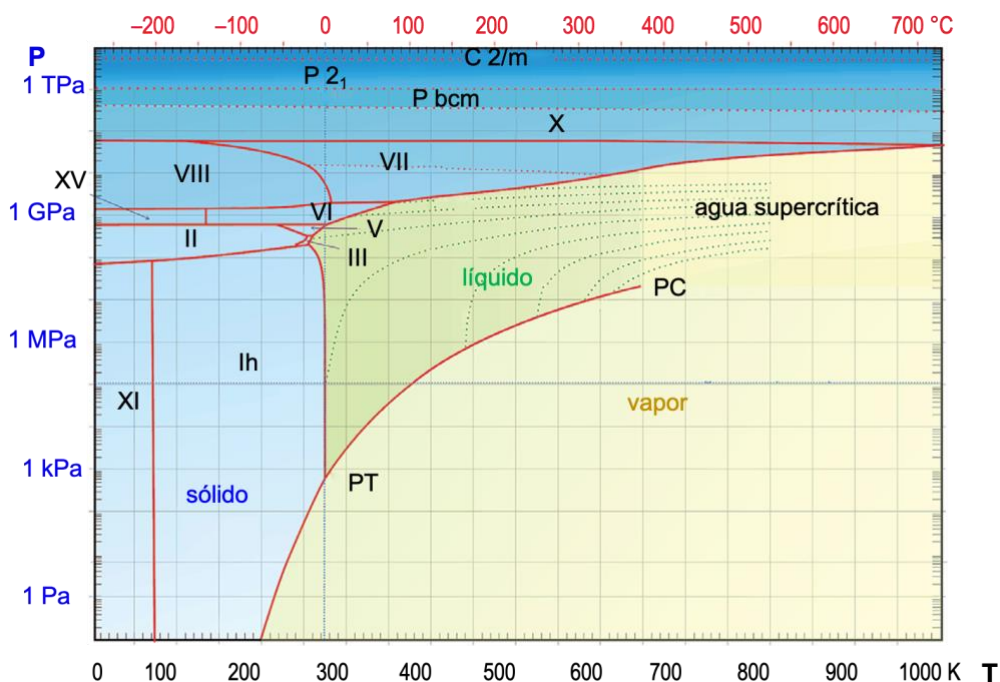
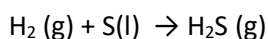
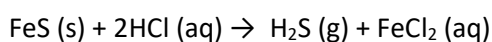


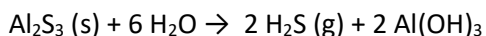
Figura 12.5. Diagrama de fases del agua²³

El sulfuro de hidrógeno, H₂S, es un gas tóxico que se libera en las erupciones volcánicas y es producido por algunos microorganismos (bacterias reductoras de sulfato, *Desulfovibrio vulgaris*). El H₂S es el único sulfano estable. El H₂S puro se prepara por combinación directa de los elementos a T > 600 °C:



A escala de laboratorio se prepara por goteo de HCl o H₃PO₄ diluidos sobre FeS o por hidrólisis de sulfuros de aluminio, que se forma por ignición de los elementos:





El seleniuro de hidrógeno es un gas venenoso de olor desagradable se puede obtener por combinación de los elementos, hidrólisis de Al_2Se_3 o la acción de los ácidos sobre FeSe_2 . El telururo de hidrógeno es un gas incoloro, tóxico de olor desagradable que se obtiene por electrolisis de disoluciones acuosas de H_2SO_4 en un cátodo de Te a -20°C .

Peróxido de hidrógeno. A nivel industrial se usa un ciclo catalítico para sintetizar H_2O_2 . El O_2 se convierte en H_2O_2 durante la oxidación de un alquilantraquinol (Proceso Riedl-Pfleiderer). Este es reducido con H_2 en una reacción catalizada por Pd o Pt (Figura 12.6).

Es termodinámicamente inestable y se descompone en agua y oxígeno

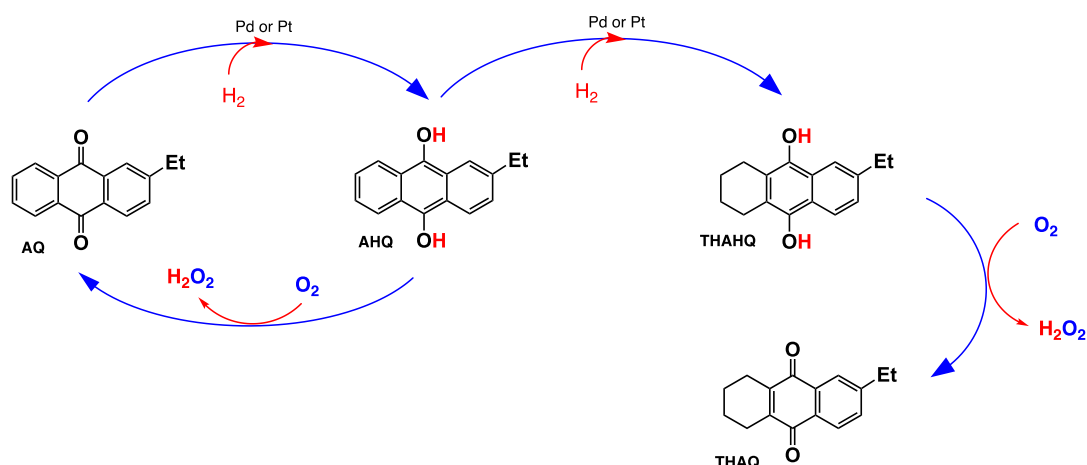


Puede actuar como agente oxidante: [m.a.: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ ($E^\circ = 1.763$); m.b.: $\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow + 3 \text{OH}^-$ ($E^\circ = 0.878$)]

- Oxida I^- a I_2 : $2 \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- Fe^{2+} a Fe^{3+} : $2 \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$
- SO_2 a H_2SO_4 : $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$
- sulfuro a sulfato: $\text{PbS} + 4 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$
- nitrito a nitrato: $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
- arsenito a arseniato: $\text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{AsO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O}$
- Cr(III) a Cr(VI) (mb): $2 \text{CrO}_2^- + 3 \text{HO}_2^- \rightarrow 2 \text{CrO}_4^{2-} + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$

Como agente reductor: [m.a.: $\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_2$ ($E^\circ = 0.695$); m.b.: $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$ ($E^\circ = -0.06 \text{ V}$)]

- hipoclorito a cloruro: $\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{NaCl} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- Cl_2 a HCl : $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{HCl} + \text{O}_2$
- MnO_4^- a MnO_2 : $2 \text{KMnO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{MnO}_2 + 2 \text{KOH} + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{O}_2$
- MnO_4^- a Mn^{2+} : $2 \text{KMnO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{O}_2$



AQ: antraquinona; AHQ: antrahidroquinona; THAHQ: tetrahydroantrahidroquinona; THAQ: tetrahydroantraquinona.

Figura 12.6. Proceso Riedl-Pfleiderer. Síntesis industrial de peróxido de hidrógeno.²⁴

El H_2O_2 es ligeramente más ácido que el agua y en medio básico está como $[\text{HO}_2]^-$. Como base es considerablemente más débil que el agua. Sin embargo, puede formar aductos (p.ej. $\text{H}_3\text{O}_2^+ \text{SbF}_6^-$) con ácidos muy fuerte $\text{HF} \cdot \text{SbF}_5$, que pueden aislarse como sólidos incoloros.²⁵

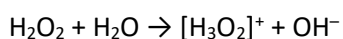
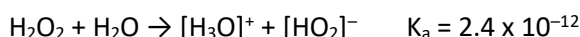


Tabla 12.11. Grupo 16. Propiedades físicas de los compuestos de hidrógeno con oxígeno.

	H ₂ O	D ₂ O	T ₂ O	H ₂ O ₂
peso molecular	18.0151	20.0276	22.0315	
p.f. °C	0.00	3.81	4.48	-0.41
p.e. °C	100.00	101.42	101.51	150.2
Dx (T _{max} /°C)	g·cm ⁻³	1.000 (3.98)	1.1059 (11.23)	1.2150 (13.4)
K _w		1.008 x 10 ⁻¹⁴	1.95 x 10 ⁻¹⁵	6 x 10 ⁻¹⁶
ΔH _f ^o	kJ·mol ⁻¹	-285.85	-294.6	-
μ	D	1.85	1.87	-
ICSD		64777	16677	41531
GE		P6 ₃ /mmc	P6 ₃ /mmc	P4 ₁ 2 ₁ 2
a	Å	4.511(2)	4.513	4.0162(2),
c		7.351(2)	7.355	7.8545(12)
V	Å ³	129.55	129.73	126.69
Z		4	4	4

Haluros de los elementos del grupo 16. Los elementos del grupo 16 forman una serie de haluros en los que el calcógeno presenta diversos estados de oxidación con fórmulas: E₂X, E₂X₂, EX₂, EX₄ y EX₆ (Tabla 12.12).

Tabla 12.12. Grupo 16. Propiedades físicas de los haluros de S, Se y Te

Haluro	Aspecto	p.f. °C	p.e. °C	ΔH _f ^o kJ·mol ⁻¹	Estructuras tipo	E-X pm
S ₂ F ₂ (g)	FSSF: incoloro	-133	15	-401.2	MW A-2	S-S 180 S-F 163.5
	S=SF ₂ : incoloro	-165	-10.6	-385	MW TPY-3	S-S 185.5 S-F 160
SF ₄ (g)	incoloro	-121	-38	-763.2	SF ₄ oP40 CM SS-4	eq 147-155 ax 163-168
SF ₆ (g)	incoloro	-50.5	s -64	-1220.5	SF ₆ mS42 CM OC-6	153-156
S ₂ Cl ₂ (l)	CISSCI: amarillo	-80.0	137.1	-59.4	S ₂ Cl ₂ oF64 CM A-2	206.7, 207.6
S ₂ Cl ₂ (g)	rojo oscuro	-125		-19.7	S ₂ Cl ₂ oP24 CM A-2	200.5 - 201.8
S ₂ Cl ₄ (g)	amarillo pálido	-31	d -20		SeCl ₄ mS80 CM ^t OC-6	
S ₂ Br ₂ (l)	amarillo-naranja		46	-13	S ₂ Br ₂ oS16 CM A-2	223.7
SeF ₄ (l)	incoloro	-9.1	101.6		TeF ₄ oP20 CM SS-4	eq 167; ax 180
SeF ₆ (g)	incoloro	tp -34.6	s -46.6	-1117	(g) CM OC-6	168.8
Se ₂ Cl ₂ (l)	amarillo-marrón	-85	d 127	-82.4	Se ₂ Cl ₂ mP16 CM A-2	220.2, 220.6
SeCl ₄ (s)	amarillo-blanco	tp 305	s 191.4	-183.3	SeCl ₄ mS80 CM ^t OC-6	t 215-219 p 276-286
Se ₂ Br ₂ (l)	rojo α β	5	d 225	g 29.3	S ₂ Br ₂ oS16 CM A-2	235.7
					Se ₂ Cl ₂ mP16 CM A-2	236.6, 236.9
SeBr ₄ (s)	rojo-naranja	123			SeBr ₄ hP80 CM ^t OC-6	t 231-243 p 287-305
TeF ₄ (s)	incoloro	129	d 195	-1036	TeF ₄ oP20 1D vOC-5	t 182-189 p 207, 228
TeF ₆ (g)	incoloro	tp -37.6	s -38.9	-1318	OsOF ₅ oP28 CM OC-6	180.9-181.9
Te ₃ Cl ₂ (s)	gris				Te ₃ Cl ₂ mP20 1D SS-4	Te-Cl: 250, 253 Te-Te: 266-286
TeCl ₂ (s)	negro	208	328			232.9
TeCl ₄ (s)	blanco	224	287	-326.4	SeCl ₄ mS80 CM ^t OC-6	t 229-232 p 289-296
Te ₂ Br (s)	gris	230			Te ₂ Br oP24 1D SP-4 vOC-3	Te-Br: 290, 302 Te-Te: 281, 292
TeBr ₂ (s)	verde-marrón (hg)	210	339			
TeBr ₄ (s)	amarillo naranja	380	d ~420	-190.4	SeCl ₄ mS80 CM ^t OC-6	
TeI (s)					Te ₂ Br oP24 1D SP-4 vOC-3	Te-I: 308, 318 Te-Te: 286-292
Tel (s)	negro α β				Tel aP16 1D SP-4 vOC-3	Te-I: t 274 p 304-341
					Tel mS16 1D SP-4 vOC-3	Te-Te: 278-292
Tel ₄ (s)	gris oscuro α β γ δ ε	280			CdI ₂ hP3 2D OC-6	t 268-282
					βTel ₄ oP40 CM ^t OC-6	p 289-334
					γTel ₄ mP80 CM ^t OC-6	
					δTel ₄ oP80 CM ^t OC-6	
					εTel ₄ tI80 CM ^t OC-6	

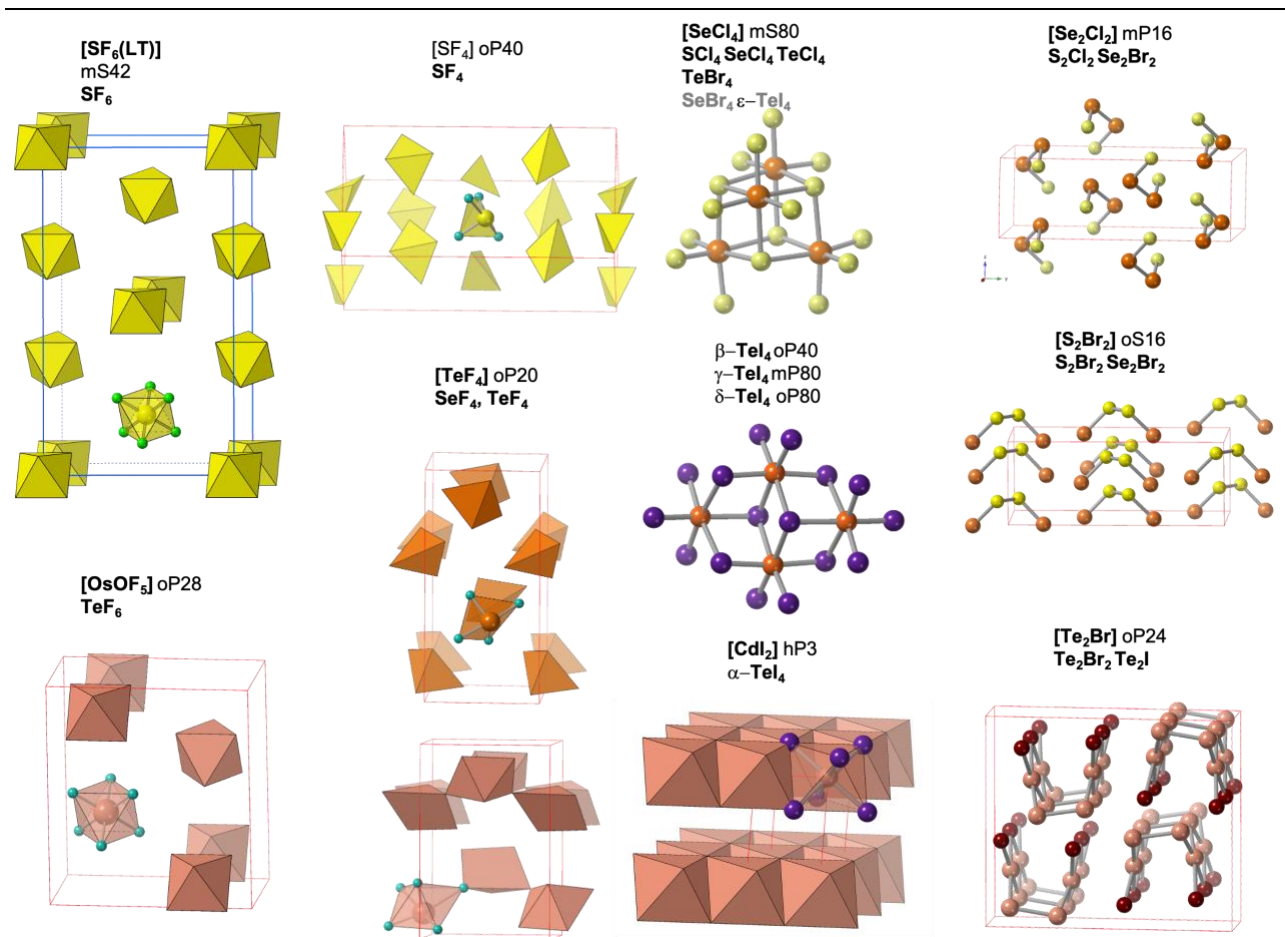
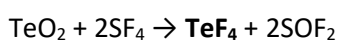
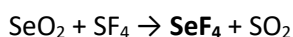


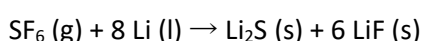
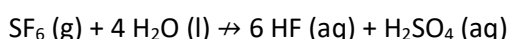
Figura 12.7. Estructura cristalina de los tetrafluoruros de S, Se y Te.

Tetrafluoruros. El SF_4 es un gas incoloro, muy tóxico con un olor sofocante y que desprende HF cuando se expone al agua. El SeF_4 es un líquido incoloro que reacciona fácilmente con el agua y se emplea como agente fluorante en reacciones orgánica. El TeF_4 es un sólido blanco estable e higroscópico. El SF_4 se prepara por reacción del dicloruro de azufre con cloro y fluoruro sódico en acetonitrilo a 70-80 C, a nivel industrial se obtiene por fluoración de sulfuros o clorosulfanos. El SeF_4 y TeF_4 se preparan por la acción del SF_4 sobre el correspondiente dióxido.



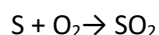
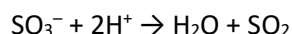
La estructura molecular de SF_4 y SeF_4 se puede racionalizar según la teoría VSEPR. El TeF_4 forma cadenas a base de unidades piramidales TeF_5 (Figura 12.7).

Hexafluoruros. El SF_6 es un gas de efecto invernadero incoloro, inodoro y no inflamable con una geometría molecular octaédrica que se emplea como aislante eléctrico y en la producción de magnesio. Es poco soluble en agua, pero si lo es en disolventes orgánicos. Es 5 veces más denso que el aire. Los hexafluoruros se preparan a partir de los elementos por exposición del correspondiente calcógeno al F_2 . La reactividad relativa de los hexafluoruros es $\text{TeF}_6 > \text{SeF}_6 > \text{SF}_6$, así el TeF_6 si sufre hidrólisis para formar $\text{Te}(\text{OH})_6$. El SF_6 es tan inerte como el N_2 . Por ejemplo, es resistente a la hidrólisis incluso a altas T (aunque la reacción es muy favorable). Se puede hacer pasar a través de disoluciones 10% NaOH o KOH sin apreciar cambio alguno. Si reacciona exotérmicamente con litio fundido a altas T. Se puede calentar hasta 800 °C sin que se descomponga.



Óxidos y oxoácidos de los elementos del grupo 16. Los elementos del grupo 16 forman una serie de óxidos en los que el calcógeno presentan EO de +4 y +6. dan disoluciones acuosas ácidos (Tabla 12.13).

Dióxido de azufre. El SO₂ es un gas incoloro, de olor penetrante y corrosivo que no arde. Es un gas contaminante que se produce en grandes cantidades como consecuencia del tostado de sulfuros minerales y la quema de combustibles fósiles. A nivel de laboratorio se puede obtener por la acción de ácidos fuertes sobre sulfitos y mediante combustión de azufre elemental en aire. Es un precursor en la preparación del ácido sulfúrico. Se usa para conservante (**E220**) de frutos secos y en la industria del vino como antibiótico y antioxidante.



Dióxidos de Se y Te. El SeO₂ se forma quemando Se en aire o en una corriente de O₂ dando una llama azul, también por reacción de Se con ácido nítrico concentrado a 300 °C. Forma agujas de color blanco que son solubles en agua, benceno y ácido acético glacial. Al igual que el selenio, el telurio arde en el aire con una llama azul para dar el dióxido, pero se suele preparar por oxidación de Te con HNO₃ (conc) a 400 °C. TeO₂ se presenta en dos formas: la α que es incolora, tetragonal (paratelurita) y la β de color amarillo, ortorrómbica (telurita).

Tabla 12.13. Grupo 16. Propiedades físicas de los compuestos oxigenados.²⁶

	EO	aspecto	p.f. °C	p.e. °C	ΔH _f ^o kJ·mol ⁻¹	Estructuras tipo	E-O pm
SO ₂ (g)	+4	incoloro	-75.45	-10.02	-296.8	SO ₂ oS12 CM vT-2	143.0
SO ₃ (g)	+6	incoloro			-395.7	CM TP-3	142 (g)
(SO ₃) _n (s)	+6	fibroso	62.2	s	-454.5	α-SO ₃ mP16 1D T-4	t 140; p 159-163
S ₃ O ₉ (l)	+6	incoloro	16.9	44.5		γ-SO ₃ oP48 CM T-4	t 135-144; p 159-164
SeO ₂ (s)	+4	blanco	360	s 315	-230.0	SeO ₂ tP24 1D vT-3	t 162; p 179
Se ₄ O ₁₂ (s)	+6	blanco	118.35	s	179.5	Se ₄ O ₁₂ tP32 CM T-4	t 154-155; p 175-181
Se ₂ O ₅ (s)	+4 +6	SeO ₃ ·SeO ₂				Se ₂ O ₅ mP28 1D vT-3 T-4	160-191 156-173
α-TeO ₂ (s)	+4	incoloro				SiO ₂ tP12 3D SS-4	190-208
β-TeO ₂ (s)		amarillo	733	1245	-322.6	β-TeO ₂ oP24 2D vOC-5	187-264
Te ₄ O ₉ (s)	+4 +6	TeO ₃ ·3TeO ₂	d 515			Te ₄ O ₉ hR26 2D SS-4 OC-6	189-214 190-195
Te ₂ O ₅ (s)	+4 +6	TeO ₃ ·TeO ₂	d 540			Te ₂ O ₅ mP14 3D SS-4 OC-6	189-208 184-197
TeO ₃ (s)	+6	naranja	d 430		348.3	FeF ₃ hR8 3D OC-6	191.1
PoO ₂ (s)	+4	amarillo	d 500	s 885	-251	CaF ₂ cF12 3D CU-8	244.1

El dióxido de polonio, PoO₂, se prepara haciendo reaccionar polonio con O₂ a 250 °C o por descomposición de nitrato, sulfato o seleniato de Po(IV). Cuando se trata con HX se obtienen los correspondientes tetrahaluros.

En la Figura 12.8 se muestran las estructuras cristalinas de los EO₂ del grupo 16 junto con la coordinación de cada uno de ellos, como puede apreciarse a medida que se desciende en el grupo aumenta la dimensionalidad de la estructura. Asimismo, el número de coordinación de E también aumenta: S (vT-2), Se (vT-3), Te (vOC-5) y Po (CU-8).

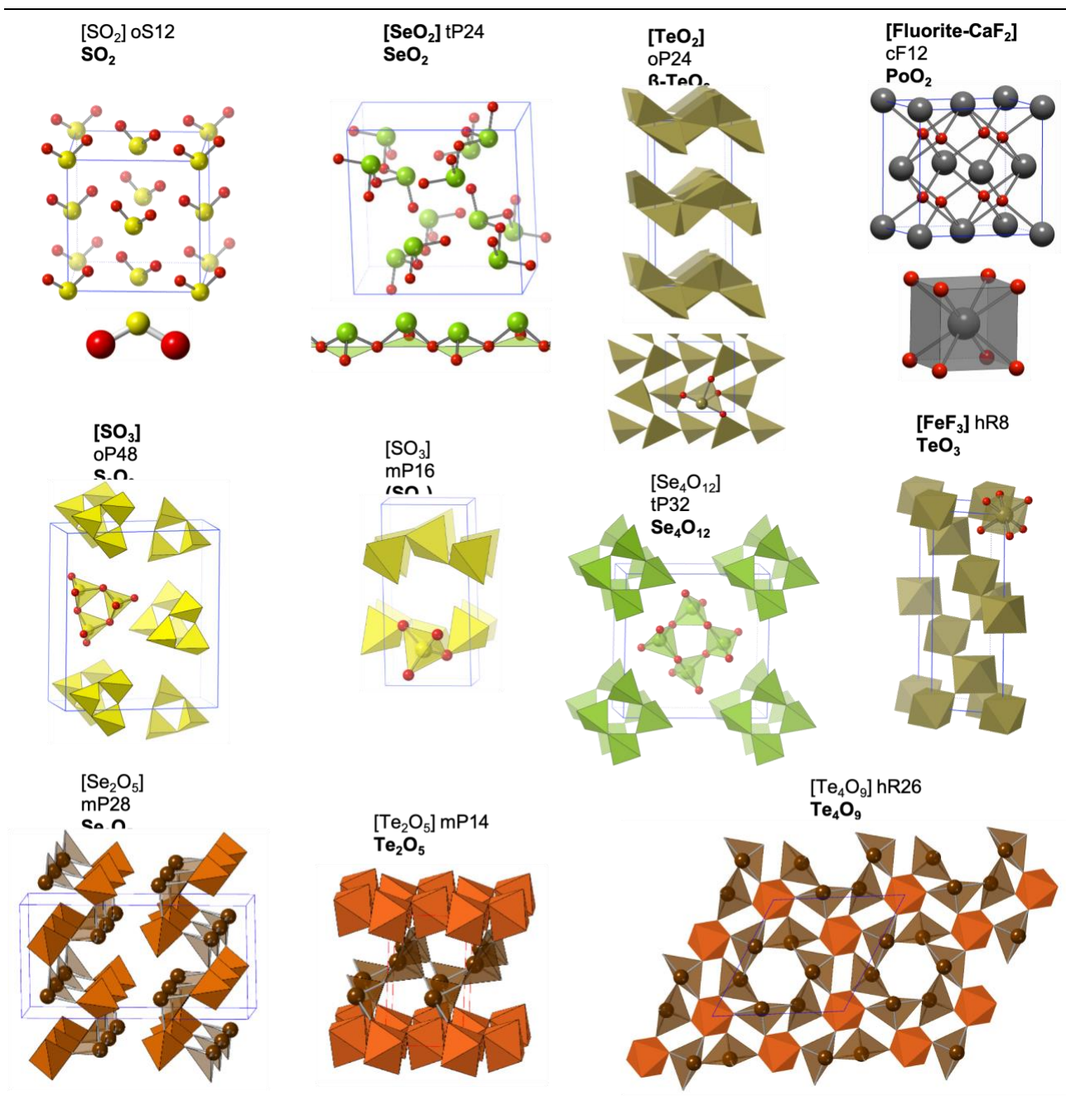
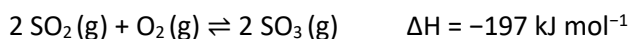
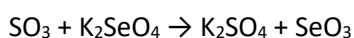


Figura 12.8. Estructuras tipo de los óxidos de los elementos del grupo 16.

Trióxidos de azufre, selenio y telurio. El SO_3 es el principal responsable de la lluvia ácida. Es un precursor del ácido sulfúrico, se obtiene por oxidación con oxígeno atmosférico del SO_2 en el proceso de contacto (entre 400 y 600 °C, catalizador de V_2O_5 activado con K_2O en soporte de sílice).

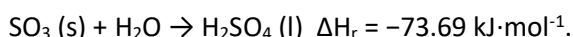


El SeO_3 es inestable y se prepara por deshidratación con P_4O_{10} a 150 °C de ácido selénico y por tratamiento de selenatos con trióxido de azufre.



El $\alpha\text{-TeO}_3$ se prepara calentando $\text{Te}(\text{OH})_6$ por encima de 300 °C. La forma $\beta\text{-TeO}_3$ se prepara calentando $\alpha\text{-TeO}_3$ en un tubo sellado con O_2 y H_2SO_4 .

Cuando se añade al agua el SO_3 sólido reacciona con un fuerte silbido y una gran producción de calor para dar ácido sulfúrico y con la humedad forma nieblas de H_2SO_4 .

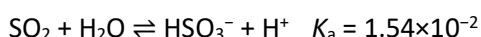


El SO_3 es un poderoso agente oxidante capaz de transformar S_8 en SO_2 , P_4 en P_4O_{10} , PCl_3 en POCl_3 o HI en I_2 .

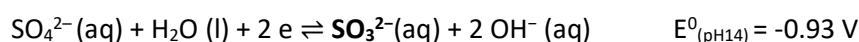
En estado gaseoso el SO_3 es una molécula trigonal plana (D_{3h}). En estado sólido el SO_3 presenta diferentes estructuras: $\gamma\text{-SO}_3$, trímero cíclico S_3O_9 formado por tetraedros SO_4 que comparten vértices y la forma $\alpha\text{-SO}_3$ polimérica $(\text{SO}_3)_n$, constituido por cadenas de tetraedros SO_4 que comparten vértices. El SeO_3 sólido es un tetrámero y el TeO_3 es un sólido covalente extendido basado en octaedros TeO_6 que comparten vértices (Figura 12.8).

Oxoácidos. S, Se y Te forman una gran variedad de oxoácidos (Tabla 12.14). Algunos de estos compuestos, como el H_2SO_4 , y sus derivados son de gran importancia industrial.

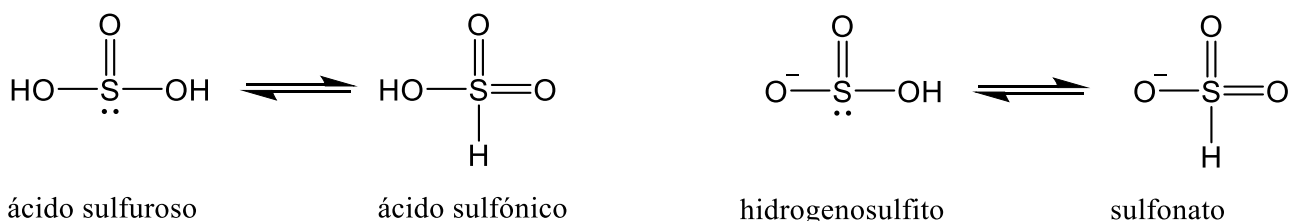
Ácido sulfuroso. Cuando el SO_2 se disuelve en agua se forma una disolución ácida que contiene en equilibrio SO_2 y HSO_3^- .



Se conocen sales que contienen el anión sulfito, SO_3^{2-} . Na_2SO_3 y K_2SO_3 son agentes reductores bastante buenos:



El ácido sulfuroso no existe en estado libre, sin disociar; puede describirse en términos de dos formas tautoméricas en las que los dos H están unidos sólo a oxígenos o a oxígeno y azufre.

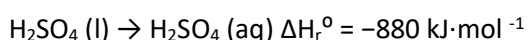


El anión SO_3^{2-} tiene una estructura piramidal con deslocalización de carga.

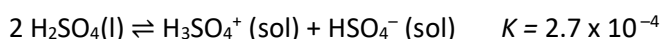
Tabla 12.14. Grupo 16 Oxoácidos de los calcógenos

EO	Oxoácido	ácido	pKa	Oxoanión	anión	Notas
+4	H_2SO_3	sulfuroso	$\text{pK}_{a1} 1.82$ $\text{pK}_{a2} 6.92$	SO_3^{2-}	sulfito	básico, agente reductor
+6	H_2SO_4	sulfúrico	$\text{pK}_{a2} 1.92$	SO_4^{2-}	sulfato	Débilmente básico
+2	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	tiosulfúrico	$\text{pK}_{a1} 0.60$ $\text{pK}_{a2} 1.74$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	tiosulfato	agente reductor moderado
+4	H_2SeO_3	selenioso	$\text{pK}_{a1} 2.62$ $\text{pK}_{a2} 8.32$	SeO_3^{2-}	selenito	básico, agente oxidante medio ácido
+6	H_2SeO_4	selénico	$\text{pK}_{a2} 1.92$	SeO_4^{2-}	selenato	débilmente básico. Agente oxidante fuerte
+4	H_2TeO_3	teluroso	$\text{pK}_{a1} 2.48$ $\text{pK}_{a2} 7.70$	TeO_3^{2-}	telurito	básico, agente oxidante medio ácido
+6	H_6TeO_6	ortotelúrico	$\text{pK}_{a1} 7.70$ $\text{pK}_{a2} 10.95$	TeO_6^{6-}	telurato	

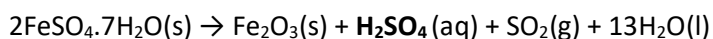
Ácido sulfúrico. es un líquido denso y viscoso. Su disolución en agua es una reacción altamente exotérmica:



Es un ácido fuerte de Bronsted. El H_2SO_4 anhidro es un disolvente prático no-acuoso pues presenta una elevada ϵ_r y una alta conductividad eléctrica consistente con su alto grado de autoprotólisis:

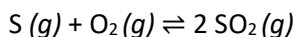


En la Edad Media el H_2SO_4 , conocido como aceite de vitriolo, se preparaba por destilación de sulfato de hierro heptahidratado (vitriolo verde, *melantherita*)



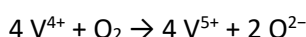
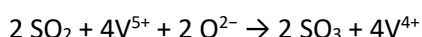
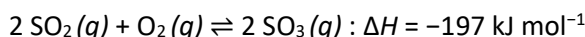
El ácido sulfúrico concentrado se manufactura mediante el **Proceso de Contacto** (Figura 12.9):

1. Combinación de azufre y oxígeno:

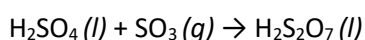


2. Unidad de purificación de SO_2 (evitar envenenamiento del catalizador)

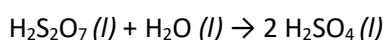
3. Adición de exceso de O_2 al SO_2 en presencia de catalizador de V_2O_5 activado con K_2O en soporte de sílice:



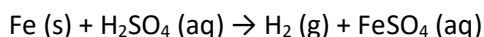
4. Adición del trióxido de azufre obtenido al ácido sulfúrico para dar *oleum* ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$):



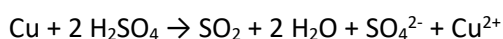
5. El *oleum* se añade al agua para formar ácido sulfúrico:



El H_2SO_4 (*dil*) reacciona con metales para dar H_2 gas y un sulfato metálico. Ataca a metales activos (los situados por encima del cobre en la serie de actividad).



El H_2SO_4 (*conc*) es un agente oxidante fuerte y no reacciona con los metales de la misma manera que los ácidos. Puede oxidar a metales no-activos como Sn y Cu, pero Pb y W, son resistentes a su ataque.

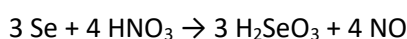


La principal aplicación del H_2SO_4 es la producción de fertilizantes: superfosfato de calcio y sulfato amónico. Un porcentaje importante se destina en el procesado de metales, limpieza de aceros y a la preparación de una amplia variedad de sustancias químicas: HCl, HNO_3 , sulfatos, detergentes, colorantes, pigmentos, explosivos, medicamentos y rayón. Se emplea en la industria del refino del petróleo para eliminar impurezas. Es el electrolito de las baterías de plomo.

Ácido selenioso. Cuando el SeO_2 se disuelve en agua da el H_2SeO_3 , que es más estable que el ácido sulfuroso. El H_2SeO_3 se prepara por la acción del ácido nítrico sobre selenio

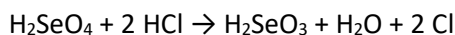


Las disoluciones acuosas de ácido selenioso se forman cuando selenio en polvo es oxidado con ácido nítrico diluido



El ácido selenioso es un ácido más débil que el H_2SO_3 , como ácido dibásico forma hidrogenoselenitos y selenitos. El poder reductor del ácido selenioso es menor que el del H_2SO_3 . En cambio, en medio ácido H_2SeO_3 es mejor agente oxidante, pues es capaz de precipitar yodo de disoluciones de yoduro, oxidar sulfuros a azufre o hidracina a N_2 , en estos procesos se convierte en selenio rojo.

Ácido selénico. La oxidación de ácido selenioso a selénico H_2SeO_4 , en medio ácido, sólo tiene lugar con el concurso de agentes oxidantes fuerte, como el cloro, KMnO_4 , O_3 o H_2O_2 . Es un sólido cristalino incoloro higroscópico. Es un agente oxidante mucho más fuerte que el sulfúrico, al igual que sus seleniados. Por ejemplo, una mezcla de ácido selénico y cloro genera cloro monoatómico que es altamente reactivo y capaz de disolver el oro y el platino.



Al igual que el H_2SO_4 , tiene una gran afección por el agua y carboniza muchas sustancias orgánicas como los carbohidratos.

Ácido teluroso. El H_2TeO_3 se prepara por hidrólisis del TeCl_4 o por acidificación de disoluciones de teluritos.

Ácido ortotelúrico. El telurio y el ácido teluroso se pueden oxidar con agentes oxidantes fuertes tales como el ácido clórico, KMnO_4 , CrO_3 o Na_2O_2 , para dar H_6TeO_6 . La estructura molecular de este ácido consiste en un Te(VI) octaédricamente rodeado de seis grupos OH. Es un ácido hexabásico muy débil. El ácido polimetatelúrico, $(\text{H}_2\text{TeO}_4)_n$ es un compuesto con unidades TeO_6 . Se obtiene calentando el ácido ortotelúrico.

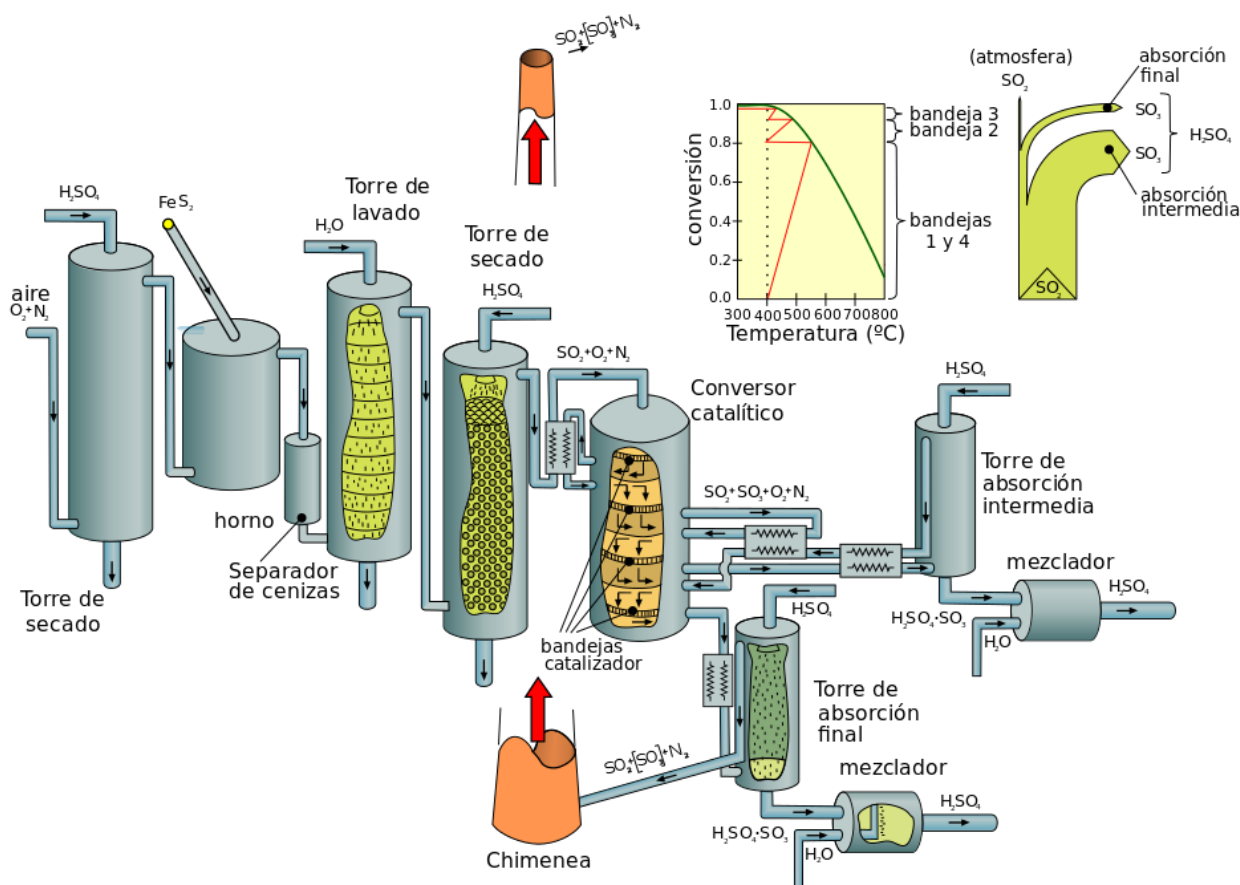


Figura 12.9. Proceso de contacto para la obtención de ácido sulfúrico a partir de pirita.²⁷

4. Aplicaciones de los elementos del grupo 16²⁸

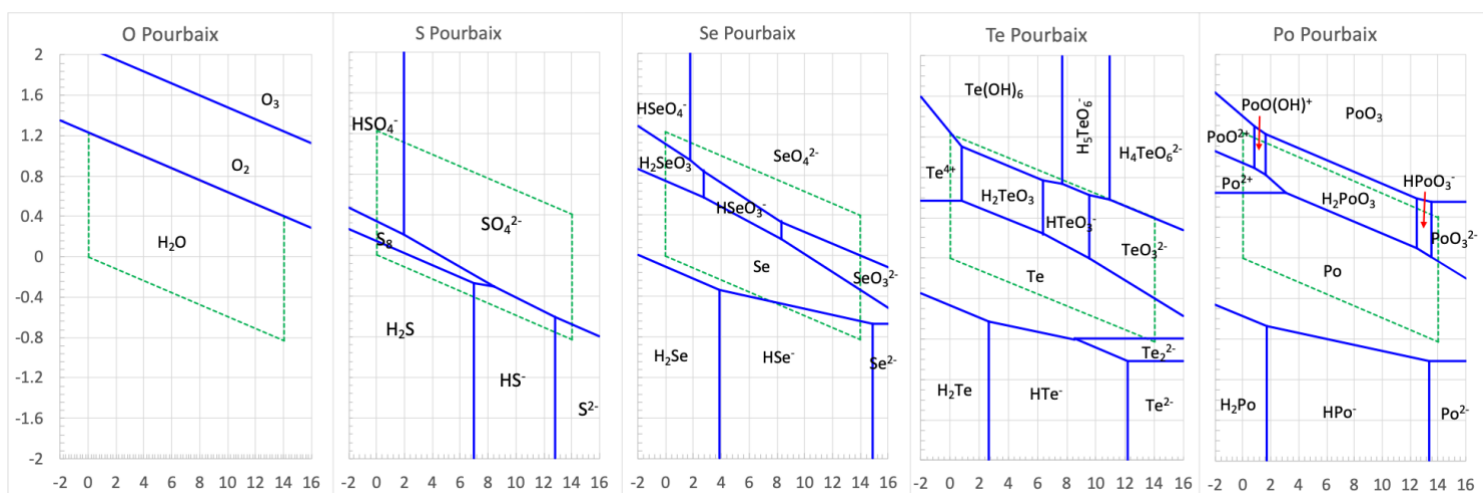
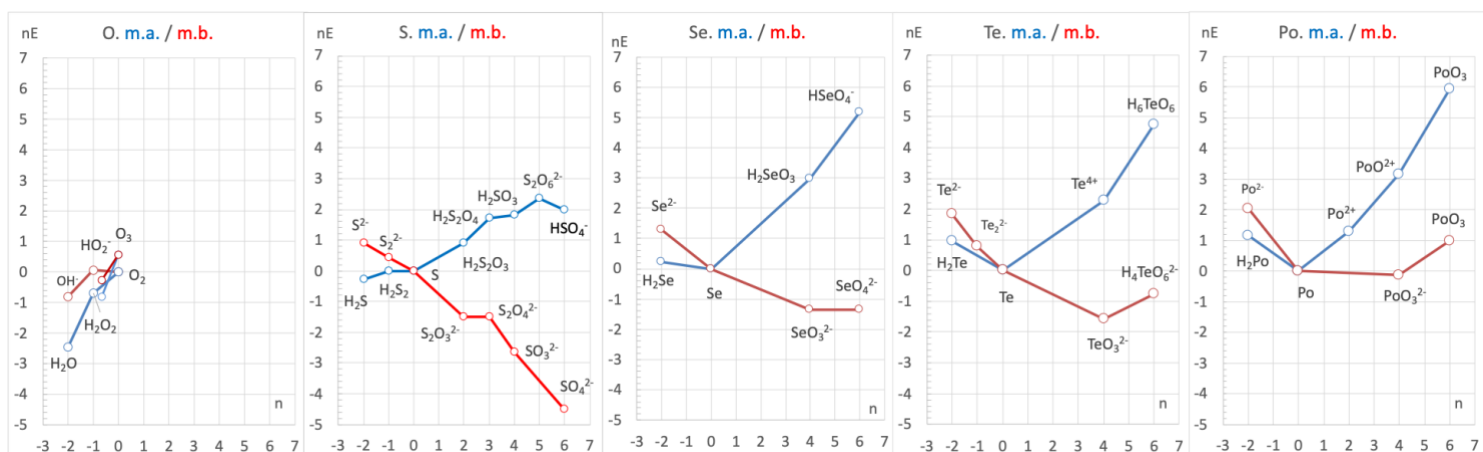
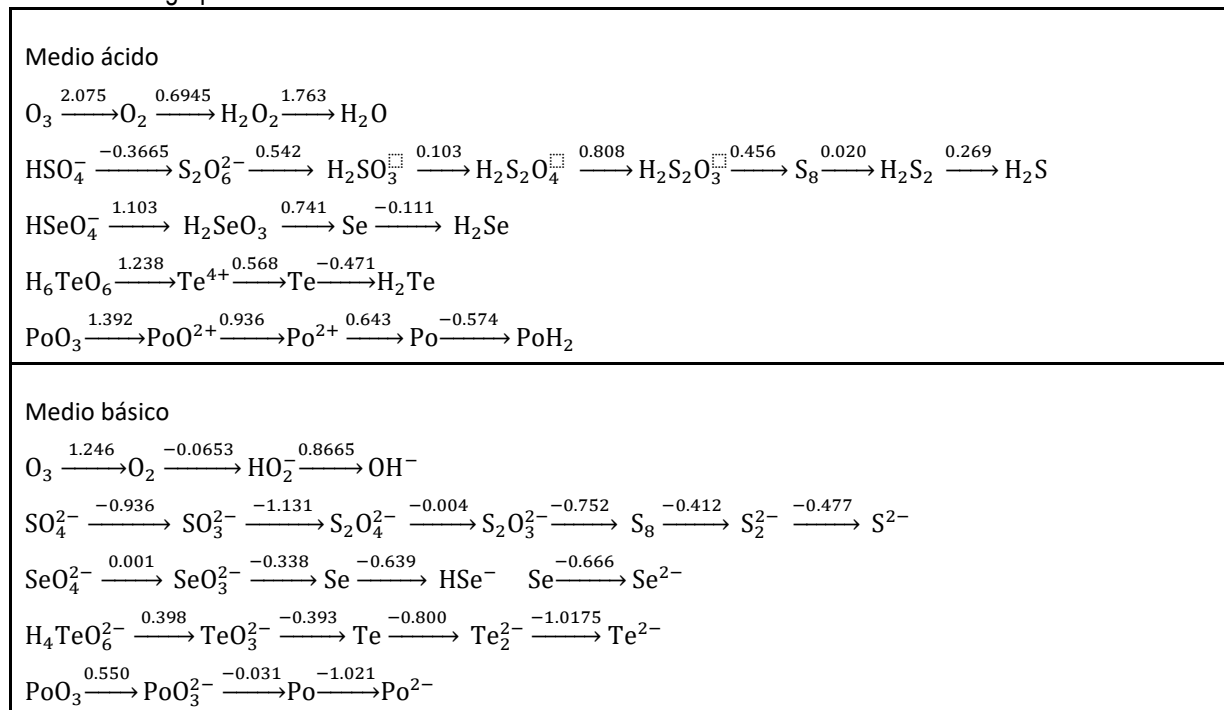
Oxígeno. El 55% del oxígeno se consume en la transformación del hierro en acero. Otro 25% de oxígeno producido comercialmente es utilizado por la industria química: El etileno se hace reaccionar con O para crear óxido de etileno, que, a su vez, se convierte en etilen-glicol. La mayor parte del 20% restante de oxígeno producido comercialmente se utiliza en medicina, en operaciones de corte y soldadura de metales, como oxidante en combustible para cohetes y en el tratamiento de aguas

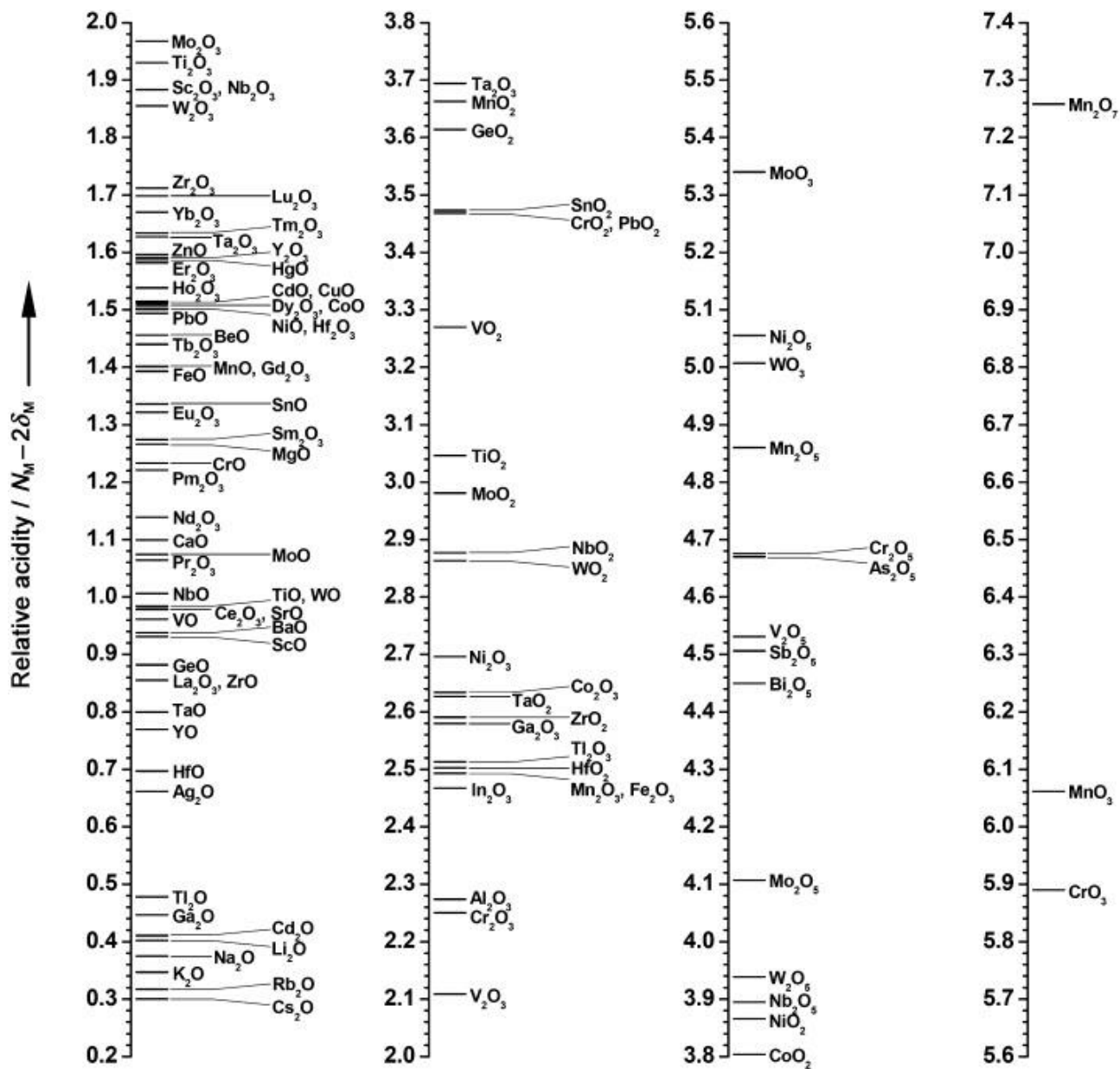
Azufre. En la producción de ácido sulfúrico. El azufre reacciona directamente con el metano para dar disulfuro de carbono, CS₂, que se utiliza para la fabricación de celofán y rayón. Uno de los usos directos de azufre está en la vulcanización del caucho. El azufre se utiliza cada vez más como un componente de fertilizantes. La forma más importante de azufre para el fertilizante es el sulfato de calcio. Muchos compuestos orgánicos de azufre se utilizan en productos farmacéuticos, colorantes y productos agroquímicos. Un gran número de medicamentos contienen azufre, siendo los primeros ejemplos sulfonamidas antibacterianas, conocidas como las sulfamidas.

Selenio. El uso comercial más importante de Se, (50% del consumo) es para la producción de vidrio fotómetros, copiadoras Xerox, células solares: seleniuro de cobre indio y galio es un material utilizado en la producción de células solares. El SeS₂ es el ingrediente activo en algunos champús anticaspa, ya que el compuesto de selenio mata el hongo *Malassezia* del cuero cabelludo, lo que provoca desprendimiento de fragmentos de piel seca.

Telurio. El mayor consumidor de telurio es la metalurgia, donde se utiliza en aleaciones de hierro, cobre y plomo. Cuando se añade al acero inoxidable y cobre hace que estos metales más mecanizable. El CdTe se emplea en la fabricación de paneles solares y materiales termoeléctricos.

Apéndice A. Diagramas de Latimer (Gibbs)²⁹ (arriba), diagramas de Frost (medio) y diagramas de Pourbaix (abajo) de los elementos del grupo 16.





-
- 1 Bouroushian, M., *Electrochemistry of Metal Chalcogenides*. Springer-Verlag, Berlin, 2010.
- 2 Jonhson, J. A., Populating the periodic table: Nucleosynthesis of the elements, *Science*, **2019**, *363*, 474-478.
- 3 Weeks, M. E., The discovery of the elements. IV. Three important gases. *J. Chem. Educ.*, **1932**, *9*, 215-235.
- 4 Weeks, M. E., The discovery of the Elements. I. Elements known to the Ancient World. *J. Chem. Educ.*, **1932**, *9*, 4-10.
- 5 Weeks, M. E., The discovery of the elements. VI. Tellurium and selenium. *J. Chem. Educ.*, **1932**, *9*, 474-485.
- 6 Oganessian, Y. T., Observation of the decay of $^{292}\text{116}$. *Phys. Rev.* **2000**, *C 63*, 011301(R)
- 7 <http://www.vanderkrogt.net/elements/ptable.php>
- 8 <https://www.mindat.org/>
- 9 Hynes, W. M.; Lide, D. R.; Bruno, T.J. editors. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th ed. Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2016**, p. 14–17.
- 10 <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/>
- 11 1 atm = 101.325 kPa
- 12 Borden, W. T.; Hoffmann, R.; Stuyver, T.; Chem, B., Dioxygen: What Makes This Triplet Diradical Kinetically Persistent? *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 9010-9018
- 13 Prohaska, T., et al., Atomic weights of the elements 2021 (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, **2022**, *94*, 573-600.
- 14 <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/ionEnergy.html>
- 15 Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S., Covalent radii revisited, *Dalton Trans.*, **2008**, 2832-2838; Pyykko, P; Atsumi, M. Molecular Single-Bond Covalent Radii for Elements 1–118. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186-197. https://en.wikipedia.org/wiki/Covalent_radius
- 16 Suresh, C. H.; Koga N., A Consistent Approach toward Atomic Radii. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5940-5944
- 17 Shannon, R. D., Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr.*, **1976**, *A32*, 751-767.
- 18 Ho, C. Y.; Powell, R. W.; Liley, P. E., Thermal Conductivity of the Elements, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1972**, *1*, 279–421. <https://doi.org/10.1063/1.3253100>
- 19 Carderalli, F., *Materials Handbook. A Concise Desktop Reference*, Springer-Verlag, London, **2000**, pp 75-94.
- 20 Freiman, Y. A.; Jodl, H. J., Solid oxygen. *Physics Reports*, **2004**, *401*, 1-228
- 21 Lundegaard, L. F et al., Observation of an O₈ molecular lattice in the ε phase of solid oxygen. *Nature*, **2006**, *443*, 201-204; *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 164516, doi: [10.1063/1.3118970](https://doi.org/10.1063/1.3118970).
- 22 Shimizu, K.; Sahara, K.; Ikumo, M.; Eremets, M. I.; Amaya, K., Superconductivity in oxygen. *Nature*, **1998**, *393*, 767-769.
- 23 Chaplin, M. F., Structure and properties of water in its various states, *Encyclopedia of Water: Science, Technology, and Society*, Ed. P. A. Maurice, John Wiley & Sons, **2019**, 1-19. DOI: [10.1002/9781119300762.wsts0002](https://doi.org/10.1002/9781119300762.wsts0002).
- 24 Li, H., Zheng, B.; Pan, Z.; Zong, B.; Qiao, M. Advances in the slurry reactor technology of the anthraquinone process for H₂O₂ production. *Frontiers of Chemical Science and Engineering* **2018**, *12*, 124–131.
- 25 Minkwitz, R.; Hirsch, C.; Hartl, H., The Crystal Structures of Peroxonium Hexafluoroantimonate H₃O₂SbF₆ and Bis(dihydrogenperoxo)hydrogen Hexafluoroantimonate H₅O₄SbF₆. *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1681-1684.
- 26 Haynes W. M. (ed.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th ed., Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2017**. Sect. 4 & 5. <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser/>
<http://kinetics.nist.gov/janaf/>
- 27 https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/6d/Metodo_contacto_pirita.svg
- 28 <http://www.essentialchemicalindustry.org/>
- 29 Bratsch, S. G., Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1989**, *18*(1), 1-21. Mc Phail D. C. Thermodynamic properties of aqueous tellurium species between 25 and 350°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1995**, *59*, 851-866. Brown, S. A.; Brown, P. L. Chap. 4. The pH-potential diagram for polonium. en *The Aqueous Chemistry of Polonium and the Practical Application of its Thermochemistry*". Elsevier Amsterdam, 2020, DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819308-2.00003-6>.

Tema 13.

Grupo 17. Halógenos

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Te	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	An	Rf	Db	Sb	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	2 ^o	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

- Introducción
 - Los elementos
 - Abundancia y distribución
 - Obtención
 - Estructura
 - Propiedades
- Compuestos
 - Haluros
 - Compuestos interhalogenados
 - Óxidos, oxoácidos y oxosales
- Aplicaciones

Bibliografía

1. Carriedo G., **Química Inorgánica**, vol. 1, Ed. Síntesis, Madrid, 2015
2. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M., **Advanced Inorganic Chemistry**, 6ª ed., John Wiley and Sons. New York, 1999, Chap. 13.
3. Greenwood N. N., Earnshaw A., **Chemistry of the Elements**, 2nd ed., Butterworth Heinemann, Oxford 1997, Chap. 17.
4. Holleman A. F., Wiberg E., **Inorganic Chemistry**, Academic Press, Berlin, 2001, Chap. XII.
5. House J. E., House K. A., **Descriptive Inorganic Chemistry**, 2nd ed., Academic Press, Amsterdam, 2010, Chap. 16.
6. Housecroft C. E., Sharpe A. G., **Inorganic Chemistry**, 4th ed., Pearson Ed. Ltd., London, 2012, p 591.
7. Mingos D. M. P. **Essential Trends in Inorganic Chemistry**, Oxford University Press, Oxford, 1988.
8. Weller, M., Overton T., Rourke J., Armstrong F. **Inorganic Chemistry**, 7th ed., Oxford University Press, Oxford, 2018, p 500.

http://en.wikipedia.org/wiki/Group_17_elements

http://en.wikipedia.org/wiki/Fluorine_group

<https://www.periodni.com/index.html>

<http://www.rsc.org/periodic-table>

<http://www.theodoregray.com/periodictable/>

<http://www.periodicvideos.com/index.htm>

<http://kcv.s.ca/isotopesmatter/iupacMaterials/javascript/Interactive%20Periodic%20Table%20of%20the%20Isotopes/HTML5/>

1. Introducción

Los elementos del grupo 17 son flúor, F [CAS 7782-41-4]; cloro, Cl [CAS 7782-50-5]; bromo, Br [CAS 7726-95-6]; yodo, I [CAS 7553-56-2]; astato, At [CAS 7440-68-8]; teneso, Ts [CAS 54101-14-3], constituyen el quinto grupo del bloque p de la tabla periódica, el grupo 17, por lo que poseen siete electrones de valencia con una configuración electrónica ns^2np^5 . Son todos no metales y presentan un comportamiento químico similar, es el grupo en el que mejor se ven las tendencias periódicas. El término halógeno fue introducido por Schweigger en 1811 para referirse al cloro, el único elemento de este grupo conocido por aquella época, como “generador de sales” cuando se combinaba con metales. Flúor y cloro son gases venenosos, el bromo es un líquido volátil tóxico y el yodo es un sólido que sublima para dar nubes de color violeta.

2. Los elementos

El flúor es el elemento más electronegativo y más oxidante del sistema periódico, se forma en las explosiones de estrellas masivas.¹ Su naturaleza corrosiva hizo que se tardara mucho tiempo en su obtención, el último de los elementos con isótopos estables, finalmente fue Ferdinand Frédéric Henri Moissan en 1886 quien por electrolisis de una disolución de KHF_2 en HF anhidro empleando un reactor de platino pudo obtener F_2 (g). La mayor parte del cloro se forma en las explosiones de estrellas masivas, el resto en explosiones de enanas blancas, este elemento fue el primero de los halógenos en ser aislado, en 1774 Carl Wilhelm Scheele obtuvo cloro por oxidación de HCl con pirolusita, MnO_2 , también descubrió el poder blanqueante de este gas, lo que supuso un gran avance con respecto a los métodos anteriores y de esta época data también su poder desinfectante y germicida, el clorado de las aguas es lo que las hace potables. El bromo se forma en las explosiones de estrellas masivas y fue en 1826 por Antoine-Jérôme Balard a partir de las aguas de las marismas de Montpellier, que eran ricas en $MgBr_2$, Carl Löwig también lo recogió como un líquido rojo que había preparado pasando cloro a través las aguas madres de un manantial salino en Kreuznach y extrayéndolo con éter. El yodo fue preparado en 1811 por Bernard Courtois tratando las cenizas de algas con H_2SO_4 (conc).² La mayor parte del yodo se forma en la fusión de estrellas de neutrones, el resto en procesos asociados a estrellas moribundas de baja masa. El yodo está presente en las hormonas del tiroides tiroxina (T4) y triyodotironina (T3). El astato es un elemento radiactivo y sólo existe como producto de desintegración de elementos más pesados. La primera síntesis se llevó a cabo en 1940 mediante bombardeo de bismuto-209 con partículas alfa. El teneso fue producido en la reacción de fusión entre calcio-48 y berkelio-249 en 2010.³ En la Tabla 13.1 se resumen el año del descubrimiento, el descubridor y el origen del nombre del elemento.

Tabla 13.1. Grupo 17. Aislamiento de los elementos y origen de su nombre

G17	aislado en	descubierto por	origen del nombre
F	1886	F. F. Henri Moissan (F)	del latín “fluere” = fluir
Cl	1774	Carl Wilhelm Scheele (S)	del griego “chloros” = amarillo verdoso
Br	1826	Antoine-Jérôme Balard (F) Carl Löwig (D)	del griego “bromos” = hedor
I	1811	Bernard Courtois (F)	del griego “ioeides” = violeta
At	1940	Dale R. Corson, Kenneth Ross MacKenzie, Emilio Segrè (USA)	del griego “astatos” = inestable
Ts	2010	Yuri Oganessian + 32 investigadores, JINR Dubna, (Rus); ORNL, Oak Ridge; LLNL, Livermore (USA)	Nombre adoptado por la IUPAC en 2016 y hace referencia al estado de USA Tennessee, donde está situada la ciudad de Oak Ridge

Fuentes minerales. Los minerales más importantes de flúor son fluorita (CaF_2), fluorapatita ($Ca_5(PO_4)_3F$) y criolita (Na_3AlF_6), siendo la fluorita (espató de flúor) la principal fuente de flúor, ya que se emplea en la fabricación de HF. El cloruro de sodio es con diferencia el mineral más abundante de cloro, se encuentra en grandes depósitos de evaporitas, lagos salados y disuelto en el mar. Ha desempeñado un papel dominante en la industria química desde finales del s. XVIII. El bromo es bastante menos abundante que el flúor y el

cloro, son los lagos salados y los pozos de salmuera la fuente principal de bromo, por ejemplo, el Mar Muerto contienen un 0.4% de iones bromuro. El yodo es el menos abundante de los halógenos estables y, por lo tanto, los minerales de yodo son escasos. En la actualidad se obtiene a partir de salmueras naturales. En la tabla 13.2 se indican las principales fuentes minerales, su abundancia en la corteza terrestre y la producción mundial de los elementos del grupo 17.

Tabla 13.2. Grupo 17. Principales minerales, abundancia en la corteza terrestre (ppm) y producción mundial (Tm).⁴

G17	Minerales	Abundancia	Producción anual (2022)
F	El flúor se encuentra en los minerales fluorita , CaF ₂ ; criolita (Na ₃ AlF ₆) y fluoroapatita , Ca ₅ (PO ₄) ₃ F.	585	CaF ₂ > 8 320 000
Cl	El cloro se encuentra en la naturaleza como NaCl (sal común) (halita) y otros minerales como carnalita (KMgCl ₃ ·6H ₂ O y silvita , KCl; clorargirita , AgCl.	145	NaCl 270 000 000
Br	El agua de mar contiene 65 ppm de bromo, se extrae de los depósitos de salmuera natural. Bromargirita , AgBr, yodobromita, Ag(I Br)	2.4	> 400 000
I	El yodo (como yoduro) está en el agua de mar en una concentración 0.05 ppm, de donde es asimilado por las algas. También se encuentra en salmueras de depósitos producidos por la evaporación de mares antiguos. Yodargirita , AgI,	0.450	> 30 100
At	Todo el astato natural procede de la desintegración radiactiva de los elementos pesados. Aparece en minerales de uranio, se produce como intermedio en las series de desintegración radiactiva de Np, Th y Ac.		

Obtención de los elementos. La tabla 13.3 resume los principales métodos de obtención de los halógenos. A lo largo de la historia un apreciable número de químicos murieron o enfermaron gravemente en su intento por aislar el flúor, se les conoce como “los mártires del flúor”, destacan Humphrey Davy, Joseph Gay Lussac, Louis-Jacques Thenard, los hermanos George y Thomas Knox, Paul Louyet, Jerome Nickels, y el propio descubridor, Henri Moissan, que murió al poco tiempo.⁵ Actualmente, el único método de obtención F₂ a gran escala es el procedimiento de Moissan⁶ basado en la electrolisis de KF disuelto en HF anhidro (KF·HF, pf 225 °C ; KF·2HF, pf 72 °C; KF·3HF, pf 66 °C) en una celda que opera entre 80-100 °C, y que consiste en un recipiente cilíndrico de acero dulce (cátodo), el ánodo es una varilla de carbono compacto no grafitado y los gases H₂ y F₂ se mantienen separados por un faldón que se hunde en la disolución (Figura 13.1).

Tabla 13.3. Grupo 17. Métodos de obtención de los elementos

G17	Método
F	Numerosos químicos, conocidos como los mártires del flúor, murieron o enfermaron por intentar aislar dicho elemento. En 1886 Henri Moissan consiguió aislar el F ₂ mediante electrolisis de una mezcla de HF y KF.
Cl	A nivel industrial el cloro se produce por electrolisis de salmuera mediante el proceso cloro-álcali.
Br	El bromo se obtiene tratando salmueras ricas en bromo con una corriente de Cl ₂ gas $2 \text{Br}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}^- + \text{Br}_2$
I	El yodo se obtiene a partir de salmuera purificada y tratada con H ₂ SO ₄ , luego el yoduro es oxidado mediante una corriente de Cl ₂ gas. $2 \text{HI} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{I}_2 \downarrow + 2 \text{HCl}$
At	El astato se produjo por primera vez mediante bombardeo de bismuto-209 con partículas α de alta energía. Isótopos de At (energía de α, MeV): ²¹¹ At (26); ²¹⁰ At (40); ²⁰⁹ At (60)
Ts	${}^{249}_{97}\text{Bk} + {}^{48}_{20}\text{Ca} \longrightarrow {}^{297}_{117}\text{Ts}^* \longrightarrow {}^{294}_{117}\text{Ts} + 3 \frac{1}{0}\text{n} \text{ (1 event)}$ ${}^{249}_{97}\text{Bk} + {}^{48}_{20}\text{Ca} \longrightarrow {}^{297}_{117}\text{Ts}^* \longrightarrow {}^{293}_{117}\text{Ts} + 4 \frac{1}{0}\text{n} \text{ (5 event)}$

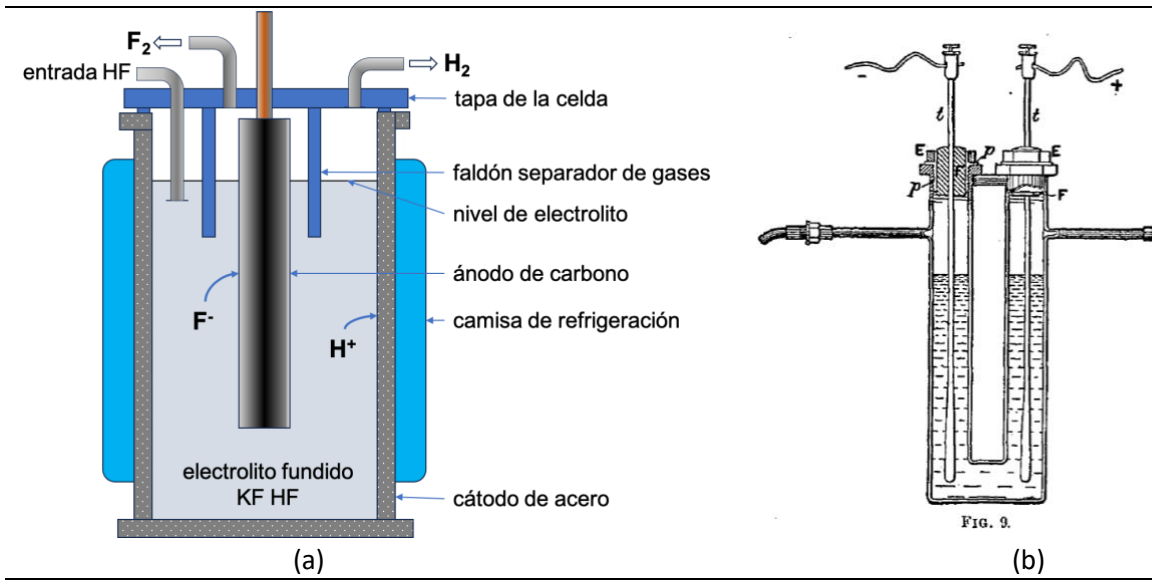
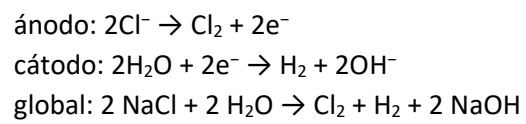


Figura 13. 1. (a) Esquema de una celda electrolítica para producir flúor,⁷ (b) Aparato empleado por Moissan.⁸

El cloro se prepara por electrolisis de disoluciones de cloruro de sodio. El proceso *cloro-álcali* es un método industrial para la obtención tanto de Cl₂, como de H₂ y NaOH, mediante electrolisis de disoluciones de salmuera (Figura 13.2):



La celda electrolítica está dividida en dos cámaras separadas por una membrana permeable sólo a los cationes.

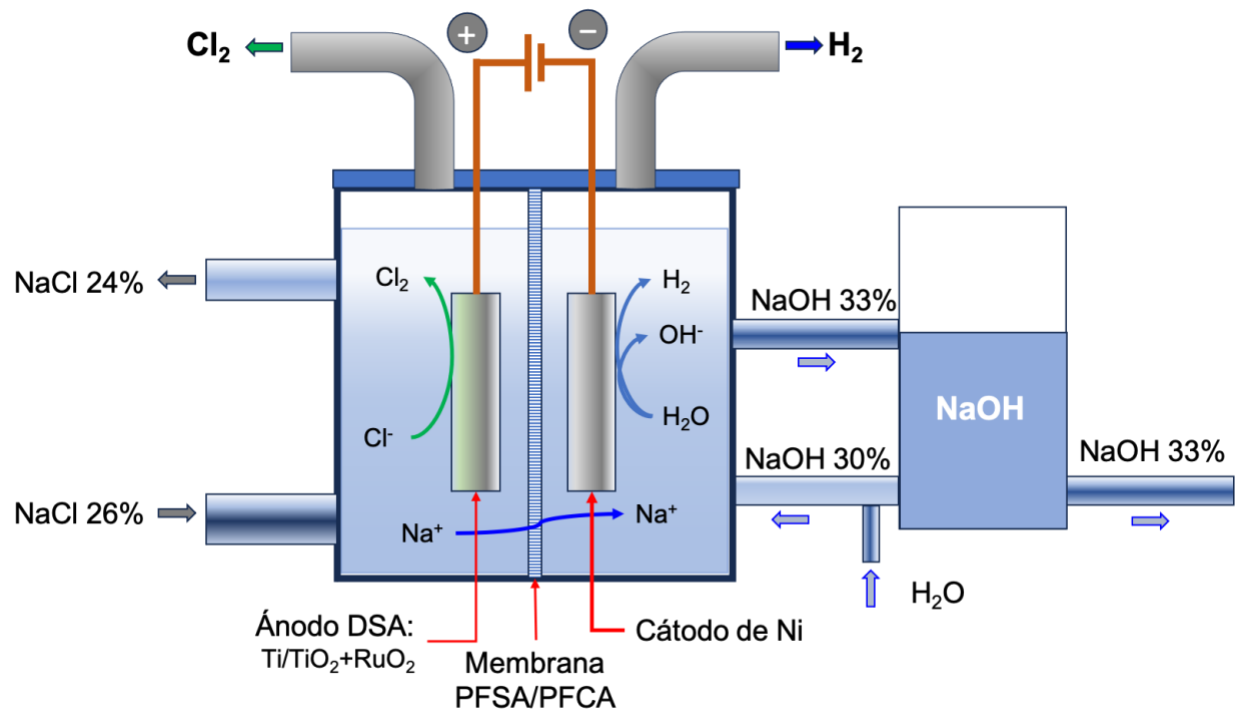
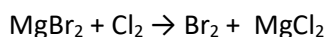
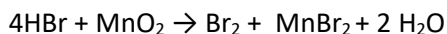


Figura 13. 2. Esquema de una celda electrolítica de membrana para generar cloro (proceso cloro-álcali)

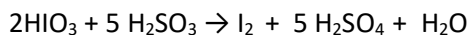
El bromo se obtiene haciendo burbujear cloro sobre una disolución de MgBr₂, preparada a partir de carnalita, KMg(Cl,Br)₂·6H₂O, también se puede conseguir a partir del agua de mar.



En el laboratorio se puede preparar haciendo reaccionar ácido sulfúrico con óxido de manganeso(IV) y bromuro potásico, el Br_2 volátil se extrae de la disolución haciendo pasar una corriente de aire.



La principal fuente de yodo es a partir del yodato de las aguas madres del nitrato de Chile (NaNO_3), el cual se reduce con ácido sulfuroso:



En la práctica las aguas madres que quedan después de extraer el NaNO_3 , con un contenido de yodo entre 6 y 12 g /L, se tratan con SO_2 (g) lo que produce la precipitación de I_2 con un grado de pureza del 80%, que luego se purifica por sublimación.

Propiedades atómicas. Las propiedades atómicas de los elementos del grupo 17 aparecen resumidas en la tabla 13.4. El bajo número de isótopos naturales, como máximo 2, caso Cl y Br, permite conocer con bastante exactitud el peso atómico de los elementos, caso del F y I, el Cl y Br tienen variaciones geográficas. En cuanto al At y el Ts, ninguno tiene isótopos naturales, para ambos los isótopos existentes son radiactivos y se degradan por emisión de partículas alfa, siendo el astato-210 el isótopo más estable con un tiempo de vida media de 8.1 h, y el del teneso-294 en cambio de tan solo 51 ms.

Tabla 13.4. Grupo 17. Propiedades atómicas de los halógenos

	F	Cl	Br	I	At	Ts
Z	9	17	35	53	85	117
Conf. electron.	[He]2s ² 2p ⁵	[Ne]3s ² 3p ⁵	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	[Hg] 6p ⁵	[Cn] 7p ⁵
Isótopos nat.	1	2	2	1	(210) 8.1h α	(294) 51ms α
Masa atómica	18.998403163(6)	[35.446, 35.457]	[79.901, 79.907]	126.90447(3)	(210)	(294)
ΔH_i^0 kJ·mol ⁻¹						
l ₁	1681.05	1251.19	1139.86	1008.39	899.00	705.3
l ₂	3374.17	2297.67	2083.21	1845.89	1725.16	1435.4
l ₃	6050.40	3840.12	3376.99	2853.07	2564.58	2161.9
l ₄	8411.11	5136.88	4610.45	3893.86	3825.64	4012.9
l ₅	11023.35	6530.13	5750.04	4970.92	4861.89	5076.4
l ₆	15163.93	9353.29	8210.90	7175.61	6946.94	
l ₇	17867.81	11018.75	9940.88	8452.79	8210.90	
l ₈	92037.14	33606.41	18584.04	14550.95	12552.74	
ΔH_{AE} kJ·mol ⁻¹	-328.164	-348.574	-324.535	-295.151	-270.158	-123.5
$\chi_{\text{Pauling}} / \chi_{\text{termo}}$	3.980/4.00	3.160/3.50	2.960/3.45	2.660 /3.20	2.200/3.04	1.9/2.61
r _{cov} (CSD) ¹⁰ pm	57(2)/64	102(4)/99	120(3)/114	139(3)/133	150/147	/165
r _{ATOM} ¹¹ pm	63.3	103.9	120.1	139.7	156	180
r _{ION} (M ⁻) pm	133	181	196	220	259	333
r _{vdw} ¹² pm	146	182	186	204	202	

La configuración electrónica general de este grupo es [core]ns²np⁵, por lo que sólo necesitan un electrón para adquirir la configuración electrónica de gas noble, este hecho condiciona toda su química y por ello presentan altos valores de electronegatividad y afinidad electrónica, que disminuyen al descender en el grupo, excepto la afinidad electrónica del flúor, que es menor que la del cloro, ya que debido al pequeño tamaño del flúor, el electrón entra en una región donde la densidad electrónica es muy alta, y por lo tanto sufre una fuerte repulsión por parte del resto de electrones.

Los potenciales de ionización van aumentando desde I_1 hasta I_n , siendo reflejo del número de electrones de valencia. Los efectos relativistas son visibles en los potenciales de ionización del At, pues todos ellos son similares (ligeramente inferiores) a los I. También son manifiestos en los valores calculados del Ts. Los valores de la afinidad electrónica son extremadamente altos, pues sólo necesitan un electrón para adquirir la configuración electrónica de gas noble, este hecho, junto con su elevada electronegatividad, hace que muchos de sus compuestos sean compuestos iónicos, donde estaría presente el anión X^- . El menor valor de la afinidad electrónica del F se debe a su pequeño tamaño, lo que favorecería las repulsiones electrón-electrón, aun así, es alta. Electronegatividad. F es el elemento más electronegativo de todo el sistema periódico, esta propiedad atómica va disminuyendo al descender en el grupo, pero incluso en el caso de yodo es elevada (2.20). Las dimensiones atómicas aumentan al descender en el grupo, incrementándose notablemente con la aparición de orbitales d y f, en los core de los correspondientes átomos.

Propiedades físicas. El grupo 17 está constituido por elementos no metálicos (F, Cl, Br, I), se especula con que At y sobre todo Ts sean metales. Los halógenos presentan una conectividad de 1, por lo que sólo aparecen como moléculas diatómicas apolares. Los puntos de ebullición de los elementos del grupo 17 aumentan al descender en el grupo al igual que la densidad. Los p_f y p_e son reflejo de la naturaleza de las fuerzas intermoleculares que actúan entre moléculas diatómicas apolares, las fuerzas de dispersión de London, que aumentan al aumentar la polarizabilidad de las moléculas, y esta lo hace al aumentar el peso molecular, así tenemos que, a temperatura ambiente, F y Cl son gases, Br líquido y I sólido, que sublima. El flúor es un gas amarillo pálido; posee un olor penetrante, que reacciona violentamente con prácticamente todo, incluido el vidrio, es extremadamente tóxico ($MAC, 0.2 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$) y tiene un efecto cáustico y de quemazón sobre la piel. El cloro, un gas amarillo verdoso, con un olor sofocante, es muy irritante de las mucosas y fue el que mató durante la Primera Guerra Mundial a muchos soldados en las trincheras de Ypres; es ligeramente soluble en agua $0.0921 \text{ mol of Cl}_2$ por litro de agua, se conoce como agua de cloro y forma el clatrato $\text{Cl}_2\cdot 7.25\text{H}_2\text{O}$, es muy soluble en CS_2 y CCl_4 . El bromo es líquido a temperatura ambiente, pero se evapora muy rápidamente en un gas de color marrón rojizo con un olor desagradable, su color se aclara al disminuir la temperatura (naranja a 20 K); es más soluble que el cloro en agua, 0.2141 mol/L de agua a 25°C , forma el clatrato $\text{Br}_2\cdot 8.6\text{H}_2\text{O}$. El yodo es un sólido plateado oscuro que sublima en un hermoso vapor violeta cuando se calienta. Se usaron disoluciones de yodo como desinfectantes antes de encontrar mejores agentes antisépticos; el yodo es ligeramente soluble en agua pura, 0.0013 mol/L de agua a 25°C , pero es muy soluble en disoluciones de KI o HI, debido a que se forma el ion triyoduro I_3^- , es bastante soluble en numerosos disolventes orgánicos dadores de electrones tales como etanol (7% + 3KI es el desinfectante tintura de yodo), éter, dioxano, acetona, piridina (disoluciones color marrón), en disolventes aromáticos como benceno, tolueno, mesitileno (disoluciones de color rojo); en CS_2 , CHCl_3 o CCl_4 da disoluciones de color violeta. El color de los halógenos se hace más oscuro al descender en el grupo, es fruto de los efectos de transferencia de carga. La conductividad eléctrica, al ser compuestos moleculares son aislantes, sólo el yodo presenta una ligera conductividad. Los potenciales de reducción indican que son especies oxidantes, siendo el F_2 el más oxidante. Por ello, en la naturaleza se encuentran en forma de haluros salinos donde está presente el anión X^- , (Figura 13.3).

Los elementos más pesados At y Ts se desintegran por emisión de partículas alfa, astato forma bismuto-206 y teneso da el moscovio-290. El astato se produce en cantidades diminutas en las cadenas de descomposición natural de los minerales de uranio y torio, es el más raro de todos los elementos naturales (25 mg en toda la corteza terrestre). Debido a su gran inestabilidad (el isótopo de mayor $t_{1/2}$ (8.3 h) es el ^{210}At que por captura electrónica da polonio-210) no se puede producir en grandes cantidades, por lo que el conocimiento de su química es muy limitado, pero se parece bastante a la de su homólogo el yodo.

Tabla 13.5. Grupo 17. Propiedades físicas de los elementos

		F	Cl	Br	I	At	Ts
p.f.	°C	-219.67	-101.0	-7.25	113.6	302	350-550
p.e.	°C	-188.11	-34.04	58.75	184.5	337	345-610
ΔH_{AT}	kJ mol ⁻¹	76.9	120	117.94	107.24	91	147.6
Dx	g·cm ⁻³	(10 K) 1.983	(22 K) 2.138	(5K) 34.161	5.1211	6.35	7.1-7.3
σ (293 K)	$\Omega^{-1}m^{-1}$	7.2x10 ⁻⁸					
k ¹³ (25 °C)	Wm ⁻¹ K ⁻¹	0.0269	0.0085	0.125	0.449	1.97	
Color		amarillo pálido	verde amarillo	rojo	(g) violeta	negro	

A medida que descendemos en el grupo el color de los halógenos se vuelve más oscuro y aumentan los puntos de fusión y ebullición (Tabla 13.5).

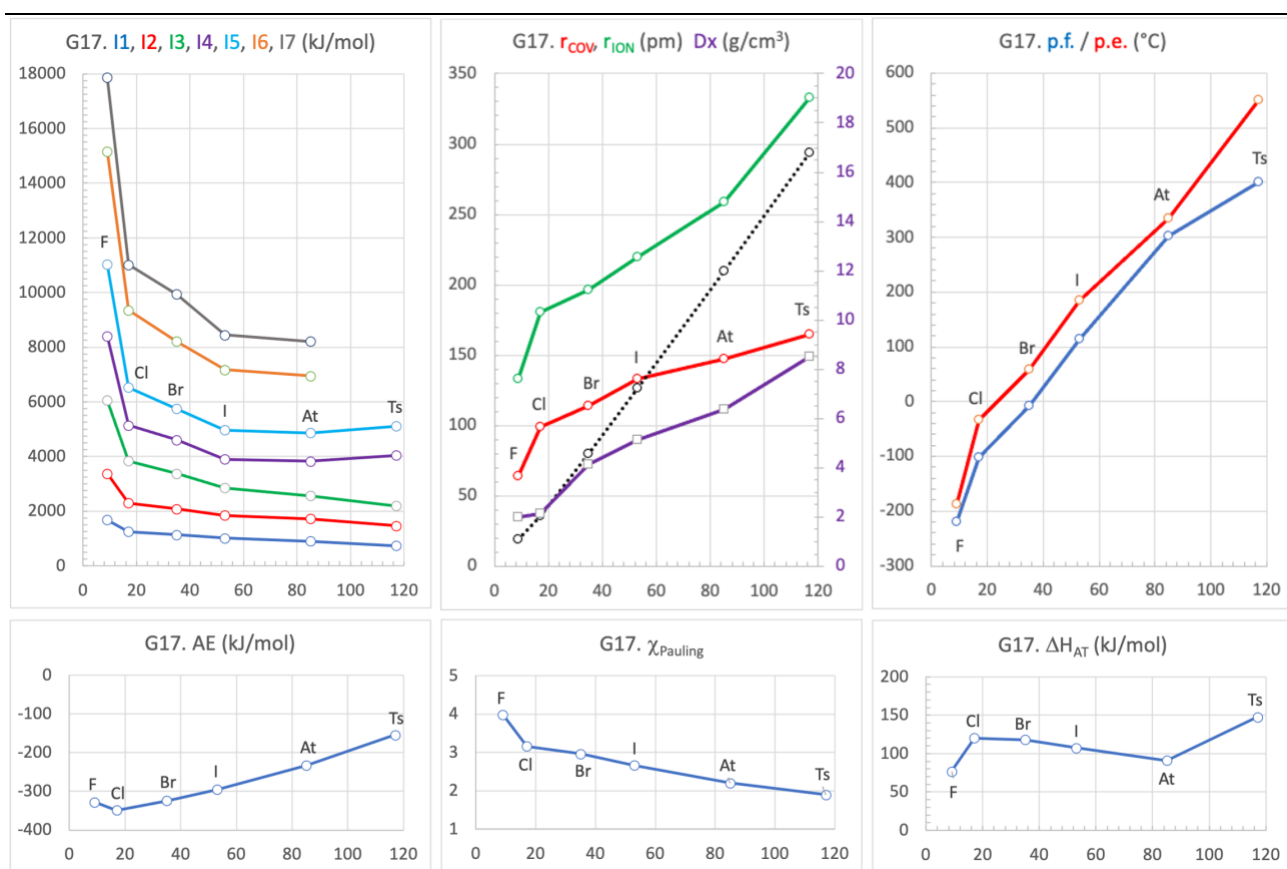


Figura 13.3. Tendencias periódicas de algunas propiedades atómicas y físicas de los elementos del grupo 17.

Estructura cristalina. La conectividad de los elementos halógenos es $18-17 = 1$, por lo tanto, sólo pueden formar un enlace consigo mismo. Por ello, se presentan como moléculas diatómicas. El flúor cristaliza en una celda monoclinica que contiene 4 moléculas F_2 .¹⁴ El resto de halógenos son isoestructurales y cristalizan en una celda ortorrómbica (*Cmca*) formada por cadenas en zigzag de moléculas E_2 , que discurren a lo largo del eje z para formar capas paralelas al plano yz y que se apilan a lo largo del eje x (Tabla 13.6 y Figura 13.4).

La comparación de la estructura cristalina *C2/c* del α -flúor con las estructuras cristalinas de *Cmca* de dicloro, dibromo y diyodo indica que las interacciones importantes y estabilizadoras del σ -hole¹ entre los dihalógenos

¹ Un σ -hole es una interacción no covalente entre un átomo unido covalentemente de los Grupos 14-17 y un sitio negativo, p. Ej. un par solitario de una base de Lewis o un anión. Se trata de una región de potencial electrostático positivo, denominada σ -hole, en la extensión de uno de los enlaces covalentes al átomo.

más pesados conducen a un apilamiento diferente de las capas hexagonales compactas de moléculas. Sin estas interacciones, el α -flúor adopta una estructura cristalina con las moléculas más separadas.

Tabla 13.6. Grupo 17. Estructura cristalina de los elementos

	α -F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
ICSD	10.1002/chem.201805298	201696	201692	194468
GE	C2/c (15)	Cmca (64)	Cmca (64)	Cmca (64)
Pearson	mS8	oS8	oS8	oS8
a Å	5.4780(12)	6.1453(2)	6.5672(3)	7.15890(10)
b	3.2701(7)	4.3954(1)	4.4678(2)	4.69150(10)
c	7.2651(17)	8.1537(2)	8.6938(4)	9.80140(10)
β °	102.088(18)			
V Å ³	127.26(5)	220.24	255.08	329.18
Z	4	4	4	4
D _x g·cm ⁻³	1.983	2.138	4.161	5.1211
T K	10	100	5	100
E-E pm	140.4	199.4	230.1	271.8
E··E intracapa	284.9	325.8	328.6	350.1
E··E intercapa	298.5	367.0	393.9	428.0

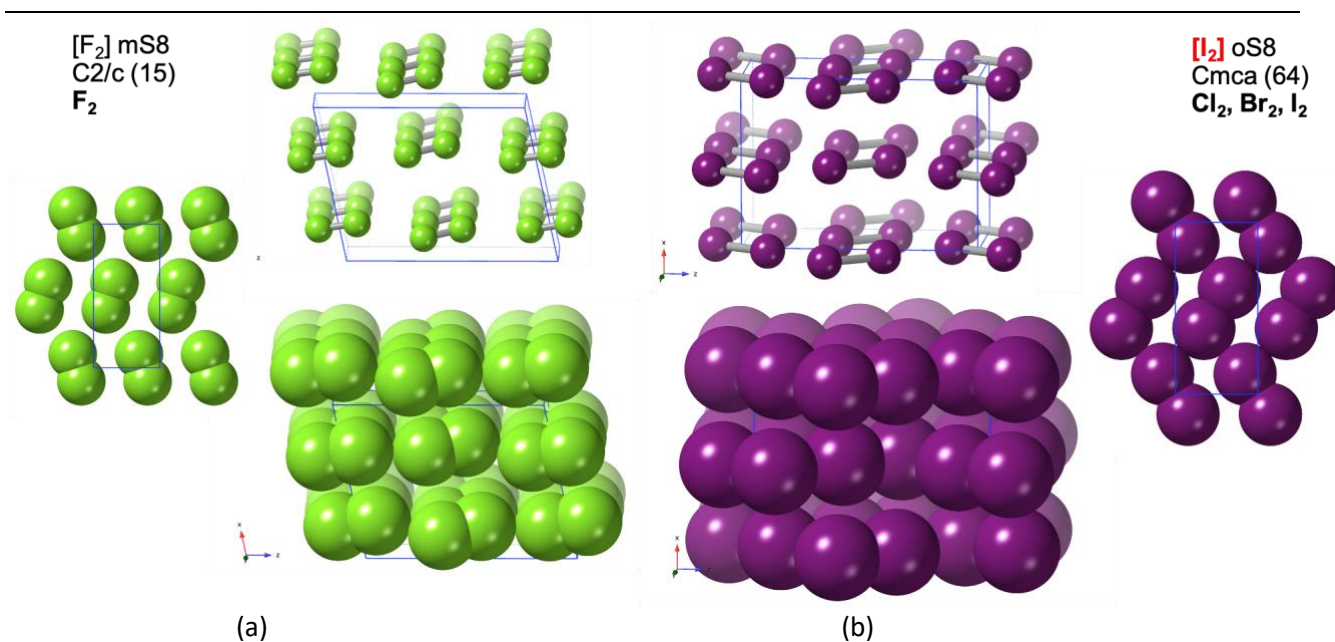
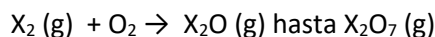


Figura 13.4. (a) Estructura cristalinas flúor. (b) Cloro, bromo y yodo. *ball&stick* (arriba), *space-filling* (abajo)

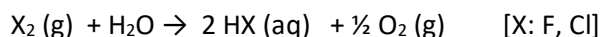
Propiedades químicas. Presentan una configuración electrónica ns^2np^5 . Forman compuestos binarios con mayoría de los elementos de la tabla periódica. Los halógenos son altamente reactivos, y pueden ser peligrosos y letales para los organismos biológicos. Esta alta reactividad es debido a los átomos de ser altamente electronegativo a causa de su alta carga nuclear efectiva.

El flúor es el más reactivo de todos los elementos. Además, es uno de los agentes oxidantes más fuerte. La extrema reactividad tanto termodinámica como cinética del flúor se debe a su baja entalpía de disociación. El cloro también es uno de los elementos más reactivos, se combina con casi todos ellos, generalmente a temperatura ambiente. Debido a su gran afinidad por el H tanto el flúor como el cloro son capaces de desplazarlo de todos sus compuestos para formar HF o HCl, respectivamente. Esta propiedad se ha aprovechado para fabricar polímeros fluorados como el teflón. Las propiedades químicas del bromo y yodo son análogas a las del cloro, solo que el Br reacciona menos vigorosamente, aunque en estado líquido es bastante reactivo, y yodo necesita temperaturas más elevadas.

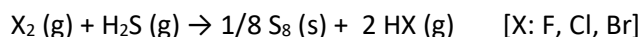
Reacción con (aire) O₂



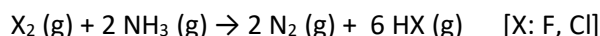
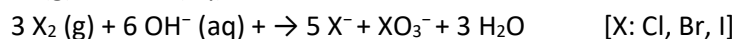
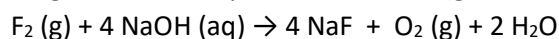
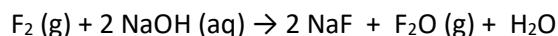
El agua es vigorosamente descompuesta por el flúor; en cambio el cloro necesita de la luz



Reacción con ácidos

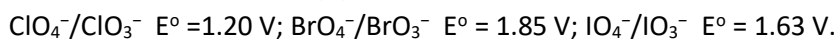


Reacción con bases



Tendencias

1. Todos los elementos forman moléculas diatómicas y los pf y pe aumentan al descender en el grupo debido al incremento de las interacciones de Van der Waals entre las moléculas diatómicas para elementos pesados.
2. Los elementos son no metálicos en cuanto a sus propiedades físicas y químicas. Forman compuestos basados en el anión X⁻, que se asocia con un octeto completo. Los compuestos iónicos MX se vuelven menos iónicos a medida que X se hace más pesado, debido a la disminución de la electronegatividad del halógeno. El yodo es el que más tendencia tiene a formar especies catiónicas debido a su menor energía de ionización.
3. Los átomos del grupo 17 también forman enlaces covalentes fuertes con otros no metales. Las entalpías de enlace son particularmente altas en el caso de flúor y por tanto éste forma numerosos compuestos con metales y no metales en sus estados de oxidación máximos.
4. La capacidad oxidante de los halógenos disminuye al descender en el grupo: F₂ > Cl₂ > Br₂ > I₂. La estabilidad de HX disminuye al bajar en el grupo, pero la fuerza de los ácidos se incrementa.
5. Únicamente HF forma enlaces de hidrógeno fuertes, como se ve reflejado en sus elevados puntos de fusión y ebullición.
6. Forman compuestos interhalogenados (neutros, catiónicos y aniónicos), con el halógeno menos electronegativo rodeado por los halógenos más electronegativo [EX_n: χ_p(E) < χ_p(X)].
7. Los fluoruros de oxígeno son extremadamente oxidantes. Los óxidos se vuelven menos bajar en el grupo.
8. En el estado de oxidación más alto la capacidad oxidante es Br > I > Cl y como resultado dan los correspondientes oxoaniones de X(V):



El estado de oxidación +3 sólo es significativo para el Cl, en cambio, +1 está bien establecido en Cl, Br y I, las hipohalitos son agentes oxidantes fuertes:



También desproporcionan de acuerdo con la reacción: $3XO^- \rightleftharpoons 2X^- + XO_3^-$.

3. Compuestos de los elementos del grupo 17

Haluros. Los compuestos binarios de los halógenos con el resto de elementos de la tabla periódica reciben el nombre de haluros presentan una gran diversidad tanto estructural como estequiométrica. Se clasifican en iónicos y covalentes (Tabla 13.7).

Haluros iónicos. Son los compuestos formados por los halógenos y los metales electropositivos. La mayoría de cloruros, bromuros y yoduros iónicos son solubles en agua. Muchos fluoruros metálicos son insolubles. Se explica en base a la energía reticular de las sales y las entalpías de hidratación de los iones que conforman la sal.

Haluros covalentes. Son los compuestos binarios formados por los halógenos y los elementos no metálicos y metales en sus estados de oxidación máximos. Como resultado de las fuerzas intermoleculares débiles, la mayoría de los haluros covalentes son gases o líquidos con p_e bajos, cuyos valores están directamente relacionados con la energía de las fuerzas intermoleculares.

Tabla 13.7a. Grupo 17. Haluros de los elementos representativos (ICSD 2023).

1				2			
HF	HCl	HBr	HI				
LiF	LiCl	LiBr	LiI	BeF ₂	BeCl ₂	BeBr ₂	BeI ₂
NaF	NaCl NaCl ₃	NaBr	NaI	MgF ₂	MgCl ₂	MgBr ₂	MgI ₂
KF	KCl	KBr	KI	CaF ₂	CaCl ₂	CaBr ₂	CaI ₂
RbF	RbCl	RbBr	RbI RbI ₃	SrF ₂	SrCl ₂	SrBr ₂	SrI ₂
CsF	CsCl	CsBr CsBr ₃	CsI CsI ₃ Cs ₂ I ₈	BaF ₂	BaCl ₂	BaBr ₂	BaI ₂
				RaF ₂			

13				14				15				16				17			18
BF ₃ B ₂ F ₄	BCl ₃ B ₂ Cl ₄	BBr ₃ B ₂ Br ₄	BI ₃ B ₂ I ₄	CF ₄ C ₃ F ₆	CCl ₄ C ₂ Cl ₆	CBr ₄	Cl ₄ C ₂ I ₂	NF ₃	NCl ₃ ClN ₃	NBr ₃ BrN ₃	NI ₃ IN ₃	OF ₂ O ₂ F ₂	Cl ₂ O ClO ₂ Cl ₂ O ₆ Cl ₂ O ₇	Br ₂ O Br ₂ O ₃	I ₂ O ₄ I ₂ O ₅ I ₄ O ₁₂	F ₂			
AlF ₃	AlCl ₃	AlBr ₃ Al ₂ Br ₆	AlI ₃	SiF ₄ C ₃ F ₆	SiCl ₄ SiCl ₂	SiBr ₄ Si ₂ Br ₆	SiI ₄ Si ₂ I ₆	PF ₅	PCl ₃ PCl ₅	PBr ₃ PBr ₅	PI ₃ P ₂ I ₄	SF ₄ SF ₆	S ₂ Cl ₂ SCl ₂	S ₂ Br ₂		ClF Cl ₂ ClF ₃			
GaF ₃	GaCl ₃ Ga ₂ Cl ₄	GaBr ₃ Ga ₂ Br ₄ Ga ₄ Br ₆	GaI ₃ Ga ₂ I ₄	GeF ₂ GeF ₄	GeCl ₄	GeBr ₂ GeBr ₄	GeI ₂ GeI ₄	AsF ₃ AsF ₅	AsCl ₃ AsCl ₅	AsBr ₃	AsI ₃	SeF ₄ SeF ₆	Se ₂ Cl ₂ SeCl ₄	Se ₂ Br ₂ SeBr ₄		BrF ₃ BrF ₅	BrCl Br ₂		KrF ₂
InF ₃	InCl	InBr In ₂ Br ₃ In ₂ Br ₄	InI In ₂ I ₄ In ₂ I ₆	SnF ₂ SnF ₄	SnCl ₂ SnCl ₄	SnBr ₂ SnBr ₄	SnI ₂ SnI ₄	SbF ₃ SbF ₄ Sb _x F _y	SbCl ₃ SbCl ₅	SbBr ₃	SbI ₃	TeF ₄ TeF ₆	Te ₃ Cl ₂ TeCl ₄	Te ₂ Br Te ₂ Br ₂	I	IF ₃ IF ₅ IF ₇	I ₂ Cl I ₂ Cl ₆	IBr I ₂	XeF ₂ XeF ₄ XeF ₆ Xe ₂ F ₆
TlF TlF ₃	TlCl Tl ₂ Cl ₄ Tl ₂ Cl ₃	TlBr Tl ₂ Br ₄	TlI TlI ₃	PbF ₂ PbF ₄	PbCl ₂ PbCl ₄	PbBr ₂	PbI ₂	BiF ₃ BiF ₅ Bi _x X _y	BiCl ₃	BiBr BiBr ₃	BiI BiI ₃		PoCl ₂ PoBr ₄						

Tabla 13.7b. Grupo 17. Haluros de los elementos de transición (ICSD 2023).

3				4				5				6				7			
ScF ₃	ScCl		ScI ₂	TiF ₂	TiCl ₂	TiBr ₂		VF ₂	VCl ₂	VBr ₂	VI ₂	CrF ₂	CrCl ₂	CrBr ₂	CrI ₂	MnF ₂	MnCl ₂	MnBr ₂	MnI ₂
	ScCl ₃			TiF ₃	TiCl ₃	TiBr ₃	TiI ₃	VF ₃	VCl ₃			CrF ₃	CrCl ₃		CrI ₃	MnF ₃			
	Sc _x Cl _y			TiF ₄	TiCl ₄	TiBr ₄		VF ₄	VCl ₄			CrF ₄				MnF ₄			
				VF ₅	VCl ₅			VF ₅	VCl ₅			CrF ₅							
YF ₃	YCl		YI ₃	ZrF ₄	ZrCl	ZrBr	ZrI ₂	NbF ₃	NbCl ₄	NbBr ₄	NbI ₃	MoF ₃	MoCl ₃	MoBr ₃	Mol ₂		TcCl ₃	TcBr ₃	
	YCl ₃			ZrCl ₂	ZrCl ₃	ZrBr ₃	ZrI ₃	NbF ₄	NbCl ₅	NbBr ₅	NbI ₄	MoF ₅	MoCl ₄		Mol ₃		TcCl ₄	TcBr ₄	
	Y ₂ Cl ₃			ZrCl ₃			ZrI ₄	NbF ₅			NbI ₅	MoF ₆	MoCl ₅	Mo ₆ Br ₁₂					
				ZrCl ₄				Nb _x X _y				MoCl ₆							
LaF ₃	LaCl	LaBr	Lal	HfF ₄	HfCl ₄		Hfl ₃	TaF ₃	TaCl ₄	TaBr ₅	Tal ₄	WF ₅	WCl ₃	WBr ₄	WI ₄	ReF ₇	ReCl ₃		Re ₃ I ₉
	LaCl ₃	LaBr ₂	Lal ₂				Hfl ₄	TaF ₅	TaCl ₅		Tal ₅	WF ₆	WCl ₄	WBr ₅			ReCl ₄		
		LaBr ₃	Lal ₃					Ta _x X _y				W _x X _y	WCl ₆	WBr ₆			ReCl ₆		
		La ₂ Br ₅	La ₂ I ₅														Re ₂ Cl ₁₀		
																	Re ₃ Cl ₉		
8				9				10				11				12			
FeF ₂	FeCl ₂	FeBr ₂	FeI ₂	CoF ₂	CoCl ₂	CoBr ₂	CoI ₂	NiF ₂	NiCl ₂	NiBr ₂	NiI ₂	CuF	CuCl	CuBr	CuI	ZnF ₂	ZnCl ₂	ZnBr ₂	ZnI ₂
FeF ₃	FeCl ₃	FeBr ₃		CoF ₃				NiF ₃				CuF ₂	CuCl ₂	CuBr ₂					
RuF ₃	RuCl ₃	RuBr ₃		RhF ₃	RhCl ₃	RhBr ₃		PdF ₂	PdCl ₂	PdBr ₂	PdI ₂	AgF	AgCl	AgBr	AgI	CdF ₂	CdCl ₂	CdBr ₂	CdI ₂
RuF ₄				RhF ₅				PdF ₃				AgF ₂							
RuF ₅								PdF ₄				AgF ₃							
												Ag ₂ F							
OsF ₅	OsCl ₄	OsBr ₄		IrF ₃	IrCl ₃	IrBr ₃		PtF ₄	PtCl ₂	PtBr ₃	PtI ₂	AuF	AuCl	AuBr	AuI	Hg ₂ F ₂	Hg ₂ Cl ₂	Hg ₂ Br ₂	Hg ₂ I ₂
OsF ₆	OsCl ₅			IrF ₄				PtF ₅	PtCl ₃		PtI ₃	AuF ₃	AuCl ₃	AuBr ₃		HgF ₂	HgCl ₂	HgBr ₂	HgI ₂
				IrF ₆				PtF ₆	PtCl ₄			AuF ₅	AuCl ₈						

Haluros de hidrógeno. Los haluros de hidrógeno son moléculas diatómicas con ninguna tendencia a ionizar en la fase de gas. Es práctica común referirse a los compuestos con hidrógeno como haluros de hidrógeno cuando están en fase gaseosa y ácido halohídrico a sus disoluciones acuosas. El fluoruro de hidrógeno es fundamental en la química del flúor y se prepara a nivel industrial a partir de fluorita y ácido sulfúrico (Tabla 13.8). El HF es el precursor de muchos compuestos importantes: productos farmacéuticos y polímeros (teflón). HF se utiliza ampliamente en la industria petroquímica como un componente de superácidos. El fluoruro de hidrógeno es un gas muy peligroso, en contacto con la humedad forma **ácido fluorhídrico** que es muy corrosivo y penetrante. El gas también puede causar ceguera por la rápida destrucción de las córneas.

Aunque los haluros de hidrógeno se disuelven en agua para dar soluciones ácidas, hay una gran diferencia en la acidez. El HF es un ácido débil, mientras que el resto son fuertes. El carácter débilmente ácido de HF se debe en parte al hecho de que es F⁻ es una base dura y compite eficazmente con H₂O por los protones. Esto es en parte debido a la alta entalpía del enlace H-F (Tabla 13.9).

El cloruro de hidrógeno, HCl, es un gas incoloro a TA, forma nieblas blancas en contacto con la humedad del aire, se combina con agua para dar H₃O⁺ y Cl⁻, la disolución resultante se denomina ácido clorhídrico y es un ácido fuerte, una disolución comercial de HCl contiene 38% peso de HCl y una densidad de 1.19 g·cm⁻³. Tanto el HCl (g) como el HCl (aq) tienen una gran importancia industrial, pues se emplean en el decapado de acero, la producción de compuestos orgánicos e inorgánicos o para la regeneración de intercambiadores de iones. El *aqua regia* se usa principalmente para producir HAuCl₄, el electrolito del proceso Wohlwill, que permite obtener oro de alta pureza (99.999%).

Tabla 13.8. Métodos de síntesis de los haluros de hidrógeno

	Industrial	Laboratorio
HF	HF se produce por reacción de H ₂ SO ₄ (puro) con fluorita. CaF ₂ + H ₂ SO ₄ → 2 HF + CaSO ₄	
HCl	Por combinación de Cl ₂ gas con H ₂ Cl ₂ (g) + H ₂ (g) → 2 HCl (g)	NaCl + H ₂ SO ₄ → NaHSO ₄ + HCl
HBr	Por combinación de H ₂ y Br ₂ T (200-400 °C), usando Pt como catalizador. Br ₂ (g) + H ₂ (g) → 2 HBr (g)	2 KBr + H ₂ SO ₄ (dil) → K ₂ SO ₄ + 2 HBr Br ₂ + H ₃ PO ₃ + H ₂ O → H ₃ PO ₄ + 2 HBr
HI	La preparación industrial de HI se lleva a cabo mediante reacción de I ₂ con hidrazina 2 I ₂ + N ₂ H ₄ → 4 HI + N ₂	destilación de una disolución de NaI en H ₃ PO ₂ (conc) H ₂ S + I ₂ → 2 HI + S

La preparación de HBr o HI a partir de una sal alcalina y H₂SO₄ (conc) no es posible debido a que tiene lugar la oxidación a Br₂ o I₂.

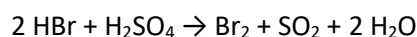
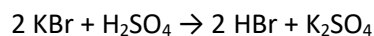
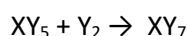
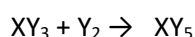
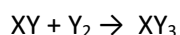
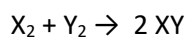


Tabla 13.9. Propiedades físicas de los haluros de hidrógeno

		HF	HCl	HBr	HI	HA _t
p.f.	°C	-83.5	-114.2	-88.6	-51.0	
p.e.	°C	19.5	-85.1	-67.1	-35.1	
ΔH_{vap} (p.e.)	kJ·mol ⁻¹	34.0	16.2	18.0	19.8	
D_x (T, °C)	g·cm ⁻³	1.002 (0)	1.187 (-114)	2.603 (-84)	2.85 (-47)	
ΔH_f (298 K)	kJ·mol ⁻¹	-271.12	-92.31	-36.40	+26.48	
energía de enlace	kJ·mol ⁻¹	570	432	366	298	
μ	D	1.86	1.11	0.788	0.382	-0.06
d(E-H) (gas)	pm	91.7	127.4	141.4	160.9	172
pK_a		3.45	ca. -7	ca. -9	ca. -11	

Los puntos de fusión y ebullición aumentan al descender en el grupo; sin embargo, es el HF el que mayor pe tiene debido a que adopta una estructura cristalina basada en cadenas de ...H-F...H-F..., donde los enlaces de hidrógeno F-H...F son muy fuertes. La estabilidad de los compuestos disminuye al descender en el grupo.

Compuestos interhalogenados. Los halógenos reaccionan entre sí para formar compuestos interhalogenados de fórmula general XY_n, donde n = 1, 3, 5 o 7, y X es el menos electronegativo de los dos halógenos (Tabla 13.10). Los compuestos interhalogenados diatómicos se preparan a partir de los correspondientes elementos y los Interhalogenados poliatómicos por medio de la acción de un exceso de halógeno Y₂ sobre el compuesto diatómico XY (o sobre el halógeno X₂):



Todos son propensos a sufrir hidrólisis, y se ionizan para dar lugar a iones poliatómicos tienen gran tendencia a actuar como agente fluorantes y oxidantes. El monofluoruro de cloro (ClF) es un agente fluorante muy versátil:

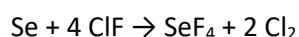
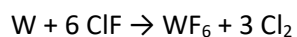
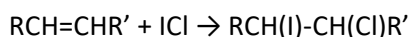


Tabla 13.10. Propiedades físicas de los compuestos interhalogenados moleculares (XY_n)

X \ Y	F	Cl	Br	aspecto	p.f. °C	p.e. °C	ΔH _f ^o kJ·mol ⁻¹	BDE kJ·mol ⁻¹	μ D
Cl	ClF			gas incoloro	-155.6	-101.1	-50.3	255.2	0.89
	ClF ₃			gas incoloro	-76.3	11.8	-163.2	174.3	0.557
	ClF ₅			gas incoloro	-103	-13.1	-238.5	154.2	
Br	BrF			gas rojo marrón	-33	d 20	-93.8	248.6	1.29
	BrF ₃			líquido incoloro	8.8	125.8	-300.8	186.8	1.19
	BrF ₅			líquido incoloro	-60.5	41.3	-458.6	186.8	1.51
		BrCl		líquido rojo oscuro	-66	d 5	+14.6	218.8	0.57
I	IF			sólido blanco	d -14		g -94.8	280	
	IF ₃			placas amarillas	d -28			276	
	IF ₅			líquido amarillo	9.4	100.5	-864.8	268.4	2.18
	IF ₇			gas incoloro	tp 6.5	s 4.8	-962.5	231.6	0
		ICl		agujas rojo-rubí	27.4	d 97.0	-35.4	211.3	0.65
		I ₂ Cl ₆		agujas amarillas	tp 101	d 97	-89.6		0
			I ₂ Br	cristales negros	40	d 116	-10.5	177.8	1.21

El ICl se usa como fuente de yodo electrofílico en la síntesis de yoduros aromáticos. Es capaz de romper el enlace C-Si y se adiciona al doble enlace de los alquenos:



Los compuestos interhalogenados son moléculas covalentes discretas cuyas geometrías vienen determinadas por la teoría RPECV, los parámetros longitudinales y angulares de los compuestos cuya estructura en estado sólido (ICSD) es conocida se resumen en la tabla 13.11 y se esquematizan en la figura 13.5.

Tabla 13.11. Parámetros estructurales de los compuestos interhalogenados moleculares poliatómicos.

	ClF ₃	BrF ₃	IF ₃	BrF ₅	IF ₅	IF ₇	I ₂ Cl ₆
ICSD	203121 / 19079	39441	411036	31690	6021	78478	24714
GE	P2 ₁ /c (14) / Pnma (62)	Cmc2 ₁ (36)	Pcmm (62)	Cmc2 ₁ (36)	C2/c (15)	Acam (64)	P-1 (2)
Pearson	mP32 / oP16	oS16	oP16	oS24	mS120	oS32	aP8
X coord.	mer-vOC-3	mer-vOC-3	mer-vOC-3	vOC-5	vOC-5	PBPY-7	SP-4
X-Y pm	ax: 169-173	177, 188	198.3	ap: 167.8	169-177	177.1	238 (t)
	eq: 157-158	171	187.2	bs: 174-182	182-190	171-187	268-272 (b)
Y-X-Y °	175, 176	172.3	160.3	167-171	162-176	180	82-95
	87-88.5	84.8, 87.4	80.2	80-87	81-83	62, 74-75	

ax: axial; eq: ecuatorial; ap: apical; bs: basal; t: terminal; b: puente

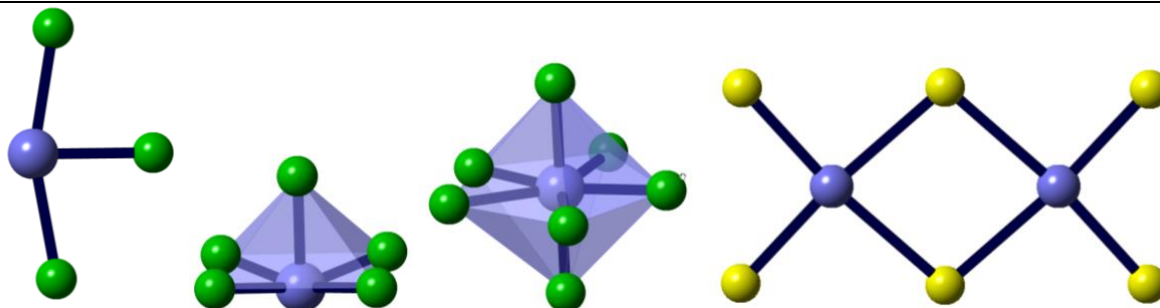


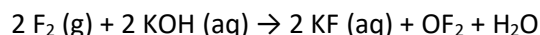
Figura 13.5. Estructuras moleculares de los compuestos XF₃, XF₅, IF₇ y I₂Cl₆

La secuencia de reactividad de los fluoruros de halógeno es: ClF₃ > BrF₅ > IF₇ > ClF > BrF₃ > IF₅ > BrF > IF₃ > IF. Para un fluoruro dado de fórmula XF_n, la secuencia de la reactividad sigue el orden Cl > Br > I y para una estequiometría dada la reactividad de XF_n disminuye con n. El ClF₃ es una de las sustancias más reactivas que

se conocen, reacciona explosivamente tanto con compuestos inorgánicos como orgánicos tales como agua, amoníaco, asbestos o madera. Muchos elementos se inflaman en su presencia formando fluoruros.

Óxidos y oxoácidos de los elementos del grupo 17. Los elementos del grupo 17 forman una serie de óxidos en los que el halógeno presentan EO comprendidos entre +1 y +7, dan disoluciones acuosas ácidos (Tabla 13.12). En los compuestos de flúor con oxígeno este es el que presenta el EO positivo.

Difluoruro de oxígeno. El OF₂ es un gas que se obtiene haciendo pasar F₂ en una disolución acuosa de KOH (NaOH) 0.5 M, se obtiene con un rendimiento del 80%.



El OF₂ gas es incoloro muy venenoso, condensa en un líquido amarillo intenso. Es ligeramente soluble en agua, sus disoluciones no muestran propiedades ácidas, pero son fuertemente oxidantes. Se descompone lentamente dando O₂ y F₂.

Monóxido de dicloro. El Cl₂O es un gas amarillo rojizo a TA con un olor desagradable que condensa en un líquido de color marrón rojizo y puede explotar a concentraciones elevadas cuando se calienta o se somete a una descarga eléctrica. Se prepara mediante tratamiento de HgO reciente con cloro gas. La mayor parte del Cl₂O fabricado industrialmente se emplea para preparar hipocloritos.



El Cl₂O es muy soluble en agua y es al anhídrido de ácido hipocloroso, el equilibrio entre HOCl y Cl₂O es reversible.

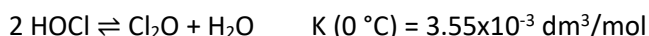
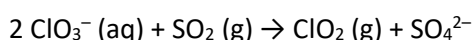


Tabla 13.12. Grupo 17. Propiedades físicas de los compuestos oxigenados. ICSD (en negrita)

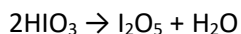
	EO	aspecto	p.f. °C	p.e. °C	ΔH_f° kJ·mol ⁻¹	Estructura	E-O pm
OF₂ (g)	-1	incoloro	-223.8	-144.3	26.8	MnO ₂ oP12 CM A-2	140.9
O₂F₂ (g)	-1	rojo naranja (l)	-163.5	-57	19.2	O ₂ F ₂ mP32 CM	157.5
Cl₂O (g)	+1	amarillo rojizo	-120.6	2.2	81.2	Cl ₂ O tl24 CM A-2	170.9
Cl₂O₃ (s)	+3	marrón oscuro	d -45		190	CM PY-3	
Cl₂O₄ (l)	+1 +7	amarillo Cl(ClO ₄)	-117	d 45	180	CM T-4	
ClO₂ (g)	+4	naranja	-59	1	98.4	ClO ₂ oP24 CM A-2	146.3, 146.9
Cl₂O₆ (l)	+5 +7	rojo (ClO ₂)(ClO ₄)	3.0	d 203		ClO ₂ BF ₄ mS32 I A-2 T-4	137, 141 142-146
Cl₂O₇ (l)	+7	incoloro	-91.5	81.5	238.1	Cl ₂ O ₇ mS36 CM T-4	t:140-141 p 171.7
Br₂O (l)	+1	marrón	d -17		107.5	Br ₂ O oP28 CM A-2	186
Br₂O₃ (s)	+3	naranja Br(BrO ₃)	d -40			Br ₂ O ₃ mP40 CM PY-3	t 161 p 185
BrO₂ (s)		amarillo	d 0		48.5		
Br₂O₅ (l)*	+5	incoloro	d -20			Br ₂ O ₅ mP136 CM PY-3	t 160-162 p 187, 190
I₂O₄ (s)	+3 +5	amarillo	130			I ₂ O ₄ mP24 2D SP-4 vOC-5	192-269 180-258
I₂O₅ (s)	+5	incoloro	d 300		-158.1	I ₂ O ₅ mP28 2D SS-4	178, p 183-243 270
I₄O₁₂ (s)	+5 +7	amarillo brillante	d 50			I ₄ O ₁₂ aP16 2D vOC-5 OC-6	t 175 p 179-232 p 180-196

Dióxido de cloro. El ClO₂ es un gas amarillo verdoso que cuando solidifica a -59 °C lo hace en forma de cristales naranjas. Es un potente agente oxidante que se emplea en el tratamiento de aguas y como agente blanqueante. Se produce con alto rendimiento mediante reducción de clorato sódico en disolución fuertemente ácida con un adecuado agente reductor (MeOH, H₂O₂, HCl, SO₂):

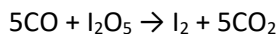


A pesar de que el ClO₂ es un radical presenta poca tendencia a dimerizar. Este gas es soluble en agua para dar disoluciones de color verde oscuro que son estables en la oscuridad, la luz las descompone para dar HClO₃ y HCl.

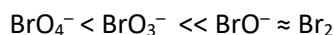
El yodo forma los óxidos más estables de todos los halógenos. El más importante es el I_2O_5 , este compuesto es un sólido blanco higroscópico, que cuando se disuelve en agua da el ácido yódico, HIO_3 . Se sintetiza mediante deshidratación de dicho ácido a $200\text{ }^\circ\text{C}$ en una corriente de aire seco:



El I_2O_5 se emplea para oxidar el CO de forma cuantitativa a CO_2 en los analizadores de CO en sangre y aire:



Oxoácidos. El flúor forma únicamente el oxoácido HFO, mientras que cloro, bromo y yodo forman varios con composición variable HXO_n (n : 1-4) (Tabla 13.13). Estudios mecanísticos muestran que las reacciones redox de oxoaniones de halógeno son complejas. Las velocidades de las reacciones redox van a depender de las condiciones de reacción. Suelen ser más rápidas a medida que disminuye el EO del halógeno y los oxoaniones de los elementos pesados suelen ser reaccionar más rápidamente:

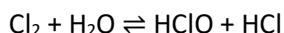


Los valores de pK_a de ácidos relacionados se incrementan según el orden $Cl < Br < I$. La fuerza de los ácidos monobásicos aumenta al aumentar el EO del halógeno: $HClO$, 7.52; $HClO_2$, 1.94; $HClO_3$ -3; $HClO_4$, -10

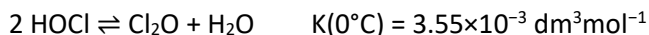
Tabla 13.13. Grupo 17. Oxoácidos de los halógenos

EO	tipo	Ácido	X				Estabilidad
+1	HXO	hipohaloso, hálido(I)	F	Cl	Br	I	F > Cl > Br > I. Son todos inestables, se conocen en disolución
+3	HXO ₂	haloso, hálido(III)		Cl			
+5	HXO ₃	hálido, hálido (V)		Cl	Br	I	Cl < Br < I, los ácidos clórico y brómico sólo se conocen en disolución, el yódico se puede aislar
+7	HXO ₄	perhálido, hálido (VII)		Cl	Br	I	Existen como ácidos libres
	H ₅ IO ₆	ortoperiyódico				I	

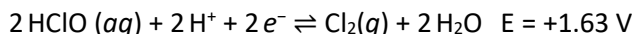
Ácido hipocloroso. El $HClO$, es un ácido débil, que no puede aislarse en forma pura debido al equilibrio con su precursor. La adición de Cl_2 al agua da HCl y $HClO$:



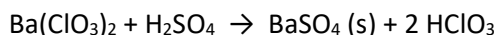
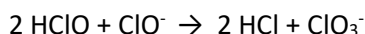
El ácido se prepara disolviendo Cl_2O en agua:



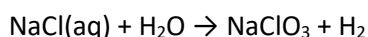
El $HClO$ es un agente oxidante más fuerte que el Cl_2 . Las sales de Na y Ca se emplean como agentes blanqueantes, desodorantes y desinfectantes



Ácido clórico. El $HClO_3$ se prepara a partir de sus sales, los cloratos, que se forman por la adición de ácido hipocloroso a hipocloritos

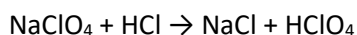


A nivel industrial, los cloratos se preparan casi exclusivamente por electrolisis disoluciones calientes de $NaCl$ sin separación del cátodo y el ánodo

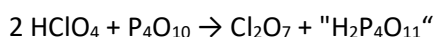


El ácido clórico concentrado es extremadamente oxidante, por ejemplo, ataca al azufre y lo convierte en ácido sulfúrico, cloruros, bromuros y yoduros son convertidos en el correspondiente halógeno. Los cloratos en estado sólido son poderosos agentes oxidantes, las mezclas con sustancias oxidables son explosivas.

Ácido perclórico. El HClO_4 es un líquido incoloro y un ácido muy fuerte, es un superácido, $\text{pK}_a = -10$. Cuando está concentrado ($>70\%$), es un poderoso agente oxidante, aunque sus disoluciones acuosas hasta $<70\%$ son inertes. Se prepara por tratamiento de NaClO_4 con HCl (conc) e industrialmente por oxidación anódica de cloratos:

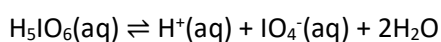


La deshidratación del ácido perclórico da el anhídrido Cl_2O_7 .



Se emplea en la preparación de percloratos, especialmente $(\text{NH}_4)\text{ClO}_4$, un importante oxidante en cohetes.

Ácido peryódico o ácido yódico(VII). En disolución acuosa diluida, el ácido peryódico existe como H_3O^+ y metaperyodato (IO_4^-), pero en disoluciones más concentradas se forma el ácido ortoperyódico, H_5IO_6 .



El ácido metaperyódico puede obtenerse en forma de cristales por deshidratación con oleum del ácido ortoperyódico, H_5IO_6 .¹⁵ Estructuralmente el HIO_4 consiste en cadenas 1D infinitas formadas por octaedros IO_6 que comparten aristas (Figura 13.6).

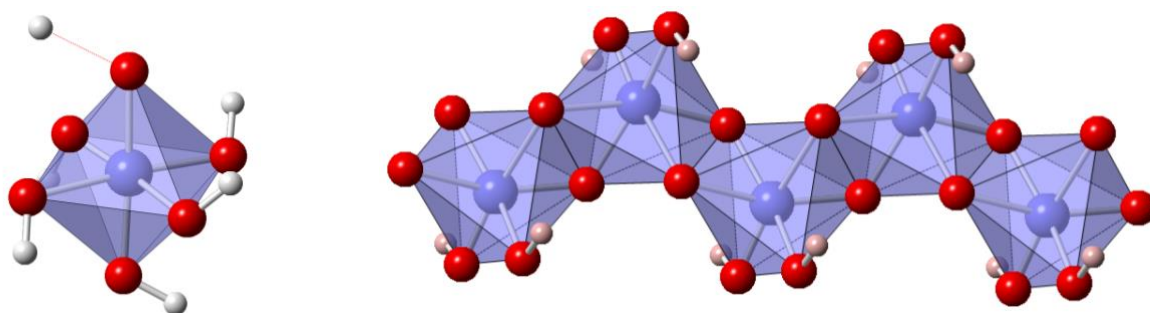


Figura 13.6. Estructura molecular del ácido ortoperyódico (H_5IO_6) y metaperyódico (HIO_4)

4. Aplicaciones de los elementos del grupo 17¹⁶

Flúor. El 75% del flúor se emplea en la preparación de UF_6 en los procesos de enriquecimiento de uranio. La preparación de SF_6 gas que se utiliza como aislante en las instalaciones de alto voltaje. Para fabricar HFC como fluidos refrigerantes, teflones y otros polímeros inertes y resistentes.

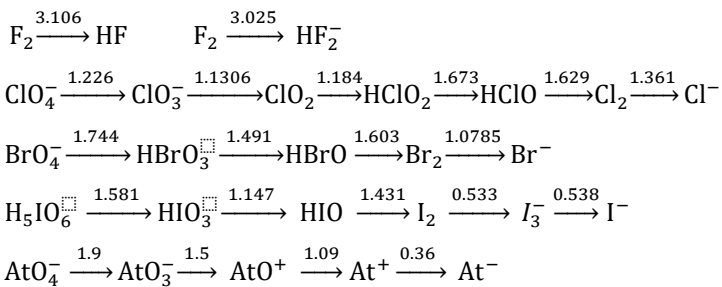
Cloro. Las principales aplicaciones de cloro están en la producción de una amplia gama de productos industriales y de consumo. (fabricación de plásticos, PVC representa el 30%, disolventes para limpieza en seco y desengrasado de metales, textiles, productos agroquímicos y farmacéuticos, insecticidas, colorantes, productos de limpieza del hogar). El 63% de todo el cloro elemental producido se utiliza en la fabricación de compuestos de cloro orgánicos y el 18% de inorgánicos. También se usa para el tratamiento de aguas (5%) y la industria del papel.

Bromo. Las principales aplicaciones de los compuestos de bromo son en la fabricación de retardadores de llama (44%), fluidos para perforaciones (a base de $CaBr_2$ y $MgBr_2$), biocidas para el tratamiento de aguas y otros productos farmacéuticos.

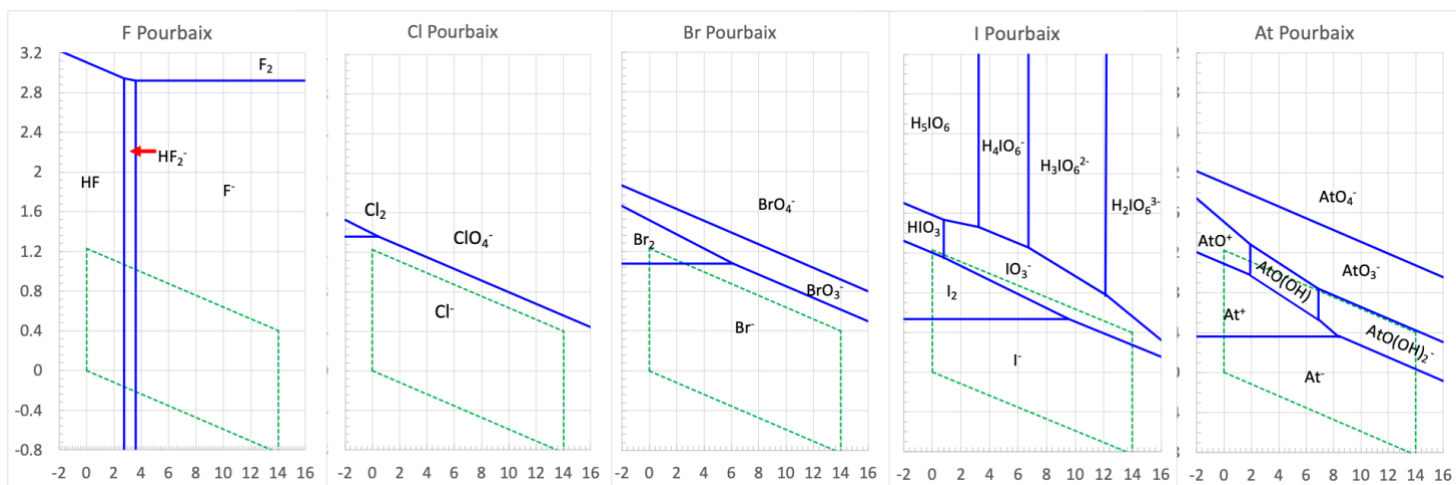
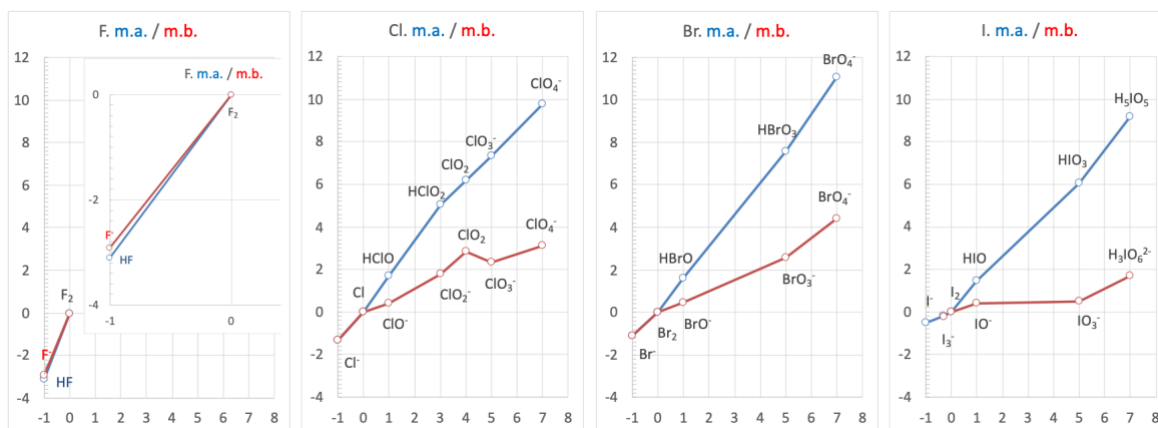
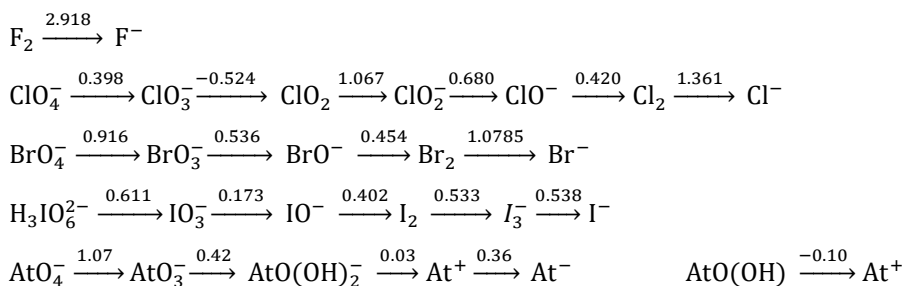
Yodo. La producción de dihidroyoduro de etilendiamina, proporcionado como un suplemento nutricional para el ganado, consume una gran fracción de yodo disponible. Otro uso importante es como un co-catalizador para la producción de ácido acético por los procesos de Monsanto y Cativa; así como en la fabricación de antisépticos (yodopovidona) y como sales de yodo-131 en radiodiagnóstico y radioterapia de la glándula tiroides.

Apéndice A. Diagramas de Latimer (Gibbs)¹⁷ (arriba), diagramas de Frost (medio) y diagramas de Pourbaix (abajo) de los elementos del grupo 17.

Medio ácido



Medio básico



-
- 1 Jonhson, J. A., Populating the periodic table: Nucleosynthesis of the elements, *Science*, **2019**, *363*, 474-478.
 - 2 Weeks, M. E.; The Discovery of the elements. XVII. The Halogen Family. *J. Chem. Educ.*, **1932**, *9*, 1915-39.
 - 3 Oganessian, Y.T. et al., Synthesis of a New Element with Atomic Number $Z = 117$. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 142502. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.142502>
 - 4 <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/>
 - 5 Toon, R., Fluorine, an obsession with a tragic past. *Educ. Chem.*, **2011**, 148.
 - 6 Moissan, H., Recherches sur l'isolement du fluor. *Anal. Chim. Phys.* 6 ser, **1887**, *12*, 1-66.
 - 7 Greenwood, N. N., Earnshaw, A., Chemistry of the elements, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997, p.797.
 - 8 Moissan, H., Le fluor et ses composés. Steinheil ed., Paris, 1900. p.72.
 - 9 <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/ionEnergy.html>
 - 10 Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S., Covalent radii revisited, *Dalton Trans.*, **2008**, 2832-2838; Pyykko, P.; Atsumi, J., Molecular Single-Bond Covalent Radii for Elements 1–118. *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 186-197. https://en.wikipedia.org/wiki/Covalent_radius
 - 11 Suresh, C. H.; Koga N., A Consistent Approach toward Atomic Radii. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5940-5944
 - 12 Alvarez S., A cartography of the van der Waals territories. *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 8617-8636.
 - 13 Ho, C. Y.; Powell, R. W.; Liley, P. E., Thermal Conductivity of the Elements, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1972**, *1*, 279–421. <https://doi.org/10.1063/1.3253100>
 - 14 Mattsson, S.; Paulus, B.; Redeker, F. A.; Beckers, H. Riedel, S.; Meller, C., The Crystal Structure of α -F₂: Solving a 50 Year Old Puzzle Computationally, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 3318 – 3324
 - 15 Kraft, T.; Jansen, M., Crystal Structure Determination of Metaperiodic Acid, HIO₄, with Combined X-Ray and Neutron Diffraction. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1753.
 - 16 <http://www.essentialchemicalindustry.org/>
 - 17 Bratsch, S. G., Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1989**, *18*(1), 1-21. Liu, L. et al., Pourbaix Diagram of Astatine Revisited: Experimental Investigations. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 13462–13470.

Tema 14.

Grupo 18. Gases Nobles

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Te	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	An	Rf	Db	Sb	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	2 ^o	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

1. Introducción
2. Los elementos
 - 2.1. Abundancia y distribución
 - 2.2. Obtención
 - 2.3. Propiedades
 - 2.4. Estructura
3. Compuestos de xenón, kriptón y helio
4. Usos y aplicaciones

Bibliografía

1. Atkins P., Overton T., Rourke J., Armstrong F., Hagerman M., **Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry**, 5th ed., W. H. Freeman, New York, 2010, p 440.
2. Carriedo G., **Química Inorgánica**, vol. 1, Ed. Síntesis, Madrid, 2015
3. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M., **Advanced Inorganic Chemistry**, 6ª ed., John Wiley and Sons. New York, 1999, Chap. 14.
4. Greenwood N. N., Earnshaw A., **Chemistry of the Elements**, 2nd ed., Butterworth Heinemann, Oxford 1997, Chap. 18.
5. Holleman A. F., Wiberg E., **Inorganic Chemistry**, Academic Press, Berlin, 2001, Chap. XI.
6. House J. E., House K. A., **Descriptive Inorganic Chemistry**, 2nd ed., Academic Press, Amsterdam, 2010, Chap. 17.
7. Housecroft C. E., Sharpe A. G., **Inorganic Chemistry**, 4th ed., Pearson Ed. Ltd., London, 2012, p 624.
8. Mingos D. M. P. **Essential Trends in Inorganic Chemistry**, Oxford University Press, Oxford, 1988.

http://en.wikipedia.org/wiki/Noble_gas

http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Inorganic_Chemistry/Descriptive_Chemistry/Elements_Organized_by_Block/2_p-Block_Elements/Group_18%3A_The_Noble_Gases

1. Introducción

Los gases nobles son helio, He [CAS7440-59-7], neón, Ne [CAS7440-01-9], argón, Ar [CAS7440-37-1], kriptón, Kr [CAS7439-90-9], xenón, Xe [CAS7440-63-3], radón, Rn [CAS14859-67-7] y oganesón, Og [CAS54144-19-3] y constituyen el grupo 18 de la tabla periódica. Presentan una configuración electrónica de valencia ns^2np^6 , es decir, de capa completa. Este hecho hace que sean muy poco reactivos, durante algún tiempo se le llamó también gases inertes. Son gases inodoros e incoloros. Son especies monoatómicas con puntos de fusión y ebullición bajos, con un intervalo muy estrecho en estado líquido (<10 K). El radón es un gas radiactivo, producto de la desintegración del torio (^{220}Rn) y del radio (^{222}Rn), que se acumula en sótanos, cuevas y recintos cerrados, estudios epidemiológicos han demostrado una relación directa entre la inhalación de Rn y el cáncer de pulmón.¹ El oganesón fue descubierto en 2006 por científicos de JINR y LLNL.²

2. Los elementos

La mayor parte del He se creó en el Big Bang y una pequeña fracción se origina en explosiones de estrellas masivas y en estrellas moribundas de baja masa, Ne Kr y más de la mitad de Ar se genera en explosiones de estrellas masivas, el resto del Ar se forma en explosiones de enanas blancas, la mayoría del Xe se produce en la fusión de estrellas de neutrones y el resto en estrellas moribundas de baja masa.³

Sir William Ramsay tuvo un papel destacado en el descubrimiento de estos elementos, sus trabajos en el aislamiento del argón, helio, kriptón y xenón permitieron completar la tabla periódica con el 18º grupo, recibió el Premio Nobel de Química en 1904 *en reconocimiento a sus servicios en el descubrimiento de los elementos gaseosos inertes del aire, y la determinación de su lugar en el sistema periódico* (Tabla 14.1). Su trabajo sobre el descubrimiento del argón es un ejemplo paradigmático de como una investigación rigurosa y sistemática permitió constatar la presencia de dicho elemento en el aire.⁴ La primera evidencia de la existencia del helio tuvo lugar en 1868 con ocasión del eclipse total de sol del 18 de agosto, el astrónomo francés Pierre Jules Janssen, que estaba en Guntur (India), observó una línea (587.49 nm) en el espectro del sol que inicialmente atribuyó al sodio, pero Sir Joseph Norman Lockyer que también observó la línea al estudiar las protuberancias solares, señaló que correspondía a un nuevo elemento.

Tabla 14.1. Gases nobles, descubrimiento y origen del nombre

G18	aislado	descubierto por	origen del nombre
He	1868 1895	Jules Janssen (F), Norman Lockyer (UK) (sol) Sir William Ramsay (UK); Per Teodor Cleve (S) y Nils Abraham Langlet (S)	del griego "helios" = sol← fue detectado por primera vez en la corona solar.
Ne	1898	Sir William Ramsay y Morris Travers (UK)	del griego "neos" = nuevo
Ar	1894	Lord Rayleigh (UK) y Sir William Ramsay	del griego 'argos'="vigilante"
Kr	1898	Sir William Ramsay y Morris Travers	del griego "kryptos"= oculto
Xe	1898	Sir William Ramsay y Morris Travers	del griego "xenos"= extranjero
Rn	1900	Friedrich Ernst Dorn (D)	del elemento radio (detectado como emisión de Ra)
Og	2006	Y. Oganessian + 29 científicos de JINR y LLNL	Nombre adoptado por la IUPAC en 2016. Fue nombrado así en honor al físico ruso Yuri Oganessian

El helio se convirtió en el primer elemento extraterrestre, pues se detectó su presencia en el sol, de ahí su nombre, antes que en la tierra. No fue hasta 1898 cuando el He fue identificado por Sir William Ramsay, Per Teodor Cleve y Nils Abraham Langlet, al analizar los gases que emanaban de un mineral de uranio. A William Ramsay y Morris Travers se debe también el aislamiento del resto de gases nobles estables mediante destilación fraccionada del aire líquido e identificación de los restantes elementos por riguroso orden de abundancia.⁵ El radón fue detectado como un gas radiactivo procedente de algunos compuestos de torio (Ernest Rutherford) y radio (Friedrich Ernst Dorn)⁶.

Fuentes minerales. El helio es un componente principal de las estrellas. En la atmósfera de la Tierra está en una concentración de 5 ppm (Tabla 14.2). También está presente en muchos minerales radiactivos, ya que es un producto de su desintegración, las partículas α . Sin embargo, la principal fuente de helio es el gas natural (2-5%), las mayores reservas de He se encuentran en USA, Qatar, Argelia, Rusia y Canadá.⁷ El neón es un gas raro presente en el aire en una concentración de 18 ppm. Sorprendentemente, la atmósfera terrestre contiene casi un 1% de argón, ya que es un producto de la desintegración radiactiva del potasio-40. Kriptón y xenón se obtienen por destilación del aire líquido a pesar de estar en una concentración de 1 y 0.086 ppm, respectivamente.

Tabla 14.2. Componentes del aire seco⁸

Gas	Concentración $\mu\text{L/L}$	p.e. K	Gas	Concentración $\mu\text{L/L}$	p.e. K
<i>Componentes principales</i>			<i>Impurezas variables</i>		
N ₂	780 840 (40)	77.35	CH ₄	1.7	111.66
O ₂	209 460 (20)	90.19	CO	<1	81.70
Ar	9 340 (10)	87.28	SO ₂	1	263.2
CO ₂	300 (30)	(s) 194.67	NO ₂	0.5	294.2
Ne	18.21 (4)	27.09	O ₃	<0.1	161.8
He-4	5.24 (5)	4.22	NO	<0.02	184.68
Kr	1.14 (1)	119.80	Rn	6x10 ⁻¹⁴	211
H ₂	ca 0.05	20.27			
Xe	0.087 (1)	165.03			

La distribución en el sistema solar, atmósfera terrestre y rocas ígneas de los gases nobles se detalla en la Tabla 14.3.

Tabla 14.3. Abundancia y producción de los gases nobles

Abundancia	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Sistema solar (por átomo Si)	2343	2.148	0.1025	5.515x10 ⁻⁵	5.391x10 ⁻⁶	–
atmósfera terrestre (V, ppm)	5.24	18.18	9340.00	1.14	0.087	(0.06–18)x10 ⁻¹⁹
rocas ígneas (masa, ppm)	3x10 ⁻³	7x10 ⁻⁵	4x10 ⁻²	–	–	1.7x10 ⁻¹⁰
Producción (m ³) (2021)	164x10 ⁶	540 000	7x10 ⁵ Tm	90000	5000	

Obtención de los elementos. El helio se obtiene a partir del gas natural mediante un proceso de condensación a baja temperatura, en una primera etapa que produce He < 80 %, en una segunda etapa se procede a la purificación por eliminación de otros gases (CH₄, N₂, H₂, Ar).⁹ El radón no se produce comercialmente y proviene de la degradación del uranio. Por lo general, se encuentra en rocas ígneas y suelos, pero en algunos casos, el agua de pozo también puede ser una fuente de radón.

El resto de elementos del grupo 18 se obtienen a partir de las diferentes fracciones del aire líquido por destilación fraccionada (Figura 14.1):

1. Nitrógeno que contiene helio y neón
2. Nitrógeno que contiene argón
3. Oxígeno que contiene argón
4. Oxígeno que contiene kriptón y xenón

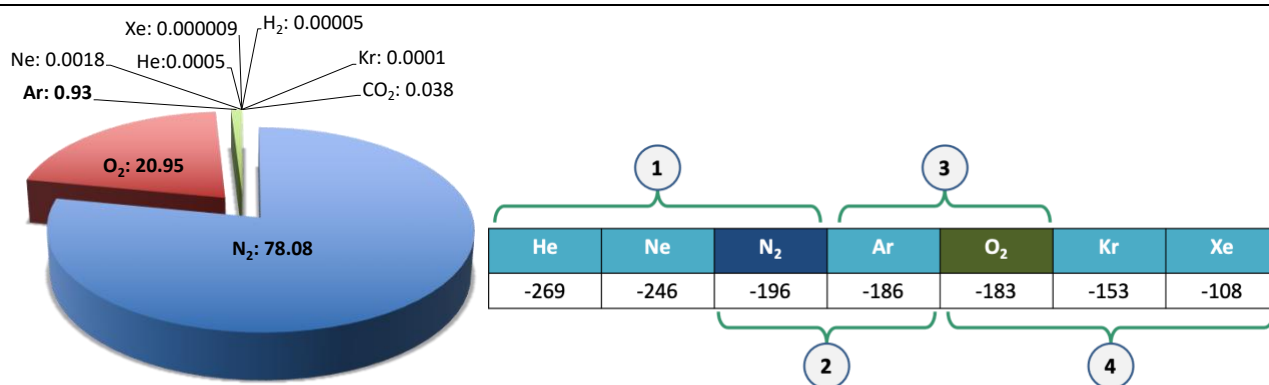


Figura 14.1. Composición del aire seco. Fracciones de la destilación fraccionada del aire líquido (1) fracción de N₂; (2) N₂+Ar; (3) Ar+O₂; (4) fracción de oxígeno.

Propiedades atómicas. La configuración electrónica general de este grupo es la de gas noble ns^2np^6 , de capa completa, excepto el He que es $1s^2$. Este hecho afecta a sus propiedades químicas, reflejándose en su inercia formar compuestos y que aparezcan en la naturaleza en estado nativo. Presentan un alto número de isótopos naturales, como en todos los elementos con Z par. En cuanto al Rn y el Og, no tienen ningún isótopo estable, para ambos los isótopos existentes son radiactivos y se degradan por emisión de partículas alfa, siendo el radón-222 el isótopo más estable del Rn con un tiempo de vida media de 3.8 días, y el del Og el oganesón-294 con tan solo 89 ms.

Los potenciales de ionización van aumentando desde I_1 hasta I_n , siendo reflejo del número de electrones de valencia. Los efectos relativistas son visibles en los potenciales de ionización del Rn, pues todos ellos son ligeramente inferiores a los del Xe. Además, a medida que descendemos en el grupo las energías de ionización individuales disminuyen, lo cual puede explicarse por el apantallamiento que las capas electrónicas inferiores ejercen sobre los electrones de valencia. La electronegatividad es elevada en los elementos pesados Kr (3.00).¹⁰ La afinidad electrónica, que ha sido estimada, tiene valores positivos ya que todos presentan configuración electrónica de capa completa y por lo tanto tienen poca tendencia a captar un electrón para convertirse en especies aniónicas. Las dimensiones atómicas aumentan al descender en el grupo, incrementándose notablemente con la aparición de orbitales d y f, en los core de los correspondientes átomos (Tabla 14.4).

Tabla 14.4. Propiedades atómicas de los elementos del grupo 18

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn	Og
Z	2	10	18	36	54	86	118
Conf. electrón.	$1s^2 2s^2$	$[\text{He}]2s^2 2p^6$	$[\text{Ne}]3s^2 3p^6$	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^6$	$[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^6$	$[\text{Hg}]6p^6$	$[\text{Cn}]7p^6$
Isótopos natur.	2	3	3	5+1	6+3	3.8 d (a)	89 ms (a)
Masa atómica ¹¹	4.002602(2)	20.1797(6)	39.948(1)	83.798(2)	131.293(6)	222	294
ΔH_f^{12} kJ·mol ⁻¹							
I_1	2372.32	2080.66	1520.57	1350.76	1170.35	1037.07	860
I_2	5250.51	3952.32	2665.86	2350.37	2023	2064	1560
I_3		6119	3930	3441	2995	2836	
I_4		9377	5748	4906	4071	3560	
I_5		12180	7220	6241	5219	5104	
I_6		15238	8808	7573	6435	6175	
I_7		19998	12003	10529	8838	8490	
I_8		23069	13841	12138	10225	9841	
I_9		115377	40774	22481	17351	14858	
ΔH_{AE}^{13} kJ·mol ⁻¹	48	116	96	96	77	22.3	-7.33
$\chi_{\text{Allen}}/\chi_{\text{termo}}^{14}$	4.160/4.42	4.787/4.44	3.232/3.57	2.966/3.37	2.582/3.12	2.60/3.04	/2.59
r_{COV}^{15} (CSD/Pytko) pm	28/46	58/67	106(10)/96	116(4)/117	140(9)/131	150/142	220/157
r_{ATOM}^{16} pm	31	38	71	88	108	134	152
r_{vdw}^{17} pm	143	158	183	207	228	240	

Propiedades físicas. Puesto que los gases nobles son muy poco reactivos y son especies monoatómicas, existe una correlación entre las propiedades físicas y el peso atómico del elemento (Tabla 14.5 y Figura 14.2). Destaca el estrecho intervalo de temperatura en el que permanecen en estado líquido, las fuerzas que mantienen unido a estos átomos son fuerzas de London, que son débiles, por eso mismo los valores de entalpía de atomización son tan bajos. Debido al color de emisión característico han sido empleados en los “anuncios de neón”. La solubilidad en agua aumenta al descender en el grupo, forman clatratos. Cálculos de PTMC han predicho que el oganesón es un sólido a temperatura ambiente, que funde a 50 °C y hierve 177 °C con una densidad en estado sólido de 7.2 g·cm⁻³. Según estos cálculos estaríamos ante una ruptura de la tendencia en las propiedades periódicas.¹⁸

Tabla 14.5. Propiedades físicas de los gases nobles

		He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn	Og
p.f. (1 atm)	K	0.95	24.56	83.806	115.77	161.39	202.15	325
p.e. (1 atm)	K	4.22	27.097	87.303	119.81	165.06	211.45	450
ΔH_{AT}	kJ·mol ⁻¹	0.0829	1.74	6.45	9.05	12.65	18.10	19.4
Densidad (25 °C, 1 atm)	g·dm ⁻³	0.1636	0.825	1.6329	3.425	5.366	9.074	7.2
Densidad (pe)	g·cm ⁻³	0.125	1.247	1.419	2.449	2.978	4.4	6.6
s en H ₂ O (20 °C)	cm ³ /kg	8.61	10.5	33.6	59.4	108.1	230	
k ¹⁹ (300 K)	Wm ⁻¹ K ⁻¹	0.1520	0.0493	0.01772	0.00949	0.00569	0.00364	
Color luz emitida		amarillo	rojo	rojo o azul	amarillo verde	azul a verde		

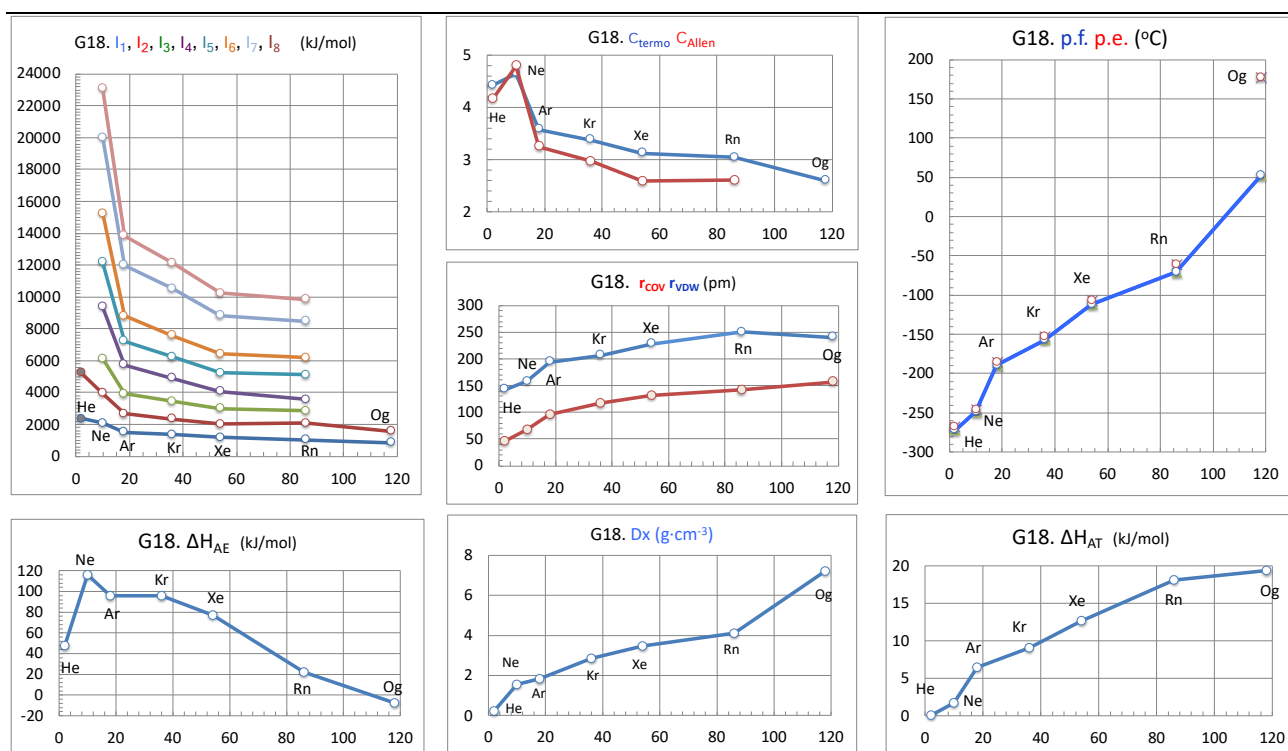


Figura 14.2. Tendencias periódicas de algunas propiedades atómicas y físicas de los elementos del grupo 18.

Estructura cristalina. Los gases nobles (Ne-Xe) son isoestructurales y cristalizan en una celda cúbica centrada en las caras (Tabla 14.6). El helio es la única sustancia que permanece líquida cerca del cero absoluto, pero a altas presiones el ⁴He presenta dos polimorfos uno de ellos cristaliza en una celda hexagonal (α -He, 1.15 K, 6.6 MPa) y el otro en una celda cúbica centrada en el cuerpo (γ -He, 1.73 K, 2.9 MPa). El helio-3 presenta tres formas alotrópicas: cúbica centrada en el cuerpo (α -³He, 1.9 K, 10.0 MPa, cI2); hexagonal (β -³He, 3.3K, 18.3

MPa, hP2); cúbica centrada en las caras (γ - ^3He , 18.76K, 1715.52 MPa, cF4). También se han descrito fases hexagonales de Ar: (393 K, 6500 MPa, hP2), Kr (26 K, hP2) y Xe (26 K, hP2).

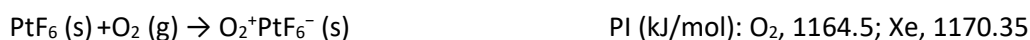
Tabla 14.6. Estructura cristalina de los gases nobles

	α -He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
ICSD	44396	24787	24788	43726	43428	426970
GE	$P6_3/mmc$ (194)	$Fm-3m$ (225)	$Fm-3m$ (225)	$Fm-3m$ (225)	$Fm-3m$ (225)	$Fm-3m$ (225)
Pearson	hP2	cF4	cF4	cF4	cF4	cF4
a Å	3.531 (6)	4.429 (19)	5.256 (10)	5.638 (5)	6.1317 (5)	7.10327
c	5.693 (10)					
V Å ³	61.47	86.88	145.2	179.22	230.54	358.41
Z	2	4	4	4	4	4
D _x g·cm ⁻³	0.214	1.54	1.827	2.858	3.783	4.1143
E-E pm	353.1	313.2	371.7	398.7	433.6	502.3
T K	1.15	4.2	4.2	20	5-75/0 (extr)	
P MPa	6.6					
método	n	n	n	X	X	DFT

Helio-4 superfluido. Un superfluido, o condensado de Bose-Einstein, es un estado de la materia que se comporta como un fluido con viscosidad y entropía iguales a cero. La sustancia fluiría sin fricción sobre cualquier superficie sujeta sólo a su propia inercia.

3. Compuestos de los gases nobles

Hasta 1962 se pensaba que los gases nobles eran inertes. Sin embargo, Neil Bartlett fue capaz de preparar compuestos de xenón. Junto con sus estudiantes descubrió que el hexafluoruro de platino, PtF_6 , era un poderoso agente oxidante, ya que era capaz de reaccionar con dióxigeno y formar la sal $\text{O}_2^+\text{PtF}_6^-$.

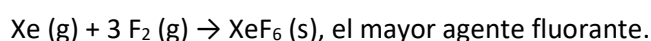
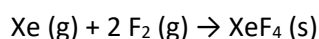
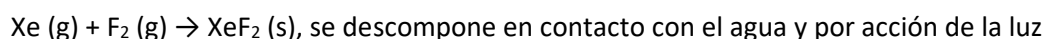


Bartlett se dio cuenta que el potencial de ionización del xenón era similar al del oxígeno molecular y pensó que el PtF_6 debería ser capaz de oxidar al Xe para formar un compuesto análogo al $\text{O}_2^+\text{PtF}_6^-$. Cuando en su reactor de vidrio mezcló el xenón incoloro con los vapores rojizos de PtF_6 se formó un sólido de color amarillo brillante, que era una mezcla de sales de XeF^+ , Xe_2F_3^+ del anión $[\text{PtF}_6]^-$.²⁰ El enorme impacto que tuvo este descubrimiento, desencadenó una fiebre por preparar compuestos de los gases noble y en menos de un año ya se habían sintetizado y caracterizado un gran número de compuestos de xenón: XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , XeOF_4 , XeO_3 , y el fluoruro de kriptón KrF_2 (Tabla 14.7 y Figuras 14.3 y 14.4).

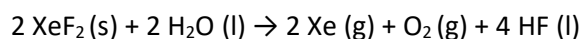
Tabla 14.7. Propiedades de algunos compuestos de xenón

	EO	aspecto	p.f. °C	p.e. °C	ΔH_f° kJ·mol ⁻¹	Estructura	Xe-X (X: F, O) pm
$\text{XeF}_2 (\text{s})$	+2	incoloro	128.6		-162.8	XeF_2 tI6 CM L-2	199.9
$\text{Xe}_2\text{F}_6 (\text{s})$	+2 +4	$\text{XeF}_2 \cdot \text{XeF}_4$				Xe_2F_6 mP16 CM L-2 SP-4	199.6 190.9, 193.5
$\text{XeF}_4 (\text{s})$	+4	incoloro	tp 117	s 115.8	-267.1	XeF_4 mP10 CM SP-4	190
$\text{XeF}_6 (\text{s})$	+6	incoloro	49.5	75.6	-338.2	XeF_6 mS224 CM* cTPR-7	t: 178-193; p: 225-246
$\text{XeOF}_4 (\text{l})$	+6	incoloro	-46.2			MW CM vOC-5	Xe-O: 170.3; Xe-F: 190.0
$\text{XeO}_2\text{F}_2 (\text{s})$	+6	incoloro	30.8			XeO_2F_2 oS20 2D OC-6	Xe-O: 171-281; Xe-F: 190
$\text{Xe}_2\text{OF}_6 (\text{s})$	+2 +6	$\text{XeF}_2 \cdot \text{XeOF}_4$	26-28			Xe_2OF_6 tI36 CM L-2; vOC-5	Xe-F1: 190, Xe-O: 172.9; Xe-F1: 201.4
$\text{XeO}_3 (\text{l})$	+6	incoloro	exp 25		402	UO_3 oP16 3D OC-6	175-285
$\text{XeO}_4 (\text{g})$	+8	amarillo (s)	-35.9	0	642.2	dif elec CM T-4	175.3

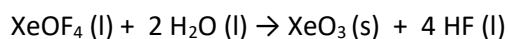
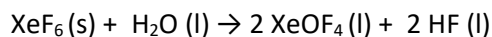
El xenón forma por reacción directa con F_2 los fluoruros de xenón (II), (IV) y (VI):



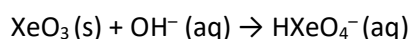
Los tres fluoruros se hidrolizan en agua, así el XeF_2 libera Xe, O_2 y HF



En cambio, el hexafluoruro primero se hidroliza a XeOF_4 , que acaba hidrolizándose a trióxido



El xenón forma dos óxidos, XeO_3 y XeO_4 , el trióxido de xenón es un sólido incoloro delicuescente bastante explosivo, es un agente oxidante poderoso, aunque cinéticamente lento. Reacciones con álcalis diluidos para dar el ion hidrógenoxenato, HXeO_4^- , que no es estable y desproporciona a xenón gas y anión perxenato XeO_6^{4-} :



El tetraóxido de xenón se prepara mediante adición de H_2SO_4 (conc) a perxenato de bario sólido:

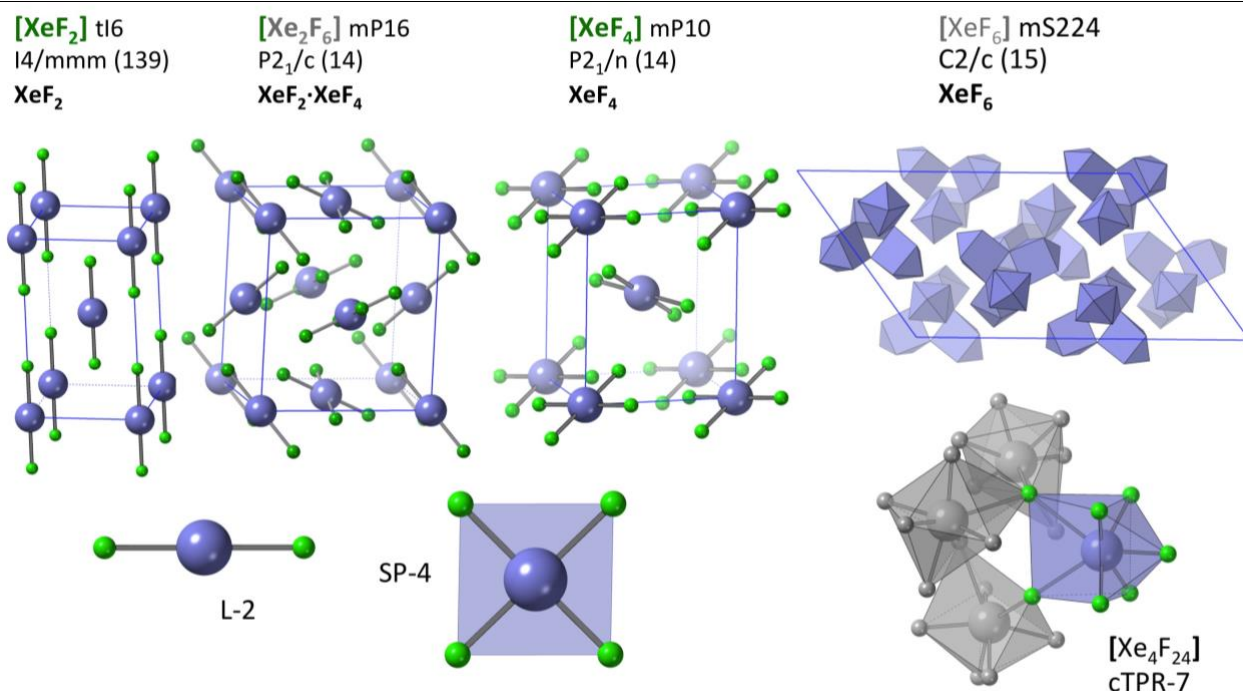
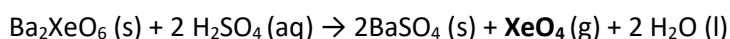


Figura 14.3. Estructuras cristalinas y moleculares de los fluoruros de xenón.

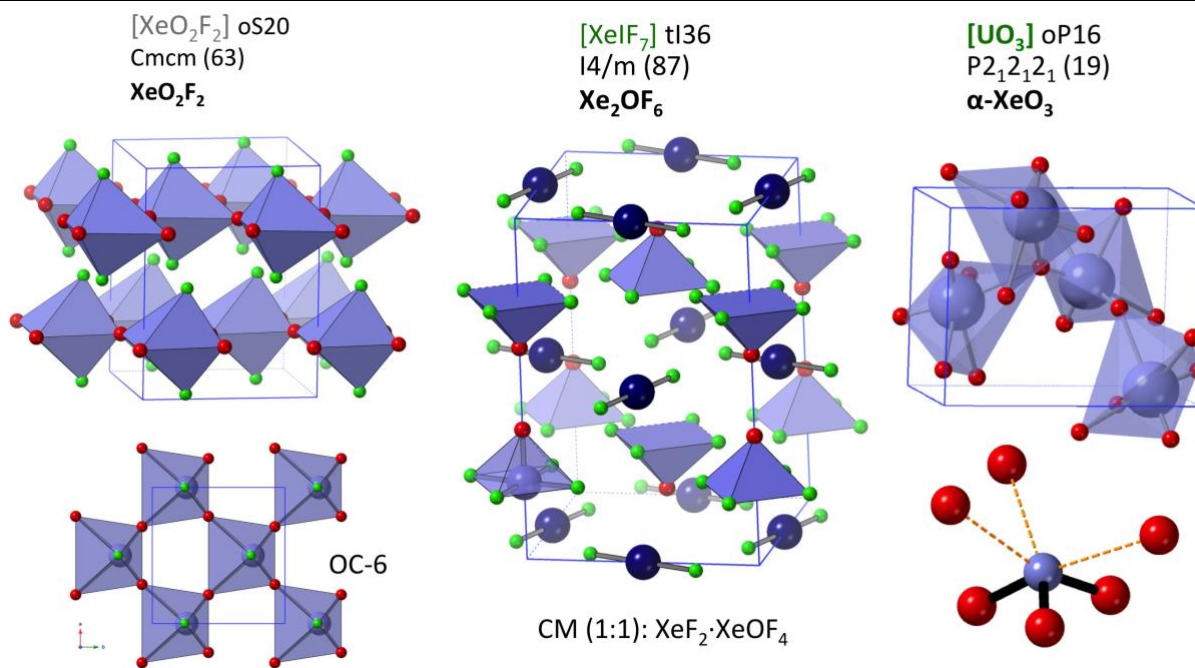


Figura 14.4. Estructuras cristalinas moleculares de los óxidos y oxifluoruros de xenón: (a) XeO₃; (b) XeO₂F₂; (c) XeOF₄·XeF₂

El descubrimiento de la reactividad química del Xe a alta presión ha reavivado un gran interés en los compuestos que contienen Xe. se ha explorado el sistema Cs – Xe a alta presión utilizando el algoritmo CALYPSO efectivo en combinación con cálculos de primeros principios. Los resultados muestran que las estequiometrías de CsXe₄, CsXe₃, CsXe₂, CsXe, Cs₂Xe, Cs₃Xe y Cs₄Xe son estables a presiones por encima de 24 GPa y exhiben comportamiento metálico.²¹

Usando también métodos computacionales se ha demostrado que Xe, Kr y Ar pueden formar compuestos termodinámicamente estables con Mg a alta presión (≥ 125 , ≥ 250 y ≥ 250 GPa, respectivamente). Los compuestos resultantes son metálicos y los átomos de gas noble están cargados negativamente, lo que sugiere que las especies químicas con una capa completamente llena pueden ganar electrones, llenando sus capas más externas. Además, este trabajo indica que Mg_2Ng ($Ng = Xe, Kr, Ar$) son electruros con algunos de los electrones localizados en posiciones intersticiales.²²

Compuestos de kriptón.²³ El difluoruro de kriptón es un buen dador de aniones fluoruro. La reacción de KrF_2 con compuestos que son buenos aceptores de fluoruro condujo a la formación de un gran número de sales de KrF^+ y $[Kr_2F_3]^+$ (Figura 14.5). Se han estudiado y caracterizado estructuralmente los compuestos: KrF_2 , α - KrF_2 ; $[KrFMF_6]$ (M: As, Sb, Bi); $[Kr_2F_3][SbF_6]$; $[Kr_2F_3][SbF_6] \cdot KrF_2$; $[Kr_2F_3]_2[SbF_6]_2 \cdot KrF_2$; $[Kr_2F_3][AsF_6] \cdot [KrFAsF_6]$, el kriptón está formando parte de unidades estructurales lineales KrF_2 , KrF^+ o unidades angulares $[Kr_2F_3]^+$. Sin embargo, en las sales de KrF^+ el kriptón aparece unido, a una mayor distancia, a un segundo flúor del anión $[MF_6]^-$. Las reacción entre la sal $Mg(AsF_6)_2$ y KrF_2 en HF ha dado el complejo $[Mg(KrF_2)_4(AsF_6)_2]$, que es el primer complejo con el ligado por KrF_2 . Su estructura cristalina muestra que los ligandos KrF_2 y los aniones $[AsF_6]^-$ están coordinados a través del F a los cationes Mg^{2+} .²⁴

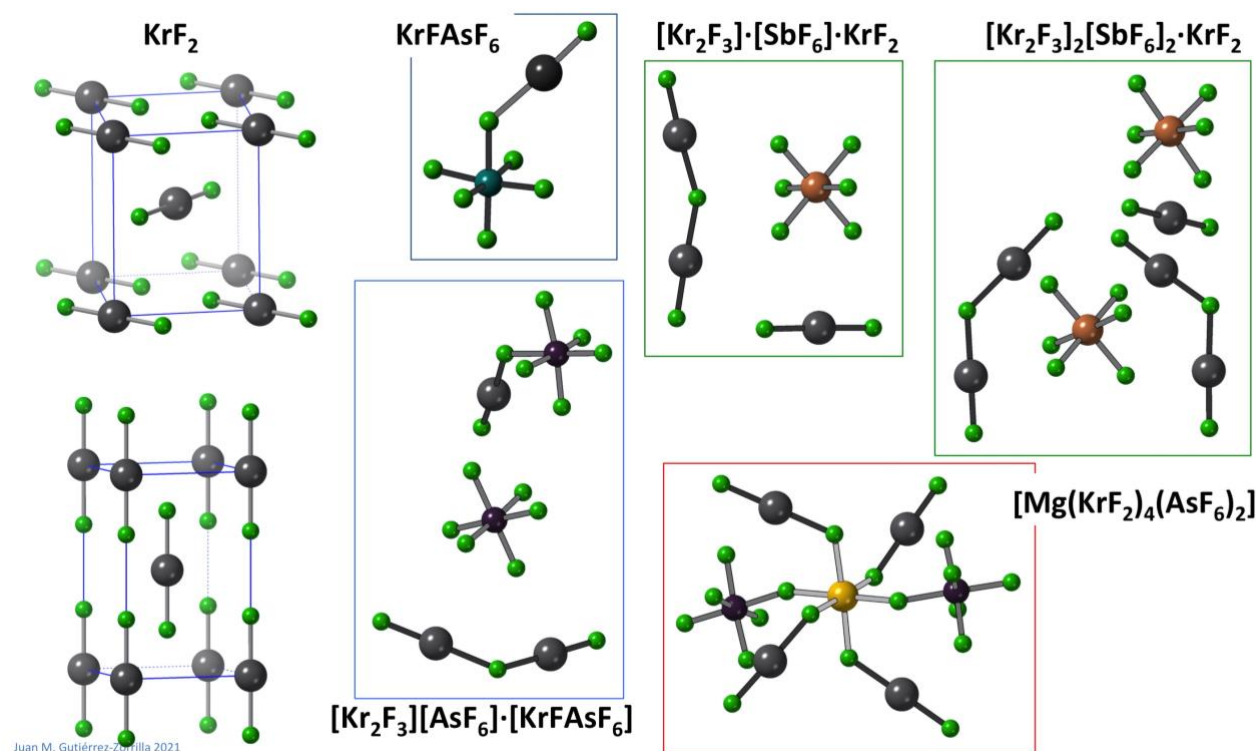


Figura 14.5. Estructura cristalina de los dos polimorfos de KrF_2 y estructuras moleculares de $[KrFAsF_6]$, $[Kr_2F_3][SbF_6] \cdot [KrF_2]$, $[Kr_2F_3]_2[SbF_6]_2 \cdot [KrF_2]$, $[Kr_2F_3][AsF_6] \cdot [KrFAsF_6]$ y el compuesto de coordinación $[Mg(KrF_2)_4(AsF_6)_2]$.

Compuestos de neón y argón.²⁵ La fotólisis de fluoruro de hidrógeno en una matriz sólida de argón sobre una superficie de CsI conduce a la formación de fluorohidruro de argón ($HArF$), la molécula es lineal con distancias de enlace $H-Arg$ y $Arg-F$ de 133 y 197 pm, respectivamente. Recientemente, se han preparado y caracterizado los compuestos $NgBeS$ ($Ng: Ne, Ar, Kr, Xe$) y $NgMF$ ($Ng: Ne, Ar; M: Ag, Au$).²⁶

Compuestos de helio. Se ha detectado la presencia del ion HeH^+ en plasmas locales. En particular, se ha demostrado que las condiciones en las nebulosas planetarias son adecuadas para producir densidades de columna potencialmente detectables de HeH^+ . En el laboratorio este ion ya había sido descubierto en 1925. Oganov y col. han conseguido aislar un compuesto de helio y sodio termodinámicamente estable mediante el empleo de técnicas de alta presión en yunque de diamante (Figura 14.6). El compuesto Na_2He tiene

estructura tipo fluorita y es estable a presiones > 113 GPa (ICSD: 257441). También han predicho la existencia del compuesto Na_2HeO con una estructura similar a presiones > de 15 GPa.²⁷

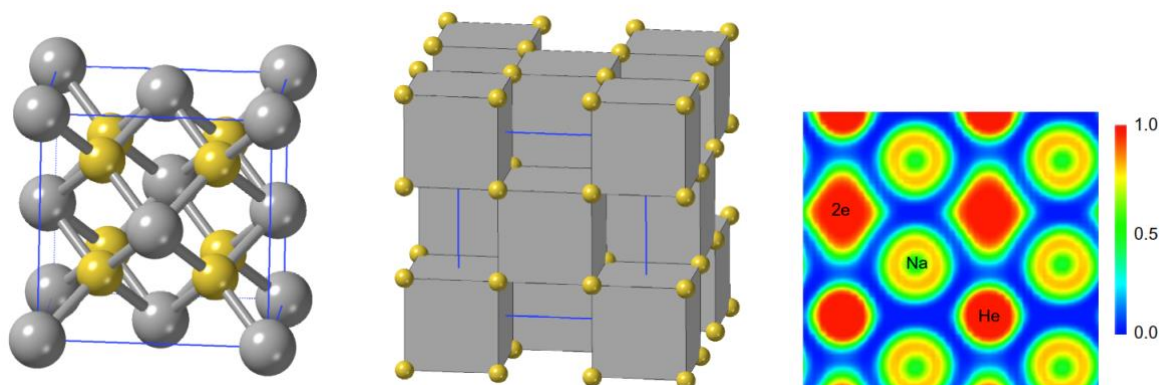


Figura 14.6. Estructura cristalina de Na_2He a 300 GPa. **a)** Na amarillo, He gris; **b)** representación poliédrica, la mitad de los cubos Na_8 están ocupados por He (mostrados como poliedros) y la otra mitad por 2 electrones (vacíos); **c)** localización de la densidad electrónica. Representada en el plano [110]. Grupo espacial Fm-3m ; $a = 3.95 \text{ \AA}$; Na 8c (0.25, 0.25, 0.25); He 4a (0, 0, 0).

Clatratos. Los únicos compuestos de los gases nobles que se conocían antes de 1962 eran los clatratos. Estructuralmente son recintos poliédricos de moléculas de agua unidas mediante enlaces de hidrógeno que encierran en su interior átomos de gases nobles (Figura 14.7). Parece ser que la deficiencia de gases nobles pesados en las atmósferas de Titán y Plutón se debe a estos gases están atrapados en forma de clatratos en la superficie de los planetas.

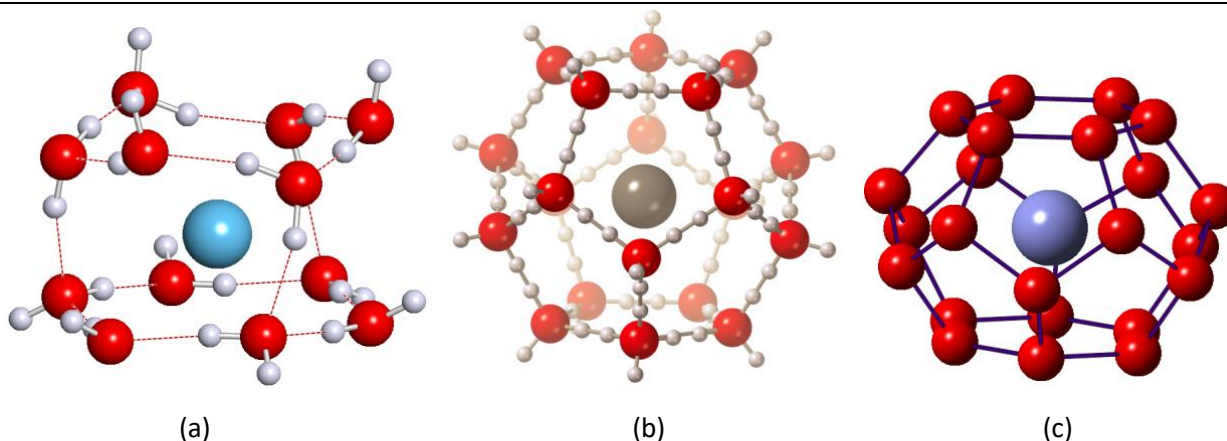


Figura 14.7. Clatratos de (a) helio, $\text{He}_{0.92}(\text{D}_2\text{O})_6$; (b) neón, $\text{Ne}_{0.125}(\text{D}_2\text{O})$; (c) xenón, $\text{Xe}_8(\text{D}_2\text{O})_{46}$

4. Usos y aplicaciones²⁸

Helio. Sistemas de refrigeración en dispositivos de resonancia magnética nuclear. Para crear atmósfera inerte en la fabricación de fibra óptica y semiconductores. En la detección de fugas. Una mezcla de He/O₂ (80/20%) se emplea como atmósfera artificial para buzos que trabajan a gran profundidad. En el microscopio de ion-helio.

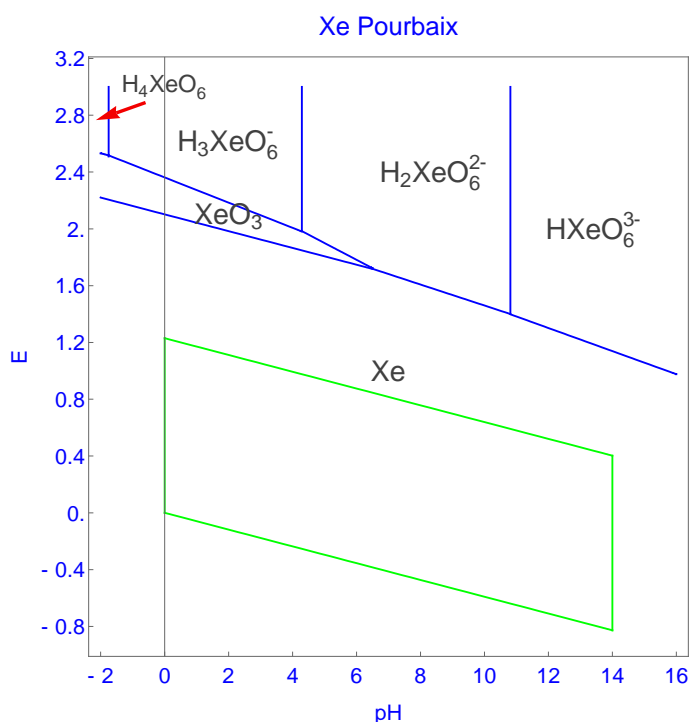
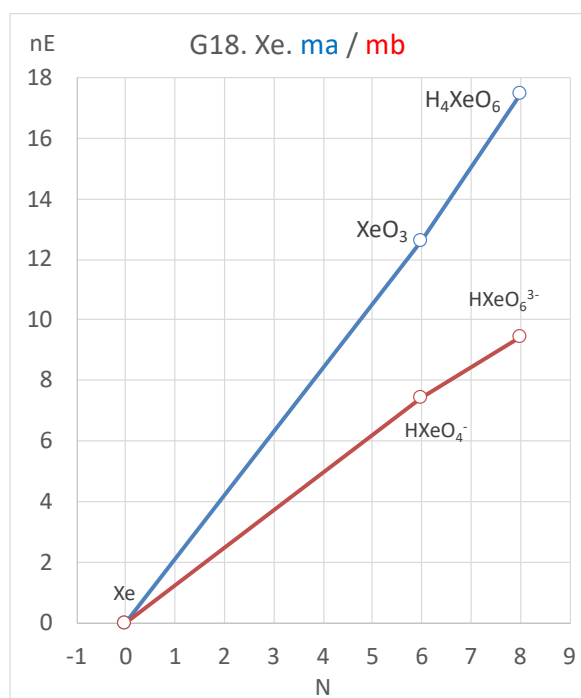
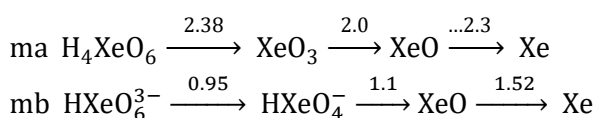
Neón. En la fabricación de anuncios de neón. Ne (l) es un líquido criogénico con una gran capacidad de refrigeración.

Argón. Para crear atmósfera inerte en muchos procesos de fabricación y soldadura. Para rellenar tubos fluorescentes de bajo consumo. Para fabricar ventanas aislantes o rellenar neumáticos de alta gama.

Kriptón. Para rellenar tubos fluorescentes de bajo consumo. KF₂ se emplea en algunos láseres.

Xenón. Para rellenar determinados sistemas de alumbrado y flashes. Las lámparas de xenón se usan en los láseres de rubí. En los sistemas de propulsión de determinados satélites. XeF₂ se usa en la industria microelectrónica y para fabricar 5-fluorouracilo (un agente anticancerígeno).

Apéndice A. Diagramas de Latimer, Frost y Pourbaix del xenón



(1) Klanning & Appelman, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3760

(2) Bard, A. J.; Parsons, R.; Jordan, J., *Standard Potentials in aqueous solutions*, Marcel Dekker, New York, 1985.

-
- ¹ Luckenbaugh, R. W., Radon's Link to Lung Cancer. *J. Chem. Educ.*, **1994**, *71*, 902.
- ² Oganessian Y., et al., Synthesis of the isotopes of elements 118 and 116 in the ^{249}Cf and $^{245}\text{Cm} + ^{48}\text{Ca}$ fusion reactions. *Phys. Rev. C*, **2006**, *74*, 044602 (JINR: Joint Institute for Nuclear Research; LLNL: Lawrence Livermore National Laboratory).
- ³ Jonhson, J. A., Populating the periodic table: Nucleosynthesis of the elements, *Science*, **2019**, *363*, 474-478.
- ⁴ Thomas, J. M., Argon and the non-inert pair: Rayleigh and Ramsay. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6418-6424.
- ⁵ Weeks, M. E., The discovery of the elements. XVIII. The inert gases. *J. Chem. Educ.* **1932**, *9*, 2065-2078.
- ⁶ Dorn, F. E., Über die von radioaktiven Substanzen ausgesandte Emanation. *Abh. naturf. Ges. Halle.* **1900**, *23*, S. 1–15
- ⁷ <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/helium/>
- ⁸ Hwang, S. et al., "Noble Gases". Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, New York, 2005, p 343.
- ⁹ <http://www.madehow.com/Volume-4/Helium.html>
- ¹⁰ Allen, L. C., *Electronegativity is the average one-electron energy of the valence-shell electrons in ground-state free atoms*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 9003-9014.
- ¹¹ Meija, J., et al., Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, **2016**, *88*, 265-291.
- ¹² <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/ionEnergy.html>
- ¹³ Bratsch, S. G.; Lagowski, J. J., Predicted stabilities of monoatomic anions in water and liquid ammonia at 298.15 K. *Polyhedron*, **1986**, *5*, 1763-1770. $\text{spec}=(\text{mep}+\text{ns})/(\text{m}+\text{n})$
- ¹⁴ Allen, L. C., *Electronegativity is the average one-electron energy of the valence-shell electrons in ground-state free atoms*. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 9003-9014; Tantardini, C., Oganov, A.R. Thermochemical electronegativities of the elements. *Nat Commun.* **2021**, *12*, 2087, DOI: /10.1038/s41467-021-22429-0.
- ¹⁵ Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S., Covalent radii revisited, *Dalton Trans.*, **2008**, 2832-2838; Pyykko, P.; Atsumi, J., Molecular Single-Bond Covalent Radii for Elements 1–118. *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 186-197. https://en.wikipedia.org/wiki/Covalent_radius
- ¹⁶ Suresh, C. H.; Koga N., A Consistent Approach toward Atomic Radii. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5940-5944
- ¹⁷ Vogt, J.; Alvarez, S., van der Waals Radii of Noble Gases. *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 9260-9266.
- ¹⁸ Smits, O. R.; Mewes, J.-M.; Jerabek, P.; Schwerdtfeger, P., Oganesson: A Noble Gas Element That Is Neither Noble Nor a Gas. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 23636–23640
- ¹⁹ Ho, C. Y.; Powell, R. W.; Liley, P. E., Thermal Conductivity of the Elements, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1972**, *1*, 279–421. <https://doi.org/10.1063/1.3253100>
- ²⁰ Bartlett, N., Xenon Hexafluoroplatinate(v) $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$. *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 218; Christie, K. O., Bartlett's discovery of noble gas fluorides, a milestone in chemical history. *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 4588-4590; Malm, J. G.; Selig, H.; Jortner, J.; Rice, S. A., The chemistry of Xenon, *Chem. Rev.*, **1965**, *65*, 199-236.
- ²¹ Zhang, S.; Bi, H.; Wei, S.; Wang, J.; Li, Q.; Ma, Y., Crystal Structures and Electronic Properties of Cesium Xenides at High Pressures. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 24996–25002.
- ²² Miao, M.; Wang, X.; Brgoch, J.; Spera, F.; Jackson, M. G.; Kresse, G.; Lin, H.; Anionic Chemistry of Noble Gases: Formation of Mg–NG (NG = Xe, Kr, Ar) Compounds under Pressure. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 14122-14128.
- ²³ Burbank, R. D.; Falconer, W. E.; Sunder, W. A., Crystal Structure of Krypton Difluoride at -80°C . *Science*, **1972**, *178*, 1285-1286; J. F. Lehmann, F.; Dixon, D. A.; Schrobilgen G. J., X-ray Crystal Structures of $\alpha\text{-KrF}_2$, $[\text{KrF}][\text{MF}_6]$ (M = As, Sb, Bi), $[\text{Kr}_2\text{F}_3][\text{SbF}_6]\cdot\text{KrF}_2$, $[\text{Kr}_2\text{F}_3]_2[\text{SbF}_6]_2\cdot\text{KrF}_2$, and $[\text{Kr}_2\text{F}_3][\text{AsF}_6]\cdot[\text{KrF}][\text{AsF}_6]$; Synthesis and Characterization of $[\text{Kr}_2\text{F}_3][\text{PF}_6]\cdot n\text{KrF}_2$; and Theoretical Studies of KrF_2 , KrF^+ , Kr_2F_3^+ , and the $[\text{KrF}][\text{MF}_6]$ (M = P, As, Sb, Bi) Ion Pairs. *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 3002-3017.
- ²⁴ Matic Lozinsek, M.; Mercier, H. P. A.; Brock, D. S.; Boris Zemva, B.; Schrobilgen, G. I., Coordination of KrF_2 to a naked metal cation, Mg^{2+} , *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6251–6254
- ²⁵ Khriachtchev, L.; Pettersson, M.; Runeberg, N.; Lundell J.; Rasanen M., A stable Argon compound. *Nature*, **2000**, *406*, 874-876.
- ²⁶ Wang, Q.; Wang, X., Infrared Spectra of NgBeS (Ng = Ne, Ar, Kr, Xe) and BeS_2 in Noble-Gas Matrices *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 1508; Wang, X.; Andrews, L.; Brosi F.; Riedel, S., Matrix Infrared Spectroscopy and Quantum-Chemical Calculations for the Coinage-Metal Fluorides: Comparisons of Ar–AuF, Ne–AuF, and Molecules MF_2 and MF_3 . *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 1397-1409.
- ²⁷ Dong et al., A stable compound of helium and sodium at high pressure. *Nature Chem.*, **2017**, *9*, 440-445. (DOI: 10.1038/nchem.2716)
- ²⁸ <http://www.rsc.org/periodic-table>

Tema 15.

Metales de la 1ª serie de transición

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Te	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	An	Rf	Db	Sb	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	2º	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

- Introducción
 - Los elementos
 - Abundancia y distribución
 - Obtención
 - Estructura
 - Propiedades
- Compuestos
 - Hidruros
 - Óxidos
 - Haluros
- Aplicaciones

Bibliografía

1. Carriedo G., **Química Inorgánica**, vol. 2, Ed. Síntesis, Madrid, 2015; **La Química Inorgánica en reacciones**, Ed. Síntesis, Madrid, 2011.
2. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M., **Advanced Inorganic Chemistry**, 6ª ed., John Wiley and Sons. New York, 1999, Chap. 16 17.
3. Greenwood N. N., Earnshaw A., **Chemistry of the Elements**, 2nd ed., Butterworth Heinemann, Oxford 1997, Chaps. 20-29.
4. Holleman A. F., Wiberg E., **Inorganic Chemistry**, Academic Press, Berlin, 2001, Chaps. XIX-XXXII.
5. Housecroft C. E., Sharpe A. G., **Inorganic Chemistry**, 4th ed., Pearson Ed. Ltd., London, 2012, Chap. 21.
6. Mingos D. M. P. **Essential Trends in Inorganic Chemistry**, 5th ed, Oxford University Press, Oxford, 1988.
7. Rayner-Canham, G., Overton, T., **Descriptive Inorganic Chemistry**, W. H. Freeman and Company, New York, 2010, Chap.20.
8. Weller, M., Overton T., Rourke J., Armstrong F. **Inorganic Chemistry**, 7th ed., Oxford University Press, Oxford, 2018, p 500.

https://en.wikipedia.org/wiki/Transition_metal

<https://www.docbrown.info/page07/transition1.htm>

<https://www.periodni.com/index.html>

<http://www.rsc.org/periodic-table>

<https://periodictable.com/index.html>

<http://www.periodicvideos.com/index.htm>

1. Introducción

Los elementos de la primera serie de transición son escandio, Sc [CAS 7440-20-2]; titanio, Ti [CAS 7440-32-6]; vanadio, V [CAS 7440-62-2]; cromo, Cr [CAS 7440-47-3]; manganeso, Mn [CAS 7439-96-5]; hierro, Fe [CAS 7439-89-6], cobalto, Co [CAS 7440-48-4], níquel, Ni [CAS 7440-02-0], cobre, Cu [CAS 7440-50-8] y cinc, Zn [CAS 7440-66-6] constituyen la primera serie de metales que conecta los bloques s y p. Presentan una configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^n4s^2$, donde n: 1-10.

Una de las características más importantes de los metales de transición es la gran cantidad de compuestos y la variedad de colores que presentan. El número de compuestos es el resultado de dos factores: el gran número de estados de oxidación que los metales de transición exhiben y la capacidad de formar complejos con un gran número de ligandos. El color resulta de las transiciones electrónicas entre los orbitales d parcialmente llenos.

2. Los elementos

Todos los elementos de la primera serie de transición se forman en procesos asociados a la explosión de estrellas masivas y a la explosión de enanas blancas.¹ La existencia del escandio fue predicha por Mendeleiev en 1871 al que denominó ekaboro, Lars Fredrik Nilson detectó en 1879 la presencia de este elemento en los minerales euxenita y gadolinita, el metal se obtuvo por primera vez en 1937 por electrolisis de una mezcla eutéctica de litio, potasio y cloruro de escandio. El titanio fue descubierto por el reverendo William Gregor en 1791 al analizar una muestra de ilmenita (FeTiO_3), el metal (95%) fue aislado por Nilson y Sven Otto Pettersson reduciendo TiCl_4 con sodio, el neozelandés Matthew Albert Hunter produjo titanio de pureza 99.9. El vanadio fue descubierto por el español Manuel Antonio del Río al analizar *el plomo pardo de Zimapán*, que contenía lo que él creía que era un nuevo metal similar al cromo y al uranio, le dio el nombre de *pancromio* debido a los múltiples colores de sus sales, poco después al observar que los compuestos calentados se volvían de color rojo lo denominó *eritronio*.² El elemento fue redescubierto por el sueco Nils Gabriel Sefström en 1831, pero el metal no fue aislado hasta 1867 cuando Henry Enfield Roscoe redujo el VCl_3 con hidrógeno.³ El cromo fue aislado por el químico francés Nicholas Louis Vauquelin en 1798 al reducir CrO_3 con carbón.⁴ El manganeso fue aislado como metal por el químico sueco Johan Gottlieb Gahn en 1774 usando carbón en polvo húmedo para reducir una mezcla de aceite y pirolusita, MnO_2 .⁵

Los primeros hallazgos conocidos de hierro fundido son de Tell Asmar, Mesopotamia y Tall Chagar Bazar en el norte de Siria. Uno de esos especímenes no se pudo haber fabricado después del 2700 a. C., dado que no contiene níquel, no puede ser de origen meteorítico. Aunque los hititas desarrollaron habilidades para fundir hierro, mantuvieron el proceso en secreto. Después de la caída de su imperio poco antes del 1200 a.C., los trabajadores del hierro se dispersaron y la verdadera Edad del Hierro amaneció en el Cercano Oriente. Aproximadamente dos siglos después, según H. H. Coghlan, esta tecnología llegó a Europa.⁶

Los compuestos de cobalto ya habían sido empleados por los fabricantes de vidrio griegos y romanos. Paracelso lo nombra en sus escritos (1658). En 1737 el químico sueco Georg Brandt demostró que el mineral para fabricar esmalte confería al vidrio un color azul más intenso que los compuestos de cobre.⁷ El níquel fue aislado en 1751 por el químico sueco Axel Fredrik Cronstedt al calcinar una muestra de mineral niquelina (NiAs , *Kupfernickel*) con "black flux" (una mezcla de carbón en polvo y carbonato potásico).

El cobre se ha extraído durante al menos cinco mil años. Berthelot encontró al analizar algunos artículos egipcios antiguos que estaban hechos de cobre puro. Siglos antes de que el cinc fuera descubierto ya se empleaban sus minerales para fabricar latón. En el tratado hindú *Rasaratnakara*, que probablemente fue compilado en su forma actual en el siglo VII o VIII DC, se describe tanto la producción de latón como la obtención de zinc metálico. El libro chino "*Tiangong Kaiwu*" [天工開物, *La explotación de las obras de la naturaleza*] publicado en 1637 por Song Yingxing describe la metalurgia y usos de este metal.⁸ En Europa fue

aislado por el químico alemán Andreas Sigismund Marggraf al calentar una mezcla de calamina [hemimorfita (un sorosilicato): $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$] y carbón vegetal en un recipiente cerrado.^{5,9}

En la Tabla 15.1 se resumen el año del descubrimiento, el descubridor y el origen del nombre de los elementos de la primera serie de transición.

Tabla 15.1. Metales de las 1ª serie de transición. Aislamiento de los elementos y origen de su nombre

1ST	Año	Descubridor	Origen del nombre
Sc	1879	Lars Fredrik Nilson (S)	del latín 'Scandia' = Escandinavia.
Ti	1791	William Gregor (GB)	de 'Titans': los hijos de Gea y Urano (mitología griega)
V	1801	Andrés Manuel del Río (E) Nils Gabriel Sefström (S)	"eritronio" de 'Vanadis': el antiguo nombre nórdico para la diosa escandinava Freyja (amor, belleza y fertilidad)
Cr	1798	Nicholas Louis Vauquelin (F)	del griego 'chroma' = color
Mn	1774	Johan Gottlieb Gahn (S)	de 'magnesia' = región griega, o del óxido de magnesio negro, 'magnesia nigra'
Fe	3500 BC		del anglo-sajón 'iren' indo-europeo 'ayes' = metal. Fe: del latín 'ferrum'
Co	1737	Georg Brandt (S)	del alemán 'Kobold' = duende: espíritu maligno
Ni	1751	Axel Fredrik Cronstedt (S)	del alemán 'kupfernickel' = cobre del diablo o de S. Nicolás
Cu	Prehistoria		del latín 'Cuprum': 'Cyprium aes', metal de Chipre
Zn	1746	Andreas Sigismund Marggraf (D)	del persa, 'tutiya', humo, y del alemán 'Zink' = punta afilada

Fuentes minerales. Las principales fuentes minerales de los elementos de la primera serie de transición se resumen en la tabla 15.2. El mineral más importante del escandio es la thortveitita (un sorosilicato), esencialmente $(Sc,Y)Si_2O_7$, es uno de los pocos minerales de escandio, pero se obtiene como subproducto de minerales de hierro, tierras raras, titanio, circonio, apatita y uranio. Ilmenita ($FeTiO_3$) representa aproximadamente el 90 % del consumo de minerales de Ti, el 10% restante es rutilo.

Tabla 15.2. Metales de la 1ª serie de transición. Principales minerales,¹⁰ abundancia en la corteza terrestre (ppm) y producción mundial (t).¹¹

1ST	Minerales (fuentes, más extendidos)	Abund.	Producción anual (2021)	
Sc	<i>Thortveitita</i> , $(Sc,Y)_2Si_2O_7$; <i>bazzita</i> , $Be_3Sc_2(Si_6O_{18})$; <i>kolbeckita</i> $ScPO_4 \cdot 2H_2O$.	22	subproducto	15-25
Ti	<i>Rutilo</i> , anatasa, brookita (TiO_2), <i>ilmenita</i> $FeTiO_3$, <i>titanita</i> $CaTi(SiO_4)O$, perovskita $CaTiO_3$.	5600	$FeTiO_3$ TiO_2	8 900 000 618 000
V	<i>Carnotita</i> , $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$; <i>vanadinit</i> , $Pb_5(VO_4)_3Cl$; <i>tyuyamunita</i> $Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 5-8H_2O$, <i>patronita</i> VS_4 .	120		105 000
Cr	<i>Cromita</i> , $FeCr_2O_4$; <i>magnesiocromita</i> , $MgCr_2O_4$; <i>crocoita</i> , $PbCrO_4$; <i>uvarovita</i> , $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$; <i>lopezita</i> $K_2Cr_2O_7$, <i>tarapacaita</i> K_2CrO_4 .	102		42 200 000
Mn	<i>Pirolusita</i> , MnO_2 ; <i>braunita</i> , $(Mn^{2+}Mn^{3+6})SiO_4O_8$; <i>psilomelana</i> $(Ba,H_2O)_2Mn_5O_{10}$, <i>rodocrosita</i> , $MnCO_3$; <i>espesartina</i> , $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$. Nódulos de Mn (fondos marinos)	950		20 100 000
Fe	<i>Hematites</i> , Fe_2O_3 ; <i>magnetita</i> Fe_3O_4 ; <i>goethita</i> , $FeO(OH)$; <i>limonita</i> , $FeO(OH)$; <i>siderita</i> , $FeCO_3$; <i>pirita</i> , FeS_2 ; <i>calcopirita</i> , $CuFeS_2$.	56300	acero arrabio minerales	1 950 000 000 1 350 000 000 2 680 000 000
Co	<i>Cobaltita</i> , $CoAsS$; <i>eritrina</i> , $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$; <i>esmalita</i> , $(Co,Ni,Fe)As_3$; <i>glaucodot</i> , $Co,Fe)AsS$. Subproducto de las actividades mineras del Ni y Cu	25		165 000
Ni	<i>limonita</i> , $(Fe,Ni)O(OH)$; <i>garnierita</i> , $(Ni,Mg)_3Si_2O_5(OH)_4$; <i>pentlandita</i> , $(Ni,Fe)_9S_8$; <i>niquelina</i> , $NiAs$; <i>millerita</i> , NiS ; <i>gersdorffita</i> , $NiAsS$.	84		2 730 000
Cu	<i>Cobre nativo</i> , Cu; <i>calcopirita</i> , $CuFeS_2$; <i>calcocita</i> , Cu_2S ; <i>covellita</i> , Cu_2S ; <i>bornita</i> , Cu_5FeS_4 ; <i>azurita</i> , $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$; <i>malaquita</i> , $Cu_2CO_3(OH)_2$; <i>cuprita</i> , Cu_2O .	60	Cu mineral Cu refino	21 200 000 25 300 000
Zn	<i>Esfalerita</i> , ZnS ; <i>wurtzita</i> , ZnS ; <i>hidrocincita</i> , $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$; <i>smithsonita</i> , $ZnCO_3$; <i>hemimorfita</i> , $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$.	70		12 000 000

El vanadio es un coproducto de la obtención de uranio a partir de carnotita, $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$, cantidades significativas de V se pueden encontrar en bauxitas, magnetitas titaníferas y combustibles fósiles. La principal

fuente de Cr es la cromita, FeCr_2O_4). El mineral más importante de Mn es pirolusita, MnO_2 , se estima que en los fondos marinos hay medio billón de toneladas de nódulos de manganeso.

El hierro es el metal más abundante de la corteza terrestre, los minerales de hierro más importantes son hematitas (69.9% Fe), magnetita (72.4 % Fe) y siderita (48.2% Fe), los minerales que contienen más del 60% de Fe se pueden emplear directamente en los altos hornos para la fabricación de arrabio. El cobalto se obtiene como subproducto de las actividades mineras de Cu y Ni, también se han identificado reservas de Co en los nódulos de manganeso de los fondos marinos. Aproximadamente el 60% de los depósitos terrestres de Ni son lateritas y el 40% restante son sulfuros, igualmente existen bastos depósitos en los nódulos de manganeso de los fondos marinos. La mayor parte del cobre se extrae como sulfuro de minas a cielo abierto en depósitos de pórfidos cupríferos (0.4 - 1 % Cu), situados principalmente alrededor del cinturón de fuego de Pacífico. A nivel mundial, el 95 % del zinc que se extrae es a partir de sulfuros, principalmente esfalerita.

Obtención de los elementos. La tabla 15.3 resume los principales métodos de obtención de los metales de la primera serie de transición. El titanio se obtiene mediante el proceso Kroll que se basa en la formación del TiCl_4 , a partir de rutilo, y posterior reducción con magnesio metal para dar esponja de titano, que se purifica por descomposición térmica del tetrayoduro sobre un filamento de wolframio (método van Arkel y de Boer). El vanadio metálico se obtiene a través de un proceso que comienza con la calcinación de mineral triturado con NaCl o Na_2CO_3 a 850°C para dar NaVO_3 . Un extracto acuoso de este sólido se acidifica para dar "pastel rojo", una vez deshidratado da el V_2O_5 que se reduce con calcio.

El cromo metal se prepara bien químicamente a partir de Cr_2O_3 , que se obtiene a partir de la cromita por transformación de la misma en dicromato de sodio y posterior reducción con coque, o electroquímicamente a partir de disoluciones de Cr(III) y Cr(VI). El Cr_2O_3 se reduce a cromo mediante reducción con aluminio o carbón. La obtención electroquímica de Cr requiere la transformación del mineral de cromo en alumbre, $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, que se redisuelve en la celda electrolítica de diafragma con cátodo de acero inoxidable para dar Cr electrolítico. El manganeso se puede obtener por reducción electroquímica de disoluciones acuosas de MnSO_4 empleando un cátodo de acero inoxidable. También se puede obtener por aluminotermia o silicotermia de los óxidos de manganeso (MnO_2).

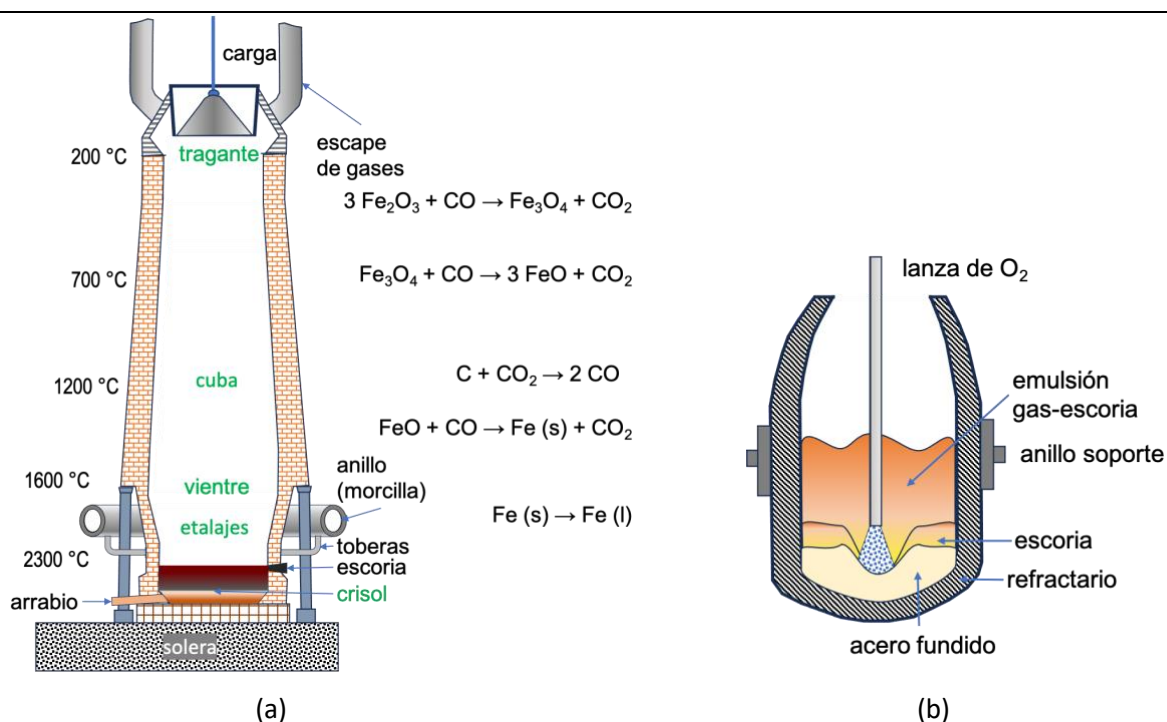


Figura 15. 1. (a) Esquema de un alto horno para la producción de hierro.¹² (b) Convertidor LD para la obtención de acero

La producción industrial de hierro implica la reducción de óxidos de hierro con coque en un alto horno (figura 15.1). El hierro producido por este método contiene un 4% de C y se denomina arrabio, que es frágil y difícil de trabajar. Para reducir el contenido de carbono (< 1.7 %C) se debe convertir en acero. La fabricación de acero implica convertir el arrabio y la chatarra de acero mediante el proceso de oxígeno básico (siderurgia Linz-Donawitz) en acero o la reducción directa del hierro en un horno de arco eléctrico.

Tabla 15.3. Métodos de obtención de los metales de la 1ª serie de transición.

1 ST	Método
Sc	Electrolisis: $\text{ScCl}_3 + \text{KCl} + \text{LiCl}$ en Zn(cátodo) \rightarrow Sc/Zn (aleación) \rightarrow Sc (por destilación) Reducción química: ScF_3 (Ca) en Zn + LiF (1100 °C; He atmósfera) \rightarrow Sc/Zn (aleación) \rightarrow Sc (por destilación)
Ti	Proceso Kroll: $1) \text{TiO}_2 + 2 \text{C} + 2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{TiCl}_4 + 2 \text{CO}$; $2) \text{TiCl}_4 + 2 \text{Mg} \rightarrow \text{Ti} + 2 \text{MgCl}_2$ Purificación: método van Arkel-de Boer: $\text{TiI}_4 \rightarrow \text{Ti} + 2 \text{I}_2$
V	$\text{V}(\text{mineral}) + \text{NaCl}/\text{NaCO}_3$ (850 °C) + $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (<i>red cake</i>) $\rightarrow \text{V}_2\text{O}_5 + 5 \text{Ca}$ (950 °C) $\rightarrow 2 \text{V} + 5 \text{CaO}$
Cr	Conversión química: $2 \text{FeCrO}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ (s) + $2 \text{Na}_2\text{CrO}_4$ (aq) + 2CO_2 (g) Conversión química: $2 \text{Na}_2\text{CrO}_4$ (aq) + $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (aq) + H_2O Reducción: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{coque} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$ Aluminotermia: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2 \text{Al} \rightarrow 2 \text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$
Mn	Aluminotermia: $3 \text{MnO} + 2 \text{Al} \rightarrow 3 \text{Mn} + \text{Al}_2\text{O}_3$ Electrolisis: $\text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$
Fe	Alto horno: reducción: $3 \text{Fe}_2\text{O}_3$ (s) + CO (g) $\rightarrow 2 \text{Fe}_3\text{O}_4$ (s) + CO_2 (g) reducción: Fe_3O_4 (s) + CO (g) $\rightarrow 3 \text{FeO}$ (s) + CO_2 (g) descomp. caliza: CaCO_3 (s) $\rightarrow \text{CaO}$ (s) + CO_2 (g) formación CO: C (s) + CO_2 (g) $\rightarrow 2 \text{CO}$ (g) reducción: FeO (s) + CO (g) $\rightarrow \text{Fe}$ (s) + CO_2 (g) escoria: $\text{SiO}_2 + \text{CaO} \rightarrow \text{CaSiO}_3$
Co	Aluminotermia: $3 \text{Co}_3\text{O}_4 + 8 \text{Al} \rightarrow 4 \text{Al}_2\text{O}_3$ (s) + 9Co Alto horno: $\text{Co}_3\text{O}_4 + 2 \text{C} \rightarrow 2 \text{CO}_2$ (g) + 3Co
Ni	Reducción: $\text{NiO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Ni}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ Purificación, (Mond): $\text{Ni}(\text{s}) + 4 \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g})$ $\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g})$ (calentado 220–250 °C) $\rightarrow \text{Ni}(\text{s}) + 4 \text{CO}(\text{g})$
Cu	Conversión química: $2 \text{CuFeS}_2 + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{FeO} + 2 \text{CuS} + 2 \text{SO}_2$ Tostación: $2 \text{Cu}_2\text{S}(\text{s}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + 2 \text{SO}_2(\text{g})$ Reducción: $\text{Cu}_2\text{S}(\text{s}) + 2 \text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow 6 \text{Cu}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g})$ Reducción: $3 \text{Cu}_2\text{S}(\text{s}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6 \text{Cu}(\text{s}) + 3 \text{SO}_2(\text{g})$ Refino electrolítico: Ánodo: $\text{Cu}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$ Cátodo: $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$
Zn	Pirometalurgia tostación: $\text{ZnS}(\text{s}) + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{ZnO}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g})$ tostación: $\text{ZnCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{ZnO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ reducción: $\text{ZnO}(\text{s}) + \text{C} \rightarrow \text{Zn}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$ Electrodeposición: lixiviación: $\text{ZnO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ electrolisis: $2 \text{ZnSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Zn}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$

La extracción de cobalto está ligada a la industria del cobre y níquel. se obtiene por tostación de sus minerales con soda (Na_2CO_3) y nitrato de potasio (KNO_3), parte del azufre y arsénico se volatiliza, el resto permanece como sulfatos y arseniatos junto con los óxidos de Cu, Ni y Co. Sucesivos tratamientos dan como Co_3O_4 , que se reduce con coque o aluminio para dar el metal.¹³ Para separar el níquel de los otros metales, como el cobalto y el hierro, existen dos alternativas. Uno es un proceso electrolítico mediante el cual obtiene Ni

(99.9%) por electrolisis de disoluciones de sulfato o cloruro de níquel. El otro proceso utiliza una reacción química reversible conocida como proceso Mond. En esta reacción, el níquel metálico reacciona a 60 °C con monóxido de carbono para formar un gas incoloro, Ni(CO)₄ (T_{BOIL} 43 °C). Calentando el gas a 200 °C desplaza el equilibrio en la dirección opuesta, depositando Ni (99.95%). La metalurgia del cobre, varía según la composición de la mena. Los óxidos y carbonatos se reducen con carbono. Los sulfuros han de triturarse y concentrarse por flotación. Los concentrados se funden en un horno de fusión por llama (*flash smelting*) que produce cobre metálico en bruto. Este cobre se purifica por electrólisis, obteniéndose barras con una pureza que supera el 99.9 %.¹⁴ El cinc metálico se puede obtener por dos métodos básicos: pirometalurgia o por electrodeposición. El primero consiste en la reducción del ZnO, obtenido por tostación de ZnS o ZnCO₃, con carbón. La electrodeposición se basa en la reducción electroquímica de una disolución de ZnSO₄.

Propiedades atómicas. Las propiedades atómicas de los metales de la 1ª serie de transición aparecen resumidas en la tabla 15.5. La mayoría de los metales de esta serie con Z impar presentan un único isótopo estable, en cambio los de Z par presentan entre 3 y 5.

La configuración electrónica general de esta serie es [Ar]3dⁿ4s², donde n: 1-10, con la excepción de Cr y Cu (Cr: [Ar]3d⁵4s¹; Cu: [Ar]3d¹⁰4s¹), debido a que las energías de intercambio son máxima par d⁵ y d¹⁰. El número de electrones de valencia se incrementa hasta el Mn (7 e-), en los metales posteriores el estado de oxidación M(II) se vuelve más estable frente al M(III), los estados de oxidación más altos son cada vez más oxidantes.

El incremento de la carga nuclear efectiva a lo largo de la serie tiene dos consecuencias: el aumento de los potenciales de ionización y una disminución de los radios atómicos. El primer potencial de ionización, [Ar]3dⁿ4s² → [Ar]3dⁿ4s¹, claramente aumenta al ir del Sc al Zn, pero el 2º potencial, [Ar]3dⁿ4s¹ → [Ar]3dⁿ, presenta las excepciones del Cr y Cu, fruto del cambio en las energías de intercambio para los procesos Mⁿ⁺(g) → M⁽ⁿ⁺¹⁾⁺(g). Las energías de intercambio se obtienen calculando el número de pares de electrones con espines paralelos y multiplicarlo por K. Claramente se ve en la tabla 15.4. por qué el 2º potencial de ionización del Cr y Cu es notablemente alto.

$${}^n C_r = \frac{n!}{r!(n-r)!} \quad {}^n C_2 = \frac{n!}{2!(n-2)!}$$

Tabla 15.4. Variación en las energías de intercambio para los procesos: a) Mⁿ⁺(g) → M⁽ⁿ⁺¹⁾⁺(g); b) M(g) → M⁻(g)

Config. M(g)	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰
Energía intercambio	0	K	3K	6K	10K	10K	11K	13K	16K	20K
Config M ⁿ⁺	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰
Δ energía intercambio proceso a	0	K	2K	3K	4K	0	K	2K	3K	4K
Config M	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰
Δ energía intercambio proceso b	K	2K	3K	4K	0	K	2K	3K	4K	0

La afinidad electrónica aumenta en dos tramos: desde el Sc hasta el Cr, y luego desde el Fe hasta el Cu, no es estable ni para el Mn, [Ar]3d⁵4s², ni el Zn, [Ar]3d¹⁰4s², en estos casos la variación de energía de intercambio es 0. La electronegatividad se incrementa a lo largo del periodo, aunque la variación es pequeña, consecuencia del aumento del potencial de ionización, esto hace que el enlace en los compuestos isoestequiométricos de la serie se vuelva cada vez más covalente. A lo largo de la serie el tamaño del átomo disminuye a medida que aumenta Z_{eff}, los datos del Apéndice A1 confirman esta tendencia para el radio atómico, pero en el caso del radio metálico, que depende de la estructura en estado sólido, tenemos las excepciones del Mn y Cu, que presentan mayor tamaño de lo esperado. El Zn presenta un mayor tamaño debido a que ha completado la capa d y deja de ser de valencia, con lo que el poder de apantallamiento aumenta, lo que hace que los electrones 4s estén más alejados.

Propiedades físicas. Los elementos de la 1ª serie de transición son metales. Los puntos de fusión, ebullición y entalpías de atomización están correlacionados (Tabla 15.5). Las ΔH_{AT} reflejan la fortaleza del enlace metal-metal en sus estructuras, estos valores aumentan hasta el V para ir decreciendo paulatinamente hasta el Zn, los valores de Cr y especialmente Mn son anormalmente bajos por razones asociadas a su configuración electrónica y a un llenado *no-aufbau* de la banda d, pues muchos de los espines permanecen paralelos ocupando orbitales que son mayoritariamente antienlazantes, lo que debilita el enlace metal-metal. Además, todos los metales cristalizan en estructuras compactas con excepción del Mn que presenta una estructura cúbica no compacta. La disminución del radio metálico y el incremento de la masa atómica conduce a un incremento de la densidad del metal a medida que avanzamos en la serie. La gran variación en la densidad es de una gran importancia tecnológica. La conductividad eléctrica aumenta hasta el Cu, siendo el segundo metal con mayor conductividad, aquí también el Mn es la excepción, pues su conductividad es dos órdenes de magnitud menor que la del cobre.

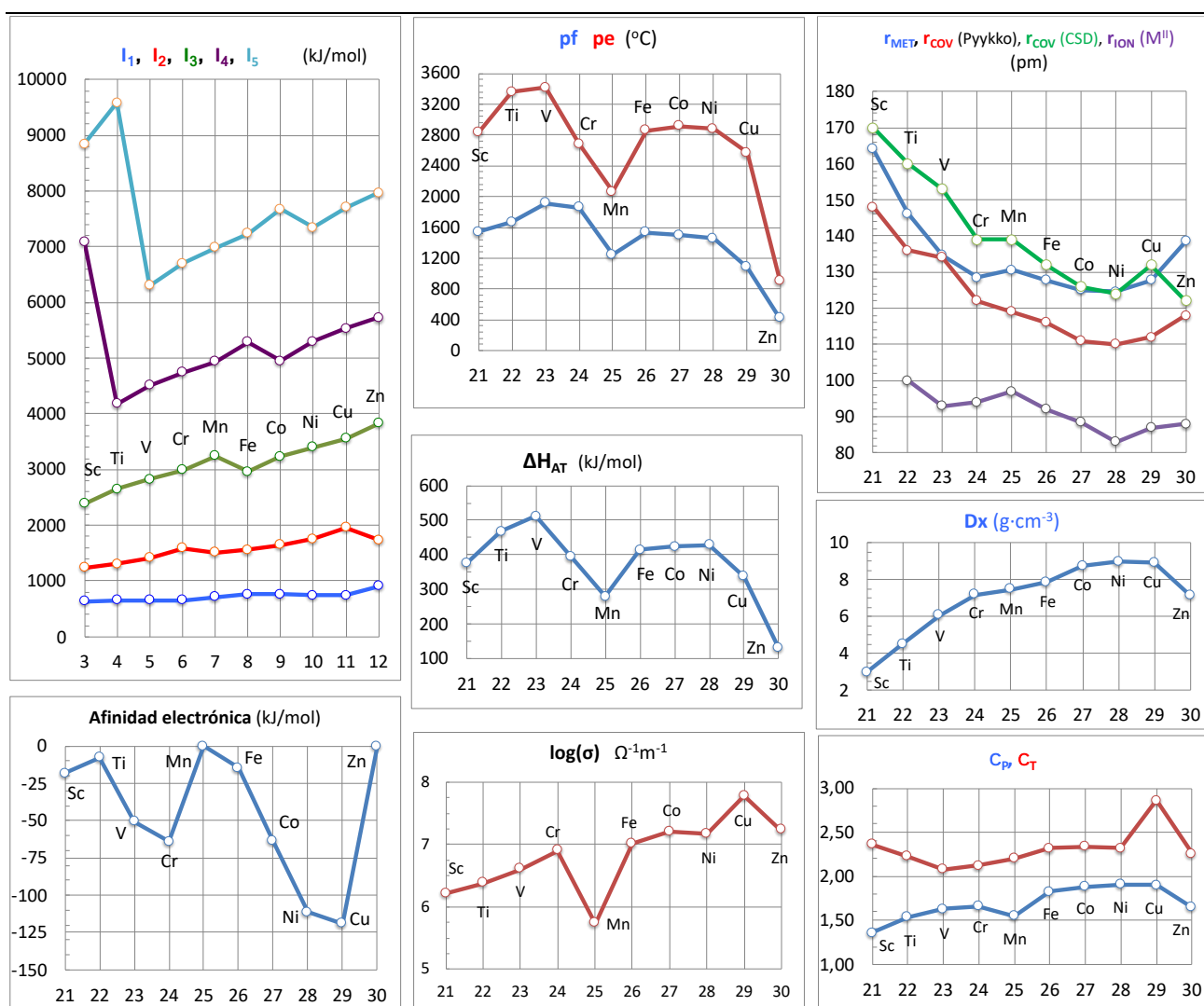


Figura 15.2. Tendencias periódicas de algunas propiedades atómicas y físicas de los metales de la 1ª serie de transición.

Tabla 15.5. Propiedades físicas de los elementos de la 1ª serie de transición (JANAF-NIST)¹⁵

		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
p.f.	°C	1541	1670	1910	1863	1246	1537	1495	1455	1084.62	419.53
p.e.	°C	2830	3358	3417	2679	2062	2860	2912	2883	2570	907
ΔH_{AT}	kJ·mol ⁻¹	376.02	467.14	510.95	394.51	279.37	413.96	423.08	427.65	337.15	130.18
ρ (25°C)	g·cm ⁻³	2.985	4.506	6.000	7.150	7.300	7.870	8.860	8.902	8.960	7.140
σ	$\Omega^{-1}m^{-1}$	1.639x10 ⁶	2.381x10 ⁶	4.032x10 ⁶	7.874x10 ⁶	5.405x10 ⁵	1.030x10 ⁷	1.602x10 ⁷	1.462x10 ⁷	5.997x10 ⁷	1.690x10 ⁷
k	Wm ⁻¹ K ⁻¹	15.8	21.9	30.7	93.9	7.81	80.4	100	90.9	401	116
E	Gpa	74.4	120.2	127.6	279	191	208.2	211	199.5	129.8	104.5

En la Tabla 15.6 se muestran los estados de oxidación (EO) más comunes de los metales de la 1ª serie de transición, los valores conocidos van desde -4 hasta +8. Es frecuente hablar de “estabilidad del estado de oxidación”, o de estados de oxidación “frecuentes” o “característicos”, la valencia máxima corresponde al uso de todos los electrones de valencia, esto ocurre para los grupos 3-7, los estados de oxidación altos o intermedios son los EO > +2 y los estados de oxidación inferiores son +1, 0 y los negativos. Los estados de oxidación 0 y negativos se dan fundamentalmente en compuestos organometálicos. Se observa que al pasar del Sc al Zn:

a) el EO máximo se hace más inestable, debido a que el salto de energía entre el $I_{n(EO_{max})}$ y $I_{n(EO_{max})-1}$ cada vez es mayor. Así, el permanganato y las especies de Cr(VI) son oxidante, las de V(V) mucho menos y las de Ti y Sc son las más estables.

b) el EO +2 se hace más estable en detrimento del EO +3 que se vuelve más inestable. Esto es debido a que a partir del Fe el tercer potencial de ionización aumenta más rápidamente que el 2º, (ver diagramas de Frost en el apéndice), lo que hace que el valor de $(I_1+I_2+I_3)$ no se vea del todo compensado por una mayor entalpía de hidratación del M^{3+} .

Tabla 15.6. Estados de oxidación más comunes de los elementos de la 1ª serie de transición (en negrita los más comunes) junto con el color de sus disoluciones acuosas

Elemento	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Grupo	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Z	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Config. [Ar] ⁺	3d ¹ 4s ²	3d ² 4s ²	3d ³ 4s ²	3d ⁵ 4s ¹	3d ⁵ 4s ²	3d ⁶ 4s ²	3d ⁷ 4s ²	3d ⁸ 4s ²	3d ¹⁰ 4s ¹	3d ¹⁰ 4s ²
EO			-1	-4, -2, -1	-3, -2, -1	-2	-1			
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
			1	1	1	1	1	1	1	1
		2	2	2	2	2	2	2	2	2
	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
		4	4	4	4	4	4	4		
			5	5	5		5			
				6	6	6				
					7					

Estructura cristalina. La Tabla 15.7 resume los datos cristalográficos de las estructuras de los metales de transición. Sc, Ti, Co y Zn cristalizan en una celda hexagonal estructura tipo hcp-Mg, V, Cr y Fe cristalizan en una celda cúbica centrada en el interior tipo bcc-W, Ni y Cu cristalizan en una celda cúbica centrada en las caras tipo fcc-Cu y el Mn cristaliza en una celda cúbica compleja con 58 átomos por celda unidad (Figura 15.3). Las densidades aumentan desde el Sc hasta el Cu, para disminuir con el Zn, ya que este tiene la capa d completa.

Tabla 15.7. Datos cristalográficos de las estructuras de los metales de la 1ª serie de transición

	α -Sc	α -Ti	V	Cr	α -Mn	α -Fe	Co	Ni	Cu	Zn
ICSD	164088	43416	653395	44731	44932	52258	184251	43397	52256	653501
GE	P6 ₃ /mmc (194)	P6 ₃ /mmc (194)	I m3-m (229)	I m3-m (229)	I4-3m (217)	I m3-m (229)	P6 ₃ /mmc (194)	F m3-m (225)	F m3-m (225)	P6 ₃ /mmc (194)
Pearson	[hcp-Mg] hP2	[hcp-Mg] hP2	[bcc-W] cI2	[bcc-W] cI2	[Mn(cI58)] cI58	[bcc-W] cI2	[hcp-Mg] cI2	[fcc-Cu] cF4	[fcc-Cu] cF4	[hcp-Mg] hP2
a Å	3.3098(5)	2.9508(2)	3.0309	2.88494(7)	8.9125	2.8665(2)	2.520(3)	3.5157	3.6150(2)	2.66469(2)
c	5.266(1)	4.6855(3)					4.074(9)			4.94616(4)
V Å ³	49.96	35.33	27.84	24.01	707.94	23.55	22.41	43.45	47.24	30.42
Z	2	2	2	2	58	2	2	4	4	2
D _x g·cm ⁻³	2.9888	4.5027	6.0762	7.1925	7.4743	7.8750	8.7351	8.9741	8.9352	7.1379
M-M pm	325.4	289.7	262.5	249.8	224-291	248.2	250.3	248.6	255.6	266.5
T K	298	301	300	293	298	291	293	300	291	295

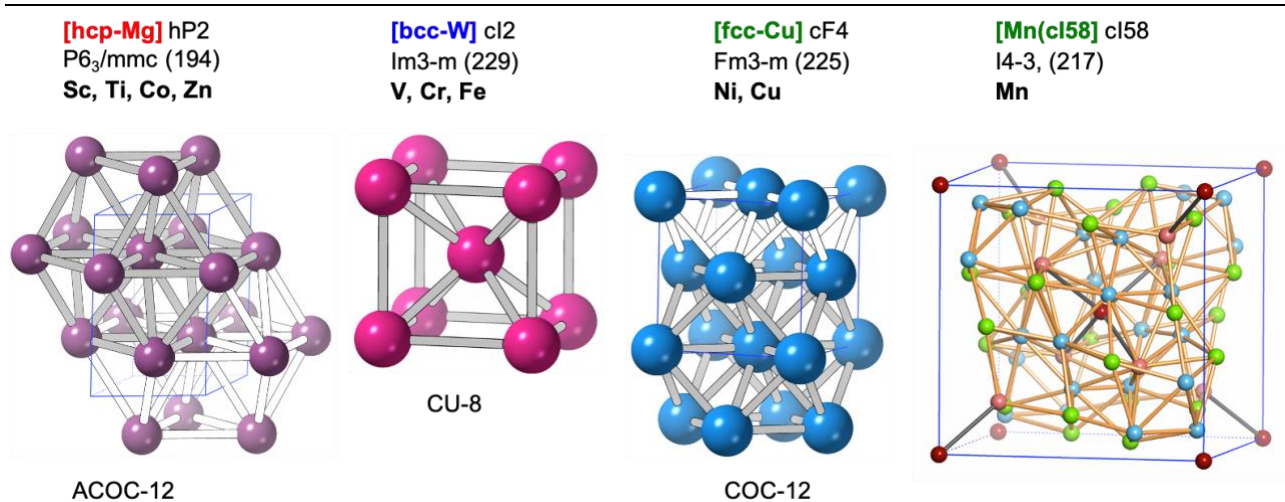
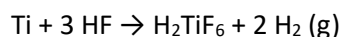
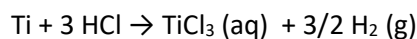


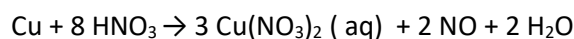
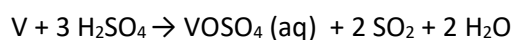
Figura 15.3. (a) Estructuras cristalinas tipo de los elementos de la 1ª serie de transición.

Propiedades químicas. La variación en los potenciales de reducción estándar refleja la disminución de la capacidad reductora a lo largo del periodo. Este hecho tiene su origen en el aumento de los potenciales de ionización que no es compensado del todo por las entalpías de hidratación de los iones M²⁺. Para los iones M³⁺ el valor de (I₁+I₂+I₃) aumenta apreciablemente en los metales de la derecha de la serie y no se vea del todo compensado por una mayor entalpía de hidratación del M³⁺.

En sus reacciones con ácidos no oxidantes como HCl y H₂SO₄ (dil) sólo reaccionan los metales electropositivos con desprendimiento de H₂ formando compuestos de M³⁺ (M: Sc, Ti, V, Cr) o M²⁺ (M: Mn, Fe, Co y Ni), por ejemplo, Ti y V se disuelven en HCl para dar los hexaacuocomplejos [M(H₂O)₆]³⁺ y algún cloroacuocomplejo; y Cr, Mn, Fe, Co, Ni dan los iones [M(H₂O)₆]²⁺.



Los ácidos oxidantes como el HNO₃ y H₂SO₄ (conc) tienen un efecto pasivador debido a la formación de una capa protectora de óxido en la superficie (Cr y Fe). El Cu sólo se disuelve en ácidos oxidantes.



Los metales Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co y Ni deberían reaccionar con NaOH (aq) para dar H₂ y el correspondiente hidróxido, pero la insolubilidad de estos detiene la reacción, sólo el Sc reacciona, pues forma hidroxicomplejos solubles.



Los metales primeros de la serie reaccionan con oxígeno cuando están finamente divididos, pero los finales necesitan altas temperaturas, Co se oxida a 300 °C, Cu se oxida en aire cuando se calienta al rojo para dar CuO. En ambientes húmedos el Cu se recubre de una capa verde constituida por un carbonato básico.

Al ser los electrones *d* mucho menos penetrantes que los *s* o *p* se van a ver fuertemente afectados por el entorno electrónico (disolvente y ligandos). Las propiedades de los iones de los metales de transición son muy dependientes del número de electrones *d* y de como se disponen estos en los orbitales *d*. Asimismo, los electrones *d* también influyen significativamente en el entorno de coordinación del ion metálico. El conocimiento de *dⁿ* es crítico para comprender el color, magnetismo y reactividad de los iones de metales de transición. Los metales de transición se caracterizan por:

- formar compuestos con estados de oxidación variables.
- su tendencia a formar complejos.
- formar compuestos coloreados.
- ser útiles como catalizadores.

3. Compuestos de los metales de la 1ª serie de transición

Hidruros. El hidrógeno reacciona con los metales de transición para dar hidruros metálicos. Se obtienen fácilmente calentando el metal en presencia de H₂ a diferentes P y T. La formación de estos hidruros es exotérmica a pesar de la elevada energía de activación requerida para disociar la molécula de hidrógeno, que se puede liberar calentando el hidruro a altas temperaturas.

Propiedades. En general, son similares a aquellas de los metales de los que provienen: son duros, tienen un brillo metálico, conducen la electricidad y tienen propiedades magnéticas. Suelen ser sólidos negros y pulverulentos. A menudo son pirofóricos (arden espontáneamente al aire) y con una densidad menor a la de los metales que los originan. Suelen presentar una estequiometría poco definida y variable entre un cierto intervalo (Compuestos no estequiométricos: MH_x).

Los hidruros MH₂ presentan todos una estructura tipo fluorita, mientras que los MH adoptan diferentes estructuras tipo (Tabla 15.8).

Tabla 15.8. Hidruros de los metales de la 1ª serie de transición (ICSD 2021)

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Estructuras tipo
1		TiH		CrH	MnH			NiH	CuH		ZrH, tP8, 3D, SP-4 ZnS, hP4, 3D, T-4 NiAs, hP4, 3D, OC-6 NaCl, cF8, 3D, OC-6 FeH, hP8, 3D, TPR-6, HPR-12
2	ScH ₂	TiH ₂ TiH ₂	VH ₂	CrH ₂							CaF ₂ , cF12, 3D, CU-8 ThH ₂ , tI6, 3D, CU-8
x	ScH _{2.9}	Ti ₂ H TiH _x	V ₂ H				CoH _x	Ni ₂ H NiH _x			V ₂ H, tI24, 3D, vOC-3 BiTeI, hP3, 2D, vOC-3

Haluros. Los metales de transición forman haluros binarios MX_n, (n:1-8). Muchos de ellos forman compuestos hidratados MX_n·mH₂O. El carácter del enlace M-X varía entre covalente y iónico en función de X, de M y del EO de este. El carácter iónico disminuye en el orden F > Cl > Br > I, (Esquema 15.1).

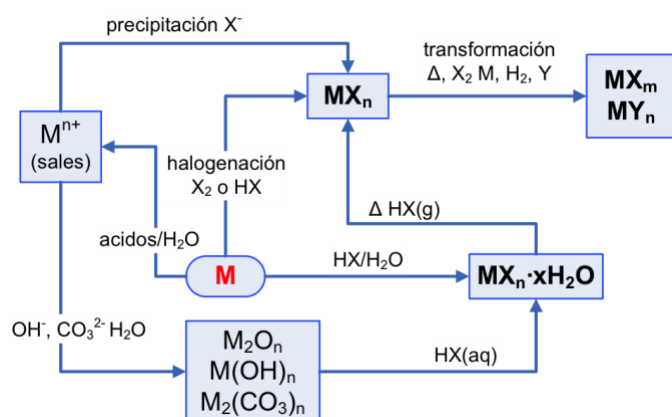
Se preparan por los siguientes métodos:

- Halogenación directa de metales
 $M + n/2 X_2 \rightarrow MX_n$
- Halogenación de compuestos
 $MY_n + n X^- \rightarrow MX_n + n Y^-$
- Deshalogenación de haluros superiores
 $MY_{n+m} + n X^- \rightarrow MX_n + m/2 X_2$

Los haluros inferiores se suelen preparar en agua con HCl, se obtienen en forma de sales hidratadas.

Los haluros superiores se obtienen por reacción del metal con los halógenos a elevadas T y P: ScX₃, TiX₄, VF₅, VX₄, CrF₅, CrX₃, MnF₄, FeX₃, CoF₃ NiX₂, CuX₂.

Propiedades. El intervalo de estabilidad presentado por los haluros metálicos es muy amplio. El VBr₄ descompone a -23 °C, pero los difluoruros MF₂ son muy estables y funden sin descomponerse a T muy altas. Los estados de oxidación más altos se alcanzan más fácilmente en el orden F > Cl > Br > I, y los estados de oxidación más bajas se alcanzan más fácilmente en el orden inverso.



Esquema 15.1. Síntesis de haluros de metales de la 1ª serie de transición.

La reacción de MX_n en H_2O va a depender de M , X y n , además de T y otras condiciones. La mayoría de los haluros en EO intermedios son muy solubles. Sin embargo, los MF_2 (M : V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu) y ScF_3 son poco solubles. Al aumentar el EO del metal los MX_n son más covalentes y la hidrólisis se hace más extensa. El $TiCl_4$ se es un líquido que reacciona vigorosamente con el agua y desprende HCl, la velocidad de reacción sigue el orden $F \ll Cl < Br < I$, de hecho, los fluoruros resisten lo suficiente como para permitir la cristalización del hidrato.

Tabla 15.9. Haluros de los metales de la 1ª serie de transición (ICSD, 2021)

EO	X	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Estructuras Tipo
1	F Cl Br I	ScCl								CuF CuCl CuBr CuI		ZrCl, hR4, 2D, vOC-3 ZnS, cF8, 3D, OC-6
2	F Cl Br I		TiF ₂ TiCl ₂ TiBr ₂	VF ₂ VCl ₂ VBr ₂ VI ₂	CrF ₂ CrCl ₂ CrBr ₂ CrI ₂	MnF ₂ MnCl ₂ MnBr ₂ MnI ₂	FeF ₂ FeCl ₂ FeBr ₂ FeI ₂	CoF ₂ CoCl ₂ CoBr ₂ CoI ₂	NiF ₂ NiCl ₂ NiBr ₂ NiI ₂	CuF ₂ CuCl ₂ CuBr ₂	ZnF ₂ ZnCl ₂ ZnBr ₂ ZnI ₂	CaF ₂ , cF12, 3D, CU-8 TiO ₂ tP6, 3D, OC-6 CdCl ₂ , hR3, 2D, OC-6 CdI ₂ , hP3, 2D, OC-6 SiS ₂ , tI12, 3D, T-4 ZnBr ₂ , tI96, 3D, T-4
3	F Cl Br I	ScF ₃ ScCl ₃	TiF ₃ TiCl ₃ TiBr ₃ TiI ₃	VF ₃ VCl ₃	CrF ₃ CrCl ₃ CrBr ₃ CrI ₃	MnF ₃	FeF ₃ FeCl ₃ FeBr ₃	CoF ₃	NiF ₃			FeF ₃ , hR8, 3D, OC-6 BiI ₃ , hR8, 2D, OC-6 RhBr ₃ , mS16, 2D, OC-6 LiSbF ₆ , hR8, 3D, OC-6
4	F Cl Br I		TiF ₄ TiCl ₄ TiBr ₄ TiI ₄	VF ₄ VCl ₄	CrF ₄	MnF ₄						TiF ₄ , oP60, 1D, OC-6 SnI ₄ , cP40, CM, T-4 XeF ₄ , mP10, 1D, OC-6 SiCl ₄ , mP20, CM, T-4 TiI ₄ , mS20, 1D, OC-6 NbOCl ₃ , tP20 1D, OC-6 MnF ₄ , tI80, 3D, OC-6 VF ₅ , aP12, 1D, OC-6 UBr ₅ , oP48, CM, OC-6 CrF ₅ , oP24, 1D, OC-6
5	F Cl			VF ₅ VCl ₅	CrF ₅							Cr ₂ F ₅ , mS28, 3D, SP-4/OC-6
2/3	F				Cr ₂ F ₅							Cr ₂ F ₅ , mS28, 3D, SP-4/OC-6

En cuanto a las estructuras cristalinas (Tabla 15.9), los haluros de metales en EO altos suelen presentar baja dimensionalidad: cadenas o especies moleculares. En los haluros MX_2 y MX_3 bromuros y yoduros presentan estructuras bidimensionales así como la mayoría de los cloruros. En cambio, los fluoruros adoptan estructuras tridimensionales. La coordinación del metal es mayoritariamente octaédrica, con la excepción de algunas sales de cinc y algunos tetrahaluros.

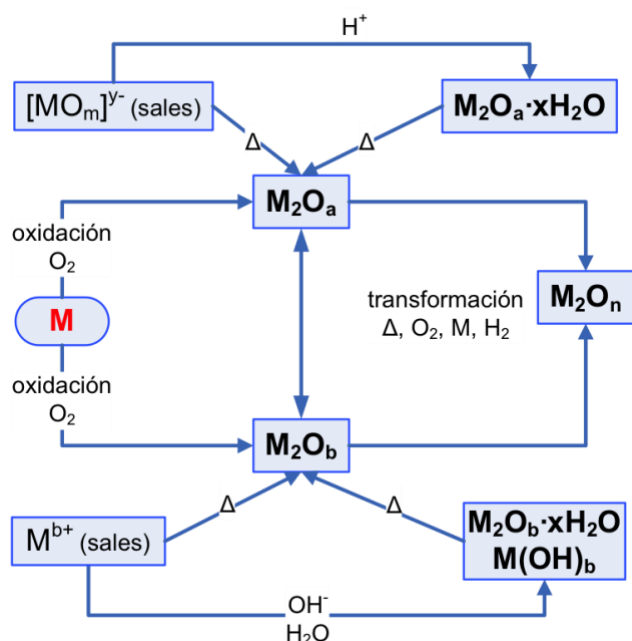
Óxidos. Los óxidos binarios de los elementos de la primera serie de transición M_xO_y presentan un amplio

intervalo de composición. Muchos son minerales que se emplean en la obtención de los metales.

Las reacciones que conducen a los óxidos de los metales de transición son del mismo tipo que para los elementos representativos (Esquema 15.2).

- Síntesis directa: $x M + y/2 O_2 \rightarrow M_xO_y$
 - $2 M + 3/2 O_2 \rightarrow M_2O_3$ (M: Sc, Cr, Fe)
 - $M + 1/2 O_2 \rightarrow MO$ (M: Fe, Co, Ni, Cu)
- Síntesis a partir oxosales, $M_y[EO_m]_n$. Descomposición térmica de carbonatos, nitratos, sulfatos, oxalatos:
 - $MCO_3 \rightarrow MO + CO_2 (g)$
 - $M(NO_3)_2 \rightarrow MO + 2 NO_2 (g) + 1/2 O_2 (g)$
 - $MC_2O_4 \rightarrow MO + CO (g) + CO_2 (g)$
- Síntesis a partir de metalo-oxosales, $M'_y[MO_m]_n$. Las metaloxo-sales se convierten en óxidos hidratados con ácidos fuertes
 - $2 NaVO_3 + H_2SO_4 + x H_2O \rightarrow V_2O_5 \cdot x H_2O$
 - $2 KMnO_3 + H_2SO_4 + x H_2O \rightarrow Mn_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$
 - $Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow 2 CrO_3 + Na_2SO_4 + H_2O$
- Síntesis a partir de otros óxidos
 - $Ti + TiO_2 \rightarrow TiO$
 - $Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2 FeO + H_2O$
- Síntesis a partir de óxidos hidratados e hidróxidos
 - $M^{n+} (aq) + n OH^- \rightarrow M(OH)_n \rightarrow M_2O_n$
 - $M^{n+} (aq) + 2n OH^- + x H_2O \rightarrow M_2O_n \cdot xH_2O + n H_2O$
 - $M_2O_n \cdot xH_2O + calor \rightarrow M_2O_n$

óxidos: [M: V(III), V(II), Cu(I)]; hidróxidos: [M: Sc(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Fe(II), Co(II), Co(III), Ni(II), Cu(II)]



Esquema 15.2. Síntesis de óxidos de metales de la 1ª serie de transición.

Propiedades. Tienen altos puntos de fusión y ebullición. Son prácticamente insolubles en agua, pues poseen un apreciable carácter covalente. Los óxidos de metales bi- y trivalentes suelen ser óxidos básicos, mientras que los óxidos con el metal en estados de oxidación más elevado son ácidos.

Tabla 15.10. Óxidos de los metales de la 1ª serie de transición.

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Estructuras Tipo
1									Cu ₂ O		Cu ₂ O, cP6, 3D, L-2
2	ScO	TiO	VO	CrO	MnO	FeO	CoO	NiO	CuO	ZnO	NaCl, cF8, 3D, OC-6 CuO, mS8, 3D, SP-4
			V ₃ O ₅		Mn ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄	Co ₃ O ₄				CdMn ₂ O ₄ , tI28, 3D, T-4/OC-6 MgAl ₂ O ₄ , cF56, 3D, T-4/OC-6
3	Sc ₂ O ₃	Ti ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃					Mn ₂ O ₃ , tP80, 3D, OC-6 Al ₂ O ₃ , hR10, 3D, OC-6
4		TiO ₂	VO ₂	CrO ₂	MnO ₂		CoO ₂ CoO ₂	NiO ₂	CuO ₂	ZnO ₂	TiO ₂ , tP6, 3D, OC-6 CdI ₂ , hP3, 2D, OC-6 CoO ₂ , mS6, 2D, OC-6 CuO ₂ , oF12, 1D, SP-4 FeS ₂ , cP12, 3D, OC-6
5			V ₂ O ₅								V ₂ O ₅ , oP14, 2D, vOC-5
6				CrO ₃							CrO ₃ , oS16, 1D, T-4
7					Mn ₂ O ₇						Mn ₂ O ₇ , mP72, CM , T-4

Los óxidos binarios pueden presentar estructuras moleculares o extendidas. Los óxidos con EO del metal altos suelen adoptar estructuras moleculares Mn₂O₇ (CM) o de baja dimensionalidad como CrO₃ (1D); V₂O₅ (2D); NiO₂ (2D); CoO₂ (2D); CuO₂ (1D). Las estructuras 3D corresponden a los óxidos con EO del metal más bajos (Tabla 15.10). Finalmente, el ZnO₂ es un peróxido con estructura tipo pirita.

4. Aplicaciones de los metales de la 1ª serie de transición^{11, 16}

Escandio. Los principales usos del escandio fueron en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) y aleaciones de aluminio y escandio. Otros usos para el escandio incluyen cerámica, electrónica, láseres, iluminación e isótopos radiactivos. Las aleaciones de escandio y aluminio se producen para aplicaciones deportivas, aeroespaciales y otras aplicaciones de alto rendimiento. Algunos láseres que contienen escandio se utilizan en aplicaciones de defensa y en tratamientos dentales. En iluminación, el yoduro de escandio se utiliza en las luces de alta intensidad de vapor de mercurio para simular la luz natural. Se usan isótopos de escandio como agente de rastreo en el refinado de petróleo.

Titanio. El titanio se obtiene principalmente de los minerales ilmenita, leucoxeno y rutilo. Como metal, el titanio es bien conocido por su resistencia a la corrosión y por su alta relación resistencia/peso. La industria aeroespacial emplea aleaciones de titanio. Alrededor de 1000 ton/año de la aleación Ti-6Al-4V se emplean en la fabricación de prótesis de cadera y rodilla y en implantes dentales. Una parte importante del titanio se consume en forma de dióxido de titanio (TiO₂), un pigmento blanco en pinturas, papel y plásticos. El pigmento TiO₂ se caracteriza por su pureza, alto índice de refracción, tamaño de partícula y propiedades de superficie.

Vanadio. El vanadio se usa en aleaciones ferrosas, para mejorar sus propiedades. Tenacidad y la resistencia a la fatiga de las aleaciones de vanadio en ejes, cigüeñales, engranajes y otros componentes críticos. El vanadio se ha usado junto con el aluminio para dar la resistencia a las aleaciones de titanio. Otro uso no metalúrgico del vanadio es como catalizadores para la producción de anhídrido maleico y ácido sulfúrico. El V₂O₅ se emplea como pigmento en cerámicas y vidrio y como catalizador en la fabricación de imanes superconductores. También se emplea en las cremas de protección solar pues las NP de TiO₂ impiden que la radiación UV alcance la piel.

Cromo. El cromo tiene una amplia gama de usos en metales, productos químicos y refractarios. El uso de cromo para producir acero inoxidable y aleaciones no ferrosas son dos de sus aplicaciones más importantes. Otras aplicaciones son en acero aleado, metalizado, pigmentos, procesamiento de cuero, catalizadores, tratamientos de superficies y refractarios.

Manganeso. El manganeso es demasiado frágil para ser de mucha utilidad como metal puro. Se utiliza principalmente en aleaciones, como el acero. El acero al manganeso contiene aproximadamente un 13% de manganeso. Es extremadamente resistente y se utiliza para vías de ferrocarril, cajas fuertes, cañones de rifles y barrotos de prisiones. Las latas de bebidas están hechas de una aleación de aluminio con 1.5% de manganeso, para mejorar la resistencia a la corrosión. Con aluminio, antimonio y cobre forma aleaciones altamente magnéticas. El óxido de manganeso (IV) se utiliza como catalizador, aditivo de caucho y para decolorar el vidrio que se tiñe de verde por las impurezas de hierro. El sulfato de manganeso se usa para fabricar un fungicida. El óxido de manganeso (II) es un poderoso agente oxidante y se utiliza en análisis cuantitativos. También se utiliza para fabricar fertilizantes y cerámica. El manganeso también es un componente clave de ciertas aleaciones de aluminio ampliamente utilizadas y, en forma de óxido, baterías. Como mineral, se usan como fertilizantes para plantas, alimentos para animales y colorantes para ladrillos.

Hierro. Por definición, el acero es una combinación de hierro con una pequeña cantidad de carbono. El hierro y el acero comprenden aproximadamente el 95% de todo el tonelaje de metal producido anualmente en el mundo. Los materiales de óxido de hierro producen pigmentos que no son tóxicos, son resistentes a la intemperie y son resistentes a la luz. Los óxidos de hierro naturales incluyen una combinación de uno o más óxidos ferrosos o férricos, e impurezas, tales como manganeso, arcilla o materia orgánica. Se emplean catalizadores de Fe en el proceso Haber-Boch para producir amoníaco.

Cobalto. A nivel mundial, el uso principal de cobalto está en los electrodos de baterías recargables. Las superaleaciones son otro uso importante del cobalto. El cobalto, como el hierro, se puede magnetizar y, por

lo tanto, se utiliza para hacer imanes. Está aleado con aluminio y níquel para hacer imanes especialmente potentes. Otras aleaciones de cobalto se utilizan en turbinas de chorro y generadores de turbinas de gas, donde la resistencia a altas temperaturas es importante. El cobalto también se usa para fabricar airbags de automóviles; catalizadores para la industria petrolera y química; carburos cementados (también llamados metales duros) y herramientas de diamante; aleaciones resistentes a la corrosión y al desgaste. Agentes secantes para pinturas, barnices y tintas; tintes y pigmentos; recubrimientos para suelos de esmaltes de porcelana. Las sales de cobalto se han utilizado durante siglos para producir colores azules brillantes en pinturas, porcelana, vidrio, cerámica y esmaltes. El cobalto-60 radiactivo se utiliza para tratar el cáncer y, en algunos países, para irradiar alimentos para conservarlos.

Níquel. Alrededor del 65% del níquel consumido en el mundo occidental se utiliza para fabricar acero inoxidable austenítico. Otro 12% se destina a superaleaciones (por ejemplo, Inconel 600) o aleaciones no ferrosas (por ejemplo, cuproníquel). La industria aeroespacial es un consumidor líder de superaleaciones. Las superaleaciones a base de níquel también se utilizan en turbinas de generación de energía eléctrica. El 23% restante del consumo se divide entre aceros, baterías recargables, catalizadores y otros productos químicos, acuñación, productos de fundición y enchapado.

Cobre. El cobre es uno de los metales más antiguos que utilizó el hombre, y ha sido uno de los materiales importantes en el desarrollo de la civilización. Debido a sus propiedades, el cobre se ha convertido en un metal industrial importante, ocupando el tercer lugar después del hierro y el aluminio en términos de cantidades consumidas. Las principales aplicaciones del Cu son en cableado eléctrico (65%) y en construcción (25%).

Cinc. Aproximadamente tres cuartas partes del zinc usado se consume como metal, principalmente como un revestimiento para proteger el hierro y el acero de la corrosión (metal galvanizado), 50%, como metal de aleación para hacer bronce y latón, como aleación de fundición a base de zinc y como zinc laminado. La cuarta parte restante se consume como compuestos de zinc principalmente ZnO, que se usa ampliamente en la fabricación de muchos productos como pinturas, caucho, cosméticos, productos farmacéuticos, plásticos, tintas, jabones, baterías, textiles y equipos eléctricos. El sulfuro de zinc se utiliza en la fabricación de pinturas luminosas, luces fluorescentes y pantallas de rayos X.

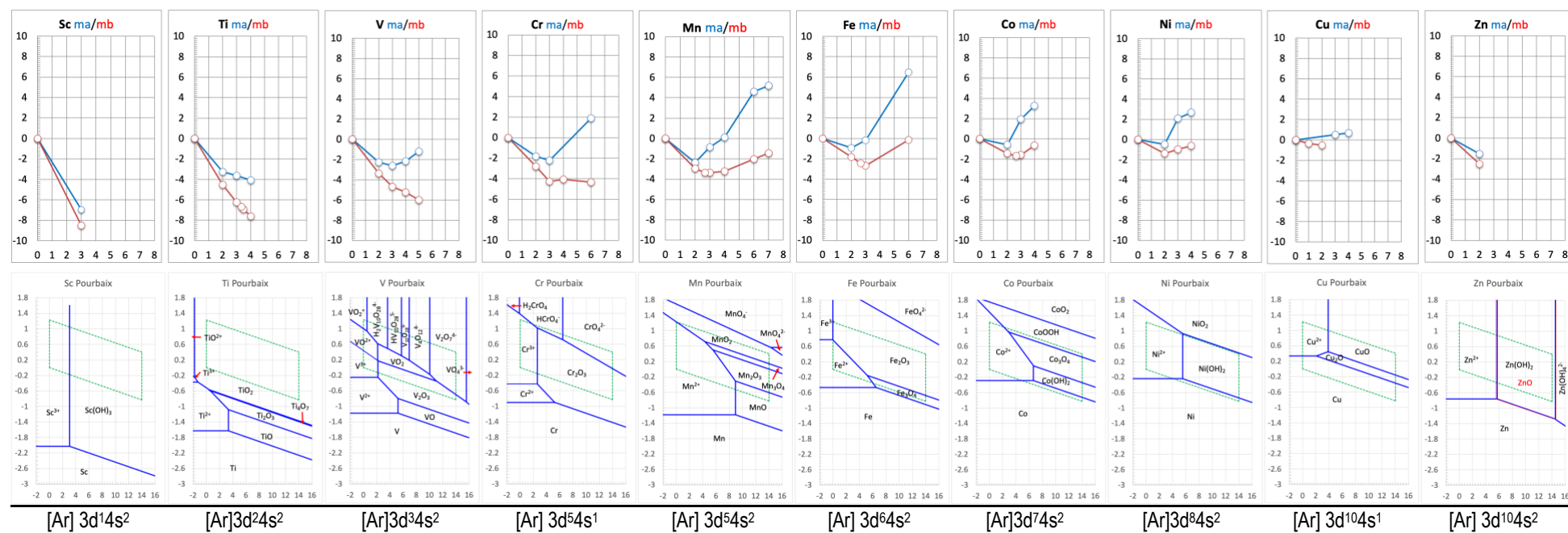
Apéndice A1. Propiedades atómicas de los elementos de la 1ª serie de transición

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Z	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Conf. electrónica	[Ar] 3d ¹ 4s ²	[Ar]3d ² 4s ²	[Ar]3d ³ 4s ²	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹	[Ar] 3d ⁵ 4s ²	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	[Ar]3d ⁷ 4s ²	[Ar]3d ⁸ 4s ²	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²
Isótopos naturales	1	5	1+1 (>10 ¹⁷ a)	3+1(>10 ¹⁸ a)	1	3+1(>10 ²² a)	1	4+1(>10 ¹⁹ a)	2	3+2 (>10 ¹⁶ a)
Masa atómica	44.955908(5)	47.867(1)	50.9415(1)	51.9961(6)	54.938043(3)	55.845(2)	58.933194(4)	58.6934(4)	63.546(3)	65.38(2)
ΔH_i	kJ mol ⁻¹									
I₁	633.1	658.8	650.9	652.9	717.3	762.4	760.4	737.1	745.5	906.4
I₂	1235.0	1309.9	1410.4	1590.6	1509.0	1561.9	1648.3	1753.0	1957.9	1733.3
I₃	2388.6	2652.5	2828.0	2987.2	3248.4	2957.5	3232.3	3395.3	3554.6	3832.6
I₄	7090.6	4174.6	4506.7	4743.2	4940.0	5287.4	4949.7	5297	5536.3	5731.2
I₅	8842.9	9580.8	6298.7	6701.9	6985.5	7236.4	7670.6	7338.7	7699.5	7969.7
I₆	10670	11532.9	12362.7	8744.9	9224.4	9561.7	9841.5	10420	9938	10420
I₇	13315	13585.1	14530.7	15455.0	11501.3	12058.7	12437.0	12833	13411	12929
I₈	15252	16450	16745	17826	18862	14575.1	15225	15630	16016	16779
ΔH_{AE}	kJ mol ⁻¹									
	-18.239	-7.622	-50.655	-64.259	no estable	-14.569	-63.873	-111.537	-119.159	no estable
χ_{Pauling}	1.36	1.54	1.63	1.66	1.55	1.83	1.88	1.91	1.90	1.65
r_{MET} (Trömel)	pm									
	164.1	146.2	134.7	128.5	130.6	127.7	125.1	124.6	127.8	138.5
r_{cov} (CSD/Pykkko)	pm									
	170(7)/148	160(8)/136	153(8)/134	139(5)/122	LS: 139(5)/119 HS: 161(8)	LS: 132(3)/116 HS: 152(6)	LS: 126(3)/111 HS: 150(7)	124(4)/110	132(4)/112	122(4)/118
r_{ATOM}	pm									
	184	176	171	166	161	156	152	149	145	142
r_{ION} (Shannon)	pm									
	(+3) 88.5	((+2) 100 (+3) 81 (+4) 74.5	((+2) 93 (+3) 78 (+4) 72 (+5) 68	(+2) 93 (+3) 75.5 (+4) 69 (+6) 58	(+2) 97 (+3) 78.5 (+4) 67 (+7) 60	(+2) 92 (+3) 78.5 (+4) 72.5	(+2) 88.5 (+3) 75 (+4) 67	(+2) 83 (+3) 74 (+4) 62	(+1) 91 (+2) 87 (+3) 68	(+2) 88

Apéndice A2. Diagramas de Latimer de los elementos la primera serie de transición

pH: 0	pH: 14
$\text{Sc}^{3+} \xrightarrow{-2.027} \text{Sc}$	$\text{Sc}(\text{OH})_3 \xrightarrow{-2.612} \text{Sc}$
$\text{TiO}_2 \xrightarrow{-0.667} \text{Ti}^{3+} \xrightarrow{-0.369} \text{Ti}^{2+} \xrightarrow{-1.628} \text{Ti}$	$\text{TiO}_2 \xrightarrow{-1.418} \text{Ti}_3\text{O}_5 \xrightarrow{-1.316} \text{Ti}_2\text{O}_3 \xrightarrow{-1.961} \text{TiO} \xrightarrow{-2.134} \text{Ti}$
$\text{VO}_2^+ \xrightarrow{1.005} \text{VO}^{2+} \xrightarrow{0.337} \text{V}^{3+} \xrightarrow{-0.256} \text{V}^{2+} \xrightarrow{-1.175} \text{V}$	$\text{VO}_4^{3-} \xrightarrow{-0.911} \text{V}_2\text{O}_4 \xrightarrow{-0.618} \text{V}(\text{OH})_3 \xrightarrow{-1.358} \text{V}(\text{OH})_2 \xrightarrow{-1.657} \text{V}$
$\text{HCrO}_4^- \xrightarrow{1.378} \text{Cr}^{3+} \xrightarrow{-0.425} \text{Cr}^{2+} \xrightarrow{-0.902} \text{Cr}$	$\text{CrO}_4^{2-} \xrightarrow{-0.129} \text{CrO}_2 \xrightarrow{0.179} \text{Cr}_2\text{O}_3 \xrightarrow{-1.445} \text{Cr}(\text{OH})_2 \xrightarrow{-1.405} \text{Cr}$
$\text{MnO}_4^- \xrightarrow{0.564} \text{MnO}_4^{2-} \xrightarrow{0.240} \text{MnO}_4^{3-} \xrightarrow{4.274} \text{MnO}_2 \xrightarrow{0.944} \text{Mn}^{3+} \xrightarrow{1.513} \text{Mn}^{2+} \xrightarrow{-1.182} \text{Mn}$	$\text{MnO}_4^- \xrightarrow{0.563} \text{MnO}_4^{2-} \xrightarrow{0.240} \text{MnO}_4^{3-} \xrightarrow{0.962} \text{MnO}_2 \xrightarrow{0.146} \text{Mn}_2\text{O}_3 \xrightarrow{0.001} \text{Mn}_3\text{O}_4 \xrightarrow{-0.364} \text{Mn}(\text{OH})_2 \xrightarrow{-1.561} \text{Mn}$
$\text{FeO}_4^{2-} \xrightarrow{2.217} \text{Fe}^{3+} \xrightarrow{0.772} \text{Fe}^{2+} \xrightarrow{-0.470} \text{Fe}$	$\text{FeO}_4^{2-} \xrightarrow{0.838} \text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{-0.677} \text{Fe}_3\text{O}_4 \xrightarrow{-0.885} \text{Fe}(\text{OH})_2 \xrightarrow{-0.920} \text{Fe}$
$\text{CoO}_2 \xrightarrow{1.280} \text{Co}^{3+} \xrightarrow{1.962} \text{Co}^{2+} \xrightarrow{-0.289} \text{Co}$	$\text{CoO}_2 \xrightarrow{0.924} \text{CoOOH} \xrightarrow{0.319} \text{Co}_3\text{O}_4 \xrightarrow{-0.250} \text{Co}(\text{OH})_2 \xrightarrow{-0.755} \text{Co}$
$\text{NiO}_2 \xrightarrow{0.591} \text{Ni}^{3+} \xrightarrow{2.573} \text{Ni}^{2+} \xrightarrow{-0.240} \text{Ni}$	$\text{NiO}_2 \xrightarrow{0.348} \text{NiOOH} \xrightarrow{1.248} \text{Ni}_3\text{O}_4 \xrightarrow{0.069} \text{Ni}(\text{OH})_2 \xrightarrow{-0.718} \text{Ni}$
$\text{Cu}^{2+} \xrightarrow{0.168} \text{Cu}^+ \xrightarrow{0.507} \text{Cu}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow{-0.105} \text{Cu}_2\text{O} \xrightarrow{-0.366} \text{Cu}$
$\text{Zn}^{2+} \xrightarrow{-0.763} \text{Zn}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2 \xrightarrow{-1.251} \text{Zn}$

Apéndice A3. Diagramas de Frost (arriba) y diagramas de Pourbaix (abajo) de los elementos la primera serie de transición.



-
- ¹ Jonhson, J. A., Populating the periodic table: Nucleosynthesis of the elements. *Science*, **2019**, *363*, 474-478.
 - ² Weeks, M. E., The scientific contributions of Don Andrés Manuel del Río. *J. Chem. Educ.*, **1935**, *12*, 161-165.
 - ³ Roscoe, H. E. Researches on Vanadium. *Proceedings of the Royal Society of London*, **1869**, *18*, 37-42. doi.org/10.1098/rspl.1869.0012
 - ⁴ Weeks, M. E.; The Discovery of the elements. V. Chromium, Molybdenum, Tungsten, and Uranium. Family. *J. Chem. Educ.*, **1932**, *9*, 459-473.
 - ⁵ Weeks, M. E.; The Discovery of the elements. III. Some Eighteenth-century Metals. Family. *J. Chem. Educ.*, **1932**, *9*, 22-30.
 - ⁶ Coghlan, H. H., Prehistoric iron prior to the dispersion of the Hittite Empire. *Man*, 1941, *41*, 74-80. doi.org/10.2307/2793023
 - ⁷ Weeks, M. E.; The Discovery of the elements. 6th ed. Chap. 5. JCE, Easton, Pa. 1956.
 - ⁸ Hommel, W., Über indisches und chinesisches Zink. *Angew. Chemie* **1912**, *25*, 97-100. doi.org/10.1002/ange.19120250302
 - ⁹ Marqués Sierra, A. L. Tratamineto metalúrgico de calaminas antes del descubrimiento científico del zinc metal. *De Re Metallica*, **2018**, *31*, 15-24.
 - ¹⁰ <https://www.mindat.org/element/Scandium>
 - ¹¹ <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/>
 - ¹² Habashi, F., (ed.), Handbook of Extractive metallurgy, vol 1., Wiley-VCH, Weinheim, 1997;
 - ¹³ Crundwell, F.K. ; Moats, M.S. ; Ramachandran, V.; Robinson, T.G.; Davenport, W.G. Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals. Elsevier, Amsterdam, 2011.
 - ¹⁴ https://en.wikipedia.org/wiki/Copper_extraction
 - ¹⁵ Cardarell, F.i. *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference*, 2nd edition. London: Springer-Verlag, 2008. Zhang Y.; Evans, J. R. G.; Yang, S., Corrected Values for Boiling Points and Enthalpies of Vaporization of Elements in Handbooks. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 328-337
 - ¹⁶ <http://www.essentialchemicalindustry.org/>; <https://www.rsc.org/periodic-table/>

Tema 16.

Metales de la 2ª y 3ª series de transición

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Te	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	An	Rf	Db	Sb	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

- Introducción
 - Los elementos
 - Abundancia y distribución
 - Obtención
 - Estructura
 - Propiedades
- Compuestos
 - Hidruros
 - Haluros
 - Óxidos
- Aplicaciones

Bibliografía

1. Carriedo G., **Química Inorgánica**, vol. 2, Ed. Síntesis, Madrid, 2015; **La Química Inorgánica en reacciones**, Ed. Síntesis, Madrid, 2011.
2. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M., **Advanced Inorganic Chemistry**, 6ª ed., John Wiley and Sons. New York, 1999, Chap. 18.
3. Greenwood N. N., Earnshaw A., **Chemistry of the Elements**, 2nd ed., Butterworth Heinemann, Oxford 1997, Chaps. 20-29.
4. Holleman A. F., Wiberg E., **Inorganic Chemistry**, Academic Press, Berlin, 2001, Chaps. XIX-XXXII.
5. Housecroft C. E., Sharpe A. G., **Inorganic Chemistry**, 4th ed., Pearson Ed. Ltd., London, 2012, Chap. 22.
6. Mingos D. M. P. **Essential Trends in Inorganic Chemistry**, 5th ed, Oxford University Press, Oxford, 1988.
7. Rayner-Canham, G., Overton, T., **Descriptive Inorganic Chemistry**, W. H. Freeman and Company, New York, 2010, Chap. 21.
8. Weller, M., Overton T., Rourke J., Armstrong F., **Inorganic Chemistry**, 7th ed., Oxford University Press, Oxford, 2018, Chap. 19.

https://en.wikipedia.org/wiki/Transition_metal

<https://www.docbrown.info/page07/transition1.htm>

<https://www.periodni.com/index.html>

<http://www.rsc.org/periodic-table>

<https://periodictable.com/index.html>

<http://www.periodicvideos.com/index.htm>

1. Introducción

Los elementos de la 2ª serie de transición son itrio, Y [CAS 7440-65-5]; circonio, Zr [CAS 7440-67-7]; niobio, Nb [CAS 7440-03-1]; molibdeno, Mo [CAS 7439-98-7]; tecnecio, Tc [CAS 7440-26-8]; rutenio, Ru [CAS 7440-18-8], rodio, Rh [CAS 7440-16-6], paladio, Pd [CAS 7440-05-3], plata, Ag [CAS 7440-22-4] y cadmio, Cd [CAS 7440-43-9] Presentan una configuración electrónica $[\text{Kr}]4d^n5s^2$, donde n: 1-10.

Los elementos de la 3ª serie de transición son lantano, La [CAS 7439-91-0]; hafnio, Hf [CAS 7440-58-6]; tántalo, Ta [CAS 7440-25-7]; wolframio, W [CAS 7440-33-7]; renio, Re [CAS 7440-15-5]; osmio, Os [CAS 7440-04-2], iridio, Ir [CAS 7439-88-5], platino, Pt [CAS 7440-06-4], oro, Au [CAS 7440-57-5] y mercurio, Hg [CAS 7439-97-6] Presentan una configuración electrónica $[\text{Xe}]5d^n6s^2$, donde n: 1-10.

Una de las características más importantes de los metales de transición es la gran cantidad de compuestos y la variedad de colores que presentan. El número de compuestos es el resultado de dos factores: el gran número de estados de oxidación que los metales de transición exhiben y la capacidad de formar complejos con un gran número de ligandos. El color resulta de las transiciones electrónicas entre los orbitales d parcialmente llenos.

2. Los elementos

Todos los elementos de las 2ª y 3ª series de transición se forman en procesos asociados a la fusión de estrellas de neutrones y a estrellas de baja masa moribundas, el Zr también se forma en explosiones de estrellas masivas.¹

En la Tabla 16.1 se resume el año de aislamiento, el descubridor y el origen del nombre de los elementos de la 2ª serie de transición. El itrio fue descubierto en 1794 por el químico finlandés Johan Gadolin al identificar un nuevo óxido (“tierra”) en una muestra procedente de Ytterby (S). El metal fue aislado en 1828 por Friedrich Wöhler haciendo reaccionar un cloruro con potasio, sin saber que contenía más metales.² Algunos minerales de circonio (circones: jacinto y jergón) ya se mencionan en la Biblia, pero no es hasta 1789 cuando el químico alemán Martin Heinrich Klaproth comprueba que el mineral contenía un nuevo elemento. El metal fue aislado de forma impura en 1824 por Jöns Jacob Berzelius al calentar una mezcla de potasio y hexafluorurocirconiato de potasio en un tubo de acero. El niobio (columbio) fue identificado como un nuevo elemento en 1801 por el químico inglés Charles Hatchett al analizar una muestra de columbita, $(\text{FeMn})[\text{Nb}_2\text{O}_6]$. Jean Charles Galissard de Marignac fue el primero en preparar el metal en 1864 mediante calentamiento de cloruro de niobio en atmósfera de hidrógeno. El molibdeno fue aislado por el químico sueco Peter Jacob Hjelm en 1781, como le había sugerido Carl Wilhelm Scheele, trató de reducir el ácido molíbdico con carbono y, para lograr un contacto muy íntimo entre los dos reactivos, agitó el ácido pulverizado con aceite de linaza para formar una pasta. Al calentar la mezcla en un crisol cerrado el aceite se carbonizó y el carbón redujo el ácido molíbdico a metal.³ El tecnecio es un elemento que no posee isótopos estables, los más estables ^{97}Tc y ^{96}Tc con $t_{1/2}$ de 4.2×10^6 años, apenas hay trazas en la corteza terrestre. su existencia también fue predicha por Mendeleiev le dio el nombre provisional de *ekamanganeso*. Fue aislado en 1937 por los científicos italianos Carlo Perrier y Emilio Segrè al analizar una lámina de Mo que había formado parte del ciclotrón de Lawrence.⁴

Los metales de la mena del platino son Ru, Rh, Pd, Os y Pt, tienen propiedades físicas y químicas similares y tienden a aparecer juntos en los mismos yacimientos minerales, es por ello que su aislamiento individual comportó ciertas dificultades. El rutenio fue identificado Karl Ernst Claus en una muestra de osmiridio, la parte del platino bruto que es insoluble en agua regia, tras sucesivos tratamientos pudo obtener $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$, una sal que por calcinación da esponja de rutenio. En 1803 el químico inglés William Hyde Wollaston consiguió separar dos nuevos metales del platino, Pd y Rh. Ambos elementos los aisló a partir de platino en bruto mediante disolución en agua regia y posterior precipitación con $\text{Hg}_2(\text{CN})_2$ hasta la aparición de un precipitado amarillo, al calentar este precipitado con azufre y bórax se obtiene el paladio. El rodio lo aisló

siguiendo un procedimiento similar, adicionando HCl al exceso $\text{Hg}_2(\text{CN})_2$ en el filtrado y evaporando hasta sequedad, cuando el residuo se lava con etanol queda un polvo rojo, la sal $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Calentando este compuesto en una corriente de H_2 se obtiene el metal junto con NaCl.⁵

La plata raras veces aparece en estado nativo, por eso se pudo disponer de ella mas tarde que el oro y se empleó como ornamento o moneda. La técnica de copelación permitió extraer la plata de sus minerales, se han encontrado escorias en Asia Menor y el Mar Egeo que datan del cuarto milenio BC y demuestran que la plata se separó del plomo. El cadmio fue descubierto en 1817 por químico alemán Friedrich Stromeyer como un contaminante de carbonato de cinc (calamina).

Tabla 16.1. Metales de las 2ª serie de transición. Aislamiento de los elementos y origen de su nombre

2ST	Año	Descubridor	Origen del nombre
Y	1794	Johan Gadolin (FIN)	de la ciudad Ytterby (S)
Zr	1789	Martin Heinrich Klaproth (D)	del árabe 'zargun' = oro coloreado
Nb	1801	Charles Hatchett (GB)	de Niobe, de la mitología griega, hija del rey Tántalo. Esto fue elegido debido a la similitud química con el Ta
Mo	1781	Peter Jacob Hjelm (S)	del griego 'molybdos' = plomo
Tc	1937	Carlo Perrier y Emilio Segrè (I)	del griego 'tekhnetos' = artificial
Ru	1844	Karl Ernst Claus (EST)	del nombre latino de Rusia = 'Ruthenia'
Rh	1803	William Hyde Wollaston (GB)	del griego 'rhodon' = rosa
Pd	1803	William Hyde Wollaston	del asteroide Pallas, a su vez el nombre de la diosa griega de la sabiduría, Pallas.
Ag	3000 BC		del anglosajón 'silubr'. Ag del latín 'argentum' ← griego 'argyros' ← sánscrito 'arj-una' = brillar
Cd	1817	Friedrich Stromeyer (D)	del latín 'cadmia' = mineral tierra cadmea (ZnCO_3)

En la Tabla 16.2 se resume el año de aislamiento, el descubridor y el origen del nombre de los elementos de la 3ª serie de transición. El lantano fue descubierto por el químico sueco Carl Gustaf Mosander al analizar el mineral cerita. El hafnio fue identificado por Dirk Coster y Georg von Hevesy en 1923 en Copenhague, validando la predicción de 1869 de Mendeleiev, al estudiar por espectroscopia de rayos X extracciones de minerales de circonio,⁶ el hafnio metálico fue preparado por primera vez por A. E. van Arkel y J. H. de Boer haciendo pasar vapor de tetrayoduro de hafnio sobre un filamento caliente de wolframio.⁷ El tántalo fue descubierto por el químico sueco Anders Ekberg al analizar dos muestras minerales gadolinita y itriotantalita, Jean Charles Gallissard de Marignac fue el primero en producir Ta metal mediante calentamiento de cloruro de tántalo en atmósfera de hidrógeno. El wolframio fue aislado en 1783 por los hermanos Elhuyard en el Real Seminario de Bergara mediante reducción del ácido wolfrámico con carbón vegetal. El renio fue descubierto por Walter Noddack, Ida Tacke-Noddack y Otto Berg en Alemania. En 1925 informaron que habían detectado el elemento en platino bruto y en el mineral columbita. También encontraron renio en los minerales gadolinita y molibdenita. En 1928 pudieron extraer 1 g del elemento procesando 660 kg de molibdenita.⁸

Los metales de la mena del platino de la 3ª serie de transición, Os, Ir y Pt. Los dos primeros fueron identificados en 1803 por el químico inglés Smithson Tennant al analizar un residuo negro con lustre metálico que quedaba al disolver platino crudo en agua regia. Ambos metales se podían separar alternando la acción ácidos y álcalis.⁹ La primera referencia al platino aparece escrita en el siglo XVIII, en la obra del español Antonio de Ulloa, *Relación Histórica del Viage a la América Meridional*, publicado en 1748. En esta obra se indica que se encuentra en los lavaderos de oro del Chocó (Colombia), muchos se abandonaron a cuenta del Pt que era una sustancia imposible de fundir con los medios de los que se disponía entonces. El nombre del elemento se refiere a que su color es parecido al de la plata. Fue Pierre-François Chabaneau, cuando trabajaba en el Real Seminario de Bergara en 1783, quien tuvo éxito en la obtención de un lingote de Pt puro y maleable.

El oro se conoce desde la prehistoria, pues se han encontrado ornamentos de oro en tumbas de esa época. También fue utilizado por orfebres egipcios desde las primeras dinastías. El mercurio era

conocido por los antiguos hindúes y chinos, ya se encontró en las tumbas egipcias desde 1500 A.C., Dioscorides menciona su preparación a partir de cinabrio, HgS. Como jugó un papel importante en la alquimia se preparó a gran escala en hornos especiales.

Tabla 16.2. Metales de las 3ª serie de transición. Aislamiento de los elementos y origen de su nombre

3ST	Año	Descubridor	Origen del nombre
La	1839	Carl Gustav Mosander (S)	del griego 'lanthanein', = escondido, oculto
Hf	1923	George Charles de Hevesy (H) y Dirk Coster (NL)	del nombre latino de Copenhagen = 'Hafnia'.
Ta	1802	Anders Gustav Ekeberg (S)	de la mitología griega el rey Tántalo
W	1783	Juan José y Fausto Elhuyar (E)	del sueco 'tung sten' = piedra pesada
Re	1925	Walter Noddack, Ida Tacke y Otto Berg (D)	del latín 'Rhenus' = río Rin
Os	1803	Smithson Tennant (UK)	del griego 'osme' = olor
Ir	1803	Smithson Tennant	de la diosa griega del arco iris = Iris.
Pt	1735	Antonio de Ulloa (E)	del español 'platina' = plata pequeña (cuentas)
Au	3000 BC		Au del latín 'aurum' (ausom) = amarillo
Hg	1500 BC		lleva el nombre del planeta Mercurio, Hg del griego 'hidragiros', plata líquida

Fuentes minerales. Las principales fuentes minerales de los elementos de la 2ª y 3ª series de transición se resumen en la tabla 16.3. Los elementos de las tierras raras aparecen todos juntos. El mineral más extendido del itrio es la xenotima $(Ln,Y)PO_4$. El zircón es un nesosilicato que es la principal fuente de circonio, también es uno de los minerales clave en geocronología. la principal fuente mineral del niobio es la columbita, que también contienen Ta, las grandes minas de pirocloro $(Na,Ca)_2Nb_2O_6(OH,F)$, situadas en Brasil y Canadá se explotan como fuente de Nb. La principal fuente de molibdeno es el disulfuro de molibdeno (molibdenita), una pequeña parte de Mo se obtiene como subproducto de la producción de Cu y W.

Las principales fuentes de minerales de la mena del platino (PGM) son sulfuros y arseniuros como $PtAs_2$, PtS , $Pt(AsS)_2$, $(Pt,Pd)S$, $(Pt, d,Ni)S$, RuS_2 y Pd_3Sb y rutenio elemental. Geológicamente, PGM se asocia con sulfuros de metales base como calcopirita $(CuFeS_2)$, millerita (NiS) , pentlandita $(Fe,Ni)_9S_8$, pirita (FeS_2) y pirrotita $(Fe_{1-x}S)$. La troilita contiene trazas de iridio, mientras que la calcopirita tiene trazas de Ru, Pd, Ir y Pt. Los minerales de la ganga asociados con los minerales que contienen PGM son feldespato, biotita, plagioclasa y piroxeno. Ru y Rh son los dos metales no radiactivos más raros de la tierra, aparecen asociados en minerales de la mena del platino, se obtienen como subproducto en el refinado del Cu y Ni. El paladio también se presenta asociado a los minerales de la mena del platino y se obtiene como subproducto del refinado del Ni, Cu y Zn. La plata se presenta en estado nativo en la naturaleza y en forma de sulfuro acantita, pero se extrae como subproducto de minerales de Cu, Zn, Ni, Au Pb. El cadmio se obtiene de manera comercial como subproducto del refinado del Zn.

Muchos minerales de circonio contienen hasta un 5% de hafnio, donde está formando una disolución sólida con el Zr, $(Zr,Hf)SiO_4$. El tántalo aparece en los minerales columbita y tantalita y otra parte se obtiene como subproducto de la extracción de Sn. Las principales fuentes de wolframio son los minerales scheellita y wolframita. El renio se obtiene del mineral molibdenita pues algunas menas suelen contener hasta un 0.2% de Re. Osmio e iridio se obtienen como subproducto del refinado del níquel. El platino aparece en estado nativo en depósitos aluviales y en el mineral cooperita, además una parte se obtiene como subproducto del refinado del Cu y Ni. El oro se encuentra en estado nativo en venas y depósitos aluviales.

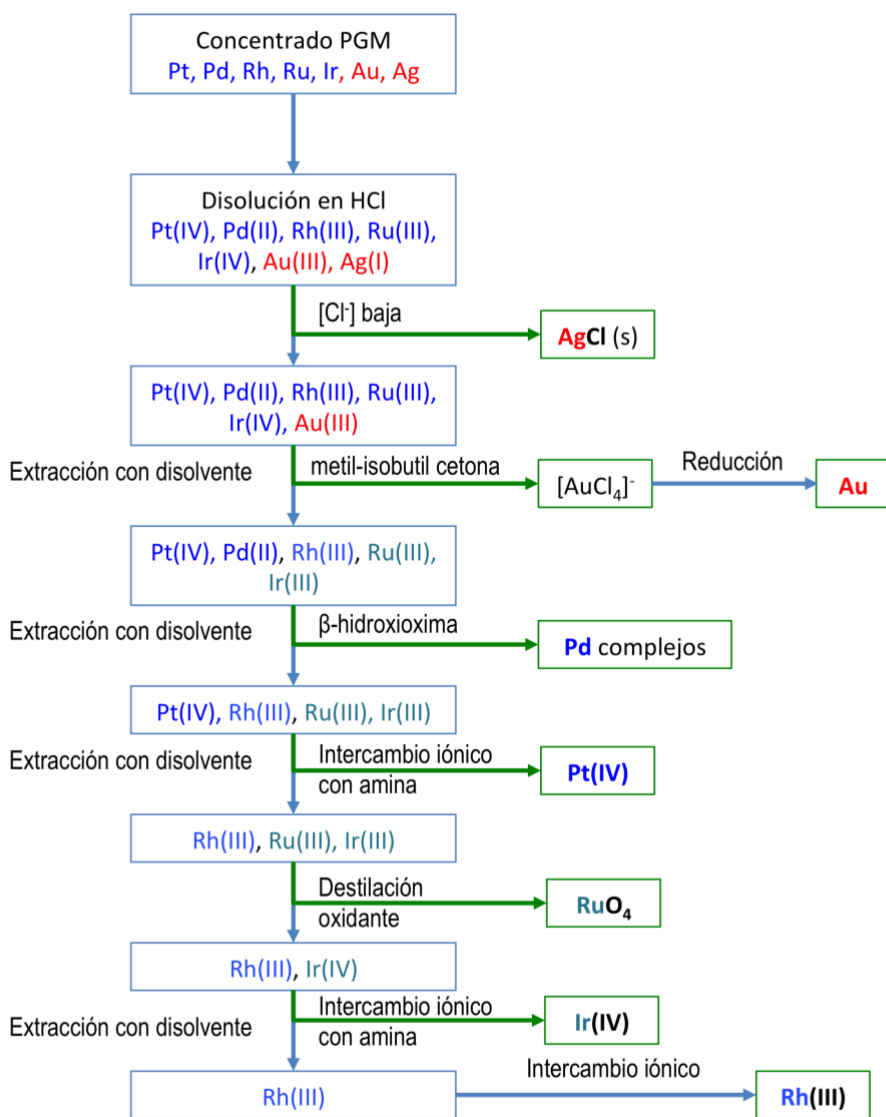
Tabla 16.3. Metales de la 2ª y 3ª series de transición. Principales minerales,¹⁰ abundancia en la corteza terrestre (ppm) y producción mundial (Tm).¹¹

2 ST	Minerales ((fuentes, más extendidos)	Abund.	Producción mundial (2022)	
Y	Tierras de Ytter: <i>xenotima</i> , (Ln,Y)PO ₄ ; <i>gadolinita</i> , (Ln, Y) ₂ (BeFe ^{II}) ₃ [Si ₂ O ₁₀]; <i>euxenita</i> , a (Y,Ca,Ce,U,Th)(Ti,Nb,Ta) ₂ O ₆ ; <i>samaraskita</i> (Y,Fe)(Nb ₂ O ₈)	33	Tierras raras	300 000
Zr	Zircón , ZrSiO ₄ ; <i>baddeleyita</i> , ZrO ₂ ; <i>eudialyta</i> , Na ₁₅ Ca ₆ Fe ₃ Zr ₃ Si(Si ₂₅ O ₇₃)(O,OH,H ₂ O) ₃ (Cl,OH) ₂	165	Zr mineral	1 440
Nb	Columbita , (Fe,Mn)(Nb ₂ O ₆); pirocloro , A ₂ Nb ₂ (O,OH) ₆ F; <i>euxenita</i>	20		83 700
Mo	Molibdenita , MoS ₂ ; <i>wulfenita</i> , PbMoO ₄ ; <i>powellita</i> , CaMoO ₄ ; <i>molibdita</i> , MoO ₃ .	1.2		253 000
Tc	producto de fisión de minerales de uranio			
Ru	<i>Laurita</i> , RuS ₂ ; y minerales de la mena del Pt (<i>rutenio</i> , Ru,Ir), <i>ruarsita</i> , (Ru,Os)AsS	0.001	Mena Pt*	32
Rh	<i>Hollingworthita</i> , (Rh,Pt,Pd)AsS; <i>cuprorodsita</i> , (Cu _{0.5} Fe _{0.5})Rh ₂ S ₄ , <i>bowieita</i> (Rh,Ir,Pt) ₂ S ₃ , minerales de Pd, Pt, Ag y Au	0.001	Mena Pt*	24
Pd	Minerales de la mena del Pt , <i>merenskyta</i> , PdTe ₂ ; <i>michenerita</i> , PdBiTe; <i>kotulskita</i> , Pd(Te,Bi) _{2-x} ; <i>braggita</i> , PdPt ₃ S ₄ .	0.015	Mena Pt	203
Ag	Plata nativa , Ag; acantita Ag ₂ S, <i>pirargirita</i> , Ag ₃ SbS ₃ ; <i>clorargirita</i> , AgCl; <i>bromargirita</i> , AgBr; galena PbS.	0.075		25 600
Cd	Greenockita , CdS; hawlweyita , CdS; <i>otavita</i> , CdCO ₃ ; <i>ramdohrita</i> Pb _{5.9} (FeMnIn) _{0.3} Cd _{0.2} Ag _{2.8} Sb _{10.8} S ₂₄ ,	0.15		22 600
3 ST				
La	<i>Monazita</i> , (Ce, La, Th, Nd, Y)PO ₄ ; <i>bastnasita</i> ; (Ce, La, Y)CO ₃ F; <i>davidita</i> , La(Y,U)Fe ₂ (Ti,Fe,Cr,V) ₁₈ (O,OH,F) ₃₈	39	Tierras raras	300 000
Hf	asociado a minerales de circonio, <i>hafnon</i> , HfSiO ₄	3.0	Zr mineral	1 440
Ta	Tantalitas (Fe,Mn)Ta ₂ O ₆ ; <i>wodginita</i> , MnSnTa ₂ O ₈ .	2.0		2 000
W	Scheelita , CaWO ₄ ; ferberita , FeWO ₄ ; hübnerita , MnWO ₄ ; wolframita , (Mn,Fe ^{II})WO ₄ ; <i>stolzita</i> PbWO ₄ ; <i>tungstita</i> WO ₃ .H ₂ O.	1.25		79 800
Re	0.2% en molibdenita , <i>renita</i> , ReS ₂ ; <i>tarkianita</i> , (Cu,Fe)(Re,Mo) ₄ S ₈ ,	0.0007		55.1
Os	minerales de la mena del Pt (Os,Ir,Ru); <i>erlichmanita</i> , OsS ₂ ; <i>osarsita</i> , (Os,Ru)AsS	0.0015	Mena Pt*	
Ir	minerales de otros metales Pd, Ag, Pt y Au, (Ir,Os,Ru); <i>irarsita</i> (Ir,Ru,Rh,Pt)AsS; <i>ruteniridosmina</i> (Ir,Os,Ru).	0.001	Mena Pt*	7
Pt	asociado con los otros metales de la mena del Pt y Ag y Au, <i>sperryllita</i> , PtAs ₂ ; <i>moncheita</i> , (Pt,Pd)(Te,Bi) ₂ ; <i>cooperita</i> , PtS; <i>braggita</i> , (Pt,Pd,Ni)S.	0.005	Mena Pt	174
Au	Oro nativo , Au; <i>petzita</i> , Ag ₃ AuTe ₂ ; <i>silvanita</i> , AuAgTe ₄ ; <i>krennerita</i> , Au ₃ AgTe ₈ ; <i>calaverita</i> , AuTe ₂	0.004		3 090
Hg	Cinabrio , HgS; <i>mercurio</i> , Hg; <i>metacinabrio</i> HgS, calomelanos , Hg ₂ Cl ₂ ; <i>coloradoita</i> , HgTe.	0.085		1 160

En la Tabla 16.4 se resumen los métodos de obtención de los metales de la 2ª y 3ª serie de transición. Puesto que el itrio es similar a los lantánidos y aparece en los mismos minerales (minerales de las tierras raras), se extrae en los mismos procedimientos de refinamiento. El itrio se extrae puro a partir del óxido por disolución en HF para obtener YF₃ que se reduce con Ca. De manera similar el La se obtiene haciendo reaccionar el óxido con NH₄Cl o con HF para producir el correspondiente fluoruro que se reduce posteriormente con metales alcalinos o alcalino-térreos a vacío o en Ar. Tanto el Zr como el Hf metálicos se producen por reducción de los correspondientes tetracloruros, ZrCl₄ y HfCl₄, con Mg en el proceso Kroll. La purificación de los metales se lleva a cabo por el método van Arkel-de Boer, que consiste en la descomposición térmica del tetrayoduro a 1700 °C. Niobio y tántalo se pueden obtener por electrolisis de sales de fluoruros fundidos o por reducción de fluoruro correspondiente con sodio. A gran escala, los metales se obtienen por reducción de los pentaóxidos con H₂ o carbón. Los metales Mo y W se pueden obtener por reducción de lo trióxidos con H₂. Si el Mo se va a emplear en aceros se emplea una reacción aluminotérmica.

La separación y purificación de los metales de la mena del platino se lleva a cabo en gran medida aprovechando las diferencias en la química de sus complejos de cloro aniónicos. Estas diferencias incluyen la cinética de sustitución del ligando, la solubilidad de la sal de amonio, las reacciones de intercambio iónico y

los potenciales redox. Hasta mediados de la década de 1970, la separación del PGM se logró principalmente mediante una serie de reacciones de precipitación. A mediados de la década de 1970 se introdujeron varios disolventes extractantes en las refinerías comerciales de PGM y todavía se utilizan en la actualidad. El proceso de extracción por disolvente comprende tres pasos básicos: (1) un paso de extracción, para extraer selectivamente un metal dado; (2) un paso de depuración, para eliminar los metales co-extraídos y (3) un paso de decapado, para eliminar el metal extraído de la fase orgánica. El esquema 16.1 se basa en el método empleado por *Matthey Rustenburg Refiners* en Sudáfrica.



Esquema 16. 1. Moderno método de separación de los metales PGM mediante extracción con disolvente / intercambio iónico.¹²

La plata generalmente se encuentra en la naturaleza combinada con otros metales o en minerales que contienen compuestos de plata, generalmente en forma de sulfuros como galena o cerusita. Entonces, la producción primaria de plata requiere la fundición y luego la *copelación* de minerales de plomo argentíferos, un proceso de importancia histórica. El plomo se funde a 327 °C, el óxido de plomo a 888 °C y la plata se funde a 960 °C. Para separar la plata, la aleación se funde nuevamente a la temperatura alta de 960 a 1000 °C en un ambiente oxidante. El plomo se oxida a monóxido de plomo, litargirio, que captura el oxígeno de los otros metales presentes.

Tabla 16.4. Métodos de obtención de los metales de la 2ª y 3ª series de transición.

	Método
Y, La	1. $M_2O_3 + HF \rightarrow MF_3 + \text{reducción (Ca)} \rightarrow + CaF_2 + \mathbf{M/Ca}$ (aleación) 2. M/Ca (aleación) $1100\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \mathbf{M}$ (esponja) + Ca (gas)
Zr, Hf	Proceso Kroll: $MO_2 + 2 C + 2 Cl_2 \rightarrow MCl_4 + CO$ (Hf y Zr se separan por destilación fraccionaria de los complejos $POCl_3$ de $ZrCl_4$ y $HfCl_4$) $MCl_4 + 2 Mg \rightarrow \mathbf{M} + 2 MgCl_2$ Purificación (método van Arkel-de Boer): $M + 2 I_2 (500\text{ }^\circ\text{C}) \rightarrow MI_4$ $MI_4 (1700\text{ }^\circ\text{C}) \rightarrow \mathbf{M} + 2 I_2$
Nb, Ta	1. Electrolisis de las sales fundidas $K_2[NbOF_5]$ o $K_2[TaF_7]$ 2. Reducción con Na de fluoruros a $800\text{ }^\circ\text{C}$: $MF_5 + 5 Na \rightarrow \mathbf{M} + 5 NaF$ 3. Reducción de Nb_2O_5 o Ta_2O_5 con carbón a $1700\text{-}2300\text{ }^\circ\text{C}$: $M_2O_5 + C \rightarrow 2 \mathbf{M} + 5 CO$
Mo, W	Reducción con H_2 $MoO_3 + 3 H_2 \rightarrow \mathbf{Mo} + 3 H_2O (1000\text{ }^\circ\text{C})$ $WO_3 + 3 H_2 \rightarrow \mathbf{W} + 3 H_2O (800\text{ }^\circ\text{C})$
Re	CQ: $Re_2O_7 + NH_3(aq) + H_2O \rightarrow 2 NH_4ReO_4$ Reducción con H_2 : $2 NH_4ReO_4 + 7 H_2 \rightarrow 2 \mathbf{Re} + 8 H_2O + 2 NH_3$
PGM	Metales de la mena del platino: Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os; Au, Ag (Ver esquema 16.1)
Ag	Copelación de minerales de plomo argentífero: $Ag (s) + 2Pb (s) + O_2 (g) \rightarrow 2 PbO (absorbida) + \mathbf{Ag} (l)$
Cd	Se obtiene como subproducto del proceso de fundición del cinc. El Cd se separa del Zn por destilación a vacío del Zn fundido
Hg	Reducción por tostación: HgS (cinabrio) + $O_2 \rightarrow \mathbf{Hg} (g) + SO_2 (g)$

Propiedades atómicas. Las propiedades atómicas de los metales de las 2ª y 3ª series de transición aparecen resumidas en los apéndices A1 y A2 y figuras 16.2 y 16.3, respectivamente. La mayoría de los metales de estas series con Z impar presentan un único isótopo estable, en cambio los de Z par presentan entre 3 y 7, si consideramos los isótopos con $t_{1/2} > 10^{11}$ años.

La configuración electrónica general de la 2ª serie es $[Kr]4d^n5s^2$, donde n: 1-10, con la excepción de Nb ($4d^45s^1$), Mo ($4d^55s^1$), Ru ($4d^75s^1$), Rh ($4d^85s^1$), Pd ($4d^{10}5s^0$) y Ag ($4d^{10}5s^1$). La configuración electrónica general de la 3ª serie de transición es $[Xe]4f^{14}5d^n6s^2$, con las excepciones de Pt ($5d^95s^1$) y Au ($4d^{10}5s^1$), la incorporación de orbitales 4f en el core va a implicar una mayor electronegatividad de estos elementos y además que los orbitales se vean influenciados por los efectos relativistas. El incremento de la carga nuclear efectiva a lo largo de las series de transición tiene dos consecuencias interrelacionadas, el aumento de la entalpía de ionización de los átomos y la disminución del tamaño de los mismos.

El primer potencial de ionización, $[Kr]4d^n5s^2 \rightarrow [Kr]4d^n5s^1$, claramente aumenta al ir del Y al Cd, pero el 2º potencial, $[Kr]4d^n5s^1 \rightarrow [Ar]4d^n$, presenta las excepciones del Tc y la Ag, el primero adquiere configuración de capa d semillena y la Ag tienen un I_1 menor que sus vecinos y un I_2 mayor, como cabría esperar dada la configuración electrónica que presenta. Una consecuencia del aumento del potencial de ionización es que el enlace en los compuestos isoestequiométricos de las series se vuelvan cada vez más covalente.

La afinidad electrónica aumenta de forma irregular a lo largo de la 2ª serie, en la 3ª serie aumenta con la excepción del Re y Hg. La electronegatividad se incrementa a lo largo de los dos periodos, siendo la variación muy rápida en los primeros grupos de la 2ª serie y es más regular en la 3ª, siendo el oro el metal más electronegativo (χ_P : 2.54).

A lo largo de las series el tamaño del átomo disminuye a medida que aumenta Z_{eff} , los datos de los apéndices A1 y A2 confirman esta tendencia para el radio atómico. Los elementos del grupo 12 presentan un mayor tamaño debido a que ha completado la capa d y deja de ser de valencia, con lo que el poder de

apantallamiento aumenta, lo que hace que los electrones ns estén más alejados. Las radios de los metales de la 2ª y 3ª series son muy similares, como se puede apreciar en la figura, esto es consecuencia de la contracción lantánida que precede a la 3ª serie de transición, consecuentemente, las densidades que presentan estos metales son las más elevadas de la tabla periódica.

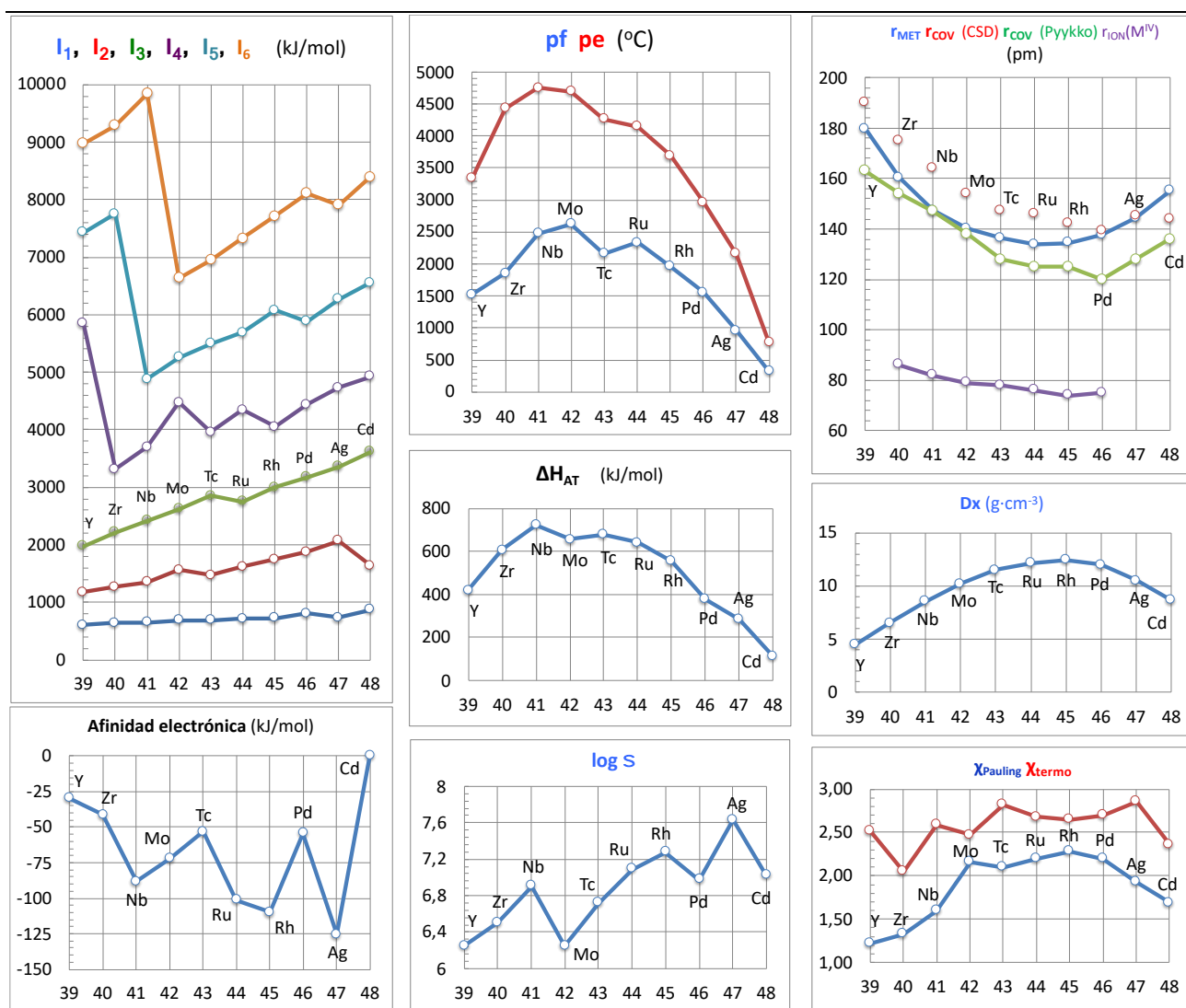


Figura 16.2. Tendencias periódicas de algunas propiedades atómicas y físicas de los metales de la 2ª serie de transición.

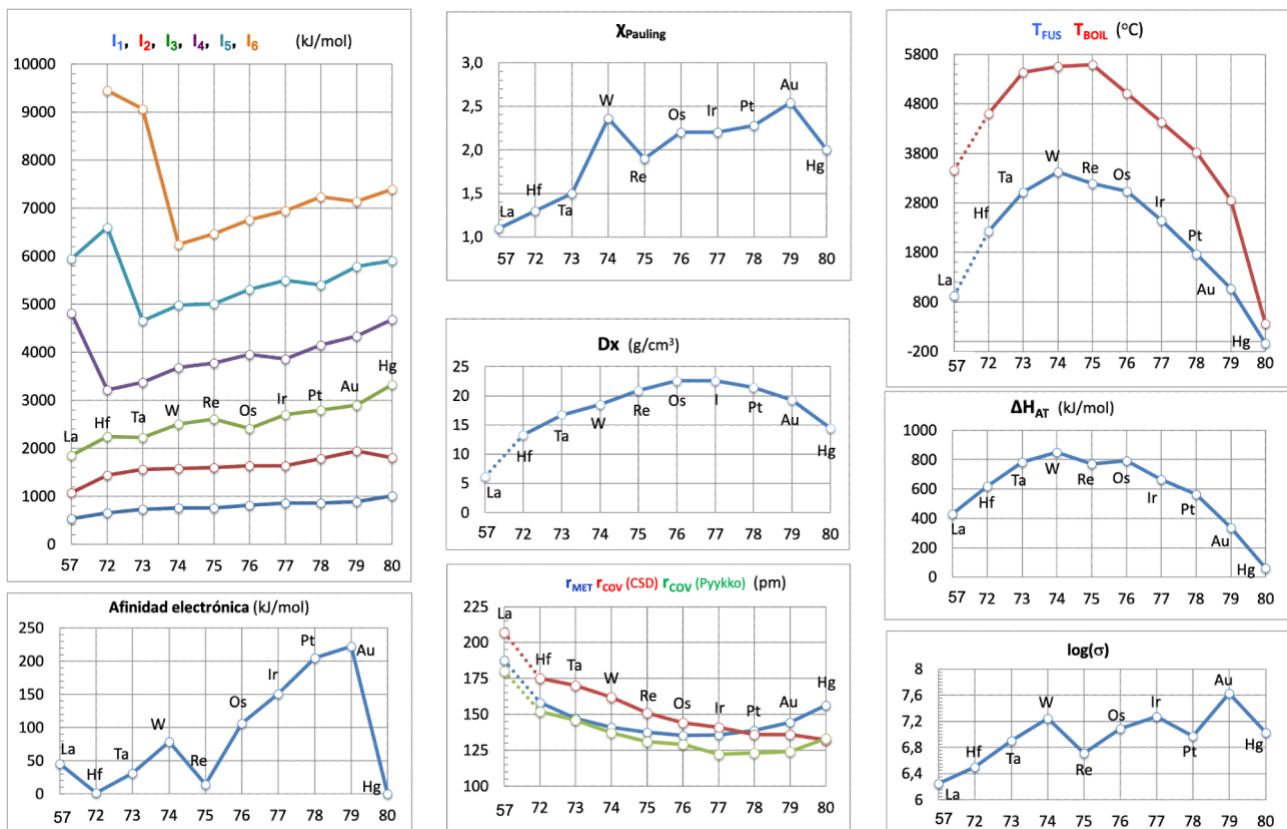


Figura 16.3. Tendencias periódicas de algunas propiedades atómicas y físicas de los metales de la 3ª serie de transición.

Propiedades físicas. Todos los elementos de transición son metales. Los puntos de fusión, ebullición y entalpías de atomización están correlacionados (Tabla 16.5), ambas series de elementos presentan un patrón similar, las ΔH_{AT} reflejan la fortaleza del enlace metal-metal en sus estructuras, estos valores aumentan hasta los elementos de los grupos 6 y 7 para ir decreciendo paulatinamente hasta los elementos del grupo 12, nótese que el Hg es líquido a temperatura ambiente (una consecuencia de los efectos relativistas). La disminución del radio metálico y el incremento de la masa atómica conduce a un incremento de la densidad del metal a medida que avanzamos en la serie desde el grupo 3 hasta el grupo 9, siendo máxima para el Os. La conductividad eléctrica aumenta hasta el grupo 11, siendo la plata el metal con mayor conductividad.

Tabla 16.5 Propiedades físicas de los elementos de la 2ª y 3ª series de transición

2 ST		Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
p.f.	°C	1522	1854	2472	2622	2157	2333	1963	1554.9	961.78	321.07
p.e.	°C	3345	4409	4744	4639	4265	4150	3695	2963	2162	767
ΔH_{AT}	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	421	609	726	658	678	643	357	378	285	112
ρ	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4.472	6.511	8.57	10.28	11.5	12.37	12.45	12.023	10.49	8.65
σ	$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$	1.754×10^6	2.375×10^6	6.579×10^6	1.842×10^7	5×10^6	1.316×10^7	2.217×10^7	9.259×10^6	6.289×10^7	1.464×10^7
k	$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	17.2	22.6	53.7	138	50.6	117	150	71.8	429	96.9
E	Gpa	63.5	97.1	104.9	324.8	407	432	379	121	82.7	62.6

3 ST		La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
p.f.	°C	920	2233	3017	3414	3186	3033	2446	1768.2	1064.18	-38.828
p.e.	°C	3464	4603	5438	5555	5596	5016	4428	3825	2856	356.673
ΔH_{AT}	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	402	619	782	849	770	791	665	565	336	61
ρ	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	6.15	13.31	16.65	19.25	21.02	22.5872	22.5622	21.45	19.3	13.5336
σ	$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$	1.75×10^6	3.175×10^6	8.032×10^6	1.770×10^7	5.18×10^6	1.231×10^7	1.887×10^7	9.434×10^6	4.255×10^7	1.063×10^7
k	$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	13.4	23.0	57.5	174	48.0	87.6	147	71.6	318	8.30
E	Gpa	36.6	141	185.7	411	520	558.6	528	172.4	78.5	

Tabla 16.6. Estados de oxidación más comunes de los elementos de la 2ª y 3ª series de transición (en negrita los más comunes)

2 ST	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Grupo	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Z	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Config. [Kr]+	4d ¹ 5s ²	4d ² 5s ²	4d ⁴ 5s ¹	4d ⁵ 5s ¹	4d ⁵ 5s ²	4d ⁷ 5s ¹	4d ⁸ 5s ¹	5d ¹⁰ 5s ⁰	4d ¹⁰ 5s ¹	4d ¹⁰ 5s ²
EO		-2, -1	-3, -1	-4, -2, -1		-2	-1			
		0	0	0	0	0	0	0		
		1	1	1	1	1	1	1	1	1
		2	2	2	2	2	2	2	2	2
	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
		4	4	4	4	4	4	4		
			5	5	5	5	5	5		
				6	6	6	6	6		
					7	7				
						8				

3 ST	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Grupo	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Z	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
Config. [Xe]+	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	4f ¹⁴ 5d ³ 5s ²	4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	4f ¹⁴ 4d ⁷ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ⁹ 5s ¹	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²
EO		-2	-3, -1	-4, -2, -1	-3, -2, -1	-2	-3, -1			
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		1	1	1	1	1	1	1	1	1
		2	2	2	2	2	2	2	2	2
	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
		4	4	4	4	4	4	4		
			5	5	5	5	5	5	5	
				6	6	6	6	6		
					7	7				
						8				

En la Tabla 16.6 se muestran los estados de oxidación (EO) más comunes de los metales de la 2ª y 3ª series de transición, los valores conocidos van desde -4 hasta +8. La valencia máxima corresponde al uso de todos los electrones de valencia, esto ocurre para los grupos 3-7. Se observa que al pasar del grupo 3 al 12: el EO máximo se hace más inestable, debido a que el salto de energía entre el $I_{n(EO_{max})}$ y $I_{n(EO_{max})-1}$ cada vez es mayor para los primeros grupos, que es donde se dan los EO_{MAX} . El EO +4 es el más estable en los grupos centrales de la 2ª serie (Mo, Tc y Ru) y W, Re, Os, Ir y Pt de la 3ª serie. En los grupos finales el EO +2 (Pd, Pt, Cd y Hg) y +1 (Ag, Au y Hg) son los más comunes. El EO 0 es común para los metales nobles.

Estructura cristalina. La Tabla 16.7 resume los datos cristalográficos de las estructuras de los metales de las 2ª y 3ª series de transición. Muchos grupos comparten una misma estructura tipo. Así, Y, (Zr Hf), (Tc Re), (Ru Os) y Cd cristalizan en una celda hexagonal estructura tipo hcp-Mg, (Nb Ta) y (Mo W) adoptan una celda cúbica centrada en el interior tipo bcc-W, (Rh Ir), (Pd Pt) y (Ag Au) cristalizan en una celda cúbica centrada en las caras tipo fcc-Cu. El Hg adopta una estructura romboédrica con estructura tipo [Hg-LT] (Figura 16.4).

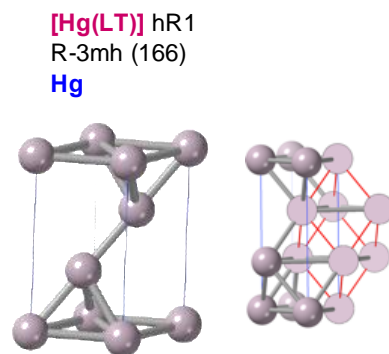
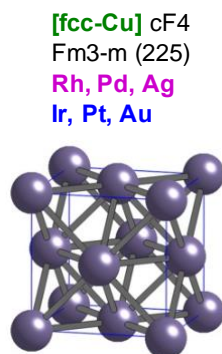
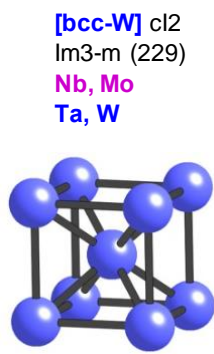
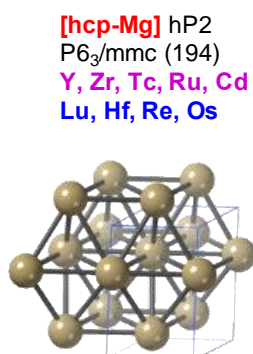


Figura 16.4. Estructuras cristalinas tipo de los elementos de la 2ª y 3ª series de transición.

Tabla 16.7. Datos cristalográficos de las estructuras de los metales de la 2ª y 3 series de transición

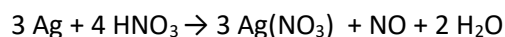
2 ST	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
ICSD	52539	164572	645065	173131	653014	76155	650218	76148	52545	64702
GE	P6 ₃ /mmc (194) [hcp-Mg]	P6 ₃ /mmc (194) [hcp-Mg]	I m3-m (229) [bcc-W]	I m3-m (229) [bcc-W]	P6 ₃ /mmc (194) [hcp-Mg]	P6 ₃ /mmc (194) [hcp-Mg]	Fm3-m (225) [fcc-Cu]	Fm3-m (225) [fcc-Cu]	Fm3-m (225) [fcc-Cu]	P6 ₃ /mmc (194) [hcp-Mg]
Pearson	hP2	hP2	cI2	cI2	hP2	hP2	cF4	cF4	cF4	hP2
a Å	3.6474(7)	3.2332(4)	3.3007	3.1468(1)	2.7407(1)	2.7210	3.8034	3.8898	4.0861	2.976(4)
c	5.7306(8)	5.1466(10)			4.3980(1)	4.3057				5.620(5)
V Å ³	66.02	46.59	35.96	31.16	28.61	27.6	55.02	58.85	68.22	43.11
Z	2	2	2	2	2	2	4	4	4	2
D _x g·cm ⁻³	4.472	6.502	8.581	10.225	11.492	12.162	12.423	12.008	10.504	8.660
M-M pm	355.6	317.9	285.8	272.5	270.9	266.5	268.9	275.0	288.9	297.6
T K		293	300	298	298	298	303	298	298	289

3 ST	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
ICSD	641382	76142	652902	653430	109248	647701	640729	76153	52700	104296
GE	P6 ₃ /mmc (194) [La]	P6 ₃ /mmc (194) [hcp-Mg]	I m3-m (229) [bcc-W]	I m3-m (229) [bcc-W]	P6 ₃ /mmc (194) [hcp-Mg]	P6 ₃ /mmc (194) [hcp-Mg]	Fm3-m (225) [fcc-Cu]	Fm3-m (225) [fcc-Cu]	Fm-3m (225) [fcc-Cu]	R-3mh (166) [Hg(LT)]
Pearson	hP4	hP2	cI2	cI2	hP2	hP2	cF4	cF4	cF4	hR1
a Å	3.7740(3)	3.193(3)	3.30256(5)	3.1652	2.7609(4)	2.7338	3.193(3)	3.9231	4.07894(5)	3.458
c	12.171(1)	5.052(3)			4.476(4)	4.3195				6.684
V Å ³	150.128	44.61	36.02	31.71	29.55	27.96	56.58	60.38	67.86	69.22
Z	4	2	2	2	2	2	4	4	4	1
D _x g·cm ⁻³	6.1455	13.2902	16.6790	18.5031	20.9287	22.5942	22.5639	21.4627	19.2814	14.4374
M-M pm	374.2	312.7	286.0	277.8	274.8	265.5	271.5	277.4	288.4	299.3
T K			299	298	298	289	303	298	298	83

Propiedades químicas. La variación en los potenciales de reducción estándar refleja la disminución de la capacidad reductora a lo largo del periodo.

En sus reacciones con ácidos no oxidantes como HCl y H₂SO₄ (dil) sólo reaccionan los metales electropositivos con desprendimiento de H₂ formando compuestos de M³⁺ (M: Y, La).

Los ácidos oxidantes como el HNO₃ y H₂SO₄ (conc) tienen un efecto pasivador debido a la formación de una capa protectora de óxido en la superficie. Los metales de la mena del platino son muy poco reactivos, Ru, Os, Rh e Ir resisten hasta el agua regia. Sin embargo, Pd, Pt y Au se disuelven fácilmente en agua regia dando clorocomplejos.



Los metales electropositivos de los grupos 3-6 deberían reaccionar con NaOH(aq) para dar H₂ y el correspondiente hidróxido, pero la insolubilidad de estos detiene la reacción, sólo los del grupo 3 reaccionan pues forma hidroxicomplejos solubles.

3. Compuestos de los metales de la 2ª y 3ª series de transición

Hidruros. El hidrógeno reacciona con los metales de transición de los grupos 3, 4 y 5 además de Tc, Re, Rh, y Pd dar hidruros metálicos. Se obtienen fácilmente calentando el metal en presencia de H₂ a diferentes P y T. (100 - 400 C) La formación de estos hidruros es exotérmica a pesar de la elevada energía de activación requerida para disociar la molécula de hidrógeno, que se puede liberar calentando el hidruro a altas temperaturas.

Propiedades. En general, son similares a aquellas de los metales de los que provienen: son duros, tienen un brillo metálico, conducen la electricidad y tienen propiedades magnéticas. Suelen ser sólidos negros y pulverulentos. A menudo son pirofóricos (arden espontáneamente al aire) y con una densidad menor a la de los metales que los originan. Suelen presentar una estequiometría poco definida y variable entre un cierto intervalo (compuestos no estequiométricos: MH_x).

Los hidruros MH₃ adoptan estructura tipo LaF₃, los MH₂ presentan todos una estructura tipo fluorita o su deformación tetragonal, mientras que los MH adoptan diferentes estructuras tipo (Tabla 16.8).

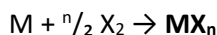
Tabla 16.8. Hidruros de los metales de la 2ª y 3ª series de transición (ICSD 2021)

EO	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Estructuras tipo
1		ZrH		MoH			RhH	PdH			ZrH, tP8, 3D, SP-4 NiAs, hP4, 3D, OC-6 NaCl, cF4, 3D, OC-6
2	YH ₂	ZrH ₂	NbH ₂								CaF ₂ , cF12, 3D, CU-8 ThH ₂ , tI6, 3D, CU-8
3	YH ₃										LaF ₃ , hP24, 3D, cCU-11
x	YH _x	TiH _x	NbH _x		TcH _{0.9}			PdH _x			CdI ₂ , hP3, 2D, vOC-3
<hr/>											
3ST	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Estructuras tipo
1				WH *							NiAs, hP4, 3D, TPR-6
2	LuH ₂	HfH ₂	TaH ₂								CaF ₂ , cF12, 3D, CU-8 ThH ₂ , tI6, 3D, CU-8
x	LuH _{0.2}		Ta ₂ H	WH _n [*] n:1-6	ReH _x						Ta ₂ H, oS6, 2D, A-2

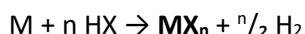
Haluros. Los metales de transición forman haluros binarios MX_n, (n:1-7). Muchos de ellos forman compuestos hidratados MX_n·mH₂O. El carácter del enlace M-X varía entre covalente y iónico en función de X, de M y del EO de este. El carácter iónico disminuye en el orden F > Cl > Br > I.

Se preparan por los siguientes métodos (Esquema 16.2):

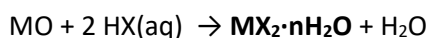
- Halogenación directa de metales es la más empleada para la obtención de haluros de la 2ª y 3ª series de transición.



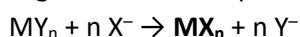
- Halogenación con HX



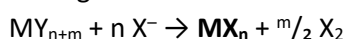
- Halogenación con HX (aq) para dar haluros hidratados, que también se pueden preparar por la acción de HX(aq) sobre óxidos, hidróxidos y carbonatos. La deshidratación por calentamiento de estos haluros conduce a la formación de las sales anhidras.



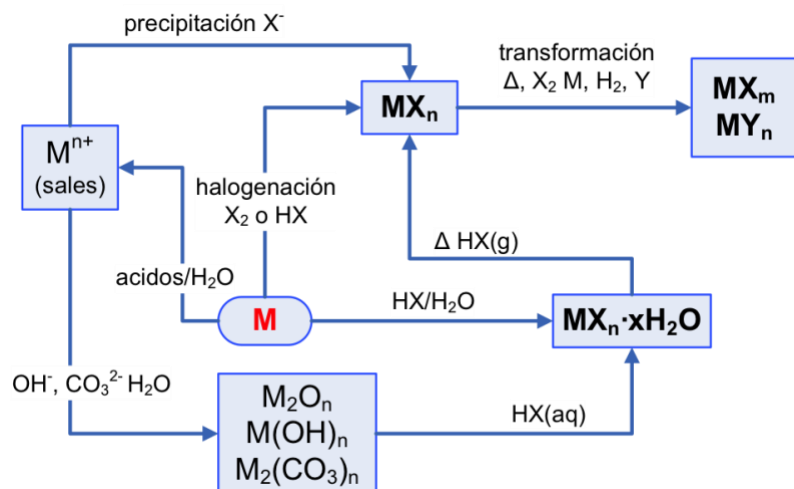
- Halogenación de compuestos



- Deshalogenación de haluros superiores



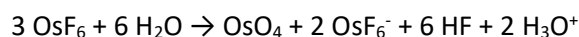
- Halogenación de metales en presencia de un haluro iónico conduce a la formación de sales de halurocomplejos



Esquema 16.2. Síntesis de haluros de metales de la 1ª serie de transición.

Propiedades. El intervalo de estabilidad presentado por los haluros metálicos es muy amplio. Los estados de oxidación más altos se alcanzan más fácilmente en el orden $F > Cl > Br > I$, y con los elementos $5d > 4d > 3d$. Los estados de oxidación más bajas se alcanzan más fácilmente en el orden inverso.

La reacción de MX_n en H_2O va a depender de M , X y n , además de T y otras condiciones. Al aumentar el EO del metal los MX_n $n: 5-6$, son más covalentes y la hidrólisis se hace más extensa. Los MF_7 tienden a descomponerse en el hexafluoruro y flúor en una reacción violenta. Todos los hexafluoruros son muy reactivos, el PtF_6 reacciona con el vidrio.



En cuanto a las estructuras cristalinas (Tablas 16.9-10), los haluros de metales en EO altos suelen presentar baja dimensionalidad: cadenas o especies moleculares. Algunos haluros MX_2 y MX_3 presentan estructuras 1D y 2D; los tetrahaluros (Cl, Br) suelen ser cadenas. En cambio, los fluoruros adoptan estructuras tridimensionales. La coordinación del metal es mayoritariamente octaédrica, incluso en las especies moleculares, las cuales suelen ser polinucleares.

Tabla 16.9. Haluros de los metales de la 2ª serie de transición (ICSD, 2021)

EO	X	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Estructuras tipo
1	F Cl Br I	YCl	ZrCl ZrBr							AgF AgCl AgBr AgI		ZrCl, hR4, 2D, vOC-3 NaCl, cF8, 3D, OC-6 ZnS, hP4, 3D, T-4
2	F Cl Br I		ZrCl ₂ ZrI ₂		MoCl ₂ MoI ₂				PdF ₂ PdCl ₂ PdBr ₂ PdI ₂	AgF ₂	CdF ₂ CdCl ₂ CdBr ₂ CdI ₂	MoS ₂ , hR3, 2D, TPR-6 MoTe ₂ , mP12, 2D, OC-6 PdCl ₂ , oP6, 1D, SP-4 AgF ₂ , oP12, 3D, OC-6 FeS ₂ , oP6, 1D, SP-4 CaF ₂ , cF12, 3D, CU-8 CdI ₂ , hP24, 2D, OC-6
3	F Cl Br I	YF ₃ YCl ₃ YI ₃	ZrCl ₃ ZrBr ₃ ZrI ₃	NbI ₃	MoF ₃ MoCl ₃ MoBr ₃	TcCl ₃ TcBr ₃	RuF ₃ RuCl ₃ RuBr ₃	RhF ₃ RhCl ₃ RhBr ₃	PdF ₃	AgF ₃		YF ₃ , oP16, 3D, cSAPR-9 RhBr ₃ , mS16, 2D, OC-6 BiI ₃ , hR8, 2D, OC-6 TiCl ₃ , hP8, 1D, OC-6 FeF ₃ , hR8, 3D, OC-6 MoBr ₃ , oP16, 1D, OC-6 ReCl ₃ , hR24, 2D, vOC-6 AuF ₃ , hP24, 3D, OC-6
4	F Cl Br I		ZrF ₄ ZrCl ₄ ZrI ₄	NbF ₄ NbCl ₄ NbI ₄	MoCl ₄	TcCl ₄ TcBr ₄	RuF ₄		PdF ₄			SnF ₄ , tI10, 2D, OC-6 OsBr ₄ , oP40, 1D, OC-6 XeF ₄ , mP10, 3D, OC-6 PdF ₄ , oF40, 3D, OC-6
5	F Cl Br I			NbF ₅ NbCl ₅ NbBr ₅ NbI ₅	MoF ₅ MoCl ₅		RuF ₅	RhF ₅				WOF ₄ , mS48, CM, OC-6 WCl ₅ , mS72, CM, OC-6 NbBr ₅ , oP48, CM, OC-6 UBr ₅ , aP12, CM, OC-6 RuF ₅ , mP48, CM, OC-6
6	F				MoF ₆							OsOF ₅ , oP28, CM, OC-6
		Y ₂ Cl ₃	ZrX _x	NbX _x	MoX _x					Ag ₂ F		Gd ₂ Cl ₃ , mS20, 2D, PY-4

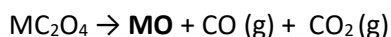
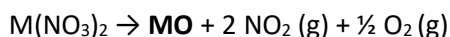
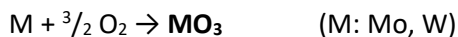
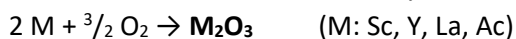
Tabla 16.10. Haluros de los metales de la 3ª serie de transición (ICSD, 2021)

EO	X	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Estructuras Tipo
1	F Cl Br I									AuCl AuBr AuI	Hg ₂ F ₂ Hg ₂ Cl ₂ Hg ₂ Br ₂ Hg ₂ I ₂	AuCl, tI16, 3D, L-2 AuI, tP8, 1D, L-2 HgF, tI8, CM, L-1 HgCl, tI8, CM, L-1
2	F Cl Br I								PtCl ₂ PtI ₂		HgF ₂ HgCl ₂ HgBr ₂ HgI ₂	PdCl ₂ , oP6, 1D, SP-4 PtI ₂ , mP12, 2D, SP-4 CaF ₂ , cF12, 3D, CU-8 HgCl ₂ , oP12, 1D, L-2 Hgl ₂ , tP6, 2D, T-4
3	F Cl Br I			TaF ₃		ReCl ₃ ReI ₃		IrF ₃ IrCl ₃ IrBr ₃	PtCl ₃ PtBr ₃	AuF ₃ AuCl ₃		TiCl ₃ , hP8, 1D, OC-6 ReO ₃ , cP4, 3D, OC-6 ReCl ₃ , hR24, 2D, vOC-6 FeF ₃ , hR8, 3D, OC-6 RhBr ₃ , mS16, 2D, OC-6 PtBr ₃ , hR48, 3D, OC-6 AuF ₃ , hP24, 3D, OC-6 AuCl ₃ , mP16, CM, SP-4
4	F Cl Br I		HfF ₄ HfCl ₄ HfI ₄	TaCl ₄ TaI ₄	WCl ₄	ReCl ₄	OsCl ₄ OsBr ₄	IrF ₄	PtF ₄ PtCl ₄ PtI ₄			UF ₄ , mS60, 3D, SAPR-8 PdF ₄ , oF40, 3D, OC-6 HfCl ₄ , mP10, 1D, OC-6 WCl ₄ , mS20, 1D, OC-6 ReCl ₄ , mP20, 1D, OC-6 OsCl ₄ , oS10, 1D, OC-6 OsBr ₄ , oP40, 1D, OC-6 SnI ₄ , cP40, CM, T-4
5	F Cl Br I			TaF ₅ TaCl ₅ TaBr ₅ TaI ₅	WCl ₅ WBr ₅	ReCl ₅	OsF ₅		PtF ₅	AuF ₅		WCl ₅ , mS72, CM, OC-6 NbBr ₅ , oP48, CM, OC-6 SbCl ₅ , mP48, CM, OC-6 RuF ₅ , mP48, CM, OC-6 TaF ₅ , mS28, CM, OC-6 AuF ₅ , oP48, CM, OC-6
6	F Cl Br				WF ₆ WCl ₆ WBr ₆	ReCl ₆	OsF ₆	IrF ₆	PtF ₆			OsOF ₅ , oP28, CM, OC-6 WCl ₆ , hR7, CM, OC-6
7	F					ReF ₇						ReF ₇ , aP16, CM, PBPY-7
				TaX _x	WX _x					AuX _x		

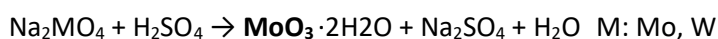
Óxidos. Los óxidos binarios de los elementos de la 2ª y 3ª series de transición M_xO_y presentan un amplio intervalo de composición. Muchos son minerales que se emplean en la obtención de los metales.

Las reacciones que conducen a los óxidos de los metales de transición son del mismo tipo que para los elementos representativos (Esquema 16.3).

– Síntesis directa: $x M + \frac{y}{2} O_2 \rightarrow M_xO_y$

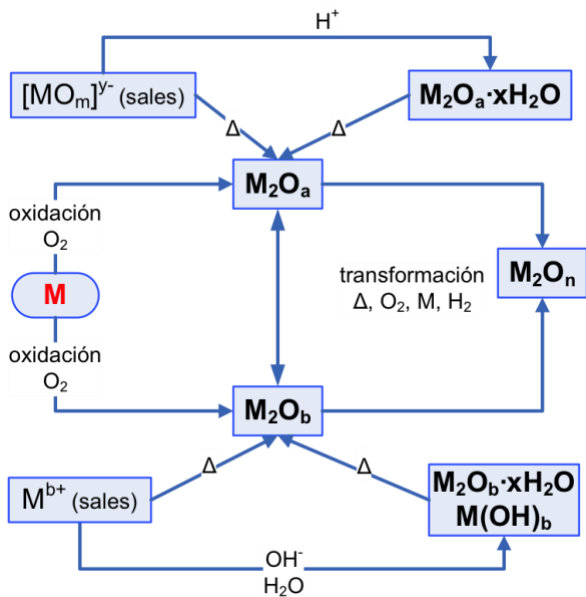


– Síntesis a partir de metalo-oxosales, M'_y[MO_m]_n. Las metaloxo-sales se convierten en óxidos hidratados con ácidos fuertes



– Síntesis a partir de otros óxidos





Esquema 16.3. Síntesis de óxidos de metales de transición.

Propiedades. Tienen altos puntos de fusión y ebullición. Son prácticamente insolubles en agua, pues poseen un apreciable carácter covalente. Los óxidos de metales bi- y trivalentes suelen ser óxidos básicos, mientras que los óxidos con el metal en estados de oxidación más elevado son ácidos.

Los óxidos binarios pueden presentar estructuras moleculares o extendidas. Los óxidos con EO del metal altos suelen presentar estructuras moleculares) o de baja dimensionalidad. Las estructuras 3D corresponden a los óxidos con EO del metal más bajos (Tabla 16.13).

Tabla 16.11. Óxidos de los metales de la 2ª y 3ª series de transición (ICSD, 2021)

EO											Estructuras tipo
2ST	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	
1		Zr ₂ O						Pd ₂ O	Ag ₂ O		Cu ₂ O, cP6; 3D, L-2
2		ZrO	NbO					PdO		CdO	NaCl, cF8, 3D, OC-6 PdO, tP4, 3D, SP-4 CuO, mS8, 3D, SP-4
3	Y ₂ O ₃						Rh ₂ O ₃				Mn ₂ O ₃ , cI80, 3D, OC-6 Al ₂ O ₃ , hR3, 3D, OC-6 Au ₂ O ₃ , oF40, 3D, OC-6
4		ZrO ₂	NbO ₂	MoO ₂	TcO ₂			RuO ₂	RhO ₂	PdO ₂	ZrO ₂ , mP12, 3D, OC-6 MoO ₂ , mP12, 3D, OC-6 TiO ₂ , tP6, 3D, OC-6 FeS ₂ , cP12, 3D, OC-6
5			Nb ₂ O ₅	Mo ₂ O ₅							Nb ₉ PO ₂₅ , tI70, 3D, OC-6, T-4
6				MoO ₃							MoO ₃ , oP6, 2D, vOC-5
7					Tc ₂ O ₇						Tc ₂ O ₇ , oP36, CM, T-4
8						RuO ₄					OsF ₂ O ₂ , cP40, CM, T-4
x		ZrO _x	Nb _y O _x	Mo _y O _x						Ag ₃ O ₄	

3ST	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Estructuras tipo
1			Ta ₂ O								Ta ₂ O, cI24, 3D, T-4,
2			TaO					PtO		HgO	NaCl, cF8, 3D, OC-6 PdO, tP4, 3D, SP-4 HgO, oP8, 1D, L-2
3	Lu ₂ O ₃								Au ₂ O ₃		MnFeO ₃ , cI80, 3D, OC-6 Au ₂ O ₃ , oF40, 3D, OC-6
4		HfO ₂	TaO ₂	WO ₂	ReO ₂	OsO ₂	IrO ₂	PtO ₂		HgO ₂	CaF ₂ , cF12, 3D, OC-6 NbO ₂ , tI96, 3D, OC-6 MoO ₂ , mP12, 3D, OC-6 PbO ₂ , oP12, 3D, OC-6 TiO ₂ , tP6, 3D, OC-6 BaSi ₂ , hP3, 2D, OC-6 HgO ₂ , mS6, 1D, L-2
5			Ta ₂ O ₅								Ta ₂ O ₅ , oS7, 2D, vOC-5
6				WO ₃	ReO ₃						WO ₃ , mP32, 3D, OC-6 ReO ₃ , cP4, 3D, OC-6
7					Re ₂ O ₇						Re ₂ O ₇ , oP72, 2D, T-4 OC-6
8						OsO ₄					OsO ₄ , mS20, CM, T-4
x		HfO _x	TaO _x	W _y O _x	ReO _x			Pt ₃ O ₄			

4. Aplicaciones de los metales de la 2ª y 3ª series de transición^{11, 13}

Itrio. El itrio se utiliza a menudo como aditivo en aleaciones. Aumenta la resistencia de las aleaciones de aluminio y magnesio. También se utiliza en la fabricación de filtros de microondas para radar. El granate de itrio-aluminio (YAG) se utiliza en láseres para cortar metales. También se utiliza en luces LED blancas. Se agrega óxido de itrio al vidrio que se utiliza para fabricar lentes de cámara para que sean resistentes al calor y a los golpes. También se utiliza para fabricar superconductores. El isótopo radiactivo itrio-90 tiene usos médicos. Puede usarse para tratar algunos cánceres, como el cáncer de hígado.

Lantano. El lantano metálico no tiene usos comerciales., pero sí sus aleaciones. Se utiliza una aleación de lantano-níquel para almacenar gas hidrógeno para su uso en vehículos propulsados por hidrógeno. El lantano también se encuentra en el ánodo de las baterías de hidruro metálico de níquel utilizadas en los automóviles híbridos. Es un componente importante de la aleación mischmetal (alrededor del 20%). El uso más conocido de esta aleación es en "pedernales" para encendedores de cigarrillos. Los compuestos de "tierras raras" que contienen lantano se utilizan ampliamente en aplicaciones de iluminación de carbono, como la iluminación de estudios y la proyección de cine. Aumentan el brillo y dan un espectro de emisión similar a la luz solar. El óxido de lantano (III) se utiliza en la fabricación de vidrios ópticos especiales, ya que mejora las propiedades ópticas y la resistencia a los álcalis del vidrio. Las sales de lantano se utilizan en catalizadores para el refinado de petróleo. El ion La^{3+} se utiliza como marcador biológico de Ca^{2+} .

Circonio. El circonio no absorbe neutrones, por lo que es un material ideal para su uso en centrales nucleares. De esta forma se utiliza más del 90% de circonio. Los reactores nucleares pueden tener más de 100.000 metros de tubería de aleación de circonio. Con el niobio, el circonio es superconductor a bajas temperaturas y se utiliza para fabricar imanes superconductores. El circonio metálico está protegido por una fina capa de óxido que lo hace excepcionalmente resistente a la corrosión por ácidos, álcalis y agua de mar. Por esta razón, es muy utilizado por la industria química. El óxido de circonio(IV) se utiliza en cerámicas ultrarresistentes. Se utiliza para fabricar crisoles que resistan los golpes de calor, revestimientos de hornos, ladrillos de fundición, abrasivos y por las industrias del vidrio y la cerámica. Es tan fuerte que incluso se pueden hacer tijeras y cuchillos.

El circón es una piedra preciosa semipreciosa natural que se encuentra en una variedad de colores. Los más deseables tienen un tono dorado. El elemento se descubrió por primera vez en esta forma, lo que dio lugar a su nombre. La zirconia cúbica (óxido de circonio) es una piedra preciosa sintética. El circón mezclado con vanadio o praseodimio produce pigmentos azules y amarillos para el vidriado de cerámica.

Hafnio. El hafnio es un buen absorbente de neutrones y se utiliza para fabricar barras de control, como las que se encuentran en los submarinos nucleares. También tiene un punto de fusión muy alto y debido a esto se utiliza en sopletes de soldadura por plasma. El hafnio se ha aleado con éxito con varios metales, incluidos hierro, titanio y niobio. El óxido de hafnio se utiliza como aislante eléctrico en microchips, mientras que los catalizadores de hafnio se han utilizado en reacciones de polimerización.

Niobio. El niobio se utiliza en aleaciones, incluido el acero inoxidable. Mejora la resistencia de las aleaciones, especialmente a bajas temperaturas. Las aleaciones que contienen niobio se utilizan en motores a reacción y cohetes, vigas y vigas para edificios y plataformas petrolíferas, y oleoductos y gasoductos. Este elemento también tiene propiedades superconductoras. Se utiliza en imanes superconductores para aceleradores de partículas, escáneres de resonancia magnética y equipos de resonancia magnética. Los compuestos de óxido de niobio se agregan al vidrio para aumentar el índice de refracción, lo que permite fabricar anteojos correctivos con lentes más delgados.

Tántalo. Uno de los principales usos del tántalo es la producción de componentes electrónicos. Debido a que el tántalo se puede usar para recubrir otros metales con una capa muy delgada, se puede lograr una alta capacitancia en un volumen pequeño. Esto hace que los condensadores de tántalo sean atractivos para

dispositivos electrónicos portátiles como teléfonos móviles. El tántalo no provoca una respuesta inmunitaria en los mamíferos, por lo que ha encontrado un amplio uso en la fabricación de implantes quirúrgicos. Puede reemplazar el hueso, por ejemplo, en las placas del cráneo; como papel de aluminio o alambre, conecta nervios desgarrados; y como gasa tejida se une a los músculos abdominales. Es muy resistente a la corrosión, por lo que se utiliza en equipos de manipulación de materiales corrosivos. También ha encontrado usos como electrodos para luces de neón, rectificadores AC / DC y en vidrio para lentes especiales.

Molibdeno. El molibdeno tiene un punto de fusión muy alto, por lo que se produce y se vende como un polvo gris. La mayor parte del molibdeno se utiliza para fabricar aleaciones de acero para aumentar la resistencia, dureza, conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión y al desgaste. Estas aleaciones de "acero al molibdeno" se utilizan en partes de motores. Otras aleaciones se utilizan en elementos calefactores, taladros y hojas de sierra. El disulfuro de molibdeno se utiliza como aditivo lubricante. Otros usos del molibdeno incluyen catalizadores para la industria del petróleo, tintas para placas de circuitos, pigmentos y electrodos.

Wolframio. El wolframio se utilizó ampliamente para los filamentos de las bombillas incandescentes. El wolframio tiene el punto de fusión más alto de todos los metales y se alea con otros metales para fortalecerlos. El wolframio y sus aleaciones se utilizan en muchas aplicaciones de alta temperatura, como electrodos de soldadura por arco y elementos calefactores en hornos de alta temperatura. El carburo de wolframio es extremadamente duro y es muy importante para las industrias metalúrgica, minera y petrolera. Hace excelentes herramientas de corte y perforación, incluido un nuevo taladro dental "indoloro" que gira a velocidades ultra altas. Los wolfratos de calcio y magnesio se utilizan ampliamente en iluminación fluorescente.

Tecnecio. El tecnecio 99m emisor de rayos gamma se utiliza ampliamente para estudios de diagnóstico médico. El tecnecio es un notable inhibidor de la corrosión del acero y agregar cantidades muy pequeñas puede brindar una excelente protección. Este uso está limitado a sistemas cerrados ya que el tecnecio es radiactivo.

Renio. El renio se utiliza como aditivo para las aleaciones a base de wolframio y molibdeno. Estas aleaciones se utilizan para filamentos de horno y máquinas de rayos X. También se utiliza como material de contacto eléctrico, ya que resiste el desgaste y la corrosión por arco. Los catalizadores de renio son extremadamente resistentes al envenenamiento (desactivación) y se utilizan para la hidrogenación de productos químicos finos. Algo de renio se utiliza en aleaciones de níquel para fabricar álabes de turbina de cristal único.

Rutenio. Están surgiendo muchos usos nuevos para el rutenio. La mayoría se utiliza en la industria electrónica para resistencias de chip y contactos eléctricos. El óxido de rutenio se utiliza en la industria química para revestir los ánodos de las celdas electroquímicas para la producción de cloro. El rutenio también se utiliza en catalizadores para la producción de amoníaco y ácido acético. El rutenio es uno de los endurecedores más efectivos para el platino y el paladio, y se alea con estos metales para hacer contactos eléctricos y brindar una gran resistencia al desgaste. Se utiliza en algunas joyas como aleación con platino.

Osmio. El osmio tiene unos pocos usos. Se utiliza para producir aleaciones muy duras para puntas de plumas estilográficas, pivotes de instrumentos, agujas y contactos eléctricos. También se utiliza en la industria química como catalizador.

Rodio. El uso principal del rodio se encuentra en convertidores catalíticos para automóviles (80%). Reduce los óxidos de nitrógeno en los gases de escape. El rodio también se utiliza como catalizador en la industria química, para producir ácido nítrico, ácido acético y reacciones de hidrogenación. Se utiliza para revestir fibras ópticas y espejos ópticos, y para crisoles, termopares y reflectores de faros. Se utiliza como material de contacto eléctrico ya que tiene una baja resistencia eléctrica y es muy resistente a la corrosión.

Iridio. El iridio es el material más resistente a la corrosión conocido. Se utiliza en aleaciones especiales y forma una aleación con osmio, que se utiliza para puntas de bolígrafos y cojinetes de brújula. Se utilizó para fabricar la barra de medición estándar, que es una aleación de 90% de platino y 10% de iridio. También se utiliza para los contactos en bujías debido a su alto punto de fusión y baja reactividad.

Paladio. La mayor parte del paladio se utiliza en convertidores catalíticos para automóviles. También se utiliza en joyería y algunos empastes y coronas dentales. El oro blanco es una aleación de oro que se ha decolorado mediante la aleación con otro metal, a veces paladio. Se utiliza en la industria electrónica en condensadores cerámicos, que se encuentran en computadoras portátiles y teléfonos móviles. Estos consisten en capas de paladio intercaladas entre capas de cerámica. El paladio finamente dividido es un buen catalizador y se utiliza para reacciones de hidrogenación y deshidrogenación. El hidrógeno se difunde fácilmente a través del paladio calentado y esto proporciona una forma de separar y purificar el gas.

Platino. El platino se usa ampliamente para joyería. Sin embargo, su uso principal es en convertidores catalíticos para automóviles, camiones y autobuses. Esto representa aproximadamente el 50% de la demanda cada año. El platino se utiliza en la industria química como catalizador para la producción de ácido nítrico, silicona y benceno. También se utiliza como catalizador para mejorar la eficiencia de las pilas de combustible. La industria electrónica utiliza platino para termopares y discos duros de computadoras. El platino también se utiliza para fabricar fibras ópticas y LCD, álabes de turbinas, bujías, marcapasos y empastes dentales.

Plata. La plata se usa para hacer espejos, ya que es el mejor reflector de luz visible que se conoce. También se utiliza en aleaciones dentales, soldaduras y aleaciones de soldadura fuerte, contactos eléctricos y baterías. Las pinturas plateadas se utilizan para hacer circuitos impresos. El bromuro y el yoduro de plata fueron importantes en la historia de la fotografía debido a su sensibilidad a la luz. Incluso con el auge de la fotografía digital, las sales de plata siguen siendo importantes para producir imágenes de alta calidad y proteger contra las copias ilegales. El vidrio sensible a la luz (como los lentes fotocromáticos) funciona con principios similares. Se oscurece con la luz del sol brillante y se vuelve transparente con poca luz solar. La plata tiene propiedades antibacterianas y las nanopartículas de plata se utilizan en la ropa para evitar que las bacterias digieran el sudor y formen olores desagradables. Los hilos plateados se entretejen en las yemas de los dedos de los guantes para que puedan usarse con teléfonos con pantalla táctil.

Oro. El oro se puede convertir en láminas muy delgadas (pan de oro) para usar en el arte, para la decoración y como adorno arquitectónico. La galvanoplastia se puede utilizar para cubrir otro metal con una capa muy fina de oro. Se utiliza en engranajes para relojes, articulaciones de miembros artificiales, joyería barata y conectores eléctricos. Es ideal para proteger componentes eléctricos de cobre porque conduce bien la electricidad y no se corroe (lo que rompería el contacto). Se utilizan alambres de oro delgados dentro de los chips de computadora para producir circuitos. Los dentistas a veces usan aleaciones de oro en los empastes y se usa un compuesto de oro para tratar algunos casos de artritis. Las nanopartículas de oro se utilizan cada vez más como catalizadores industriales. La mayor parte del oro extraído se almacena en lingotes. Sin embargo, también se usa ampliamente en joyería, ya sea en su forma pura o como aleación. El término "quilate" indica la cantidad de oro presente en una aleación. El oro de 24 quilates es oro puro, pero es muy suave. Las aleaciones de oro de 18 y 9 quilates se utilizan comúnmente porque son más duraderas. El metal también se utiliza para la acuñación y se ha utilizado como estándar para los sistemas monetarios en algunos países.

Cadmio El cadmio es un veneno y se sabe que causa malformaciones congénitas y cáncer. El 80% del cadmio que se produce actualmente se utiliza en baterías recargables de níquel-cadmio. El cadmio se usaba a menudo para galvanizar acero y protegerlo de la corrosión. Todavía se usa hoy para proteger componentes críticos de aviones y plataformas petroleras. El cadmio absorbe neutrones y, por lo tanto, se utiliza en varillas en reactores nucleares para controlar la fisión atómica.

Mercurio. El mercurio ha fascinado a la gente durante milenios, como un metal líquido pesado. Sin embargo, debido a su toxicidad, muchos usos del mercurio se están eliminando gradualmente o se están revisando. Ahora se utiliza principalmente en la industria química como catalizador. También se utiliza en algunos interruptores y rectificadores eléctricos. Anteriormente, su uso principal era en la fabricación de hidróxido de sodio y cloro por electrólisis de salmuera. Todas estas plantas se eliminarán gradualmente para 2020. También se usaba comúnmente en baterías, luces fluorescentes, producción de fieltro, termómetros y barómetros. Una vez más, estos usos se han eliminado. El mercurio forma fácilmente aleaciones, llamadas amalgamas, con otros metales como el oro, la plata y el estaño. La facilidad con la que se amalgama con el oro lo hizo útil para recuperar oro de sus minerales. Las amalgamas de mercurio también se utilizaron en empastes dentales. El sulfuro de mercurio (bermellón) es un pigmento de pintura de color rojo brillante de alta calidad, pero es muy tóxico.

Apéndice A1. Propiedades atómicas y físicas de los elementos de la 2ª serie de transición

	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Z	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Conf. electrónica	[Kr] 4d ¹ 5s ²	[Kr]4d ² 5s ²	[Kr]4d ⁴ 5s ¹	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹	[Kr] 4d ⁵ 5s ²	[Kr] 4d ⁷ 5s ¹	[Kr]4d ⁸ 5s ¹	[Kr]4d ¹⁰ 5s ⁰	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²
Isótopos naturales	1	3+3 (>10 ¹⁷ a)	1	7+2(>10 ¹⁷ a)	0+3 (>10 ⁵ a)	3+1 (>10 ²² a)	1	4+1 (>10 ¹⁹ a)	2	3+5 (>10 ¹⁵ a)
Masa atómica	88.90585(2)	91.224(2)	92.9068(2)	95.96(2)	96.9064-98.9063	101.07(2)	102.905 50(2)	106.42(1))	107.8682(2)	112.411(8)
ΔH_i¹⁴ kJ mol ⁻¹										
I₁	599.9	640.0	652.1	684.3	686,9	710.2	719.7	804.4	731.0	867.7
I₂	1179.4	1264	1351	1559.2	1472,4	1617.1	1744.5	1874.7	2073.0	1631.4
I₃	1979.9	2218.2	2416.0	2617.6	2851,2	2747.0	2996.8	3177.3	3360.6	3615.1
I₄	5846.7	3313.3	3695.4	4476.9	3955	4341	4052	4438	4727	4920
I₅	7429	7752.4	4877.3	5257.5	5499	5692	6078	5885	6271	6551
I₆	8973	9289	9847.0	6640.8	6947	7333	7718	8114	7911	8394
I₇	11192	10806	12061	12124.7	8490	8973	9359	9745	10227	10131
I₈	12447	12900	13122	13855.3	14473	10613	11105	11578	12060	12552
ΔH_{AE} kJ mol ⁻¹	-29.621	-41.103	-88.381	-72.171	-53.07	-101.31	-109.704	-54.225	-125.624	no estable
χ_{Pauling}	1.22	1.33	1.60	2.16	2.10	2.2	2.28	2.20	1.93	1.69
r_{MET} (Trömel) ¹⁵ pm	179.6	160.3	147.3	140.2	136.3	133.9	134.5	137.5	144.4	155.1
r_{COV} (CSD, Pyykko) ¹⁶ pm	190(7)/163	175(7)/154	164(6)/147	154(5)/138	147(7)/128	146(7)/125	142(7)/125	139(6)/120	145(5)/128	144 (9)/136
r_{ATOM} ¹⁷ pm	180	155	145	145	135	130	135	140	160	155
r_{ION} (Shannon) ¹⁸ pm	+3 104	+4 86	+3 86	+4 79	+4 78	+3 82	+3 80	+2 100	+1 129	+2 109
			+4 82	+5 75	+5 74	+4 76	+4 74	+4 75	+2 108	
			+5 78	+6 73	+7 70	+5 69	+5 69		+3 89	

Apéndice A2. Propiedades atómicas y físicas de los elementos de la 3ª serie de transición

	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Z	57	72	73	74	75	44	45	46	47	48
Conf. electrónica	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²
Isótopos naturales	1+1 (>10 ¹¹ a)	5+1 (>10 ¹⁵ a)	1+1 (>10 ¹⁶ a)	0+5 (>10 ¹⁸ a)	1+1 (>10 ¹⁰ a)	6+1 (>10 ¹⁵ y)	2	5+1 (>10 ¹¹ y)	1	6+1 (>10 ¹⁸ y)
Masa atómica	138.90547(7)	178.49(2)	180.94788(2)	183.84(1)	186.207(1)	190.23(3)	192.217(3)	195.084(9)	196.966569(4)	200.592(3)
ΔH_i	kJ mol ⁻¹									
I₁	538.1	658.5	728.4	758.8	755.8	814.2	865.2	864.4	890.1	1007.1
I₂	1079.2	1437.6	1563.1	1579.5	1601.7	1640.3	1640.3	1790.8	1949.3	1809.8
I₃	1850.3	2248.1	2228.8	2508.7	2605.1	2412.1	2701.6	2798.1	2894.6	3324.9
I₄	4820	3220	3377	3686	3773	3956	3859	4149	4341	4684
I₅	5944	6597	4658	4979	5008	5307	5500	5403	5789	5905
I₆	7140	9456	9071	6249	6465	6764	6947	7236	7140	7391
I₇	8490	11385	11482	11772	7980	8211	8587	8780	9070	8973
I₈	10131	13219	13412	13624	13933	9844	10131	10517	10806	10990
ΔH_{AE}	kJ mol ⁻¹									
	-45.35	-1.351	-31.068	-78.757	-14.47	-106.1	-150.884	-205.321	-222.749	no estable
χ_{Pauling}	1.1	1.3	1.5	2.36	1.90	2.2	2.20	2.28	2.54	2.00
r_{MET} (Trömel)	pm									
	186.5	158.0	147.3	141.0	137.5	135.2	135.7	138.7	144.2	156.4
r_{COV} (CSD/Pykkö)	pm									
	207(8)/180	175(10)/152	170(8)/146	162(7)/137	151(7)/131	144(4)/129	141(6)/122	136(5)/123	136(6)/124	132 (5)/133
r_{ATOM}	pm									
	195	155	145	135	135	130	135	135	135	150
r_{ION} (Shannon)	pm									
	-+3 117	+4 86	+3 86	+4 80	+4 77	+4 77	+3 82	+2 100	+1 151	+2 116
			+4 82	+5 76	+5 72	+5 71	+4 76	+4 75	+3 99	
			+5 78	+6 74	+7 67	+7 67	+5 71			

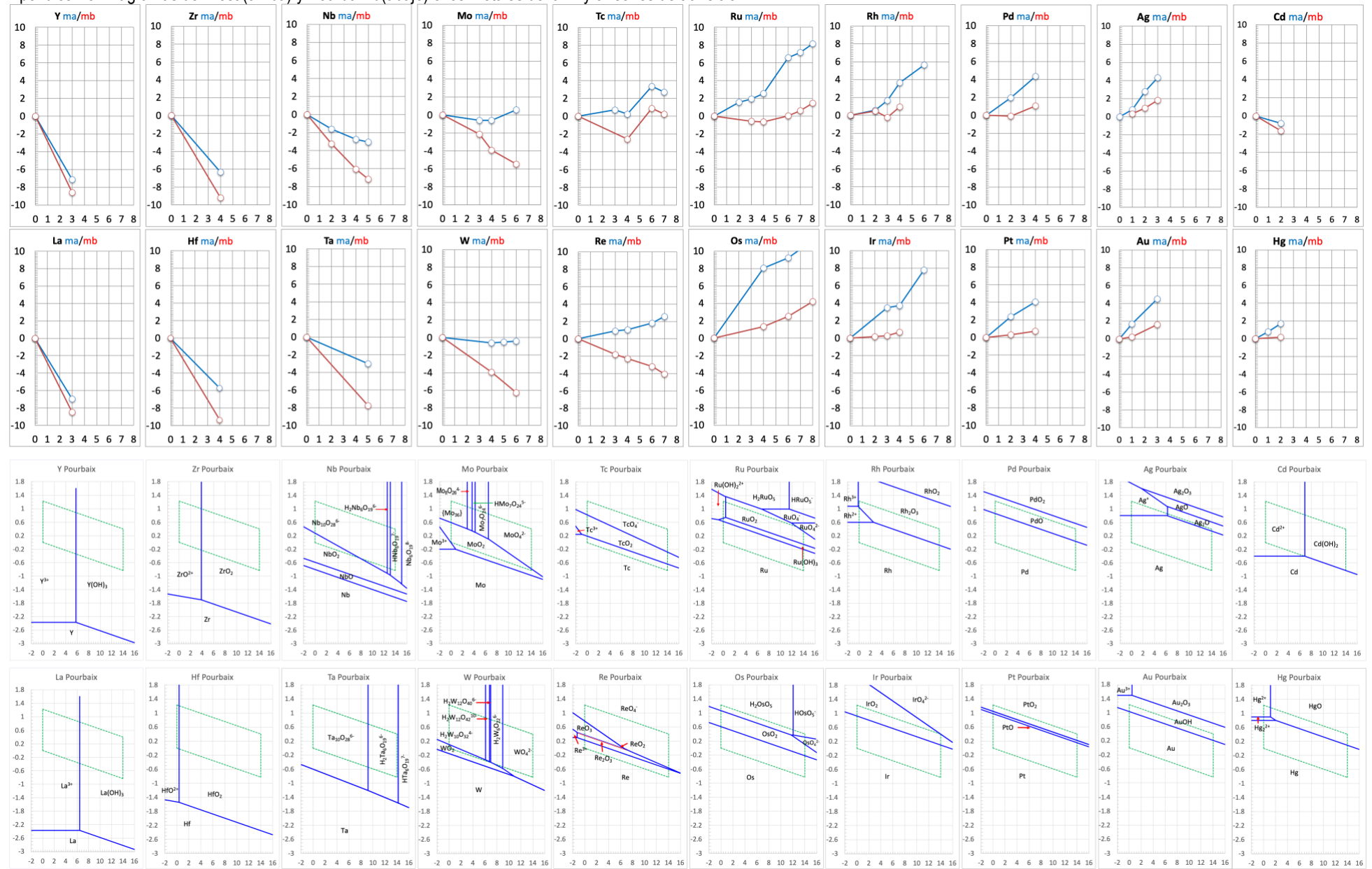
Apéndice A3. Diagramas de Latimer de los elementos la 2ª y 3ª series de transición

pH: 0	pH: 14
$\text{Y}^{3+} \xrightarrow{-2.367} \text{Y}$	$\text{Y}(\text{OH})_3 \xrightarrow{-2.784} \text{Y}$
$\text{Zr}^{4+} \xrightarrow{-1.5565} \text{Zr}$	$\text{Zr}(\text{OH})_4 \xrightarrow{-2.398} \text{Zr}$
$\text{Nb}_2\text{O}_5 \xrightarrow{-0.255} \text{NbO}_2 \xrightarrow{-0.649} \text{NbO} \xrightarrow{-0.733} \text{Nb}$	$\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-} \xrightarrow{-1.178} \text{NbO}_2 \xrightarrow{-1.476} \text{NbO} \xrightarrow{-1.561} \text{Nb}$
$\text{H}_{32}\text{Mo}_{36}\text{O}_{128}^{8-} \xrightarrow{0.595} \text{MoO}_2 \xrightarrow{-0.024} \text{Mo}^{3+} \xrightarrow{-0.199} \text{Mo}$	$\text{MoO}_4^{2-} \xrightarrow{-0.775} \text{MoO}_2 \xrightarrow{-1.54} \text{Mo}(\text{OH})_3 \xrightarrow{-0.80} \text{Mo}$
$\text{TcO}_4^- \xrightarrow{-0.639} \text{TcO}_4^{2-} \xrightarrow{-1.308} \text{TcO}^{2+} \xrightarrow{0.509} \text{Tc}^{3+} \xrightarrow{0.246} \text{Tc}$	$\text{TcO}_4^- \xrightarrow{-0.639} \text{TcO}_4^{2-} \xrightarrow{-0.353} \text{TcO}(\text{OH})_3^- \xrightarrow{-0.514} \text{Tc}$
$\text{H}_2\text{RuO}_5 \xrightarrow{0.995} \text{RuO}_4^- \xrightarrow{0.586} \text{RuO}_4^{2-} \xrightarrow{2.018} \text{Ru}(\text{OH})_2^{2+} \xrightarrow{0.6125} \text{Ru}(\text{OH})_2^+ \xrightarrow{0.371} \text{Ru}^{2+} \xrightarrow{0.779} \text{Ru}$	$\text{HRuO}_5^- \xrightarrow{0.849} \text{RuO}_4^- \xrightarrow{0.586} \text{RuO}_4^{2-} \xrightarrow{0.336} \text{RuO}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \xrightarrow{-0.051} \text{Ru}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O}) \xrightarrow{-0.197} \text{Ru}$
$\text{RhO}_4^{2-} \xrightarrow{2.458} \text{RhO}_2 \xrightarrow{1.880} \text{Rh}^{3+} \xrightarrow{1.171} \text{Rh}^{2+} \xrightarrow{0.607} \text{Rh}^+ \xrightarrow{0.607} \text{Rh}$	$\text{RhO}_2 \xrightarrow{0.889} \text{Rh}_2\text{O}_3 \xrightarrow{0.043} \text{RhO} \xrightarrow{0.054} \text{Rh}_2\text{O} \xrightarrow{-0.033} \text{Rh}$
$\text{PdO}_2 \xrightarrow{1.232} \text{Pd}^{2+} \xrightarrow{0.948} \text{Pd}$	$\text{PdO}_2 \xrightarrow{0.490} \text{Pd}(\text{OH})_2 \xrightarrow{0.034} \text{Pd}$
$\text{Ag}_2\text{O}_3 \xrightarrow{1.526} \text{Ag}^{2+} \xrightarrow{1.990} \text{Ag}^+ \xrightarrow{0.800} \text{Ag}$	$\text{Ag}_2\text{O}_3 \xrightarrow{0.878} \text{AgO} \xrightarrow{0.611} \text{Ag}_2\text{O} \xrightarrow{0.343} \text{Ag}$
$\text{Cd}^{2+} \xrightarrow{-0.402} \text{Cd}$	$\text{Cd}(\text{OH})_2 \xrightarrow{-0.824} \text{Cd}$

Apéndice A4. Diagramas de Latimer de los elementos la 2ª y 3ª series de transición

pH: 0	pH: 14
$\text{La}^{3+} \xrightarrow{-2.362} \text{La}$	$\text{La(OH)}_3 \xrightarrow{-2.830} \text{La}$
$\text{Hf}^{4+} \xrightarrow{-1.438} \text{Hf}$	$\text{HfO}_2 \xrightarrow{-2.348} \text{Hf}$
$\text{Ta}_2\text{O}_5 \xrightarrow{-0.8} \text{TaO}_2 \xrightarrow{-1.1} \text{Ta}^{3+} \xrightarrow{-0.61} \text{Ta}$	$\text{Ta}_2\text{O}_5 \xrightarrow{-1.63} \text{TaO}_2 \xrightarrow{-2.34} \text{Ta(OH)}_3 \xrightarrow{-1.3} \text{Ta}$
$\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-} \xrightarrow{0.101} \text{W}_2\text{O}_5 \xrightarrow{0.108} \text{WO}_2 \xrightarrow{-0.1545}$	$\text{WO}_4^{2-} \xrightarrow{-1.169} \text{WO}_2 \xrightarrow{-0.983} \text{W}$
$\text{ReO}_4^- \xrightarrow{0.768} \text{ReO}_3 \xrightarrow{0.380} \text{ReO}_2 \xrightarrow{0.140} \text{Re}^{3+} \xrightarrow{0.299} \text{Re}$	$\text{ReO}_4^- \xrightarrow{-0.886} \text{ReO}_3 \xrightarrow{-0.448} \text{ReO}_2 \xrightarrow{-0.469} \text{Re}_2\text{O}_3 \xrightarrow{-0.602} \text{Re}$
$\text{H}_2\text{OsO}_5 \xrightarrow{0.271} \text{OsO}_2(\text{OH})_4^{2-} \xrightarrow{1.655} \text{Os(OH)}_4 \xrightarrow{0.713} \text{Os}$	$\text{HOsO}_5^- \xrightarrow{0.313} \text{OsO}_4^{2-} \xrightarrow{-0.101} \text{Os(OH)}_4 \xrightarrow{-0.115} \text{Os}$
$\text{IrO}_4^{2-} \xrightarrow{2.046} \text{IrO}_2 \xrightarrow{0.232} \text{Ir}^{3+} \xrightarrow{1.159} \text{Ir}$	$\text{IrO}_4^{2-} \xrightarrow{0.391} \text{IrO}_2 \xrightarrow{0.097} \text{Ir}_2\text{O}_3 \xrightarrow{0.097} \text{Ir}$
$\text{H}_2\text{Pt(OH)}_6 \xrightarrow{1.060} \text{Pt}^{2+} \xrightarrow{1.188} \text{Pt}$	$\text{Pt(OH)}_6^{2-} \xrightarrow{0.359} \text{Pt(OH)}_2 \xrightarrow{0.150} \text{Pt}$
$\text{Au}^{3+} \xrightarrow{1.400} \text{Au}^+ \xrightarrow{1.695} \text{Au}$	$\text{Au(OH)}_4^- \xrightarrow{0.629} \text{Au(OH)} \xrightarrow{0.474} \text{Au}$
$\text{Hg}^{2+} \xrightarrow{0.9110} \text{Hg}_2^{2+} \xrightarrow{0.796} \text{Hg}$	$\text{Hg(OH)}_2 \xrightarrow{0.0975} \text{Hg}$

Apéndice A5. Diagramas de Frost (arriba) y Pourbaix d(abajo) e los metales de la 2ª y 3ª series de transición



-
- ¹ Jonhson, J. A., Populating the periodic table: Nucleosynthesis of the elements. *Science*, **2019**, *363*, 474-478.
 - ² Wöhler, F. Ueber das Beryllium und Yttrium. *Annalen der Physik*. **1828**, *89*, 577–582. doi:10.1002/andp.18280890805.
 - ³ Hjelm, P. J. Versuche mit Molybdäna, und Reduction der selben Erde. *Svenska Vetensk. Academ. Handlingar*. **1788**, *49*, 268-279.
 - ⁴ Perrier, C.; Segrè, E., Technetium: the Element of Atomic Number 43. *Nature*, 1947, *159*, 24; Perrier, C.; Segrè, E., Some Chemical Properties of Element 43. *J. Chem. Phys*, **1937**, *5*, 712-716.
 - ⁵ Griffith, W. P., Bicentenary of Four Platinum Group Elements. Part I: Rhodium And Palladium – Events Surrounding Their Discoveries. *Platinum Mater. Rev.*, **2003**, *47*, 175-183; Bicentenary of Four Platinum Group Elements Part II: Osmium And Iridium – Events Surrounding Their Discoveries. *Platinum Mater. Rev.*, **2004**, *48*, 182-189.
 - ⁶ Coster, D.; Hevesy, G.; On the Missing Element of Atomic Number 72, *Nature*, **1923**, *111*, 789.
 - ⁷ van Arkel, A. E.; de Boer, J. H., Darstellung von reinem Titanium-, Zirkonium-, Hafnium- und Thoriummetall (Production of pure titanium, zirconium, hafnium and Thorium metal). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1925**, *148*, 345–350.
 - ⁸ Noddack, I.; Noddack, W., Die Herstellung von einem Gramm Rhenium. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1929**, *181*, 1-37.
 - ⁹ Tennant, S. On Two Metals, Found in the Black Powder Remaining after the Solution of Platina. *Philosophical Transactions of the Royal Society*. **1804**, *94*, 411–418. doi:10.1098/rstl.1804.0018
 - ¹⁰ <https://www.mindat.org/elements.php>
 - ¹¹ <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/>; <https://www.mindat.org/elements.php>
 - ¹² Bernardis, F. L.; Grant, R. A.; Sherrington, D. C., A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes. *React. Funct. Polymer*. **2005**, *65*, 205-217.
 - ¹³ <https://www.rsc.org/periodic-table/>
 - ¹⁴ <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/ionEnergy.html>
 - ¹⁵ Trömel, M. Metallradien, Ionenradien und Wertigkeiten fester metallischer Elemente Metallic Radii, Ionic Radii, and Valences of Solid Metallic Elements. *Z. Naturforsch.* **2000**, *55 b*, 243-247.
 - ¹⁶ Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S., Covalent radii revisited, *Dalton Trans.*, **2008**, 2832-2838; Pyykko, P.; Atsumi, M. Molecular Single-Bond Covalent Radii for Elements 1–118. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186-197. https://en.wikipedia.org/wiki/Covalent_radius
 - ¹⁷ Suresh, C. H.; Koga N., A Consistent Approach toward Atomic Radii. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5940-5944
 - ¹⁸ Shannon, R. D., Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst.* 1976, *A32* 751-767; <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>

1. Introducción

Los elementos lantánidos o tierras raras son lantano, La [CAS7439-91-0]; cerio, Ce [CAS7440-45-1]; praseodimio, Pr [CAS7440-10-0]; neodimio, Nd [CAS7440-00-8]; prometio, Pm [CAS7440-12-2]; samario, Sm [CAS7440-19-9]; europio, Eu [CAS7440-53-1]; gadolinio, Gd [CAS7440-54-2]; terbio, Tb [CAS7440-27-9]; disprosio, Dy [CAS7429-91-6]; holmio, Ho [CAS7440-60-0]; erbio, Er [CAS7440-52-0]; tulio, Tm [CAS7440-30-4]; iterbio Yb [CAS7440-64-4]; y lutecio, Lu [CAS7439-94-3] constituyen la primera serie de metales con electrones f de valencia y presentan una configuración electrónica $[Xe]4f^n5d^m6s^2$, donde n: 0-14, m: 0-1

Una de las características más importantes de los lantánidos es su uniformidad debido a que los orbitales f son casi core y tienen escasa capacidad de solapamiento. Los lantánidos son metales electropositivos con un estado de oxidación +3 predominante. Los iones Ln(III) con orbitales f parcialmente ocupados presentan propiedades ópticas y magnéticas muy interesantes.

2. Los elementos

Todos los elementos lantánidos se forman en procesos asociados a la fusión de estrellas de neutrones y a estrellas de baja masa moribundas.¹ Los lantánidos son tan similares en su comportamiento químico que aparecen asociados en varios minerales de los cuales es extremadamente difícil separarlos.² Así, a partir de la ceria, CeO₂, se aislaron los elementos cerio, lantano, praseodimio, neodimio, samario y europio y el resto de lantánidos fueron aislados de la itria, Y₂O₃.

El inicio del estudio de las denominadas “tierras raras” comenzó en 1787, cuando el militar ilustrado C. A. Arrhenius encontró en una cantera de Ytterby (Suecia) un extraño mineral de color negro al que denominó “piedra pesada de Ytterby”. El químico suizo Jean Charles Galissard de Marignac lo analizó, deduciendo (erróneamente) que estaba compuesto únicamente por un metal desconocido con impurezas. Marignac no podía saber que en su composición se encontraban los diez elementos que ahora denominamos Sc, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu, porque los medios experimentales de su época no estaban lo suficientemente desarrollados. Pero gracias a las mejoras en los métodos de análisis espectral y en los procesos electrolíticos que se produjeron a partir de 1860.³

El lantano fue descubierto por Carl Gustaf Mosander al calentar nitrato de cerio y tratar la sal parcialmente descompuesta con HNO₃ (dil). En el extracto encontró una nueva tierra que denominó lantana (La₂O₃). El cerio fue aislado en forma de óxido por Jöns Jakob Berzelius y Wilhelm Hisinger en Suecia e independientemente por Martin H. Klaproth en Alemania en 1803. Galissard de Marignac, Lecoq de Boisbaudran, Cleve y otros creían que el didimio era una mezcla de elementos, aunque fueron incapaces de separarlos, pero en 1885 el químico austriaco Carl Auer von Welsbach consiguió separar el didimio en los elementos praseodimio y neodimio. Todos los isótopos del prometio son radiactivos y se generan en reactores nucleares, fue identificado como elemento por los estadounidenses Jacob A. Marinsky, Lawrence E. Glendenin y Charles D. Coryell al analizar subproductos de la fisión del uranio generados en un reactor nuclear.⁴ El samario fue aislado en 1879 por el francés Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran a partir de la didimia pues al añadirle amoníaco precipitaba una tierra que no era la didimia, le dio el nombre de samaria pues obtuvo el mismo óxido a partir del mineral samarskita, YFe^{III}Nb₂O₈. El europio fue descubierto por Eugène-Anatole Demarçay al comprobar que sales de samario estaban contaminadas con un nuevo elemento que fue capaz de aislar en 1901. El gadolinio fue descubierto en 1880 por Galissard de Marignac, quien detectó su óxido mediante espectroscopía al estudiar una sustancia que separó de la samarskita. El gadolinio puro fue aislado por primera vez por Lecoq de Boisbaudran alrededor de 1886.

Los elementos terbio, erbio e iterbio fueron descubiertos por Carl Gustaf Mosander en 1843 al estudiar una muestra de itria, desprovista de los óxidos ceria, lantana y didimia, concluyó que al menos contenía tres elementos: un óxido incoloro (itria), una tierra amarilla (erbia) y otra rosa (terbia). Los separó por

precipitación fraccionada con amoniaco.⁵ El trabajo de Mosander fue confirmado por Delafontaine en 1864 usando espectroscopia óptica. El disprosio fue identificado por primera vez en 1886 por Lecoq de Boisbaudran, pero no se aisló en forma pura hasta el desarrollo de las técnicas de intercambio iónico en la década de 1950. El holmio fue descubierto en 1878 por Marc Delafontaine y Louis Soret independientemente, al observar líneas espectroscópicas previamente no registradas, tras lo que anunciaron el descubrimiento del “elemento X”. Un año más tarde, Cleve descubrió dos nuevos materiales, uno marrón que llamó holmia y otro verde que denominó tulia, mientras trabajaba con erbia. El óxido de holmio fue aislado en 1886 por Lecoq de Boisbaudran por precipitación fraccionada, en primer lugar, con una disolución acuosa de amoniaco y luego con una disolución saturada de sulfato de potasio, encontró que los constituyentes de la muestra impura de holmia precipitaban en el orden siguiente: terbio, disprosio, holmio y erbio. Finalmente, el metal puro fue aislado en 1911 por el científico sueco Otto Holmberg.⁶ El tulio también fue descubierto por Cleve en 1879, no se consiguió purificar hasta 1910 por Charles James. El lutecio se pudo identificar como un nuevo elemento en 1907, cuando tres científicos presentaron los resultados de sus investigaciones casi de forma simultánea: El austríaco Carl Auer von Welsbach, el francés Georges Urbain y el británico afincado en Estados Unidos, Charles James. Urbain consiguió separar iterbia en dos componentes mediante cristalizaciones fraccionadas de nitrato de iterbio a partir de una disolución de ácido nítrico, obtuvo dos óxidos con propiedades diferentes, lutecia y neoiterbia (iterbia). En la Tabla 17.1 se resumen el año del descubrimiento, el descubridor y el origen del nombre de los elementos lantánidos.

Tabla 17.1. Lantánidos. Aislamiento de los elementos y origen de su nombre

Ln	Año	Descubridor	Origen del nombre
La	1839	Carl Gustaf Mosander (S)	del griego 'lanthano' = estar oculto.
Ce	1803	Jöns Jacob Berzelius (S), Wilhelm Hisinger (S)	del asteroide 'Ceres' = diosa romana de la agricultura
Pr	1885	Carl Auer von Welsbach (A)	del griego 'prasios didymos' =gemelo verde
Nd	1885	Carl Auer von Welsbach (A)	del griego 'neos didymos' = nuevo gemelo
Pm	1945	Jacob A. Marinsky, Lawrence E. Glendenin, Charles D. Coryell (USA)	de la mitología griega 'Prometheus', titán que robo el fuego de los dioses y se lo dio a los humanos
Sm	1879	Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran (F)	del mineral samarskita, del que se aisló por primera vez.
Eu	1901	Eugène-Anatole Demarçay (F)	de Europa
Gd	1880	Jean Charles Galissard de Marignac (CH)	en honor a Johan Gadolin
Tb	1843	Carl Gustaf Mosander (S)	de la ciudad Ytterby (S)
Dy	1886	Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran (F)	del griego 'disprositos' = difícil de obtener
Ho	1878	Per Teodor Cleve (S); Marc Delafontaine y Louis Soret (CH)	del latín 'Holmia' = Estocolmo
Er	1843	Carl Gustaf Mosander (S)	de la ciudad Ytterby (S)
Tm	1879	Per Teodor Cleve (S)	del 'Thule' = antiguo nombre de Escandinavia
Yb	1878	Jean Charles Galissard de Marignac (CH)	de la ciudad Ytterby (S)
Lu	1878	Georges Urbain (F); Carl Auer von Welsbach (A); Charles James (USA)	del latín 'Lutetia' = Paris

Fuentes minerales. Los lantánidos más ligeros son más abundantes que los pesados y los que presentan número atómico par son más abundantes que los de número impar. De todos ellos, el más abundante es el cerio, con una concentración en la corteza terrestre comparable a la del Ni y Cu, mientras que los menos abundantes Tm y Lu presentan abundancias similares a la Ag o los metales de la mena del platino (Tabla 17.2).

Las principales fuentes minerales son bastnasita, $\text{Ln}(\text{CO}_3)\text{F}$; monacita $(\text{Ln,Th})\text{PO}_4$, rica en lantánidos ligeros; xenotima $(\text{Y,Ln})\text{PO}_4$, rica en lantánidos pesados.

Tabla 17.2. Lantánidos. Principales minerales,⁷ abundancia en la corteza terrestre (ppm) y producción mundial (Tm).⁸

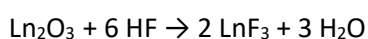
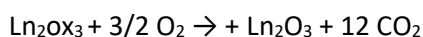
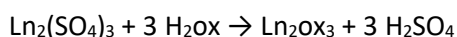
Ln	Minerales (fuentes, más extendidos)	Abund.	Producción anual (2022)	
La	Monacita -La LaPO ₄ ; <i> davidita</i> , La(Y,U)Fe ₂ (Ti,Fe,Cr,V) ₁₈ (O,OH,F) ₃₈ ; bastnasita , La(CO ₃)F.	35	Tierras raras	300 000
Ce	Monacita -Ce, CePO ₄ ; <i> allanita</i> , {CaCe}{Al ₂ Fe ²⁺ }(Si ₂ O ₇)(SiO ₄)O(OH); bastnasita -Ce, Ce(CO ₃)F.	66		
Pr	Monacita , Ln ^{III} PO ₄ ; bastnasita Ln ^{III} (CO ₃)F.	9.2		
Nd	Monacita -Nd (NdPO ₄ ; <i> agardita</i> [NdCu ₆ (AsO ₄) ₃ (OH) ₆ ·3H ₂ O], <i> rabdofano</i> , Nd(PO ₄)·H ₂ O; bastnasita , Ln ^{III} (CO ₃)F.	41.5		
Sm	Monacita -Sm SmPO ₄ ; <i> florencita</i> , SmAl ₃ (PO ₄)(OH) ₆ .	7.05		
Eu	Monacita LnPO ₄ ; bastnasita , Ln(CO ₃)F; <i> xenotima</i> LnPO ₄ .	2		
Gd	<i> Lepersonita</i> -Gd, Ca(Gd,Dy) ₂ (UO ₂) ₂₄ (SiO ₄) ₄ (CO ₃) ₈ (OH) ₂₄ ·48H ₂ O; monacita , LnPO ₄ ; <i> xenotima</i> -Gd, GdPO ₄ .	6.2		
Tb	Monacita , LnPO ₄ ; <i> xenotima</i> , LnPO ₄ ; <i> euxenita</i> , (Y,Ca,Er,La,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti) ₂ O ₆ .	1.2		
Dy	<i> Xenotima</i> , <i> gadolinita</i> , (Ce,La,Nd,Y) ₂ Fe ²⁺ Be ₂ Si ₂ O ₁₀	5.2		
Ho	<i> Gadolinita</i> , <i> monacita</i>	1.3		
Er	<i> Xenotima</i> , LnPO ₄ ; <i> euxenita</i> , (Y,Ca,Er,La,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti) ₂ O ₆ .	3.5		
Tm	<i> Gadolinita</i> , <i> monacita</i>	0.52		
Yb	<i> Xenotima</i> , YbPO ₄ ; <i> hingganita</i> , (Yb,Y,REE) ₂ □Be ₂ [SiO ₄] ₂ (OH) ₂ ; <i> kelvinita</i> , Yb ₂ Si ₂ O ₇ .	3.2		
Lu	<i> Monacita</i>	0.8		

Obtención de los elementos. La similitud en el radio iónico entre lantánidos adyacentes hace que sea difícil su separación en minerales y otras mezclas (Tabla 17.3). Históricamente, se utilizaron procesos muy laboriosos de cristalización en cascada o fraccionada. Puesto que los iones Ln³⁺ poseen radios iónicos ligeramente diferentes, la energía reticular de sus sales y las energías de hidratación de los iones serán también un poco diferentes, lo que afecta a su solubilidad. Se emplean sales del tipo: Ln(NO₃)₃·2NH₄NO₃·4H₂O.

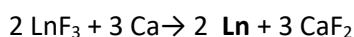
Industrialmente, los elementos se separan entre sí mediante extracción con disolventes. Normalmente, se extrae una disolución acuosa de nitratos en queroseno que contiene fosfato de tri-n-butilo. La fuerza de los complejos formados aumenta a medida que disminuye el radio iónico, por lo que aumenta la solubilidad en la fase orgánica. La separación completa se puede lograr de forma continua mediante el uso de métodos de intercambio a contracorriente. Los elementos también pueden separarse mediante cromatografía de intercambio iónico, aprovechando el hecho de que la constante de estabilidad para la formación de complejos de EDTA aumenta desde el La al Lu.

Los elevados potenciales de reducción de los lantánidos hacen imposible que se obtengan a partir de una disolución acuosa; por lo tanto, actualmente la mayor parte de lantánidos se producen por electrólisis de sales fundidas y algunos por método de reducción térmica. En comparación este último método, la electrólisis de sales fundidas es un procedimiento relativamente económico porque es un proceso en continuo y fácil de controlar. Y ha sido ampliamente utilizado en la industria para producir tanto metales individuales La, Ce, Pr, Nd como aleaciones.

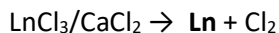
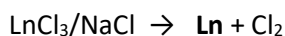
Los lantánidos se obtienen a partir de sus minerales (Ln,Y)PO₄ y (La,Ln,Th)[(P,Si)O₄] mediante tratamiento con H₂SO₄ concentrado y caliente (120-150 °C). Los sulfatos obtenidos se separan mediante columnas de intercambio iónico o por otros métodos. El tratamiento de los sulfatos con ácido oxálico produce la precipitación de las correspondientes sales, que mediante calcinación se transforman en óxidos. Estos se convierten en fluoruros por tratamiento con HF.



El mejor método para preparar los lantánidos en estado metálico es reducción de sus LnX_3 (X: F, Cl) anhidros, en atmósfera de Ar.



Electrolisis de sus haluros fundidos



Reducción con lantano de los óxidos

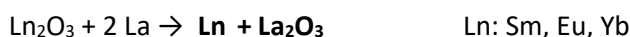


Tabla 17.3. Producción de lantánidos por el procedimiento de electrolisis de sales fundidas.⁹

Ln (RE)	Sistema de cloruros Composición del electrolito	Eficiencia de corriente %	Sistema de oxido-fluoruros Composición del electrolito	Eficiencia de corriente %
La	$\text{LaCl}_3\text{-KCl}$	30-50	$\text{LaF}_3\text{-LiF-La}_2\text{O}_3$	max 87
Ce	$\text{CeCl}_3\text{-KCl}$	30-50	$\text{CeF}_3\text{-LiF-Ce}_2\text{O}_3$	
Pr	$\text{PrCl}_3\text{-KCl}$	35-40	$\text{PrF}_3\text{-LiF-Pr}_2\text{O}_3$	max 80-82 (10-24 kA)
Nd	$\text{NdCl}_3\text{-KCl}$	muy baja	$\text{NdF}_3\text{-LiF-Nd}_2\text{O}_3$	80-82 (10 kA)
Gd			$\text{GdF}_3\text{-LiF-Gd}_2\text{O}_3$ aleación Gd-Fe	
Dy			aleación Dy-Fe	max 80
Yb			$\text{YbF}_3\text{-LiF-Yb}_2\text{O}_3$	
Aleaciones de RE	$\text{RECl}_3\text{-KCl}$	35-50	$\text{RE}_2\text{O}_3\text{-LiF-REF}_3$	65

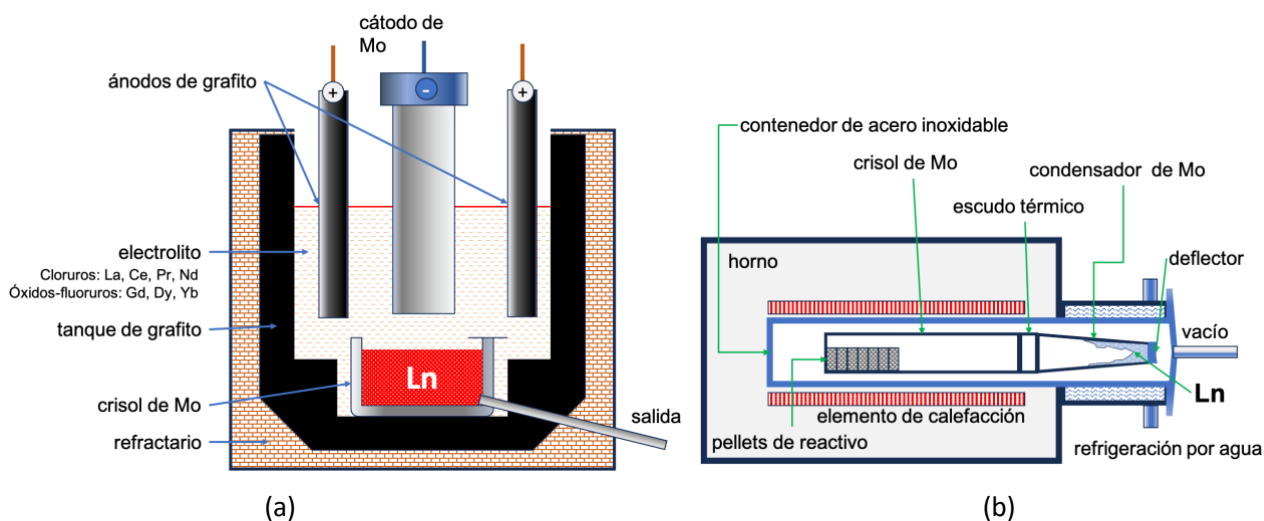


Figura 17. 1. (a) Esquema de un horno para electrolisis de sales fundidas. (b) Esquema de un horno para la reducción térmica a altas temperaturas.¹⁰

Propiedades atómicas. Las propiedades atómicas de los lantánidos aparecen resumidas en la tabla A.1. La mayoría de los metales de esta serie con Z impar presentan un único isótopo estable, o ninguno como en el caso del prometio que todos son radiactivos, en los de Z par presentan hasta 7 isótopos estables, caso del disprosio.

La configuración electrónica general de esta serie es $[\text{Xe}]4f^n5d^m6s^2$, donde n: 0-14; m: 0-1. La capa f se vuelve más estable a medida que avanzamos a lo largo de la serie con respecto a los orbitales 5d, y consecuentemente, la configuración electrónica del estado fundamental suele ser $[\text{Xe}]4f^n6s^2$, con la excepción de La, Ce y Gd, en este caso debido a los efectos asociados a la configuración de capa semillena.

El incremento de la carga nuclear efectiva a lo largo de la serie tiene dos consecuencias: el aumento de los potenciales de ionización y una disminución de los radios atómicos. Los potenciales de ionización I_1 e I_2 aumentan levemente al ir desde Pr al Yb, debido a que los electrones 4f tienen más carácter core que los 3d. Las discontinuidades presentes surgen principalmente de las repulsiones electrón-electrón y los efectos de la energía de intercambio. El potencial de ionización I_3 aumenta de forma acusada hasta el Eu (se rompe la configuración de capa semillena; para disminuir en el Gd (configuración final de capa f semillena) y volver a aumentar hasta el Yb, el lutecio presenta un I_3 tan bajo debido a que los orbitales 4f dejan de ser de valencia. La afinidad electrónica tiene un comportamiento irregular y de varios elementos no hay datos fiables. La electronegatividad oscila entre 1.1 y 1.3, son metales muy electropositivos.

A lo largo de la serie el tamaño del átomo disminuye a medida que aumenta Z_{eff} , los datos de la tabla A.1 confirman esta tendencia para los radios atómicos, metálicos e iónicos, lo que se conoce como “contracción lantánida”, y que explica el hecho que los metales de la 2ª y 3ª series de transición, que pertenecen al mismo grupo, tengan el mismo tamaño.

Propiedades físicas. Los metales lantánidos se preparan generalmente mediante procesos electrolíticos. Son metales plateados cuyas propiedades varían poco a lo largo de la serie. Al igual que los elementos de transición, los puntos de fusión, ebullición y entalpías de atomización están correlacionados (Apéndice A1, Figura 17.2). Las ΔH_{AT} reflejan un paralelismo con el potencial de ionización I_3 . Los orbitales 4f están tan contraídos que presentan una contribución baja al enlace metal-metal en estado sólido y la banda de conductividad está dominada por los orbitales 5d y 6s. Todos los metales excepto Eu e Yb contribuyen con 3 electrones a la banda de conducción, la promoción $4f^{n+1}6s^2 \rightarrow 4f^n 5d^1 6s^2$ es relevante. La energía de promoción está relacionada con el I_3 , por eso Eu ($4f^7 6s^2$) e Yb ($4f^{14} 6s^2$) contribuyen sólo con 2 electrones.

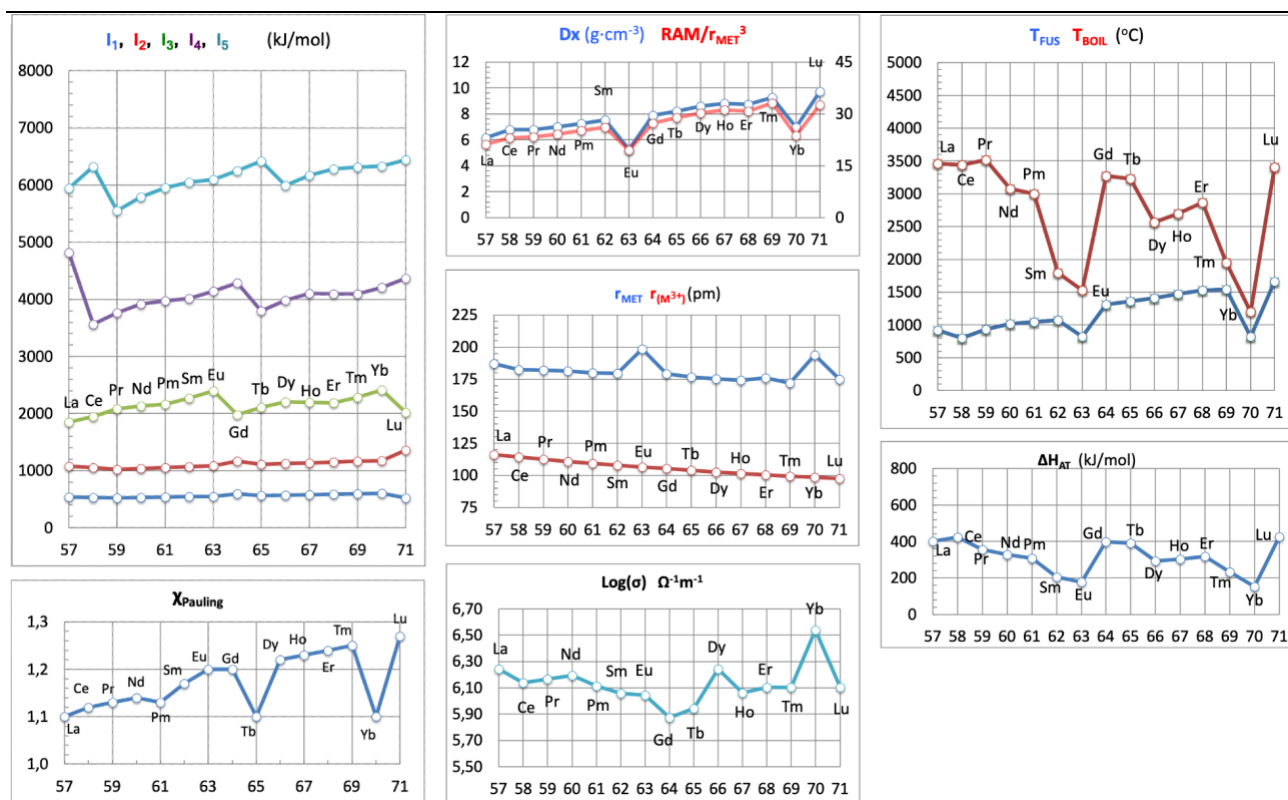


Figura 17.2. Tendencias periódicas de algunas propiedades atómicas y físicas de los lantánidos.

En la Tabla 17.4 se muestran los estados de oxidación (EO) más comunes de los metales lantánidos, los valores conocidos van desde 0 hasta +5. El EO más común de todos los lantánidos es +3, especialmente el La^{3+} que presenta la configuración electrónica del gas noble Xe, el Gd^{3+} con configuración de capa f semillena

y el Lu^{3+} con capa f completamente llena. Así, los iones Ce^{4+} (con configuración de La^{3+}) y Tb^{4+} (con configuración de Gd^{3+}) también son estables. El EO +2 es especialmente estable para el Eu, que adopta una configuración de capa semillena e iterbio con la capa f llena.

Tabla 17.4. Estados de oxidación más comunes de los lantánidos (en negrita los más comunes)

Ln	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Z	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
[Xe]+	5d ¹ 6s ²	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ³ 6s ²	4f ⁴ 6s ²	4f ⁵ 6s ²	4f ⁶ 6s ²	4f ⁷ 6s ²	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁹ 6s ²	4f ¹⁰ 6s ²	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹² 6s ²	4f ¹³ 6s ²	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²
EO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
								1	1		1	1			
		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		4	4	4					4	4					
			5												

El color de los iones en disolución acuosa se detalla en la tabla 17.5. Mientras que los lantánidos con capas vacías, semillenas o llenas (La^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+}) son incoloros y los iones inmediatamente adyacentes (Ce^{3+} , Tb^{3+} , y Eu^{3+} , Yb^{3+}), son prácticamente incoloros, los demás iones de las tierras raras exhiben colores característicos cuya intensidad se incrementa con la distancia de estos casos límite se incrementa.

Tabla 17.5. Color de los lantánidos en disolución acuosa.

EO \ Z	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
+2						Sm ²⁺	Eu ²⁺						Tm ²⁺	Yb ²⁺	
+3	La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Pm ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺	Lu ³⁺
+4		Ce ⁴⁺	Pr ⁴⁺	Nd ⁴⁺					Tb ⁴⁺	Dy ⁴⁺					

Estructura cristalina. La Tabla A.2 resume los datos cristalográficos de las estructuras de los lantánidos (Figura 17.3). La, Pr, Nd, y Pm cristalizan en una celda hexagonal con estructura tipo [La]; Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm y Lu lo hacen en celda hexagonal estructura tipo [hcp-Mg].

El europio cristaliza en una celda cúbica centrada en el interior [bcc-W]; Ce y Yb cristalizan en una celda cúbica centrada en las caras [fcc-Cu] y el Sm cristaliza en una celda romboédrica. Las densidades aumentan desde el La hasta el Lu, con la excepción de Eu e Yb que presentan valores sensiblemente menores, debido a que tienen un radio metálico mayor.

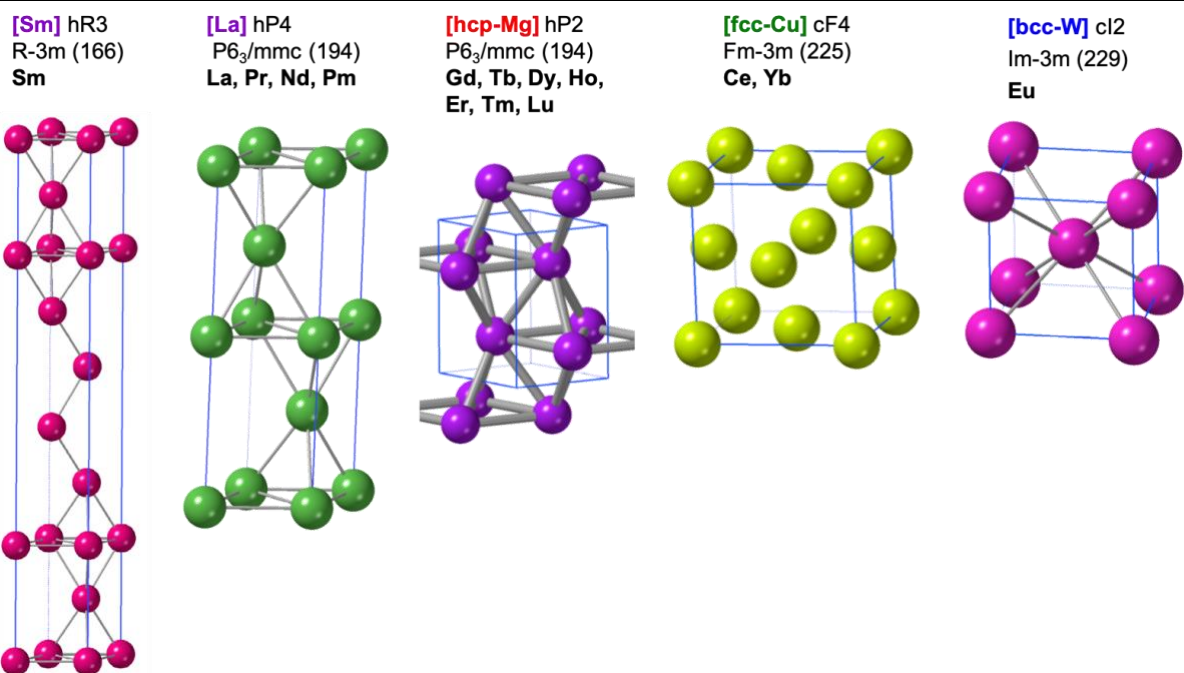
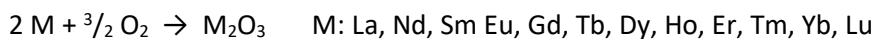


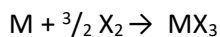
Figura 17.3. Estructuras cristalinas tipo de los lantánidos.

Propiedades químicas. Los lantánidos son especies muy reductoras, con potenciales de reducción $E^\circ(M^{3+}/M)$ del orden de 2.3 V, presentan cierto parecido con los metales alcalino-térreos.

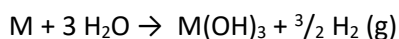
Se oxidan en aire para dar óxidos (no se pasivan)



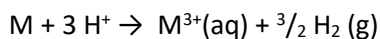
Reacción con halógenos para dar los trihaluros



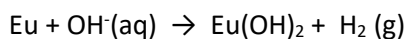
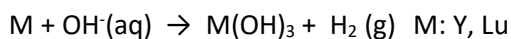
Reacción con agua fría lentamente liberando hidrógeno



Reacción con ácidos para dar las sales de los cationes tripositivos. Con H_2SO_4 (conc) y HNO_3 puede observarse cierta pasivación superficial.



Reacción con bases



El europio y el iterbio se disuelven en $NH_3(l)$, como los metales alcalinos, originando los colores azules de los electrones solvatados. Hay que tener en cuenta que Eu (f^7) e Yb (f^{14}) tiene un radio mayor que sus vecinos y presentan los orbitales f semilenos o completamente ocupados.

3. Compuestos de los lantánidos

Hidruros. La reacción entre H₂ y los lantánidos a 300-350 °C producen los hidruros LnH₂. Los hidruros LnH₃ deben prepararse a elevadas presiones de H₂.

Propiedades. Los LnH₂ son sólidos negros frágiles con propiedades conductoras (LaH₂ tiene 1 % de la conductividad del metal), corresponden a una composición [Ln³⁺, 2H⁻, e⁻], el electrón estaría deslocalizado por la banda de conducción. La incorporación de H disminuye la conductividad en los LnH₂. Los LnH₃ son sales [Ln³⁺, 3H⁻] no conductoras. Son sustancias muy reactivas debido a la presencia del ion hidruro, que es fácilmente hidrolizable.

Los dihidruros MH₂ presentan todos una estructura tipo fluorita, mientras que los trihidruros MH₃ adoptan mayoritariamente la estructura tipo LaF₃ o Heusler-AlCu₂Mn. (Tabla 17.6, Figura 17.4).

Tabla 17.6. Hidruros de los lantánidos (ICSD 2021)

Ln	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Estruct. tipo
Z	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
2	LaH ₂	CeH ₂	PrH ₂	NdH ₂	PmH ₂	SmH ₂	EuH ₂	GdH ₂	TbH ₂	DyH ₂	HoH ₂	ErH ₂	TmH ₂	YbH ₂	LuH ₂	CaF ₂ , cF12, CU-8
3	LaH ₃	CeH ₃	PrH ₃					GdH ₃	TbH ₃	DyH ₃	HoH ₃	ErH ₃		YbH ₃		AlCu ₂ Mn, cF16, CUOC-14 LaF ₃ , hP24, cCU-11 Na ₃ As, hP8, cCU-11
x	LaH ₁₀	CeH _x		NdH _x			EuH _x		TbH _x	DyH _x	HoH _x	ErH _x	TmH _x		LuH _x	PbCl ₂ , oP12, cTPR-7
	LaH _x			Nd ₂ H ₅												

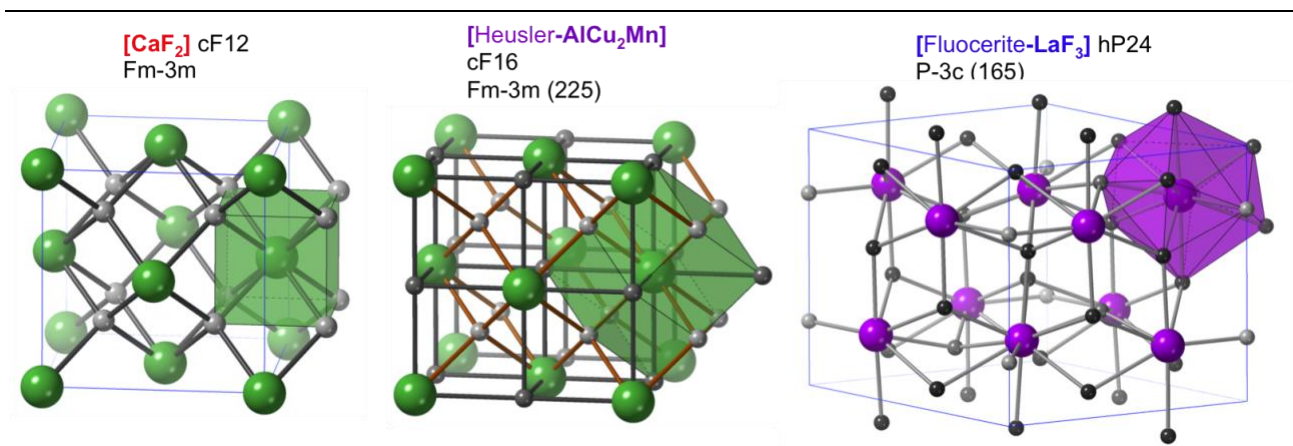
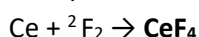
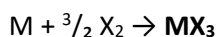


Figura 17.4. Estructuras tipo de los hidruros de los lantánidos junto con el detalle del poliedro de coordinación, CU-8 (CaF₂), CUOC-14 (Heusler-AlCu₂Mn) y cCU-11 (LaF₃).

Haluros. Todos los lantánidos forman los trihaluros MX₃, dihaluros MX₂ (X: F, Cl, Br, I) y algún tetrafluoruro. Son compuestos con bastante carácter iónico y presentan estructuras extendidas con NC entre 6 y 9 y muchos forman sales hidratadas. Se preparan por los siguientes métodos:

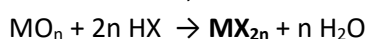
Halogenación directa de metales

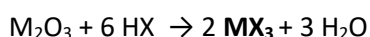


Los diyoduros se obtienen mejor a partir 1,2-diyodoetano

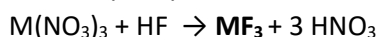


Reacciones de óxidos, hidróxidos o carbonatos con HX





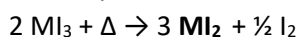
Reacciones de precipitación en medio acuoso



Reacciones de reducción de haluros

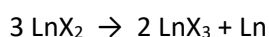


Termólisis de yoduros:



Propiedades. Los trihaluros son sustancias iónicas con puntos de fusión altos, los fluoruros son insolubles en agua, pero otros haluros son muy solubles, llegando a ser delicuescentes.

Los dihaluros se oxidan fácilmente en aire, a excepción de los EuX_2 , reaccionan con agua desprendiendo H_2 , desproporcionan a elevadas temperaturas:



Los diyoduros CeI_2 , PrI_2 y GdI_2 tienen lustre metálico y son conductores, se les debe formular como $[Ln^{3+}, 2 I^-, e^-]$.

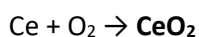
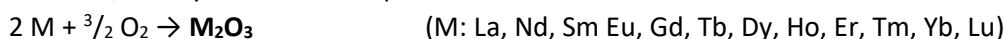
Tabla 17.7. Haluros de lantánidos (ICSD, 2021)

EO	X	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Est. Tipo
1	Cl Br I	LaCl LaBr LaI							TbCl TbBr						ZrCl, hR4, vOC-3 LaI, hP4, TPR-6
2	F Cl Br I					SmF ₂ SmCl ₂ SmI ₂	EuF ₂ EuCl ₂ EuBr ₂ EuI ₂			DyBr ₂			TmCl ₂ TmI ₂	YbF ₂ YbCl ₂ YbBr ₂ YbI ₂	SmF ₂ , cF12, CU-8 CaF ₂ , cF12, CU-8 PbCl ₂ , oP12, cTPR-7 NbS ₂ , hP6, TPR-6 SrBr ₂ , tP30, SAPR-8 Srl ₂ , oP24, cTPR-7 CaCl ₂ , oP6, OC-6 CuZr ₂ , tI6, CU-8 CdI ₂ , hP3, OC-6 NbSeI, cF48, OC-6
3	F Cl Br I	LaF ₃ LaCl ₃ LaBr ₃ LaI ₃	CeF ₃ CeCl ₃ CeBr ₃	PrF ₃ PrCl ₃ PrBr ₃	NdF ₃ NdCl ₃ NdBr ₃	SmF ₃ SmBr ₃	EuF ₃ EuCl ₃	GdCl ₃ GdBr ₃	TbF ₃ TbCl ₃	DyCl ₃	HoF ₃	ErF ₃		YbF ₃ YbBr ₃	LaF ₃ , hP24, cSAPR-9 YF ₃ , oP16, cSAPR-9 UCl ₃ , hP8, cSAPR-9 NdBr ₃ , oS16, c-TPR-8 FeF ₃ , hR8, OC-6 RhBr ₃ , mS16, OC-6
4	F		CeF ₄												UF ₄ , mS60, cTPR-8
x	F Cl Br I							Gd ₂ Cl ₃ Gd ₂ Br ₃							Gd ₂ Cl ₃ , mS20, vOC-5 Pr ₂ Br ₅ , mP14, cTPR-7

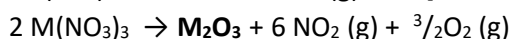
En cuanto a las estructuras cristalinas (Tabla 17.9), los haluros de metales en EO altos suelen presentar baja dimensionalidad: cadenas o especies moleculares. En los haluros MX_2 y MX_3 bromuros y yoduros presentan estructuras 2D así como la mayoría de los cloruros. En cambio, los fluoruros adoptan estructuras tridimensionales. El número de coordinación de los lantánidos suele estar comprendido entre 6 y 9.

Óxidos. Los lantánidos en presencia de oxígeno se cubren de una capa de óxido, pero en caliente arden fácilmente, al igual que los metales alcalino-térreos, para formar óxidos, M_2O_3 . Las reacciones que conducen a los óxidos de los lantánidos son

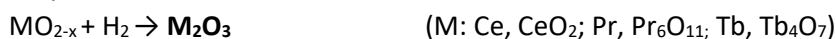
Síntesis directa, la mayoría dan el sesquióxido



Síntesis a partir oxosales $M_y[EO_m]_n$. Descomposición térmica de carbonatos y otras oxosales:



Síntesis a partir de otros óxidos

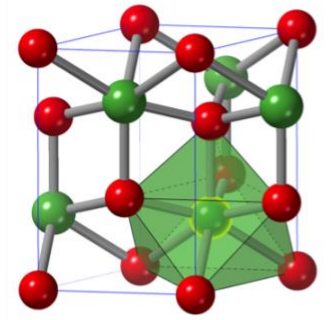


Propiedades. Tienen altos puntos de fusión y ebullición. La mayoría de los MO y MO_2 reaccionan fácilmente en agua, excepto CeO_2 (ins) y EuO (nr), para formar la especie Ln^{3+} . Los sesquióxidos son insolubles, pero absorben agua para formar los hidróxidos fuertemente básicos $Ln(OH)_3$, que son solubles en medio ácido. Los monóxidos presentan estructuras tipo halita o esfalerita, los sesquióxidos presentan la mayoría estructura bixbita. Los dióxidos suelen presentar estructura fluorita (Tabla 17.8, Figura 17.5).

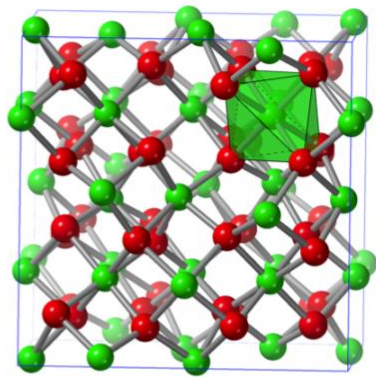
Tabla 17.8. Óxidos de los lantánidos.

Ln	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Estructuras tipo
Z	57	58	59	60	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
1		CeO	PrO		SmO	EuO	GdO						YbO		NaCl, cF8, OC-6 ZnS, cF8, T-4 ZrO, cF8, T-4 Nd ₂ O ₂ (O ₂), mS12, CU-8
3/2	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	La ₂ O ₃ , hP5, cTPR-7 Mn ₂ O ₃ , cI80, OC-6 Sm ₂ O ₃ , mS30, OC-6/TPR-6
2		CeO ₂	PrO ₂				GdO ₂	TbO ₂							CaF ₂ , cF12, CU-8 PbClF, tP6, sAPR-8, 2D Cu ₂ Se, cF12, CU-8
x		Ce _x O _y	Pr _x O _y		Sm ₂ O	Eu ₃ O ₄		Tb _x O _y							CaV ₂ O ₄ , oP28, OC-6, cTPR-7

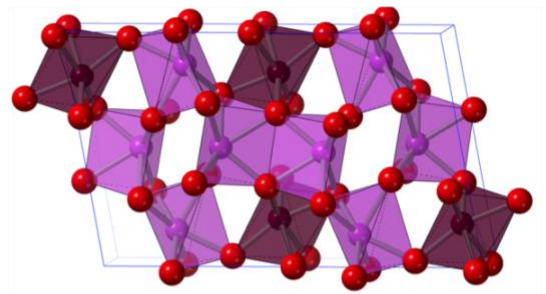
[La₂O₃] hP5
P-3m1 (164)



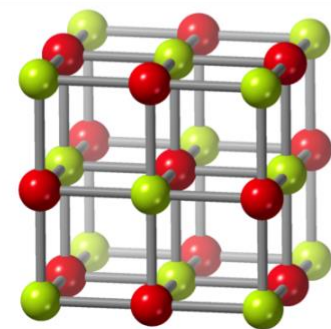
[Bixbyite-(MnFe)O₃]
cI80
Im-3 (206)



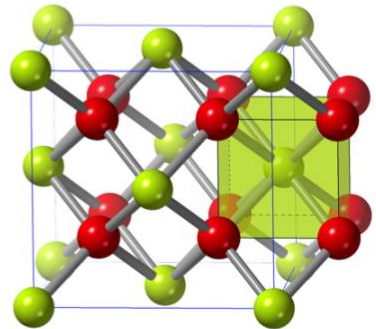
[Sm₂O₃] mS30
C2/m (12)



[NaCl] cF8
Fm-3m (225)



[CaF₂] cF12
Fm-3m (225)



[PbClF] tP6
P4/nmm

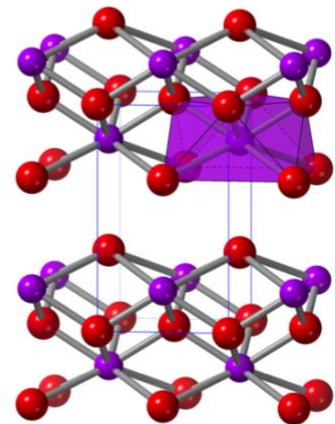


Figura 17.5. Estructuras tipo de los óxidos de los lantánidos.

4. Aplicaciones de los lantánidos^{8, 11}

Lantano. Vidrios ópticos especiales, cerámicas, catalizadores de automóviles, fósforos, pigmentos, acumuladores, en lámparas de arco de carbono.

Cerio. Polvos para pulir, cerámicas, fósforos, vidrios, catalizadores, pigmentos, pedernales para encendedores, filtros UV, en luces de arco de carbón, pedernales más ligeros, pulidores de vidrio y hornos autolimpiantes.

Praseodimio. Cerámica, vidrios de color para gafas de soldadura, pigmentos, en aleaciones con magnesio para fabricar metales de alta resistencia para motores de aviones, pedernales para encendedores, luces de arco de carbono, en los cables de fibra óptica como agente de dopaje, donde se usa como amplificador de señal.

Neodimio. En aleaciones con Fe y B para fabricar Imanes permanentes, turbinas eólicas, automóviles híbridos, auriculares y micrófonos, pedernales para encendedores, catalizadores, filtros IR, pigmentos para vidrio, láser.

Prometio. Fuentes de rayos X para dispositivos de medición, baterías nucleares en miniatura, fósforos.

Samario. Imanes permanentes de Sm-Co, filtros de microondas, industria nuclear, industria armamentística, lámparas de arco de carbono.

Europio. Fósforos, billetes de banco. Barras de control en reactores nucleares.

Gadolinio. En barras de control en reactores nucleares, aplicaciones médicas (MRI).

Terbio. Dispositivos de estado sólido. Fósforos. Láser.

Disprobio. Fósforos, cerámica, industria nuclear, láser, imanes a base de neodimio. Cementos especiales a base de níquel en barras de control de reactores nucleares. Lámparas de descarga.

Holmio. Imanes, láser, industria nuclear.

Erbio. Cerámica, tintes para vidrio, fibras ópticas, láser, industria nuclear, filtro fotográfico, amplificador de señal en cables de fibra óptica, joyas baratas.

Tulio. Se usa en algunos láseres quirúrgicos. Después de estar expuesto a la radiación en reactores nucleares, también se utiliza en la tecnología de rayos X portátil.

Iterbio. Metalurgia, industria química, se usa en algunos dispositivos portátiles de rayos X. Entre sus aplicaciones especiales, se utiliza en ciertos tipos de láseres, medidores de tensión para terremotos y como agente de dopaje en cables de fibra óptica.

Lutecio. Centelladores monocristalinos, tomografías por emisión de positrones (PET). También se ha utilizado como catalizador para el proceso de "craqueo" de productos de petróleo en las refinerías de petróleo.

Apéndice A1. Propiedades atómicas y físicas de los lantánidos

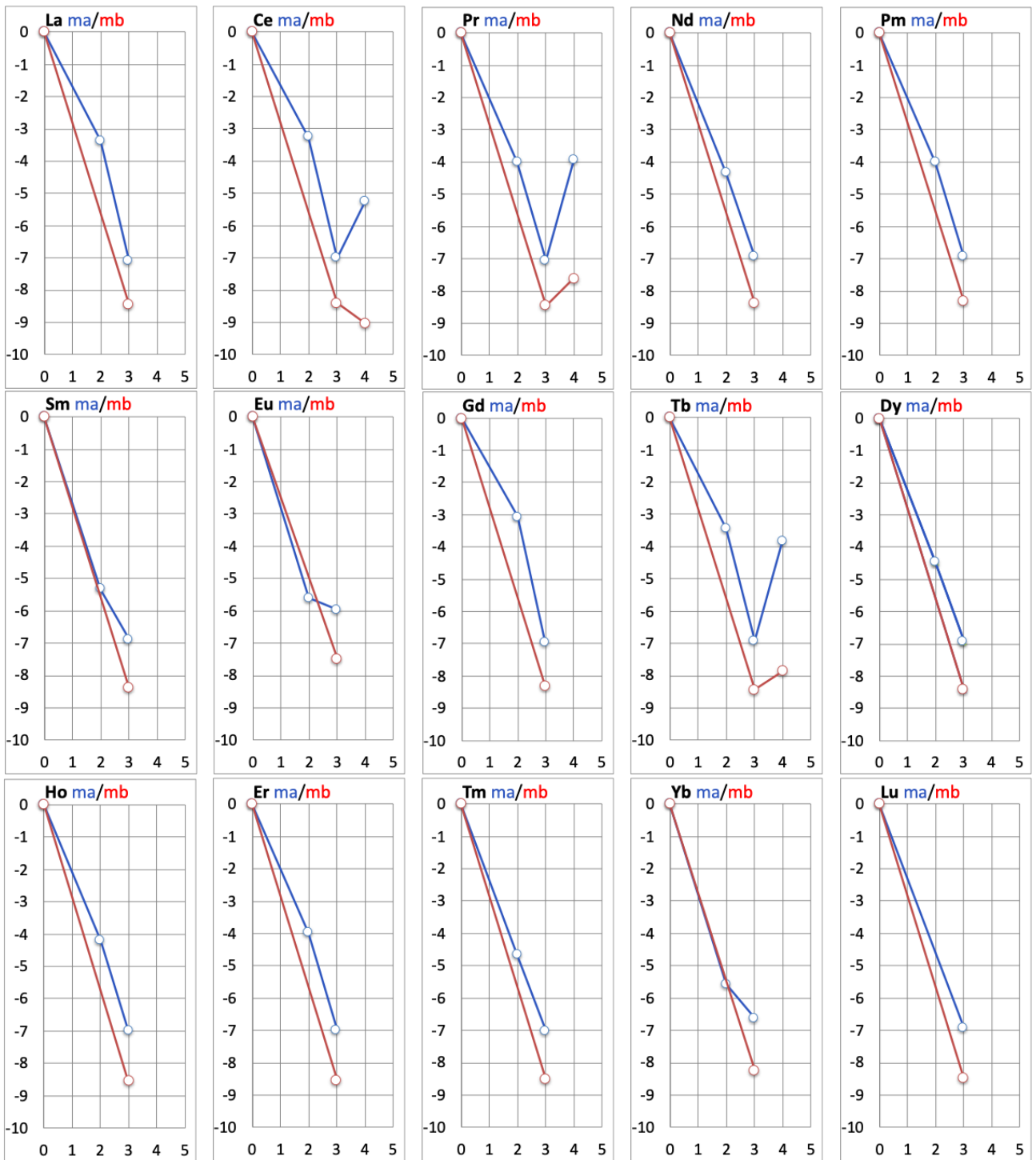
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Z	57	58	59	60	61	62	63	64	65	68	67	68	69	70	71
CE [Xe]+	5d ¹ 6s ²	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ³ 6s ²	4f ⁴ 6s ²	4f ⁵ 6s ²	4f ⁶ 6s ²	4f ⁷ 6s ²	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁹ 6s ²	4f ¹⁰ 6s ²	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹² 6s ²	4f ¹³ 6s ²	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²
Isót. natur.	1+1	1+4	1	5+2	2623 a	4+3	1+1	6+1	1	7	1	6	1	6+1	1+1
M. atómica	138.90547 ⁽⁷⁾	140.116(1)	140.90766 ⁽²⁾	144.242 ⁽³⁾	(147)	150.36(2)	151.964(1)	157.25(3)	158.92535 ⁽²⁾	162.500(1)	164.93033 ⁽²⁾	167.259(3)	168.93422 ⁽²⁾	173.054(5)	174.9668(1)
ΔH_I¹² kJmol⁻¹															
I₁	538.09	534.39	527.79	533.08	538.57	544.54	547.11	593.37	565.77	573.03	580.99	589.30	596.70	603.43	523.52
I₂	1079.18	1057.09	1025.74	1040.40	1055.36	1068.86	1084.50	1165.16	1110.84	1123.76	1136.69	1149.72	1164.10	1175.11	1363.34
I₃	1850.33	1948.75	2086.37	2131.36	2165.13	2272.23	2396.70	1981.81	2105.31	2208.55	2198.90	2190.22	2282.84	2417.25	2022.27
I₄	4819.44	3560.89	3761.09	3917.30	3972.30	4017.65	4143.08	4287.81	3794.77	3978.09	4102.56	4092.91	4091.94	4207.73	4365.86
I₅	5943.50	6324.61	5550.80	5789.12	5953.15	6049.63	6097.87	6252.25	6416.27	5991.74	6165.41	6281.20	6310.14	6329.44	6445.22
ΔH_{AE} kJmol⁻¹	-45.348	-92.143	-92.819	>184			-101.60		112.40	<0			-99.283	ne	-33.383
χ_{Pauling}	1.10	1.12	1.13	1.14	1.13	1.17	1.2	1.20	1.1	1.22	1.23	1.24	1.25	1.1	1.27
r_{MET} (RX) pm	187.1	182.5	182.0	181.4	180.0	179.4	198.4	179.3	176.5	175.1	174.2	175.8	172.0	193.9	175.0
r_{COV}¹³ pm	207(8)/180	204(9)/163	203(7)/176	201(6)/174	199/173	198(8)/172	198(6)/168	196(6)/169	194(5)/168	192(7)/167	192(7)/166	189(6)/165	190(10)/164	187(8)/170	187(8)/162
r_{ATOM}¹⁴ pm	187.7	182.5	182.8	182.1	181.0	180.2	204.2	180.2	178.2	177.3	176.6	175.7	174.6	194.0	173.4
r_{ION}¹⁵ pm				+2 129		+2 127	+2 125			+2 119			+2 109	+2 114	
	+3 116	+3 114.3	+3 112.6	+3 110.9	+3 109.3	+3 107.9	+3 106.6	+3 105.3	+3 104.0	+3 102.7	+3 101.5	+3 100.4	+3 99.4	+3 98.5	+3 97.7
		+4 97	+4 96						+4 88						
p.f.¹⁶ °C	920	799	931	1016	1042	1072	822	1313	1359	1412	1474	1529	1545	824	1663
p.e. °C	3464	3443	3520	3074	3000	1794	1529	3273	3230	2567	2700	2868	1950	1196	3402
ΔH_{AT} kJmol⁻¹	402.1	398	357	328	308	164.8	176	301	391	293	303	280	247	159	428.0
ρ g·cm⁻³	6.15	6.77	6.77	7.01	7.26	7.52	5.24	7.90	8.23	8.55	8.80	9.07	9.32	6.90	9.84
σ Ω⁻¹m⁻¹	1.75·10 ⁶	1.37·10 ⁶	1.47·10 ⁶	1.56·10 ⁶		1.14·10 ⁶	1.11x10 ⁶	7.46x10 ⁵	8.77·10 ⁵	1.75·10 ⁶	1.15·10 ⁶	1.15·10 ⁶	1.27·10 ⁶	3.45·10 ⁶	1.27·10 ⁶

Apéndice A2. Datos cristalográficos de lantánidos

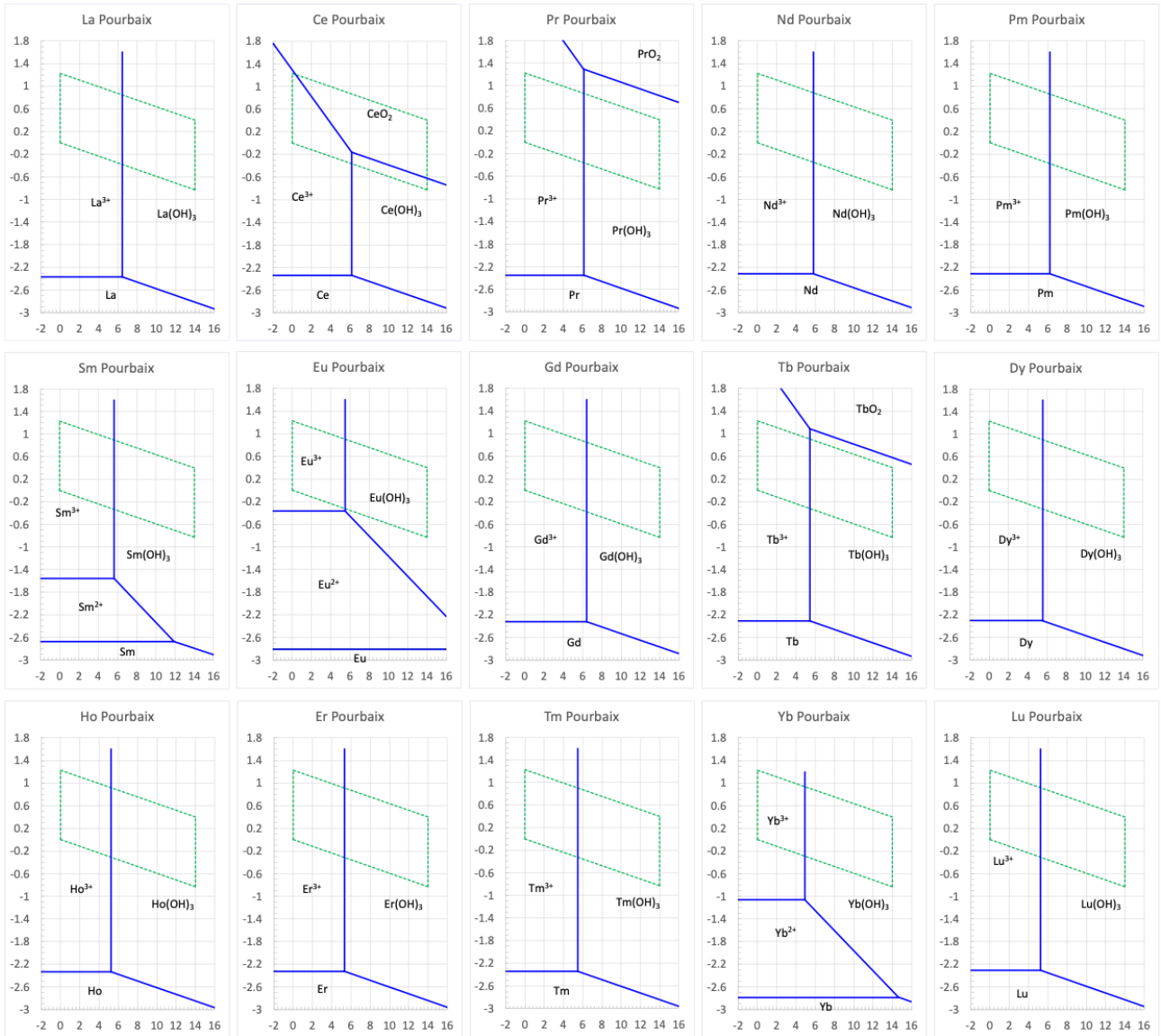
	α -La	α -Ce	α -Pr	α -Nd	Pm	α -Sm	Eu	Gd	α -Tb	Dy	Ho	Er	α -Tm	α -Yb	Lu
ICSD	641382	102656	649183	645577	nd	652630	53422	184250	104192	95172	56225	247674	670945	653476	642416
GE	P6 ₃ /mmc (194) [La]	Fm-3m (225) [fcc-Cu]	P6 ₃ /mmc (194) [La]	P6 ₃ /mmc (194) [La]	P6 ₃ /mmc (194) [La]	R-3m (166) [Sm]	Im-3m (229) [bcc-W]	P6 ₃ /mmc (194) [hcp-Mg]	P6 ₃ /mmc (194) [hcp-Mg]	P6 ₃ /mmc (194) [hcp-Mg]	P6 ₃ /mmc (194) [hcp-Mg]	P6 ₃ /mmc (194) [hcp-Mg]	P6 ₃ /mmc (194) [hcp-Mg]	Fm-3m (225) [fcc-Cu]	P6 ₃ /mmc (194) [hcp-Mg]
Pearson	hP4	cF4	hP4	hP4	hP4	hR3	cI2	hP2	hP2	hP2	hP2	hP2	hP2	cF4	hP2
a Å	3.7740(3)	5.1612(5)	3.6721(3)	3.6582(3)	3.65(1)	3.6281(2)	4.5824(3)	3.623(2)	3.6092	3.588(2)	3.5764	3.593(1)	3.55800	5.4848(5)	3.518(1)
c	12.1710(10)		11.8326(6)	11.7966(6)	11.65(9)	26.233(1)		5.822(5)	5.6966	5.646(3)	5.6136	5.681(1)	5.52300		5.581(2)
V Å ³	150.128	137.48	138.18	24.01	134	299.05	96.22	66.18	64.26	62.95	62.18	63.51	60.55	165.0	59.80
Z	4	4	4	4	4	9	2	2	2	2	2	2	2	4	2
D_x g·cm ⁻³	6.1455	6.7686	6.7731	7.0058	7.26	7.5164	5.2483	7.8936	8.2118	8.5736	8.8073	8.7480	9.264	6.9643	9.7191
M-M pm	374.2	364.9	363.9	362.7	360	358.8	396.8	358.5	352.9	350.1	348.4	351.7	344.1	387.8	350.1
T K		300				295		293	300		300				293

Apéndice A3. Diagramas de Latimer (arriba) y de Frost (abajo) de los lantánidos.

pH: 0	pH: 14
$\text{La}^{3+} \xrightarrow{-2.362} \text{La}$	$\text{La}(\text{OH})_3 \xrightarrow{-2.830} \text{La}$
$\text{Ce}^{4+} \xrightarrow{1.720} \text{Ce}^{3+} \xrightarrow{-2.335} \text{Ce}$	$\text{CeO}_2 \xrightarrow{-0.715} \text{Ce}(\text{OH})_3 \xrightarrow{-2.799} \text{Ce}$
$\text{Pr}^{4+} \xrightarrow{3.206} \text{Pr}^{3+} \xrightarrow{-2.353} \text{Pr}$	$\text{PrO}_2 \xrightarrow{0.700} \text{Pr}(\text{OH})_3 \xrightarrow{-2.815} \text{Pr}$
$\text{Nd}^{3+} \xrightarrow{-2.596} \text{Nd}^{2+} \xrightarrow{-2.171} \text{Nd}$	$\text{Nd}(\text{OH})_3 \xrightarrow{-2.797} \text{Nd}$
$\text{Pm}^{3+} \xrightarrow{-2.67} \text{Pm}^{2+} \xrightarrow{-2.10} \text{Pm}$	$\text{Pm}(\text{OH})_3 \xrightarrow{-2.78} \text{Sm}$
$\text{Sm}^{3+} \xrightarrow{-1.568} \text{Sm}^{2+} \xrightarrow{-2.663} \text{Sm}$	$\text{Sm}(\text{OH})_3 \xrightarrow{-2.794} \text{Sm}$
$\text{Eu}^{3+} \xrightarrow{-0.346} \text{Eu}^{2+} \xrightarrow{-2.811} \text{Eu}$	$\text{Eu}_2\text{O}_3 \xrightarrow{-1.595} \text{Eu}_3\text{O}_4 \xrightarrow{-1.935} \text{EuO} \xrightarrow{-2.519} \text{Eu}$
$\text{Gd}^{3+} \xrightarrow{-2.279} \text{Nd}$	$\text{Gd}(\text{OH})_3 \xrightarrow{-2.802} \text{Gd}$
$\text{Tb}^{4+} \xrightarrow{3.100} \text{Tb}^{3+} \xrightarrow{-2.309} \text{Tb}$	$\text{TbO}_2 \xrightarrow{0.640} \text{Tb}(\text{OH})_3 \xrightarrow{-2.814} \text{Tb}$
$\text{Dy}^{3+} \xrightarrow{-2.302} \text{Dy}$	$\text{Dy}(\text{OH})_3 \xrightarrow{-2.802} \text{Dy}$
$\text{Ho}^{3+} \xrightarrow{-2.334} \text{Ho}$	$\text{Ho}(\text{OH})_3 \xrightarrow{-2.853} \text{Ho}$
$\text{Er}^{3+} \xrightarrow{-2.329} \text{Er}$	$\text{Er}(\text{OH})_3 \xrightarrow{-2.842} \text{Er}$
$\text{Tm}^{3+} \xrightarrow{-2.166} \text{Tm}^{2+} \xrightarrow{-2.348} \text{Tm}$	$\text{Tm}(\text{OH})_3 \xrightarrow{-2.840} \text{T}$
$\text{Yb}^{3+} \xrightarrow{-1.060} \text{Yb}^{2+} \xrightarrow{-2.783} \text{Yb}$	$\text{Yb}(\text{OH})_3 \xrightarrow{-2.747} \text{Yb}$
$\text{Lu}^{3+} \xrightarrow{-2.309} \text{Lu}$	$\text{Lu}(\text{OH})_3 \xrightarrow{-2.828} \text{Lu}$



Apéndice A4. Diagramas de Pourbaix de los elementos lantánidos.



-
- ¹ Jonhson, J. A., Populating the periodic table: Nucleosynthesis of the elements. *Science*, **2019**, *363*, 474-478.
 - ² Weeks, M. E., The discovery of the elements. XVI. The Rarte-earth elements. *J. Chem. Educ.*, **1932**, *9*, 1751-1773.
 - ³ Pellón, I. Z=71, lutecio, Lu. Un elemento muy escondido. *Anales de Química*, **2019**, *115*, 133.
 - ⁴ Marinsky, J.A; Glendenin, L. E.; Coryell, C. D., The Chemical Identification of Radioisotopes of Neodymium and of Element 61. *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, *69*, 2781-2785.
 - ⁵ Tansjö, L. "Carl Gustaf Mosander and his research on rare earths", en Episodes from the History of the Rare Earth Elements, C. H. Evans, Ed.; Kluwer Academic Pub., Dordrecht, 1996.
 - ⁶ Gutiérrez-Zorrilla, J. M., Z=67, holmio, Ho. Un átomo, un bit. *Anales de Química*, **2019**, *115*, 129.
 - ⁷ <https://www.mindat.org/element/Scandium>
 - ⁸ <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/>
 - ⁹ Zhu, H., Rare Earth Metal Production by Molten Salt Electrolysis. Encyclopedia of Applied Electrochemistry, Springer Science+Business Media, New York 2014, p. 1765-1772; Cheng, S.; Li, W.; Han, Y.; Sun, Y.; GaO, P.; Zhang, X., Recent process developments in beneficiation and metallurgy of rare earths: A review. *Journal of Rare Earths*, **2024**, *42*, 629-642; Habashi, F., Metalurgia Extractiva de Tierras Raras Extractive Metallurgy of Rare Earths. *Inv. Apl. Innov.*, **2011**, *5*, 179-189.
 - ¹⁰ Liu, H.; Zhang, Y.; Luan, Y.; Yu, H.; Li, D., Research Progress in Preparation and Purification of Rare Earth Metals. *Metals*, **2020**, *10*, 1376. doi.org/10.3390/met10101376
 - ¹¹ http://redmetlitas.com/index.php/company_profile/reeelements; <https://www.rsc.org/periodic-table/>
 - ¹² <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/ionEnergy.html>
 - ¹³ Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S., Covalent radii revisited, *Dalton Trans.*, **2008**, 2832-2838; Pyykko, P; Atsumi, M. Molecular Single-Bond Covalent Radii for Elements 1–118. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186-197. https://en.wikipedia.org/wiki/Covalent_radius
 - ¹⁴ Cotton, S., Lanthanide and Actinide Chemistry. John Wiley & Sons. Chichester, 2006, p.14
 - ¹⁵ Shannon, R. D., Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst.* **1976**, *A32*, 751-767; <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>
 - ¹⁶ <https://www.periodni.com/la.html>

1. Introducción

Los elementos actínidos son los 15 elementos químicos con número atómico comprendido entre 89 y 103 y son actinio, Ac [CAS7440-34-8]; torio, Th [CAS7440-29-1]; protactinio, Pa [CAS7440-13-3]; uranio, U [CAS7440-61-1]; neptunio, Np [CAS7439-99-8]; plutonio, Pu [CAS7440-07-5]; americio, Am [CAS7440-35-9]; curio, Cm [CAS7440-51-9]; berkelio, Bk [CAS7440-40-6]; californio, Cf [CAS7440-71-6]; einstenio, Es [CAS7429-92-7]; fermio, Fm [CAS7440-72-4]; mendelevio, Md [CAS7440-11-1]; nobelio No [CAS10028-14-5]; y laurencio, Lr [CAS22537-19-5]. Los actínidos constituyen la segunda serie de metales con electrones f de valencia y presentan una configuración electrónica $[Rn]5f^n6d^m6s^2$, donde n: 0-14, m: 0-1. La mayoría de los elementos (los más pesados que el uranio) fueron descubiertos por primera vez por métodos sintéticos: bombardeo de átomos pesados con neutrones en reactores nucleares, bombardeo con otras partículas en aceleradores o como resultado de detonaciones nucleares.

2. Los elementos

Los elementos torio, uranio y plutonio se forman en procesos-r asociados a fusión de estrellas de neutrones, actinio protactinio y neptunio poseen isótopos demasiado radiactivos para que quede algo formado en las estrellas, el resto de elementos actínidos se ha formado artificialmente.¹

Los actínidos son los elementos de transición que llenan la subcapa 5f. La serie de actínidos es única en varios aspectos:

Todos los isótopos de actínidos son radiactivos, con una amplia gama de propiedades nucleares, especialmente la de fisión nuclear espontánea e inducida.

Todos ellos son metales con tamaño elevado y existen en compuestos químicos y en disolución como cationes con radios iónicos muy grandes.

Muchos de los elementos actínidos tienen un gran número de estados de oxidación. En este sentido, el plutonio es único, pudiendo existir en disolución acuosa simultáneamente en cuatro estados de oxidación.

En materiales metálicos y en algunos otros compuestos con elementos más ligeros que el plutonio, los orbitales 5f son lo suficientemente difusos como para que los electrones en estos orbitales sean "itinerantes" (deslocalizados, químicamente enlazados, a menudo con momentos magnéticos y conductividad eléctrica únicos). En materiales metálicos y en la mayoría de los compuestos con elementos más pesados que el plutonio, los electrones 5f están "localizados" (no contribuyen significativamente a la conductividad eléctrica ni a los enlaces químicos). Los materiales con plutonio y elementos adyacentes pueden exhibir un comportamiento tanto itinerante como localizado, dependiendo de condiciones como la temperatura y la presión aplicada.

El actinio (que no tiene electrones 5f en el metal, átomo libre o en ninguno de sus iones) y los elementos desde el americio al laurencio son similares en muchos aspectos a los elementos lantánidos. Los elementos del torio al neptunio tienen algunas propiedades similares a las de los elementos de transición d.

Las contribuciones relativistas a las propiedades electrónicas y los efectos espín-orbita son importantes en las propiedades químicas de los actínidos. Los efectos relativistas también causan una sustancial contracción de los orbitales 7s ocupados.

En la Tablas 18.1 y 18.2 se resumen el año del descubrimiento, el descubridor y el origen del nombre de los elementos actínidos. El actinio fue descubierto por André-Louis Debierne en 1899 cuando encontró una nueva sustancia radiactiva que tenía un comportamiento químico similar al del titanio, pero fue Friedrich Oskar Giesel quien en 1902 aisló e identificó correctamente el actinio a partir de la pechblenda una fracción de lantano que mostraba propiedades únicas "emanio".² El torio fue descubierto por Jöns Jacob Berzelius en 1828 al analizar el nesosilicato torita $(Th,U)SiO_4$. El protactinio es el más raro de los elementos que tienen presencia en la naturaleza, su existencia fue predicha por Mendeleiev al colocar un espacio en blanco entre Th y U y lo denominó eka-tántalo. Hacia finales de 1913 Kazimierz Fajans y Otto Göhring demostraron la presencia del isótopo ^{234}Pa en los estudios de la serie de desintegración del ^{238}U , el nuevo elemento emitía

partículas β^- con un $t_{1/2}$ de 1.15 min y era similar desde el punto de vista químico al Ta, Fueron Lise Meitner y Otto Hahn quienes en 1918 descubrieron el isótopo ^{231}Pa (“abrakadabra”) que sí se convertía en actinio mediante una desintegración alfa. El metal fue preparado por primera vez por A. von Grosse y M. Agruss en 1934.³

El uranio fue descubierto en 1789 por Martin Heinrich Klaproth al aislar probablemente un uranato de sodio, $\text{Na}_3\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de una muestra de pechblenda. La primera muestra de uranio metal fue preparada por Eugène-Melchior Péligot en 1841 mediante calentamiento de UCl_4 con potasio metal. El primer informe sobre el descubrimiento del neptunio se debe a Edwin M. McMillan y Phillip H. Abelson en 1940 al examinar los componentes radiactivos de una muestra de UO_3 bombardeada con neutrones procedentes de un ciclotrón, y por lo tanto fue el primer actínido sintetizado. El plutonio ocupa un lugar único en la historia de la química, la física, la tecnología y las relaciones internacionales, pues contribuyó al final de la II Guerra Mundial con el bombardeo de Nagasaki, la bomba *Fat Man* contenía 6.2 kg de Pu, y posteriormente en la carrera de armas nucleares durante la Guerra Fría. El gran interés despertado por el Pu radica tanto en su uso armamentístico como el de ser un combustible nuclear. El isótopo plutonio-238 fue preparado, aislado e identificado por primera vez en 1940 por Glenn T. Seaborg, Edwin McMillan, Emilio Segrè, Joseph W. Kennedy y Arthur C. Wahl mediante bombardeo con deuterio de uranio-238 para producir el isótopo ^{238}Pu , el cual decae por emisión β^- para dar ^{238}Pu .

Tabla 18.1. Actínidos. Aislamiento de los elementos y origen de su nombre

An	Año	Descubridor	Origen del nombre
Ac	1899	André-Louis Debierne (F)	del griego 'actinos' = rayo.
	1902	Friedrich Oskar Giesel (D)	
Th	1829	Jöns Jacob Berzelius (S)	de 'Thor' = dios escandinavo del trueno y la fuerza
Pa	1913	Kazimierz Fajans (POL), Otto Göring (D)	del griego 'protos' y Ac = primero
U	1789	Martin Heinrich Klaproth (D);	del planeta Urano
	1841	Eugène-Melchior Péligot (F)	
Np	1940	Edwin M. McMillan, Phillip H. Abelson (USA)	del planeta Neptuno
Pu	1940	Glenn T. Seaborg, Edwin M. McMillan, Joseph W. Kennedy, Arthur Wahl (USA)	del planeta Plutón
		Joseph. W. Kennedy, Glenn T. Seaborg, Emilio Segrè, Arthur C. Wahl	
Am	1944	Glenn T. Seaborg, Ralph A. James, Leon O. Morgan, Albert Ghiorso (USA)	de América
Cm	1944	Glenn T. Seaborg, Ralph A. James, Albert Ghiorso	en honor a los Curie
Bk	1949	Stanley G. Thompson, Albert Ghiorso, Glenn T. Seaborg (USA)	de la ciudad Berkeley (CA)
Cf	1950	Stanley G. Thompson, Kenneth Street, Jr., Albert Ghiorso, and Glenn T. Seaborg (USA)	de la universidad y el estado donde se preparó
Es	1952	Stanley G. Thompson + 15 (USA)	en honor a Albert Einstein
Fm	1953	Albert Ghiorso + 15 (USA)	en honor a Enrico Fermi
Md	1955	Albert Ghiorso, Bernard G. Harvey, Gregory R. Chopin, Stanley G. Thompson, Glenn T. Seaborg (USA)	en honor a Dimitri Mendeleiev
No	1964	Georgy Fliorov + Albert Ghiorso + 3 (USA)	en honor a Alfred Nobel
Lr	1965	Georgy Fliorov + 5 (RUS); Albert Ghiorso + 3 (USA)	en honor a Ernest O. Lawrence

El americio fue preparado en 1944 por Seaborg, Ralph A. James, Leon O. Morgan y Albert Ghiorso mediante irradiación de plutonio con neutrones. El primer isótopo de curio (^{242}Cm) fue preparado por Seaborg, James y Ghiorso utilizando un ciclotrón para bombardear un blanco de óxido de plutonio-239 con iones He^{2+} . El primer isótopo de berkelio (^{243}Bk) fue preparado también en el ciclotrón de la Universidad de California cuando Stanley G. Thompson, Ghiorso y Seaborg mediante bombardeo de $^{241}\text{AmO}_2$ con partículas α . El

californio fue sintetizado por primera vez en el Laboratorio de Radiación de la Universidad de California en Berkeley, por Thompson, Kenneth Street, Jr., Ghiorso y Seaborg en 1950 mediante bombardeo con iones helio blancos de curio-242. El einstenio fue identificado en 1952 en los productos de la primera bomba de hidrógeno (Sausage), en la prueba “Ivy Mike” en el Pacífico, un extraordinario acontecimiento que imitaba el proceso *r* por el cual los elementos más pesados aparecieron en nuestra Tierra por primera vez.⁴ El fermio también se detectó en los restos de la prueba nuclear “Ivy Mike”. El primer isótopo de mendelevio (²⁵⁶Md) fue producido en 1955 por el grupo de Ghiorso mediante bombardeo de ²⁵³Es con partículas α .

Hubo numerosos intentos para obtener isótopos de nobelio, grupos de Suecia (1957) y Estados Unidos (1958), pero el resultado más fiable se debe al grupo de Georgy Fliorov que sintetizó nobelio-256 al bombardear uranio-238 con neón-22. En 1961, el grupo de Ghiorso obtuvo el primer isótopo de lawrencio irradiando californio (principalmente californio-252) con iones boro-10 y boro-11. En 1965, el isótopo ²⁵⁶Lr fue sintetizado por el grupo de Fliorov a partir de ²⁴³Am y ¹⁸O.⁵ En la Tabla 18.2 se resumen las reacciones nucleares que dieron lugar a los elementos transuránidos.

Tabla 18.2. Descubrimiento de los elementos transuránidos⁶

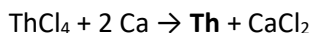
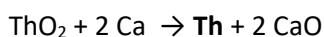
Z	Elemento	Año	Reacción de producción
93	Np	1940	$^{238}\text{U}(n, \gamma)^{239}\text{U} \rightarrow ^{239}\text{Np}$ (2.3 d)
94	Pu	1940–1941	$^{238}\text{U}(d, 2n)^{238}\text{Np} \rightarrow ^{238}\text{Pu}$ (87.7 a)
95	Am	1944–1945	$^{239}\text{Pu}(n, \gamma)^{240}\text{Pu}(n, \gamma)^{241}\text{Pu} \rightarrow ^{241}\text{Am}$ (433 a)
96	Cm	1944	$^{239}\text{Pu}(\alpha, n)^{242}\text{Cm}$ (163 d)
97	Bk	1949	$^{241}\text{Am}(\alpha, 2n)^{243}\text{Bk}$ (4.5 h)
98	Cf	1950	$^{242}\text{Cm}(\alpha, n)^{245}\text{Cf}$ (44min)
99	Es	1952	Explosión termonuclear, ²⁵³ Es (20 d)
100	Fm	1952	Explosión termonuclear, ²⁵⁵ Fm (22 h)
101	Md	1955	$^{253}\text{Es}(\alpha, n)^{256}\text{Md}$ (1.3 h)
102	No	1958	$^{244}\text{Cm}(^{12}\text{C}, 4n)^{252}\text{No}$ (~ 3 s)
103	Lr	1961	$^{249-252}\text{Cf}(^{10,11}\text{B}, xn)^{258}\text{Lr}$ (~ 4 s)

Fuentes minerales. Aunque los primeros compuestos de uranio y torio se descubrieron en los s. XVIII XIX (Tabla 18.3), la mayoría de estos elementos son productos artificiales del siglo XX. El torio y el uranio son de larga duración y están presentes en la tierra en cantidades significativas, el actinio y el protactinio se encuentran en la naturaleza en cantidades extremadamente pequeñas, como productos de la desintegración radiactiva de ²³⁵U y ²³⁸U. También se producen de forma natural cantidades microscópicas de plutonio, generado a través de la captura de neutrones por el uranio. El principal mineral de torio es la monacita, un fosfato que también contiene grandes cantidades de lantánidos, mientras que el principal mineral de uranio la pechblenda (Tabla 18.3). Los elementos más allá del uranio son artificiales y su síntesis requiere el empleo de aceleradores de partículas.

Tabla 18.3. Lantánidos. Principales minerales,⁷ abundancia en la corteza terrestre (ppm) y producción mundial (Tm).⁸

An	Minerales (fuentes, más extendidos)	Abund.	Producción anual (2022)
Ac	minerales de uranio (trazas)		
Th	Monacita (Ce,La,Nd,Th,U)PO ₄ ; <i>Cheralita</i> , CaTh(PO ₄) ₂ ; <i>thorita</i> (ThSiO ₄); <i>thorianita</i> (ThO ₂)	9.6	monazita (conc),2018 6 000
Pa	Uraninita (0.3-3 ppm)		
U	Uraninita “pechblenda” (UO ₂); tyuyamunita Ca(UO ₂) ₂ V ₂ O ₈ ·(5-8)H ₂ O; <i>carnotita</i> K ₂ (UO ₂) ₂ (VO ₄) ₂ ·3H ₂ O; <i>torbernita</i> Cu(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ ·12H ₂ O; <i>autunita</i> Ca(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ ·12H ₂ O	2.7	U ₃ O ₈ 58 201
Np-Cm	minerales de uranio (ultratrazas)		
Bk-Lr	nd		

Obtención de los elementos. Torio, protactinio y uranio se extraen de fuentes naturales. El torio metálico se prepara por reducción de ThO_2 con Ca o ThCl_4 con Ca o Mg, en atmósfera de Ar.



El protactinio se prepara por reducción de PaF_4 con Ca, Li o Ba a 1300-1500 °C.

El uranio se obtiene por tratamiento de UO_2 con HF a 550 °C para dar UF_4 , que se reduce con Ca o Mg. Se purifica mediante refinado por zonas (Figura 18.1).

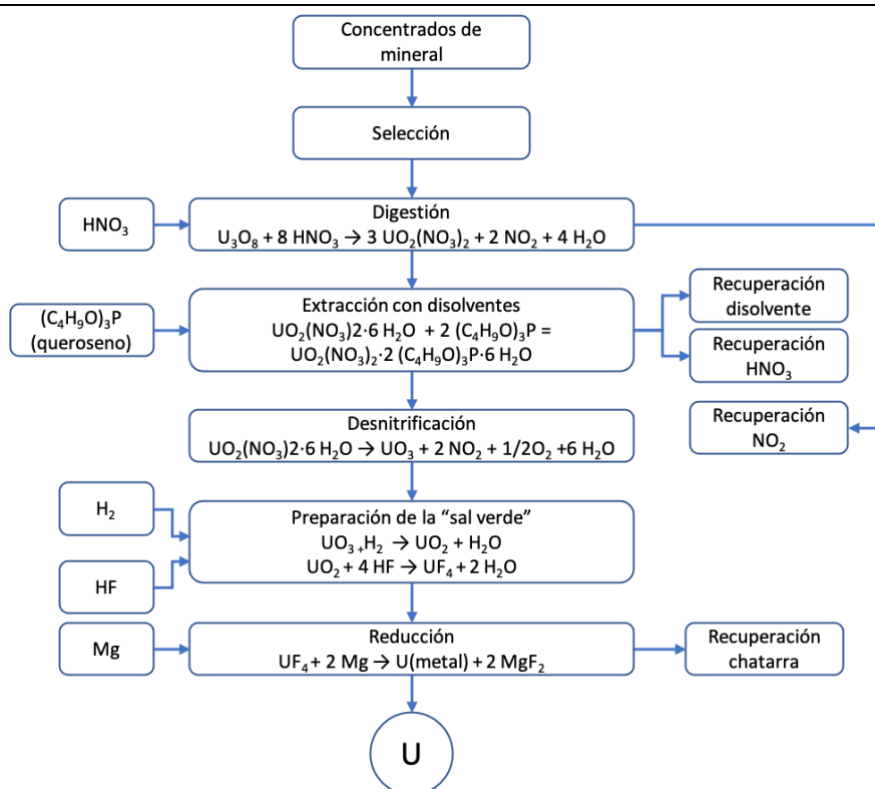
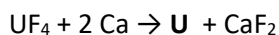
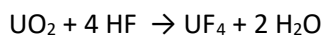
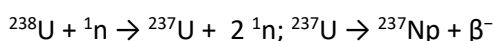
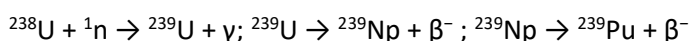
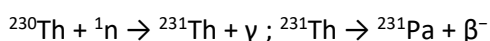
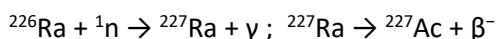


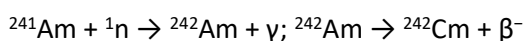
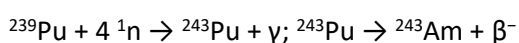
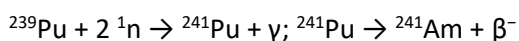
Figura 18. 1. Esquema de la producción de uranio metal por reducción con magnesio.⁹

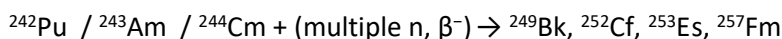
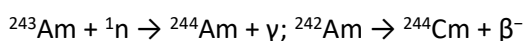
Los elementos transuránidos se preparan por reacciones nucleares

También Pa, Ac y los transuránidos primeros Np y Pu se preparan por bombardeo con neutrones:

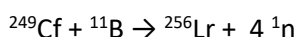
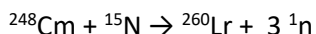
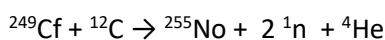
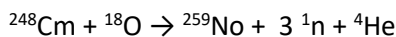
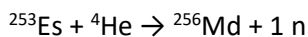
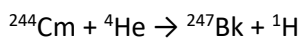


La síntesis de los actínidos más allá del Pu requiere sucesivas capturas de neutrones:





La preparación de los actínidos últimos requiere del bombardeo de iones pesados con proyectiles a alta velocidad tales como ^4He , ^{11}B , ^{12}C y ^{16}O :



Propiedades atómicas. Las propiedades atómicas de los actínidos aparecen resumidas en la tabla A.1. Son todos radiactivos, sus isótopos presentan $t_{1/2}$ que van desde 58 min del ^{259}No hasta 1.40×10^{10} a del Th.

La configuración electrónica general de esta serie es $[\text{Rn}]5f^n 6d^m 7s^2$, donde n: 0-14; m: 0-2. La capa f se vuelve más estable a medida que avanzamos a lo largo de la serie con respecto a los orbitales 6d, y consecuentemente, la configuración electrónica del estado fundamental suele ser $[\text{Rn}]5f^n 7s^2$, con la excepción de Th, Pa, U, Np y Cm, en este último caso debido a los efectos asociados a la configuración de capa semillena.

Los orbitales 5f no solo son menos 'internos' que los orbitales 4f son para los lantánidos y, por lo tanto, están más perturbados en el enlace, sino que la casi degeneración de los electrones 5f, 6d y 7s significa que más capas externas de electrones pueden participar en la formación de compuestos (y se observa una gama más amplia de estados de oxidación), esto es debido a los efectos relativistas que hace que los orbitales 5f de los actínidos sean más grandes y sus electrones estén más débilmente unidos de lo que predicen los cálculos no relativistas, por lo que los electrones 5f están más "disponibles" químicamente. Por tanto, para los actínidos primeros, están disponibles estados de oxidación más altos y, como para el bloque d, a menudo hay varios disponibles para cada metal. Sin embargo, como los electrones 5f no se apantallan entre sí del núcleo de manera efectiva, las energías de los orbitales 5f caen rápidamente al aumentar el número atómico, de modo que las estructuras electrónicas de los actínidos posteriores y sus iones se vuelven cada vez más parecidas a las de los lantánidos, a cuya química se asemejan tanto.

El incremento de la carga nuclear efectiva a lo largo de la serie tiene dos consecuencias: el aumento de los potenciales de ionización y una disminución de los radios atómicos. Los potenciales de ionización I_1 e I_2 prácticamente se mantienen constantes a lo largo de la serie, con la excepción del Lr que presenta un I_1 muy bajo y un I_2 mucho mayor, explica bien con la configuración electrónica, I_1 supone ionizar un electrón $7p^1$ e I_2 implicar romper configuración de capa completa; sin embargo, el I_3 tiene un incremento más uniforme y pronunciado puesto que deja la configuración como $5f^n$, con la excepción del Cm y Lr, puesto que se alcanza una configuración de capa semillena y llena, respectivamente. La electronegatividad llega hasta 1.5 en los actínidos primeros, pero a partir del Am se mantiene constante en 1.3.

El radio metálico de los actínidos decrece hasta el Np, después se observa un incremento hasta el Cm, una meseta Am-Cf, incremento hasta otra meseta Es-No y una disminución en el Lr. Claramente, la estructura de bandas implica a los orbitales 5f, 6d y 7s que presentan funciones de distribución radial muy diferentes.

El apantallamiento de los electrones 5f por otro f es bastante débil, por lo que, al aumentar el número atómico, la Z_{eff} que experimentan los electrones 5f aumenta. Esto produce una disminución del radio iónico, especialmente los iones An^{3+} , ($5f^n$) cuando se va desde el Ac al Lr, lo que se conoce como "contracción

actínida". Además, a medida que la carga nuclear aumenta, el incremento en la energía de estabilización de los electrones en orbitales externos en el sentido $ns < (n-1)d < (n-2)f$ es menos drástico en los actínidos (al menos en los primeros) que en los lantánidos.

De los actínidos más pesados, a partir de fermio, se dispone de cantidades traza, y apenas se conocen algo respecto a sus propiedades macroscópicas, lo que presenta cierta incertidumbre en cuanto a la periodicidad de estas magnitudes físicas.

Propiedades físicas. Los elementos actínidos desde el Th al Es pueden obtenerse en cantidades mensurables y presentan un color blanco plateado, como los lantánidos. Los puntos de fusión, ebullición y entalpías de atomización de los actínidos están correlacionados (Figura 18.2). La densidad de los actínidos alcanza un máximo en el neptunio, que se corresponde con un mínimo en el radio metálico. El aumento en la densidad en las direcciones $Ac \rightarrow Np \leftarrow Cm$ probablemente se deba al número de electrones que intervienen en el enlace metálico.

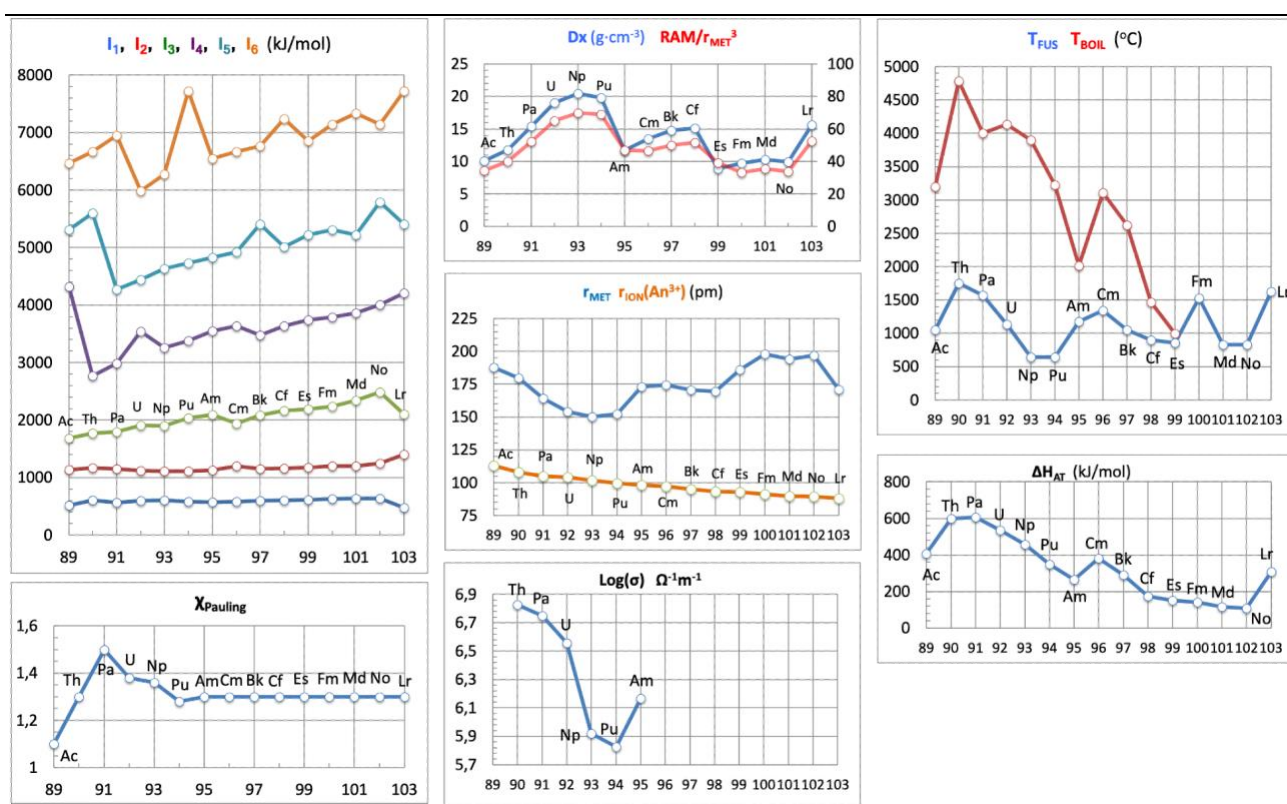


Figura 18.2. Tendencias periódicas de algunas propiedades atómicas y físicas de los actínidos.

En la Tabla 18.4 se muestran los estados de oxidación (EO) más comunes de los metales actínidos, los valores conocidos van desde 0 hasta +7. Para los primeros actínidos, Ac – Np, el estado de oxidación más alto (aunque no necesariamente el más estable) refleja el número total de electrones (6d y 5f) que se pueden eliminar de la capa exterior. Este parecido con los metales de transición se observó en Ac – U hace casi un siglo e inicialmente hizo que la gente pensara que los actínidos eran otro bloque de metales de transición. Más tarde, comenzando alrededor de Bk, la mayoría de los elementos tienden a exhibir un estado de oxidación estable, +3 en casi todos los casos, asemejándose así a los lantánidos.

Tabla 18.4. Estados de oxidación más comunes de los actínidos (en rojo los más comunes)¹⁰

An	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Z	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
[Rn] ⁺	6d ¹ 7s ²	4f ¹ 5d ² 7s ²	5f ² 6d ¹ 7s ²	5f ³ 6d ¹ 7s ²	5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	5f ⁶ 7s ²	5f ⁷ 7s ²	5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	5f ⁹ 7s ²	5f ¹⁰ 7s ²	5f ¹¹ 7s ²	5f ¹² 7s ²	5f ¹³ 7s ²	5f ¹⁴ 7s ²	4f ¹⁴ 7s ² p ¹
EO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		1		1		1									
	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4				
			5	5	5	5	5	5		5					
				6	6	6	6	6							
					7	7	7								
						8	8								

Los iones actínidos con el mismo estado de oxidación suelen presentar similares entornos de coordinación. En disolución acuosa a pH <3, existen cuatro tipos estructurales de cationes actínidos. Los iones An³⁺ y An⁴⁺, como es el caso de los cationes con una carga alta, muestran una fuerte inclinación a la solvatación, hidrólisis y polimerización. Las fórmulas y colores de estos iones se enumeran en la tabla 18.5. Para los elementos actínidos en estados de oxidación más altos (U a Am), la carga efectiva en el ion simple disminuye por la formación de oxoespecies catiónicas del tipo AnO₂⁺ y AnO₂²⁺, son notablemente estables, tienen fuertes iones O=M=O y persisten como una unidad a través de un gran número de reacciones químicas.

Los actínidos, al igual que los lantánidos, son incoloros o casi incoloros si presentan la capa f vacía o semillena, el color verde en las especies Np(VII) se deba probablemente a transferencia de carga. Los otros actínidos son fuertemente coloreados.

Tabla 18.5. Color de los actínidos en disolución acuosa.

EO	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
+2												Fm ²⁺	Md ²⁺	No ²⁺	
+3	Ac ³⁺	Th ³⁺	Pa ³⁺	U ³⁺	Np ³⁺	Pu ³⁺	Am ³⁺	Cm ³⁺	Bk ³⁺	Cf ³⁺	Es ³⁺	Fm ³⁺	Md ³⁺	No ³⁺	Lr ³⁺
+4		Th ⁴⁺	Pa ⁴⁺	U ⁴⁺	Np ⁴⁺	Pu ⁴⁺	Am ⁴⁺	Cm ⁴⁺	Bk ⁴⁺	Cf ⁴⁺					
+5			PaO ₂ ⁺	UO ₂ ⁺	NpO ₂ ⁺	PuO ₂ ⁺	AmO ₂ ⁺								
+6				UO ₂ ²⁺	NpO ₂ ²⁺	PuO ₂ ²⁺	AmO ₂ ²⁺								
+7					NpO ₂ ³⁺	PuO ₂ ³⁺	AmO ₅ ³⁻								

Estructura cristalina. La Tabla A.2 resume los datos cristalográficos de las estructuras de los actínidos Ac-Cf. Así, actinio y torio cristalizan en una celda cúbica centrada en las caras. El protactinio presenta una celda tetragonal, uranio cristaliza en una celda ortorrómbica al igual que el neptunio con una estructura tipo FeB. En una celda hexagonal con estructura tipo [La] cristalizan los actínidos Am, Cm, Bk y Cf. Mención especial merece el plutonio pues presenta cinco estructuras, las formas α-Pu y β-Pu cristalizan en celdas monoclínicas, el γ-Pu lo hace en una celda ortorrómbica y las fases δ-Pu y ε-Pu en celdas cúbicas. A elevadas temperaturas, cerca del punto de fusión, todos adoptan una estructura cúbica centrada en el cuerpo (Figura 18.4).

La Figura 18.3 muestra los diagramas de fase de los actínidos ligeros y sus aleaciones binarias. El diagrama comienza y termina sin nada inusual para un metal de transición. Sin embargo, hay una disminución gradual en la simetría de las estructuras cristalinas que luego desaparece abruptamente justo después del plutonio. En el centro

hay un mínimo en los puntos de fusión, y las muchas estructuras cristalinas de baja simetría tienen densidades mayores que cuando los elementos poseen una de las tradicionales “estructuras compactas”.

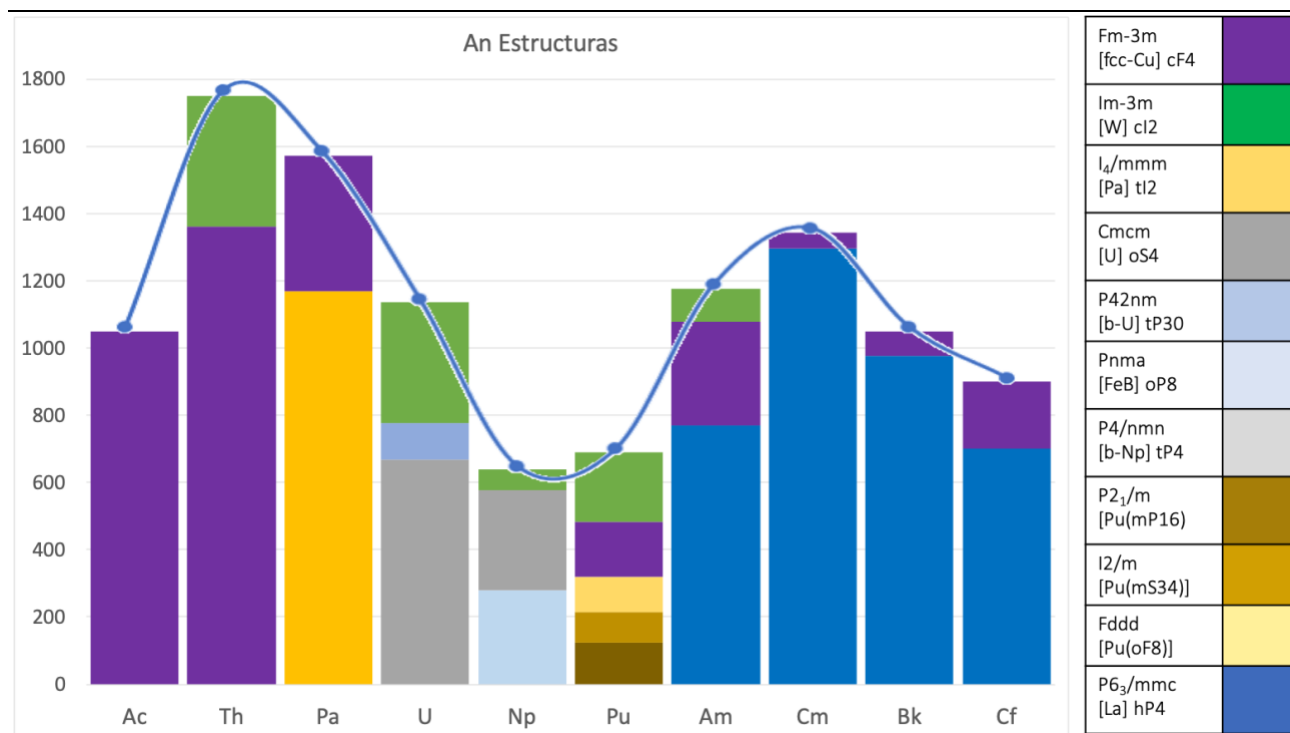


Figura 18.3. Puntos de fusión (línea azul) e intervalo de temperatura de predominancia de las estructuras de los actínidos (Ac-Cf)¹¹

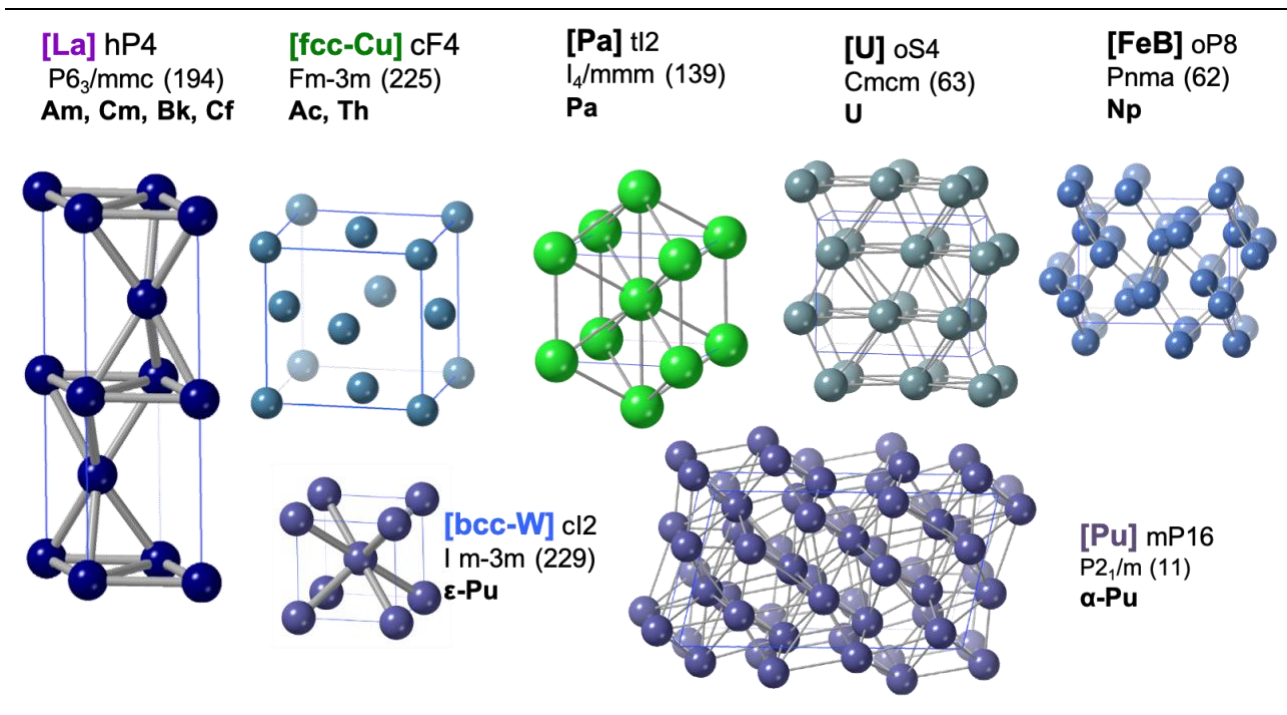


Figura 18.4. Estructuras cristalinas tipo de los actínidos.

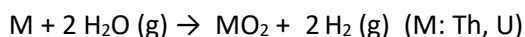
Propiedades químicas. Los actínidos son especies muy reductoras, presentan cierto parecido con los metales más electropositivos alcalino-térreos, pero algo menos reactivos. La contribución relativista a las propiedades electrónicas y los efectos espín-órbita afectan notablemente a las propiedades químicas.

En compuestos metálicos y en algunos otros compuestos con elementos más ligeros que el plutonio, los orbitales 5f son lo suficientemente difusos como para que los electrones en estos orbitales sean "itinerantes"

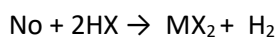
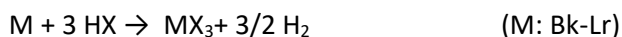
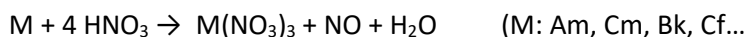
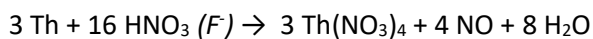
(deslocalizados, químicamente enlazados, a menudo con momentos magnéticos y conductividad eléctrica únicos). En la mayoría de compuestos con elementos más pesados que el plutonio los electrones 5f están "localizados" (no contribuyen significativamente a la conductividad eléctrica ni al enlace químico).

Los actínidos primeros (Th-Am) presentan un comportamiento químico similar a los metales de transición Hf, Ta, W, presentando un gran número de estados de oxidación. En cambio, los actínidos últimos (Ac, Cm-Lr) se parecen más en su comportamiento químico a los lantánidos.

Se oxidan superficialmente en aire, pero finamente divididos son pirofóricos. No reaccionan con agua, pues en presencia de oxígeno se pasivan con una capa de óxido (ThO₂, PaO₂, UO₂, PuO₂). Torio y uranio reaccionan en caliente liberando hidrógeno.



Reacción con ácidos oxidantes, se pasivan, pero la presencia de iones F⁻ destruye la capa protectora. Con HNO₃ se forman disoluciones de los nitratos correspondientes. Los actínidos últimos se disuelven en ácidos no oxidantes con desprendimiento de H₂ dando cationes tripositivos, excepto No que da No²⁺.



3. Compuestos de los actínidos

Hidruros. Reaccionan con H₂ de manera similar a los lantánidos para dar compuestos no estequiométricos AnH_{2-x} (An: Th, Np, Pu, Am, Cm, Bk).¹² La reacción debe hacerse a presión subatmosférica de H₂, pero frecuentemente es necesario calentar para iniciar y mantener el proceso. Se ha descrito la preparación de hidruros de los actínidos primeros (Ac-Cf).

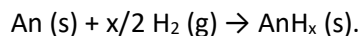


Tabla 18.6. Hidruros de los actínidos (ICSD 2021)

H/Ln	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Estructura tipo
Z	89	90	91	92	93	94	95	96	97	
2	AcH ₂	ThH ₂ ThH ₂			NpH ₂	PuH ₂	AmH ₂	CmH ₂	BkH ₂	CaF ₂ , cF12, CU-8 ThH ₂ , tI6, CU-8
3			PaH ₃	UH ₃	NpH ₃	PuH ₃		CmH ₃	BkH ₃	UH ₃ , cP32, IC-12/COC-12 LaF ₃ , hP24, cCU-11 Na ₃ As, hP8, cCU-11
x		Th ₄ H ₁₅				PuH _{2-x} PuH _{2+x}				Cu ₁₅ Si ₄ , cI176, COC-12

Propiedades. Son sustancias muy reactivas, son pirofóricas. Son buenos productos de partida para la obtención de otros compuestos de los actínidos. La mayoría de los dihidruros MH₂ presentan una estructura tipo fluorita, excepto el de torio que adopta la estructura tipo ZrH₂. Los trihidruros MH₃ adoptan estructuras tipo Na₃As, UH₃ y LaF₃ (Tabla 18.6, Figura 18.5).

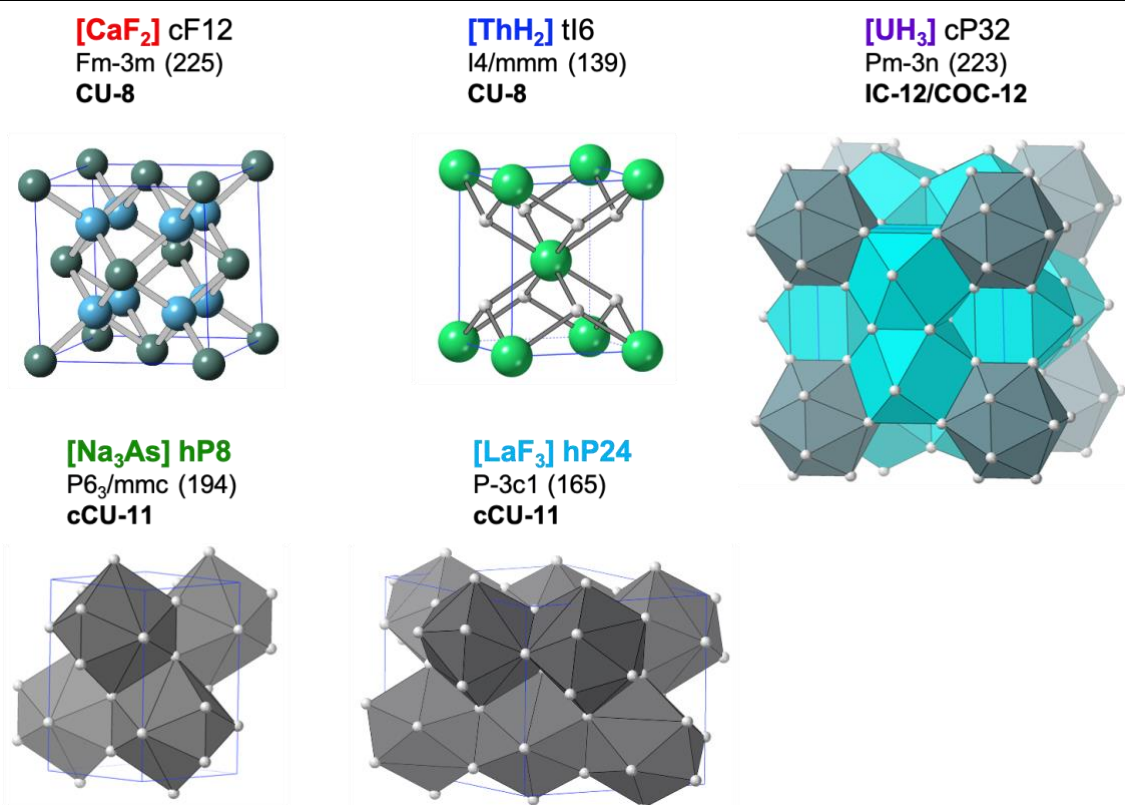
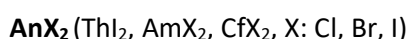


Figura 18.5. Estructuras cristalinas tipo de los hidruros de los actínidos.

Haluros. Los actínidos forman un mayor número de haluros que los lantánidos, pues se conocen sales con las siguientes estequiometrías:



AnX₃ (ThI₃, PaI₃, UX₃, NpX₃, PuX₃, AmX₃, CmX₃, BkX₃, CfX₃, EsX₃)

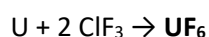
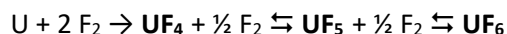
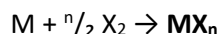
AnX₄ (ThX₄, PaX₄, UX₄, NpF₄, NpCl₄, NpBr₄, PuF₄, PuCl₄, AmF₄, CmF₄, BkF₄, CfF₄),

AnX₅ (PaX₅, UF₅, UCl₅, UBr₅, NpF₅)

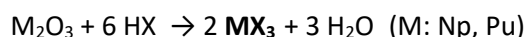
AnX₆ (An: UF₆, UCl₆, NpF₆, PuF₆).

Las reacciones que conducen a los haluros de los actínidos son:

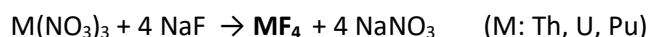
Halogenación directa de metales



Reacciones de óxidos, hidróxidos o carbonatos con HX



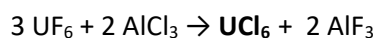
Reacciones de precipitación en medio acuoso



Reacciones de reducción de haluros



Reacciones de intercambio de haluros



Propiedades. El carácter iónico aumenta al disminuir tanto el EO del An como el Z del halógeno. La estabilidad de los haluros disminuye al aumentar el EO y el Z del metal. Los hexafluoruros son poderosos agentes fluorantes y se hidrolizan en agua para dar AnO₂X₂, su estabilidad disminuye al avanzar en la serie. Los AnF₃ y AnF₄ son insolubles en agua, el resto de haluros son delicuescentes o hidrolizan en contacto con H₂O. Los dihaluros se oxidan en aire y reaccionan con H₂O desprendiendo H₂. Los AnF₄ y AnF₅ son inertes en agua (son insolubles). Los yoduros de torio tienen brillo metálico y conducen la electricidad, ThI₂: [Th⁴⁺, 2 I⁻, 2 e⁻]; ThI₃: [Th⁴⁺, 3 I⁻, e⁻].

En cuanto a las estructuras cristalinas (Tabla 18.7 y Figura 18.7), los haluros de los actínidos en EO altos (5 y 6) suelen presentar baja dimensionalidad: cadenas o especies moleculares. En los haluros AnX₃ bromuros y yoduros presentan estructuras bidimensionales, excepto Th y Ac, los fluoruros adoptan estructuras tridimensionales, al igual que la mayoría de los AnX₄, con la excepción de del tetrayoduro de uranio, que forma cadenas.

Tabla 18.7. Haluros de actínidos (ICSD, 2021)

EO	X	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Es	Est. Tipo
Z		89	90	91	92	93	94	95	96	98	99	
2	I		ThI ₂					Aml ₂				ThI ₂ , hP12, OC-6/TPR-6 Ptl2, mP12, cTPR-7
3	F Cl Br I	AcCl ₃ AcBr ₃	ThI ₃		UF ₃ UCl ₃ UBr ₃ UI ₃	NpF ₃ NpCl ₃ NpBr ₃ NpI ₃	PuF ₃ PuCl ₃ PuBr ₃ PuI ₃	AmCl ₃ AmBr ₃ AmI ₃	CmF ₃ CmCl ₃ CmBr ₃ CmI ₃	CfF ₃ CfCl ₃ CfBr ₃	EsCl ₃	LaF ₃ , hP24, cCU-10 PuF ₃ , hP8, cCU-11 UCl ₃ , hP8, cTPR-9 NdBr ₃ , oS16, dTPR-8, 2D RhBr ₃ , mS16, OC-6, 2D BiI ₃ , hR8, OC-6, 2D ThI ₃ , oS64, CU-8/SAPR-8
4	F Cl Br I		ThF ₄ ThCl ₄ ThBr ₄ ThI ₄	PaCl ₄ PaBr ₄	UF ₄ UCl ₄ UBr ₄ UI ₄	NpF ₄ NpCl ₄	PuF ₄		CmF ₄			UF ₄ , mS60, SAPR-8 ThCl ₄ , tl20, cTPR-8 ThI ₄ , mP20, SAPR-8 TiI ₄ , mS20, OC-6, 1D UBr ₄ , mS20, PBPY-7
5	F Cl Br I			PaCl ₅ PaBr ₅	UF ₅ UBr ₅							PaCl ₅ , mS24, PBPY-7, 1D BiF ₅ , tl12, OC-6, 1D UF ₅ , tl12, SAPR-8 NbCl ₅ , mP24, OC-6, CM UBr ₅ , aP12, OC-6, CM
6	F Cl				UF ₆ UCl ₆							OsOF ₅ , oP28, OC-6, CM
x					U ₂ F ₉							U ₂ F ₉ , cl44, TPR-6

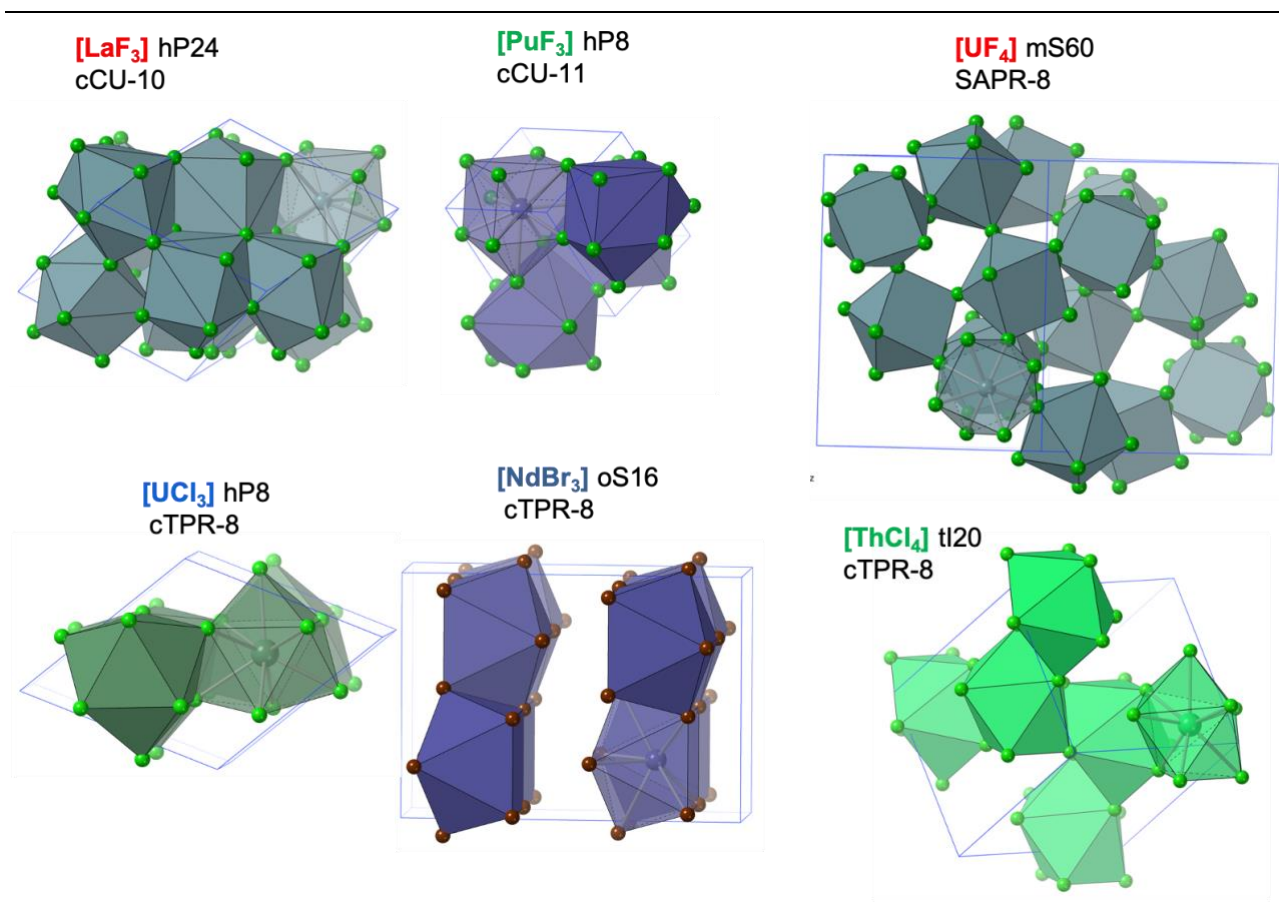


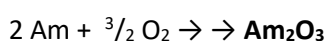
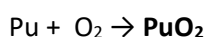
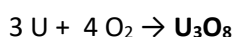
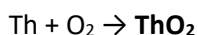
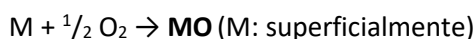
Figura 18.6. Estructuras tipo más comunes de los haluros de los actínidos.

Óxidos. Los actínidos presentan una mayor variedad de óxidos. La característica principal es la no-

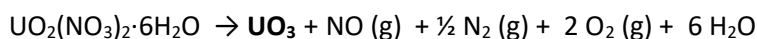
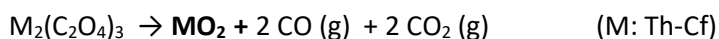
estequiometría, con composiciones ideales: AnO_3 , An_3O_8 , An_2O_5 , AnO_2 , An_2O_3 y AnO . El patrón del estado de oxidación aquí es muy diferente al de los lantánidos, donde los óxidos comunes son Ln_2O_3 . Los primeros actínidos, en particular, se parecen mucho más a los metales de transición, donde el estado de oxidación máximo corresponde al número de electrones de la "capa externa"; esto refleja la mayor disponibilidad de electrones d y f en los elementos actínidos. El estado +4 en particular es más estable que en la serie de lantánidos, donde solo se encuentra en unos pocos iones.

Las reacciones que conducen a los óxidos de los actínidos son:

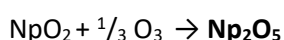
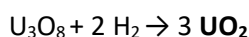
Síntesis directa



Síntesis a partir oxosales $M_y[EO_m]_n$. Descomposición térmica de carbonatos y nitratos:



Síntesis a partir de otros óxidos

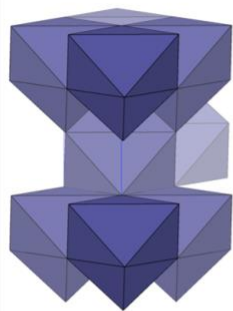


Propiedades. Tienen carácter básico. Tienen altos puntos de fusión y ebullición, muchos son refractarios (ThO_2 funde $3390^\circ C$). La mayoría de los MO son oscuros y brillantes, todos presentan estructura halita, los dióxidos AnO_2 adoptan una estructura tipo fluorita y las estructuras tipo de los sesquóxidos son La_2O_3 , bixbita y Sm_2O_3 . El uranio tiene recogidas en la ICSD mas de 100 entradas para su plétora de óxidos, que presentan estequiometrías desde UO hasta $U_{32}O_{168}$,¹³ este último es óxido peróxido molecular formado por ruedas $\{U_{24}\}$, donde cada uranio presenta una coordinación de 8 en un entorno $UO_2(O_2)_3$ y se unen a sus vecinos a través de los grupos peroxo (Tabla 18.8 y Figura 18.7).

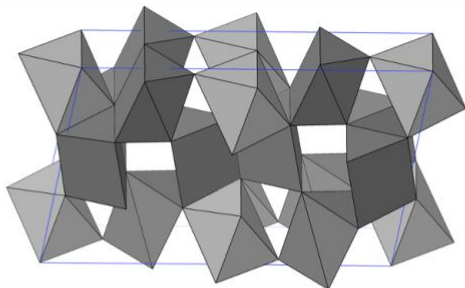
Tabla 18.8. Óxidos de los actínidos (ICSD 2021).

O/An	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Estructuras tipo
Z	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	
1			PaO	UO	NpO	PuO	AmO	CmO	BkO	CfO	NaCl, cF8, OC-6
3/2	Ac ₂ O ₃					Pu ₂ O ₃	Am ₂ O ₃	Cm ₂ O ₃	Bk ₂ O ₃	Cf ₂ O ₃	La ₂ O ₃ , hP5, vCU-7 MnFeO ₃ , cI80, OC-6 Sm ₂ O ₃ , mS20, OC-6/TPR-6
2		ThO ₂	PaO ₂	UO ₂	NpO ₂	PuO ₂	AmO ₂	CmO ₂	BkO ₂	CfO ₂	CaF ₂ , cF12, CU-8
5/2				U ₂ O ₅	Np ₂ O ₅						U ₂ O ₅ , oP112, T-4/OC-6/PBPY-7 Np ₂ O ₅ , mP28, PBPY-7/OC-6
3				α- UO ₃ β- UO ₃ γ- UO ₃ δ- UO ₃							UO ₃ , oS8, OC-6 UO ₃ , mP40, COOR-5-7 UO ₃ , tI64, OC-6 ReO ₃ , cP4, OC-6
x			PaO ₂	U ₃ O ₇ U ₃ O ₈ U ₄ O ₉ U ₃₂ O ₁₆₈							FeS ₂ , cP12, OC-6 U ₃₂ O ₁₆₈ , oI400, HBPY-8

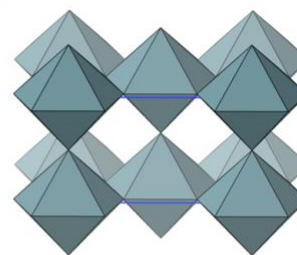
[La₂O₃] hP5
P-3m (164)
vCU-7



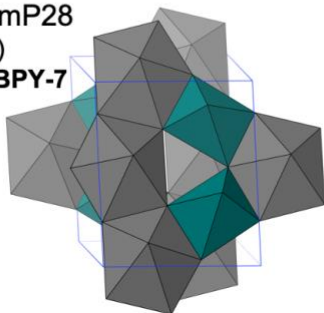
[Sm₂O₃] mS30
C2/m (12)
OC-6 / TPR-6



[UO₃] oS8
C2mm (38)
PBPY-7



[Np₂O₅] mP28
P2₁/c (13)
OC-6 / PBPY-7



[U₃₂O₁₆₈] oI400
Immm (71)
PBPY-7

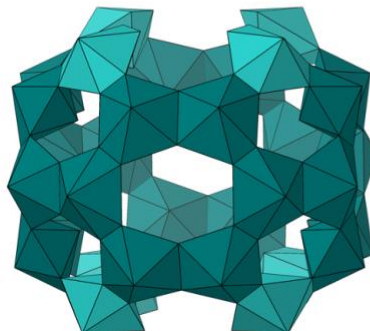


Figura 18.7. Estructuras tipo de los óxidos de los actínidos.

4. Aplicaciones de los actínidos¹⁴

Actinio. Investigación (radioisótopo ^{225}Ac), generadores termoeléctricos de radioisótopos (RTG), fuente de rayos gamma, fuente de neutrones, sonda de neutrones.

Torio. ThO_2 (toria), camisas de torio para linternas, cerámicas, crisoles de alta temperatura, vidrio, aleación Mag-Thor (industria aeroespacial). Industria nuclear obtención de ^{233}U . Combustible nuclear, es aproximadamente tres veces más abundante que el uranio y casi tan abundante como el plomo, y probablemente haya más energía disponible del torio que del uranio y los combustibles fósiles.

Protactinio. Investigación científica.

Uranio. Industria nuclear, defensa, vidrio (Fiestaware), investigación, datación (U-Th; U-Pb, U-U). El uranio empobrecido es el uranio que tiene mucho menos uranio-235 que el uranio natural y considerablemente menos radiactivo que el uranio natural. Es un metal denso que se puede utilizar como lastre para barcos y contrapesos para aviones. También se utiliza en municiones y armaduras.

Neptunio. Precursor de la producción de Pu, detectores de neutrones de alta energía (^{237}Np).

Plutonio. Industria nuclear, defensa, RTG, fuente de neutrones.

Americio. Detectores de humo ($0.29 \mu\text{g}$ de AmO_2), RTG, fuente de neutrones, espectrómetro: radiografía y fluorescencia, producción de transuránidos.

Curio. RTG, producción de ^{238}Pu , espectrómetro de rayos X (APXS).

Berkelio. Investigación científica.

Californio. Fuente de neutrones. Detectores de metales portátiles.

Einsteinio, fermio, mendelevio nobelio y lawrencio. Investigación científica.

Apéndice A1. Propiedades atómicas y físicas de los actínidos

	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Z	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
C. elec. [Rn] ⁺	6d ¹ 7s ²	6d ² 7s ²	5f ² 6d ¹ 7s ²	5f ³ 6d ¹ 7s ²	5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	5f ⁶ 7s ²	5f ⁷ 7s ²	5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	5f ⁹ 7s ²	5f ¹⁰ 7s ²	5f ¹¹ 7s ²	5f ¹² 7s ²	5f ¹³ 7s ²	5f ¹⁴ 7s ²	5f ¹⁴ 7s ² 7p ¹
Isótopos	21.7 d	1.40x10 ¹⁰ a	3.27x10 ⁴ a	4.48x10 ⁹ a	2.14x10 ⁶ a	8.00x10 ⁷ a	7.37x10 ³ a	1.56x10 ⁷ a	1.38x10 ³ a	9.0x10 ² a	472 d	100.5 d	51.5 d	58 min	4 h
M. atómica	(227)	232.0377(4)	231.03588(2)	238.02891(3)	(237)	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)	(262)
ΔH_{15} kJ mol ⁻¹															
l ₁	519.1	608.5	568.3	597.6	604.5	581.4	576.4	578.1	598.0	606.1	614.4	627.2	634.9	639.3	478.6
l ₂	1134	1167	1148	1119	1110	1110	1129	1196	1148	1158	1177	1196	1196	1248	1403
l ₃	1682	1768	1795	1910	1901	2036	2094	1939	2084	2161	2190	2238	2345	2489	2103
l ₄	4323	2764	2981	3541	3261	3377	3551	3637	3473	3637	3744	3792	3859	4004	4207
l ₅	5307	5596	4274	4438	4631	4728	4824	4921	5403	5008	5220	5307	5220	5789	5403
l ₆	6465	6667	6947	5982	6272	7719	6551	6667	6764	7236	6850	7140	7333	7140	7719
l ₇	7622	7912	8211	8587	8877	9166	9166	9359	8684	8780	9359	8973	9263	9359	9263
l ₈	9542	9166	9542	9745	10324	10517	10613	10806	10999	10893	10893	11578	11105	11482	11675
ΔH_{AE} kJ mol ⁻¹	-33.77	-112.72	-53.03	-50.93	-45.85	+48.33	-9.93	-27.17	+165.24	+97.31	+28.60	-33.96	-93.91	+223.22	+30.04
$\chi_{Pauling}$	1.1	1.3	1.5	1.38	1.36	1.28	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
r _{MET} ¹⁶ pm	187.8	179.8	164.2	154.2	150.3	152.3	173	174.3	170.4	169.4	186	198	194	197	171
r _{COV} ¹⁷ pm	215/186	206/175	200/169	196/170	190/171	187/172	180/166	169/166	/168	/168	/165	/167	/173	/176	/161
ρ_{ION}^6 pm	+3 111.9	+3 108	+3 105	+3 104.1	+3 101.7	+3 99.7	+3 98.2	+3 97.0	+3 94.9	+3 93.4	+3 92.8	+3 91.1	+3 89.6	+3 89.4	+3 88.1
NC: 6; 8		+4 97.2	+4 93.5	+4 91.8	+4 90.3	+4 88.7	+4 87.8	+4 87.1	+4 86.0	+4 85.1					
p.f. ¹⁸ °C	1051	1750	1572	1135	644	640	1176	1345	1050	900	860	1527	827	830	1627
p.e. °C	3198	4788	4000	4131	3902	3228	2011	3110	2627	1470	996				
ΔH_{AT} kJmol ⁻¹	406	598.6	607	535.43	457	348	266	382	291	175	150	141	116	108	308
ρ g·cm ⁻³	10.07	11.78	15.37	19.06	20.45	19.84	11.7	13.51	14.78	15.1	8.84	9.7	10.3	9.9	15.6
σ $\Omega^{-1}m^{-1}$		6.7x10 ⁶	5.6x10 ⁶	3.6x10 ⁶	8.3x10 ⁵	8.2x10 ⁵	1.5x10 ⁶								

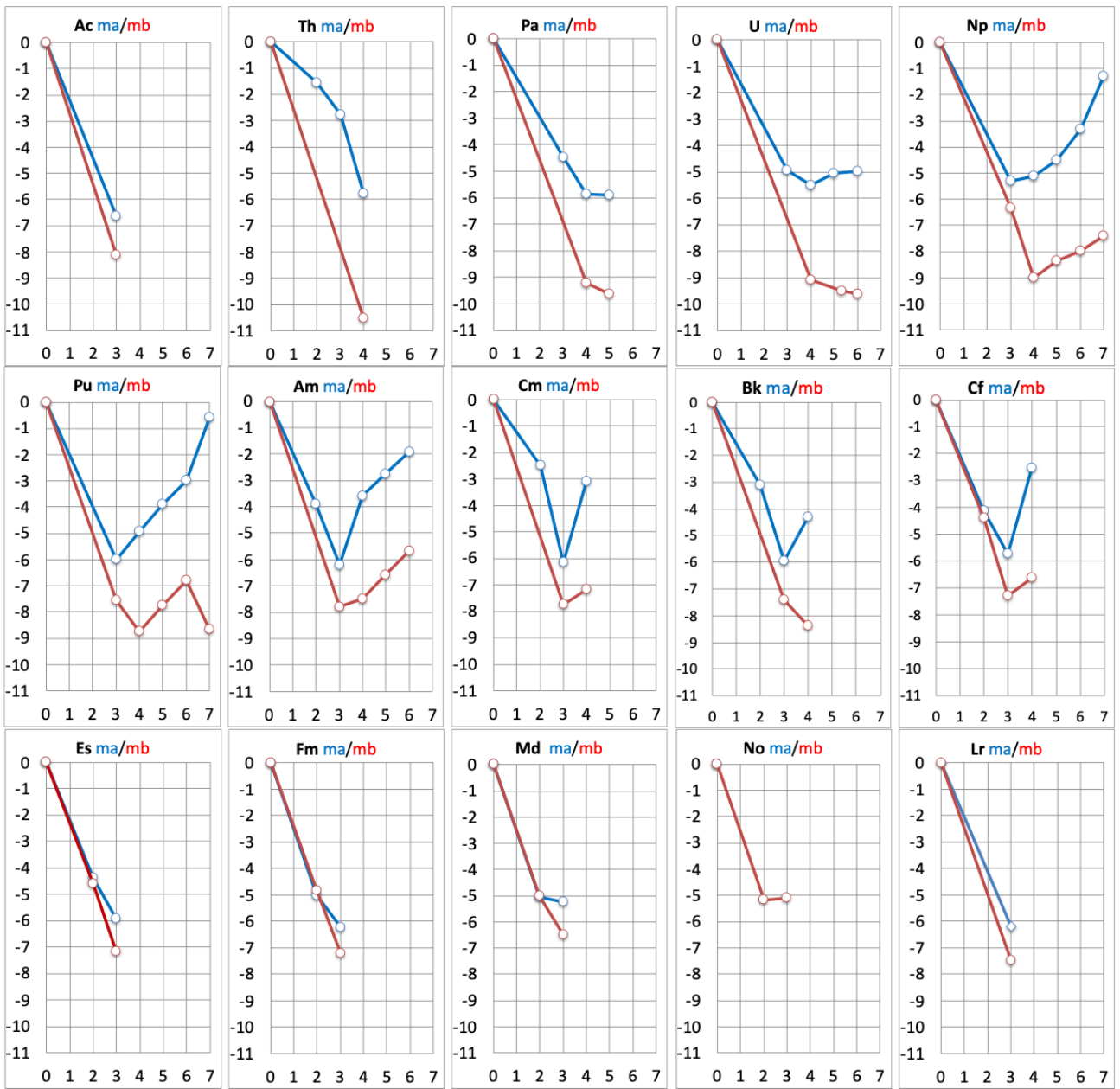
Apéndice A2. Datos cristalográficos de actínidos

	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es
ICSD	43491	653236	648332	653368	105489	94252	43354	52923	617264	52917	
GE	Fm-3m (225) [fcc-Cu]	Fm-3m (225) [fcc-Cu]	I ₄ /mmm (139) [Pa]	Cmcm (63) [U]	Pnma (62) [FeB]	P2 ₁ /m (11) [Pu(mP16)]	P6 ₃ /mmc (194) [La]	P6 ₃ /mmc (194) [La]	P6 ₃ /mmc (194) [La]	P6 ₃ /mmc (194) [La]	Fm-3m (225) [fcc-Cu]
Pearson	cF4	cF4	tI2	oS4	oP4	mP16	hP4	hP4	hP4	hP4	
a Å	5.311(10)	5.0840(2)	3.921(1)	2.8539(1)	6.663(3)	6.1859(3)	3.4681(8)	3.502(5)	3.412(3)	3.380(2)	
				5.8678(1)	4.723(1)	4.8260(2)					
c			3.235(1)	4.9554(1)	4.887(2)	10.9719(6)	11.241(3)	11.32(2)	11.060(6)	11.0253	
β °						101.787(5)					
V Å ³	149.81	131.41	49.74	82.98	153.79	320.64	117.09	120.23	111.51	109.08	
Z	4	4	2	4	4	16	4	4	4	4	
D_x g·cm ⁻³	10.0649	11.7270	15.4251	19.0502	20.4721	20.0526	13.7848	13.7011	14.7132	15.2843	
M-M pm	375.5	359.5	321-323	275-335	260-363	246-363	345.0	347.8	339.5	337.7	
T K				298		295	293	293			

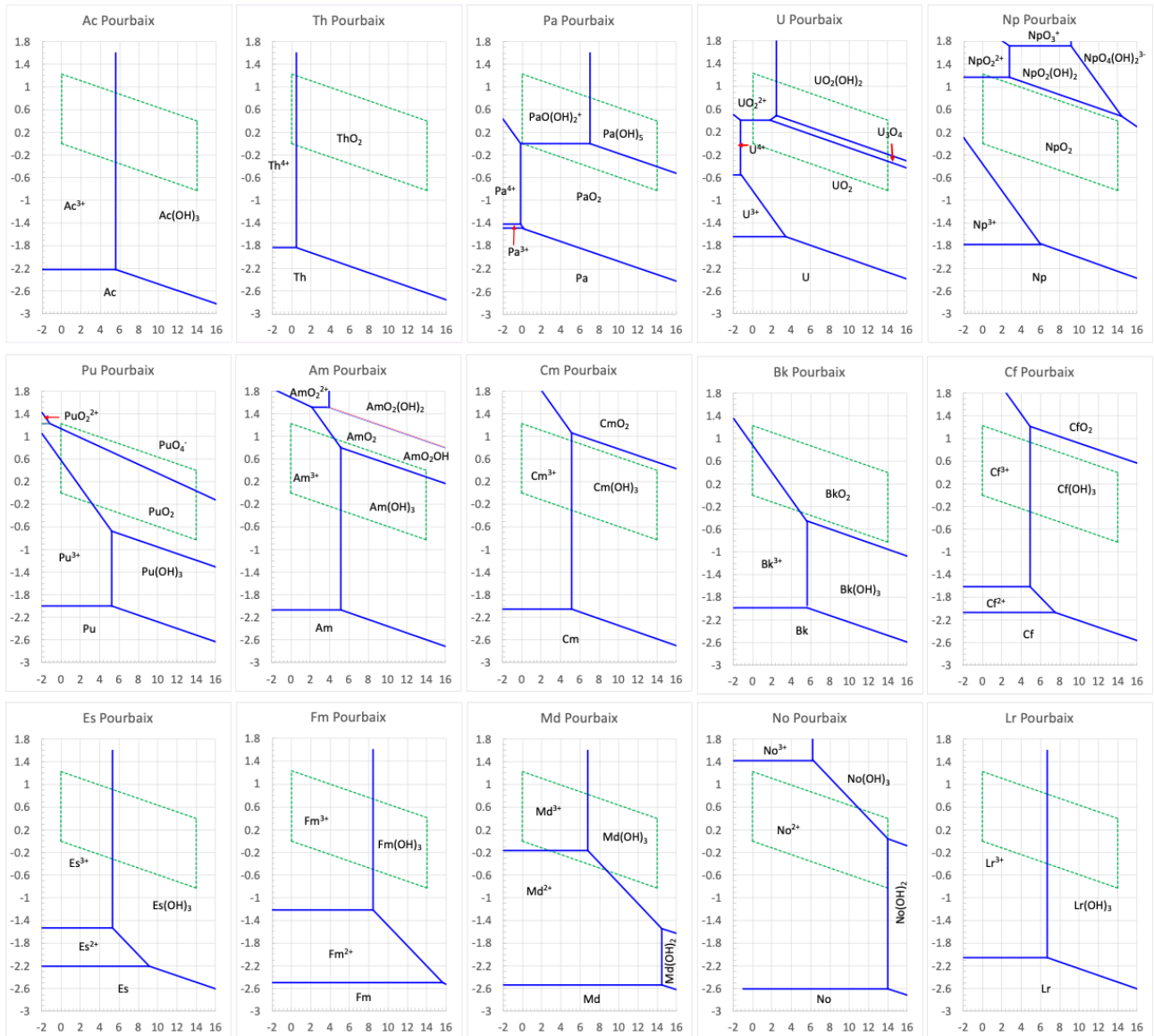
Apéndice A3. Tabla de nucleidos: formación y desintegración de actínidos en un reactor nuclear

Apéndice A4. Diagramas de Latimer (arriba) y de Frost (abajo) de los actínidos.

pH: 0
$\text{Ac}^{3+} \xrightarrow{-2.212} \text{Ac}$
$\text{Th}^{4+} \xrightarrow{-2.993} \text{Th}^{3+} \xrightarrow{-2.778} \text{Th}^{2+} \xrightarrow{-0.767} \text{Th}$
$\text{PaO}(\text{OH})^{2+} \xrightarrow{-0.030} \text{Pa}^{4+} \xrightarrow{-1.408} \text{Pa}^{3+} \xrightarrow{-1.489} \text{Pa}$
$\text{UO}_2^{2+} \xrightarrow{0.088} \text{UO}_2^+ \xrightarrow{0.447} \text{U}^{4+} \xrightarrow{-0.553} \text{U}^{3+} \xrightarrow{-1.646} \text{U}$
$\text{NpO}_3^+ \xrightarrow{2.043} \text{NpO}_2^{2+} \xrightarrow{1.159} \text{NpO}_2^+ \xrightarrow{0.604} \text{Np}^{4+} \xrightarrow{0.219} \text{Np}^{3+} \xrightarrow{-1.772} \text{Np}$
$\text{PuO}_3^+ \xrightarrow{2.4} \text{PuO}_2^{2+} \xrightarrow{0.937} \text{PuO}_2^+ \xrightarrow{1.032} \text{Pu}^{4+} \xrightarrow{1.047} \text{Pu}^{3+} \xrightarrow{-2.000} \text{Pu}$
$\text{AmO}_2^{2+} \xrightarrow{1.596} \text{AmO}_2^+ \xrightarrow{0.837} \text{Am}^{4+} \xrightarrow{2.615} \text{Am}^{3+} \xrightarrow{-2.307} \text{Am}^{2+} \xrightarrow{-1.949} \text{Am}$
$\text{Cm}^{4+} \xrightarrow{3.0865} \text{Cm}^{3+} \xrightarrow{-3.698} \text{Cm}^{2+} \xrightarrow{-12385} \text{Cm}$
$\text{Bk}^{4+} \xrightarrow{1.6375} \text{Bk}^{3+} \xrightarrow{-2.829} \text{Bk}^{2+} \xrightarrow{-1.560} \text{Bk}$
$\text{Cf}^{4+} \xrightarrow{3.203} \text{Cf}^{3+} \xrightarrow{-1.606} \text{Cf}^{2+} \xrightarrow{-2.062} \text{Cf}$
$\text{Es}^{3+} \xrightarrow{-1.534} \text{Es}^{2+} \xrightarrow{-2.202} \text{Es}$
$\text{Fm}^{3+} \xrightarrow{-1.213} \text{Fm}^{2+} \xrightarrow{-2.498} \text{Fm}$
$\text{Md}^{3+} \xrightarrow{-0.166} \text{Md}^{2+} \xrightarrow{-2.529} \text{Md}$
$\text{No}^{3+} \xrightarrow{1.420} \text{No}^{2+} \xrightarrow{-2.601} \text{No}$
$\text{Lr}^{3+} \xrightarrow{2.059} \text{Lr}$
pH: 14
$\text{Ac}(\text{OH})_3 \xrightarrow{-2.707} \text{Ac}$
$\text{ThO}_2 \xrightarrow{-2.628} \text{Th}$
$\text{Pa}(\text{OH})_5 \xrightarrow{-0.403} \text{PaO}_2 \xrightarrow{-2.306} \text{Pa}$
$\text{UO}_2(\text{OH})_2 \xrightarrow{-0.196} \text{U}_3\text{O}_8 \xrightarrow{-0.309} \text{UO}_2 \xrightarrow{-2.272} \text{U}$
$\text{NpO}_4(\text{OH})_2^{3-} \xrightarrow{0.582} \text{NpO}_2(\text{OH})_2 \xrightarrow{0.387} \text{NpO}_2\text{OH} \xrightarrow{0.621} \text{NpO}_2 \xrightarrow{-2.666} \text{Np}_2\text{O}_3 \xrightarrow{-2.107} \text{Np}$
$\text{PuO}_4^- \xrightarrow{-1.858} \text{PuO}_2(\text{OH})^+ \xrightarrow{0.965} \text{PuO}_2(\text{OH}) \xrightarrow{0.975} \text{PuO}_2 \xrightarrow{-1.191} \text{Pu}(\text{OH})_3 \xrightarrow{-2.517} \text{Pu}$
$\text{AmO}_2(\text{OH})_2^{2-} \xrightarrow{0.917} \text{AmO}_2(\text{OH}) \xrightarrow{0.914} \text{AmO}_2 \xrightarrow{0.275} \text{Am}(\text{OH})_3 \xrightarrow{-2.589} \text{Am}$
$\text{CmO}_2 \xrightarrow{0.542} \text{Cm}(\text{OH})_3 \xrightarrow{-2.579} \text{Cm}$
$\text{BkO}_2 \xrightarrow{-0.954} \text{Bk}(\text{OH})_3 \xrightarrow{-2.475} \text{Bk}$
$\text{CfO}_2 \xrightarrow{0.675} \text{Cf}(\text{OH})_3 \xrightarrow{-2.9} \text{Cf}(\text{OH})_2 \xrightarrow{-2.2} \text{Cf}$
$\text{Es}(\text{OH})_3 \xrightarrow{-2.6} \text{Es}(\text{OH})_2 \xrightarrow{-2.3} \text{Es}$
$\text{Fm}(\text{OH})_3 \xrightarrow{-2.4} \text{Fm}(\text{OH})_2 \xrightarrow{-2.4} \text{Fm}$
$\text{Md}(\text{OH})_3 \xrightarrow{-1.50} \text{Md}(\text{OH})_2 \xrightarrow{-2.50} \text{Md}$
$\text{No}(\text{OH})_3 \xrightarrow{0.1} \text{No}(\text{OH})_2 \xrightarrow{-2.6} \text{No}$
$\text{Lr}(\text{OH})_3 \xrightarrow{-2.49} \text{Lr}$



Apéndice A5. Diagramas de Pourbaix de los elementos actínidos.



-
- 1 Jonhson, J. A., Populating the periodic table: Nucleosynthesis of the elements. *Science*, **2019**, *363*, 474-478.
 - 2 Kirby, H.W., The Discovery of Actinium. *Isis*, **1971**, *62*, 290-308.
 - 3 Grosse, A. V. Metallic element 91. *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 2200-2021.
 - 4 Ghiorso, A. Einsteinium and fermium. *Chem. & Eng. News*, **2003**, *81*(36), 174-175.
 - 5 Barber, R. C.; Greenwood, N. N.; Hryniewicz, A. Z.; Jeannin, Y. P.; Lefort, M.; Sakai, M.; Uehla, I.; Wapstra A. H.; Wilkinson D. H., Discovery of the transfermium elements. Part II: Introduction to discovery profiles. Part III: Discovery profiles of the transfermium elements. *Pure & Appl.Chem.*, **1983**, *65*, 1757.1814.
 - 6 Nagame, Y.; Hirata, M., Production and properties of transuranium elements. *Radiochim. Acta*, **2011**, *99*, 377-393.
 - 7 <https://www.mindat.org/element/Scandium>
 - 8 <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/>
 - 9 Morss, L.R.; Edelstein, N. M.; Fuger J., (Eds.) *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, 3^a ed., Springer, Dordrech, 2008, p. 320.
 - 10 Peplow, M., Chemists explore the periodic table's actinide frontier. *C&EN*, **2019**, *97*(9). <https://periodic.lanl.gov/index.shtml>
 - 11 Smith, J. L.; Kmetko, E. A. Magnetism or bonding: a nearly periodic table of transition elements. *J. Less-Common Met.*, **1983**, *90*, 83-8.
 - 12 Haschke, J. M., Actinide Hydrides. In: Meyer G., Morss L.R. (eds) *Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds*. Topics in f-Element Chemistry, vol 2. Springer, Dordrecht. 1991, pp. 1-53. https://doi.org/10.1007/978-94-011-3758-4_1
 - 13 Sigmon, G. E.; Burns, P.C., Rapid self-assembly of uranyl polyhedra into crown clusters. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 9137-9139.
 - 14 <https://www.rsc.org/periodic-table/>
 - 15 <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/ionEnergy.html>
 - 16 Morss, L.R.; Edelstein, N. M.; Fuger J., (Eds.) *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, 3^a ed., Springer, Dordrech, 2008. Table 15.8 p 1786.
 - 17 Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S., Covalent radii revisited, *Dalton Trans.*, **2008**, 2832-2838; Pyykko, P; Atsumi, M. Molecular Single-Bond Covalent Radii for Elements 1–118. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186-197. https://en.wikipedia.org/wiki/Covalent_radius
 - 18 <https://www.periodni.com/index.html>