3. GEOMETRÍA QUÍMICA

3.1. Estructura de cristales iónicos, metálicos y covalentes 53

3.2. Sistemas cristalinos 53

3.3. Formas geométricas 54

3.4. Cristales iónicos 56

3.4.1. Binarios: AB, AB_2, AB_3, A_2B_3 57

3.4.2. Ternarios: $A_xB_yC_z$, ABC_3, A_2BD_4 62

3.5. Cristales atómicos 63

3.6. Cristales covalentes 64

3.6.1. Cristales formados por moléculas 64

3.6.2. Polianiones 65

3.7. Moléculas y iones compuestos; direcciones de unión 67

3.8. Factores que influyen sobre las propiedades de los cristales: predicción de estructuras 69

3. GEOMETRÍA QUÍMICA

3.1. ESTRUCTURA DE CRISTALES IÓNICOS, METÁLICOS Y COVALENTES

Los cristales llamaron siempre la atención del ser humano, en particular por las caras planas y sus contactos: aristas rectas y vértices puntuales. De ahí que primero fueron estudiados en cuanto a su forma exterior, luego las propiedades ópticas y finalmente por medio de rayos X y otros métodos estructurales. En 1669 Steno señaló la constancia de los ángulos interfaciales en los cristales de cuarzo, independientemente de su origen y distorsiones. Guglielmini (1688) generalizó el enunciado para cualquier sustancia cristalina, y Romé de L'Isle (1772) lo comprobó experimentalmente. Haüy sistematizó en 1784 lo que puede llamarse las dos primeras leyes de la cristalografía:

1.—Cada sustancia pura cristaliza en formas definidas y específicas.

2.—Caras análogas de un cristal determinado forman ángulos iguales, cualquiera sea su origen y tamaño.

Las consecuencias de éstas llevaron a pensar que el proceso de crecimiento es siempre igual para cada cristal y que la estructura interna debe responder a la externa. Haüy, quien propuso esta idea, imaginó los cristales constituidos por partículas sólidas muy pequeñas de igual forma que la externa, macroscópica, del cristal, tomando como base crecimiento y clivajes. A esas partículas las llamó "sólido unitario". Sin embargo hay sólidos, como el octaedro, que yuxtapuestos no llenan todo el espacio, según lo que debía ocurrir de acuerdo con Haüy, y en 1884 Bravais sustituyó aquella concepción por la de "*celda unitaria*" o elemental.

Cada celda consta del número mínimo de partículas (átomos, iones, moléculas) que, ubicadas en los vértices del poliedro cuyos segmentos imaginarios de unión forman las aristas y caras, permiten explicar las características estructurales. Adosando repetitivamente las celdas unitarias se obtiene la "red" o "retículo cristalino" cuya forma externa o "hábito" puede variar entre determinadas posibilidades, para una misma estructura interna. En este modelo existen "huecos" que no aparecen en el modelo macizo de Haüy. Además de los ángulos (goniómetro) y redes (rayos X), otro grupo fundamental de propiedades es el de la *anisotropia*, variación de propiedades en función de la dirección, que se estudia desde el punto de vista óptico.

3.2. SISTEMAS CRISTALINOS

Para clasificar las formas de los cristales y de las celdas unitarias, se ha llegado a distinguir siete sistemas (seis si unimos el hexagonal y el romboédrico). Se utiliza un grupo de ejes (a, b, c) ubicado en el cristal o celda, y los ángulos que forman entre ellos (α, β, γ). El hexagonal requiere un eje más. Podemos resumir esta clasificación de los sistemas cristalinos en la tabla siguiente:

SISTEMAS CRISTALINOS

Sistema	*Longitud de ejes*	*Ángulos*	*Tipos*	*Elementos de simetría*	*Ejemplos*
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	cubo - centrado - de caras centradas	3 ejes cuaternarios 4 ejes ternarios	NaCl Zns (blenda) diamante alumbre CsCl CaF_2 ReO_3
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	prisma - centrado	1 eje cuaternario	casiterita rutilo $NiSO_4.7H_2O$
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	prisma - centrado - centrado en bases - centrado en caras	3 ejes binarios, o 3 planos de reflexión	$HgCl_2$ K_2SO_4 $AgNO_3$ $PbCO_3$ $BaSO_4$ I_2 S_α
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	romboedro	1 eje ternario	calcita $NaNO_3$ Ge
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90°\ \gamma = 120°$	prisma (3 celdas unitarias)	1 eje senario	PbI_2 HgS AgI
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90°\ \gamma \neq 90°$	prisma - centrado en bases	1 eje binario, o 1 plano de reflexión	$Na_2B_4O_7.10H_2O$ $KClO_3$ S_β
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	prisma	—	$K_2Cr_2O_7$ H_3BO_3 $CuSO_4.5H_2O$

En realidad existen 230 formas posibles (Bravais, 1848) según las operaciones de simetría, pero no todas ellas han sido encontradas en la naturaleza.

Cristalográficamente se llama número de coordinación (nº c) de una partícula al número de partículas que la rodean en primera esfera, p. ej.: en el cubo centrado nº c = 8 para la partícula central, mientras que para cada partícula en cubos simples, nº c = 6.

3.3. FORMAS GEOMÉTRICAS

Las formas geométricas de las celdas que aparecen en las redes presentan especial interés desde el punto de vista químico porque sus aristas y ejes están relacionadas con las direcciones de unión y con el número de valencia, que no coincide necesariamente con el número de coordinación. Una regla empírica recuerda que el número de coordinación es igual o mayor que el de valencia, lo cual es general, y a veces es el doble; p. ej.:

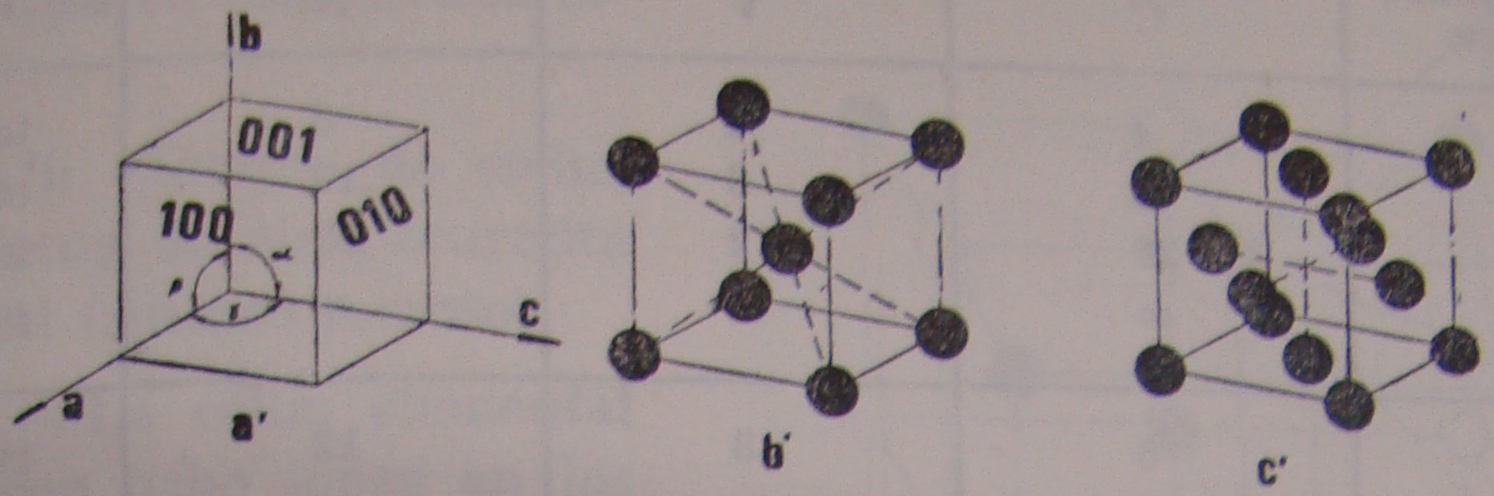
Ag^{1+} nº c = 2; Cu^{2+} nº c = 4; Fe^{3+} nº c = 6;

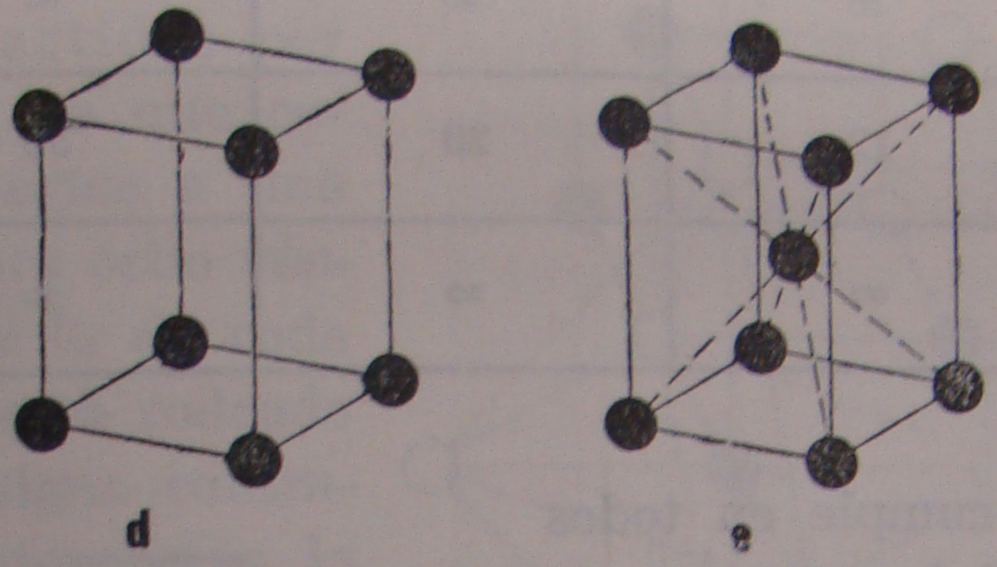
pero hay muchas excepciones.

Podemos relacionar las formas posibles desde el punto de vista geométrico con los cinco sólidos regulares, conocidos desde antes del siglo V a. C.: tetraedro, octaedro, icosaedro, cubo y dodecaedro. Para ello estudiaremos cuántos polígonos pueden concurrir a un mismo vértice, empezando por el triángulo.

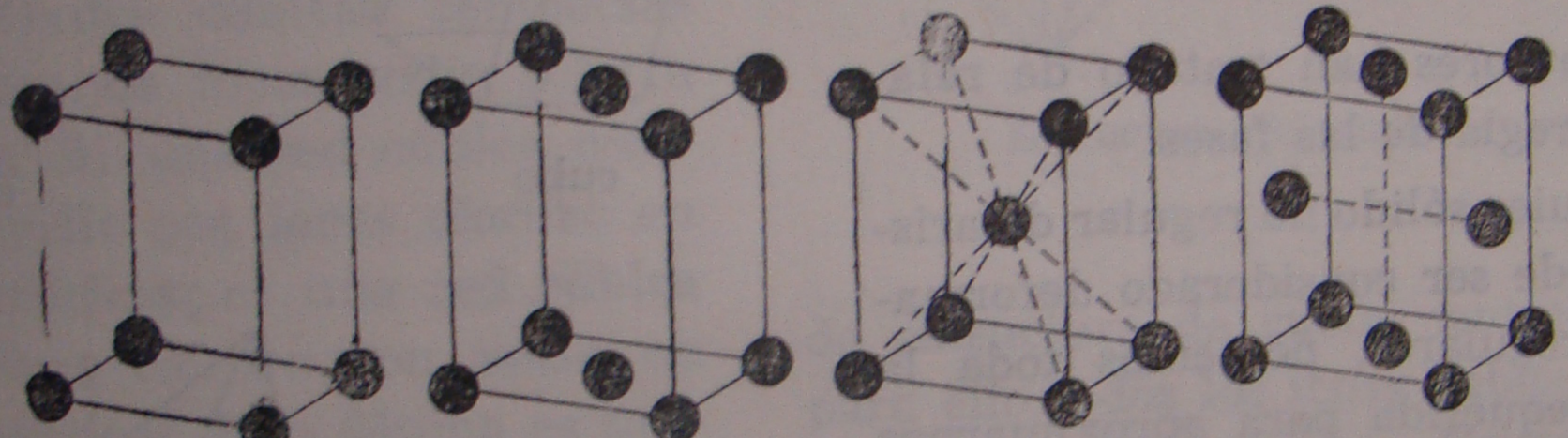
Si pretendiéramos hacer coincidir en un vértice más de seis triángulos, de cuatro cuadrados, de tres pentágonos y de tres hexágonos, tendríamos superficies no planas, rugosas o plegadas.

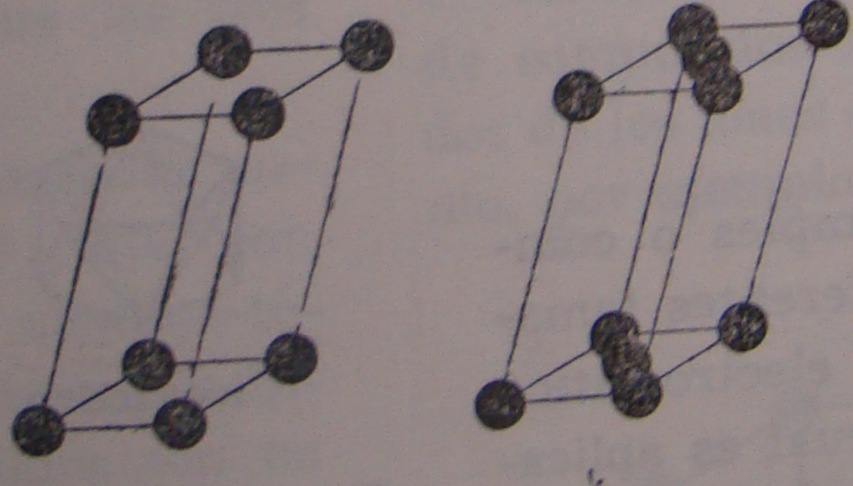
LAS CATORCE CELDAS ELEMENTALES SEGÚN BRAVAIS



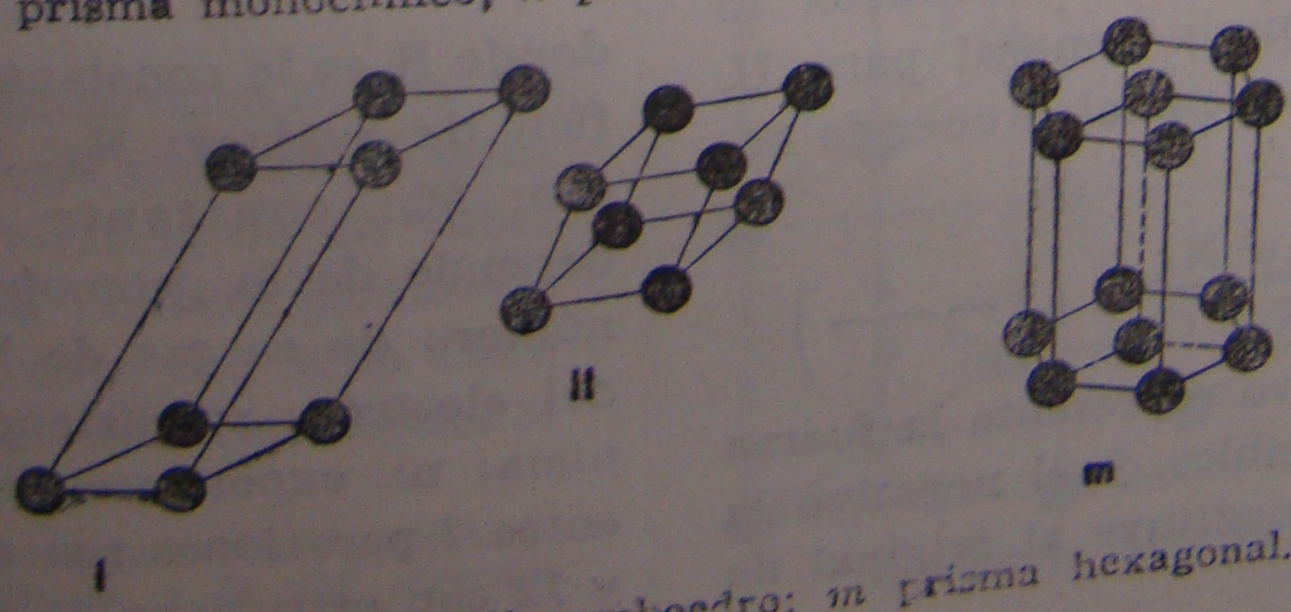


a' cubo; *b'* c. centrado; *c'* c. de caras centradas; *d* prisma tetragonal; *e* prisma tetragonal centrado.





f prisma ortorrómbico; *g* prisma ortorrómbico centrado en bases; *h* prisma ortorrómbico centrado; *i* prisma ortorrómbico centrado en caras; *j* prisma monoclínico; *k* prisma monoclínico centrado en bases.



l prisma triclínico; *ll* romboedro; *m* prisma hexagonal.

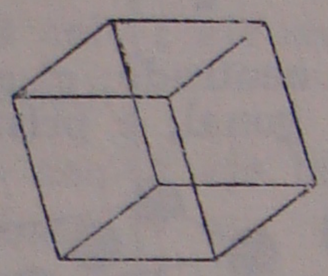
Nº de polígonos en vértice	*Nº de caras C*	*Nº de vértices V*	*Nº de aristas A*	*Nombre*
△ 3	4	4	6	tetraedro
4	8	6	12	octaedro
5	20	12	30	icosaedro
6	∞	∞	∞	plano
□ 3	6	8	12	cubo
4	∞	∞	∞	plano
⬠ 3	12	20	30	dodecaedro
○ 3	∞	∞	∞	plano

Es interesante que se cumple en todos los casos el teorema de Euler:

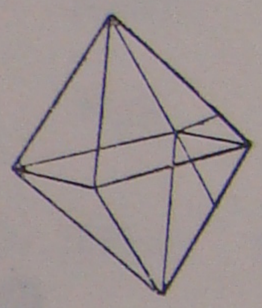
$$C + V = A + 2$$

que algunos autores han tratado de relacionar con la regla de las fases.

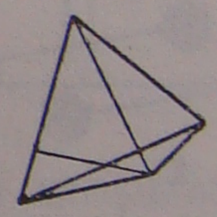
Como cualquier sólido no regular de aristas rectas puede ser considerado deformación de los regulares, poseemos toda la información requerida para aproximarnos a las diversas estructuras conocidas.



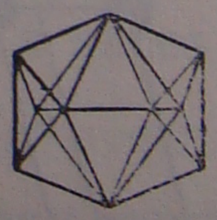
cubo



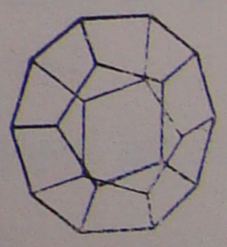
octaedro



tetraedro



icosaedro



dodecaedro

3.4. CRISTALES IÓNICOS

Las partículas son iones, simples o compuestos, generalmente de diferentes tamaños, unidos por atracción electrostática entre cargas opuestas, a la cual es aplicable la ley de Coulomb. Por otra parte, se debe tomar en cuenta la fuerza de repulsión entre iones vecinos en contacto, lo que lleva a la fórmula general para U, energía potencial del cristal o energía reticular:

$$U = M_a \frac{Z_1 Z_2 e^2 N_A}{r} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

El término positivo representa la fuerza de atracción coulómbica, y el negativo la de repulsión, que sustituye al original de Born:

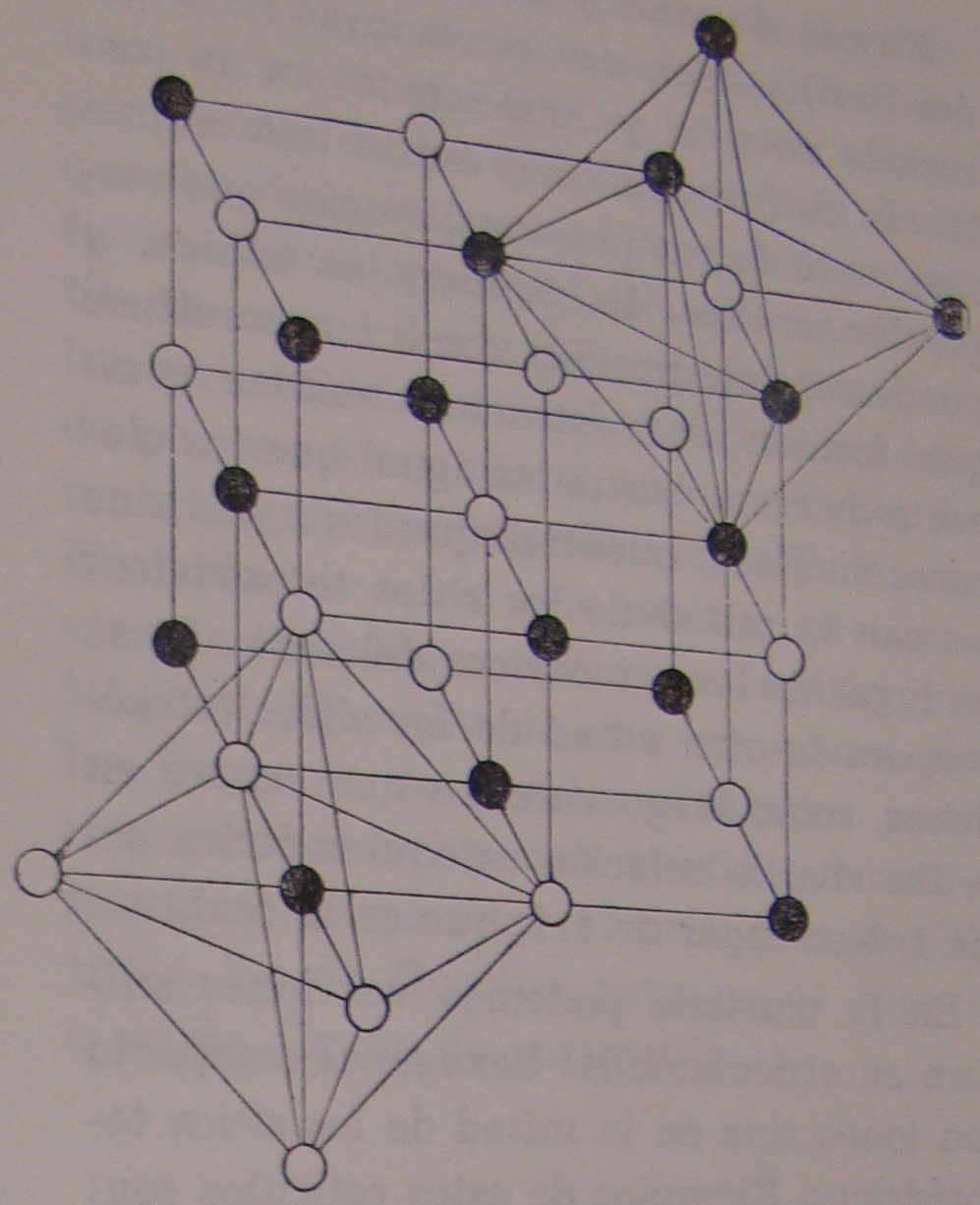
$$\frac{B}{r^n}$$

donde B es la constante de atracción, difícil de evaluar; N_A: número de Avogadro; M_a: constante de Madelung, que depende de la geometría del retículo; Z: número de cargas de los iones; e: carga del electrón; r: distancia interiónica mínima; n: exponente de Born, que varía entre 7 para iones con estructura de neón y 12 con estructura de xenón.

Vamos ahora a estudiar las estructuras iónicas más importantes en compuestos binarios y ternarios. *

3.4.1. Binarios AB: cloruro de sodio, cloruro de cesio, blenda de zinc, wurtzita y arseniuro de níquel (sulfuro ferroso).

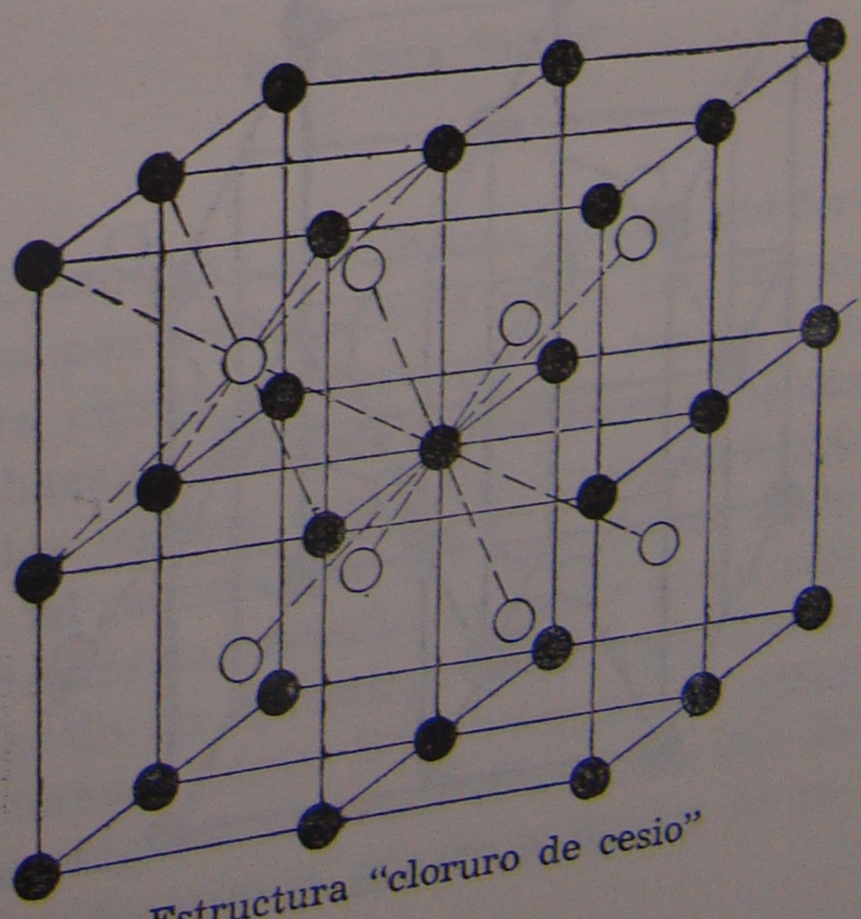
Cloruro de sodio. — La celda elemental es el cubo simple con ocho iones en los vértices ($4Na^+$, $4Cl^-$) compartidos por ocho celdas. En consecuencia, lo que corresponde del ion de cada vértce a una celda dada es ⅛, y el total para ocho vértices de unión por celda, $\frac{4}{8} = \frac{1}{2}$ de cada signo. Un ion de signo dado está rodeado octaédricamente por seis de signo contrario, lo que hace posible interpretar la estructura de cloruro de sodio de tres maneras: a) dos redes cúbicas compactas impenetradas, una de iones sodio y otra de iones cloruro; b) una red cúbica compacta de iones sodio con iones cloruro en los lugares octaédricos; c) una red cúbica compacta de iones cloruro con sodio en los lugares octaédricos. Esta última es preferible porque conviene utilizar como patrón el ión más grande, aunque las tres son equivalentes.



Estructura "cloruro de sodio"

Cristalizan como el cloruro de sodio: sales simples alcalinas y de Ag^+, tales con CN^-, HO^- y HS^-; sales de alcalino-térreos con calcogenuros; y compuestos binarios de los metales relacionados con no metálicos pequeños, p. ej.: carburos, nitruros, óxidos, etc., algunos de los cuales son considerados intersticiales.

Cloruro de cesio. — Estructura cúbica, en la cual cada ión cesio está rodeado de ocho iones cloruro en los vértices de un cubo, y cada ión cloruro a su vez está igualmente en el centro de un cubo con iones cesio en sus vértices. No se trata estrictamente de estructura de cubos centrados porque para ello todos los iones deben ser idénticos en centro y vértices. Cristalizan como el cloruro de cesio, una elevada proporción de compuestos intermetálicos y derivados de los iones cesio, rubidio, talio y amonio, por ejemplo, como halogenuros.

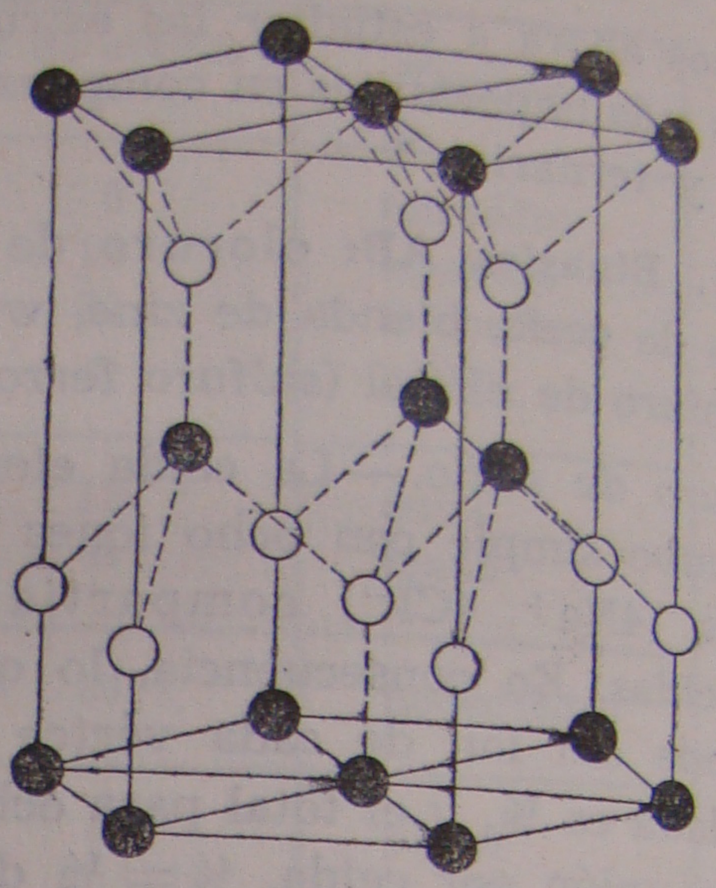


Estructura "cloruro de cesio"

* Todas las figuras de esta sección representan A por círculos blancos, y B por círculos negros.

Blenda de zinc y wurtzita (dos formas del ZnS). — Son dos estructuras muy parecidas entre sí y, empezando por la sustancia sulfuro de zinc, existe una numerosa serie de compuestos dimorfos que responden a ellos. La primera es cúbica, y puede ser interpretada como iones sulfuro que forman una estructura cúbica compacta de caras centradas, igual que los cloruros en NaCl, mientras que los iones zinc ocupan la mitad de los sitios tetraédricos en lugar de los octaédricos del sodio. Si se ocupara la otra mitad de los sitios tetraédricos, como luego veremos que ocurre en la fluorita, la relación estequiométrica sería 1:2 en lugar de 1:1, que es la real.

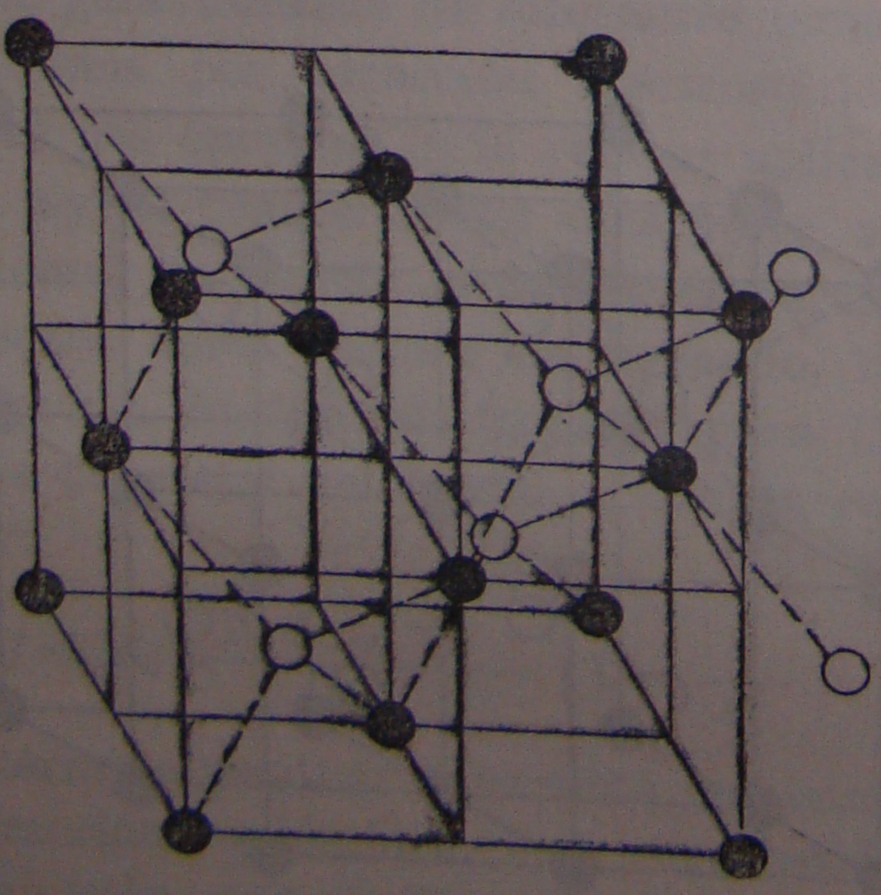
En la wurtzita podemos ver iones sulfuro en ordenamiento hexagonal compacto con iones zinc en la mitad de los sitios tetraédricos. Ejemplos de estos retículos son: los halogenuros cuprosos, calcogenuros de berilio, zinc, cadmio y mercurio; compuestos binarios de los no metales del subgrupo V A con aluminio, galio e indio; y el carburo de silicio, que es isoelectrónico con respecto a los anteriores. Muchas de estas sustancias presentan las dos estructuras, blenda y wurtzita, y por lo tanto son dimórficas.



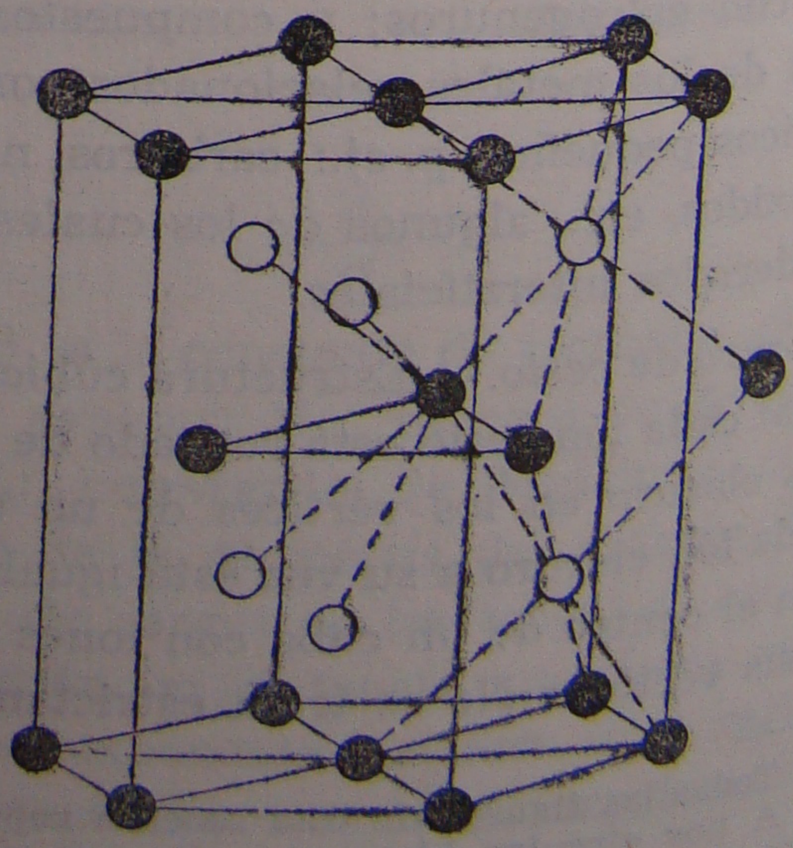
Estructura "wurtzita"

Arseniuro de níquel. — Es la misma estructura que el sulfuro ferroso, y corresponde a un ordenamiento hexagonal compacto del arsénico, con el níquel en todas las posiciones octaédricas. La coordinación es 6:6, pero mientras cada catión está rodeado por los seis aniones en forma octaédrica, seis cationes forman un prisma trigonal alrededor de cada anión.

Presentan esta estructura los compuestos de los metales relacionados —salvo I B



Estructura "blenda de zinc"

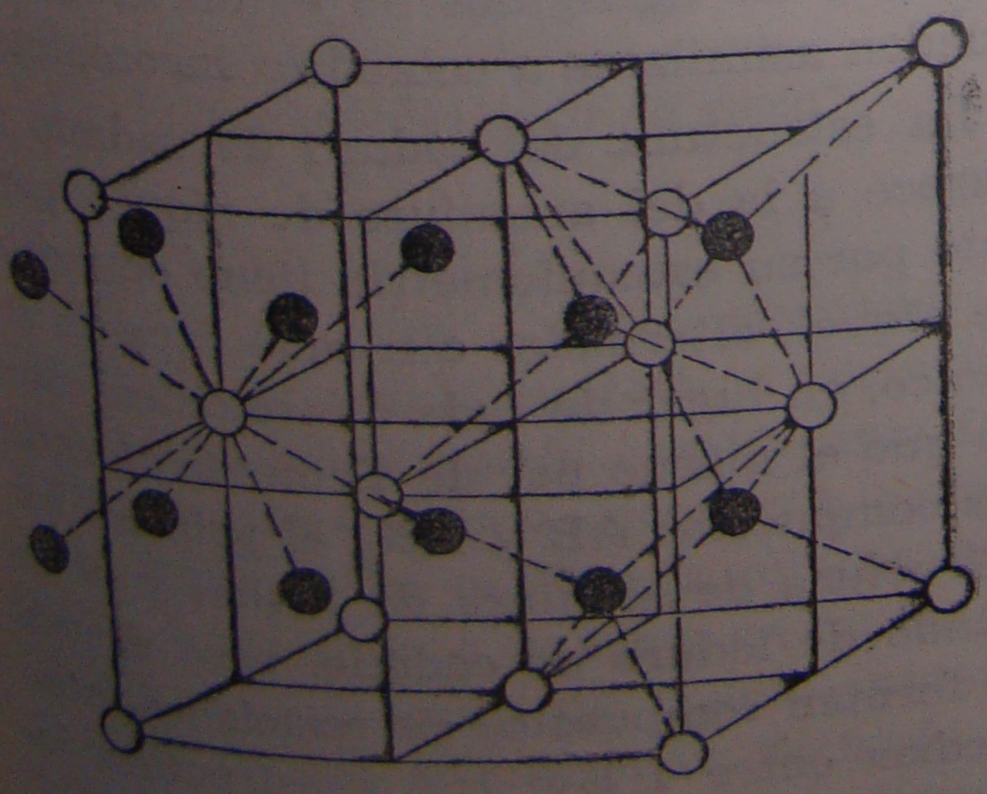


Estructura "arseniuro de níquel"

y II B— con los elementos representativos de V A y VI A, excepto nitrógeno, fósforo y oxígeno. Muchos de ellos son noestequiométricos alrededor de 1:1, facilitado por los números de valencia variables de los cationes, que pueden compensar exceso o defecto del anión.

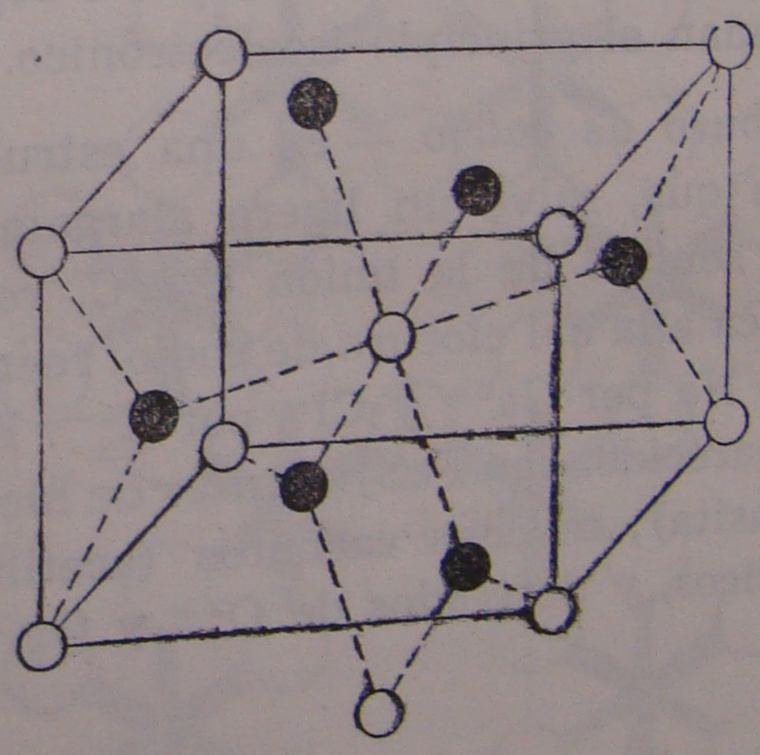
Binarios AB_2 (A_2B): fluorita, rutilo, cristobalita β, carburo de calcio, ioduro de cadmio.

Fluorita. — El CaF_2 puede considerarse como una red cúbica compacta de calcio con los fluoruros en todos los lugares tetraédricos, lo cual da al primero el nº c = 8, pues los fluoruros quedan en los vértices de un cubo, mientras que cada fluoruro aparece rodeado de un tetraedro con cuatro iones calcio en los respectivos vértices. Cristalizan con esta estructura los fluoruros de metales divalentes, p. ej.: calcio, bario, plomo y mercurio; y los óxidos de tetravalentes, p.ej.: cerio, zirconio y uranio, así como $Ca(NO_3)_2$. La estructura inversa A_2B con los lugares cúbicos ocupados por metales es la de compuestos de alcalinos con calcógenos, p. ej.: Na_2O, y también el K_2PtCl_6, en el que $PtCl_6^{2-}$ es él mismo octaédrico.



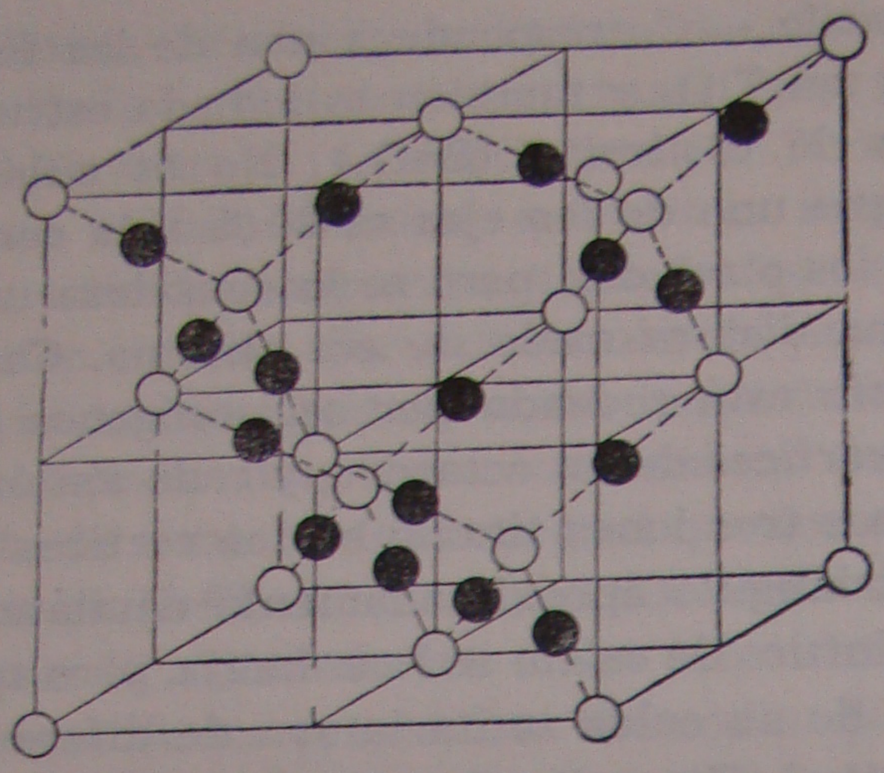
Estructura "fluorita"

Rutilo. — Corresponde a una de las formas del TiO_2 y también es lamada estructura de casiterita (SnO_2). No es cúbica porque uno de los ejes es 30 % más corto que los otros dos, pero se lo considera una forma distorsionada de ese sistema. Cada titanio está rodeado por seis oxígenos en los vértices de un octaedro, y cada ión óxido por tres iones titanio en los vértices de un triángulo aproximadamente equilátero. El cloruro de calcio se le asemeja, pero tres ejes de su celda unitaria son de diferente longitud. Ejemplos de esta estructura, son los fluoruros de metales divalentes como magnesio, níquel y zinc, y óxidos de manganeso y plomo tetravalentes. Son similares a los de fluorita, pero no se conoce ejemplo alguno de antirrutilo.



Estructura "rutilo"

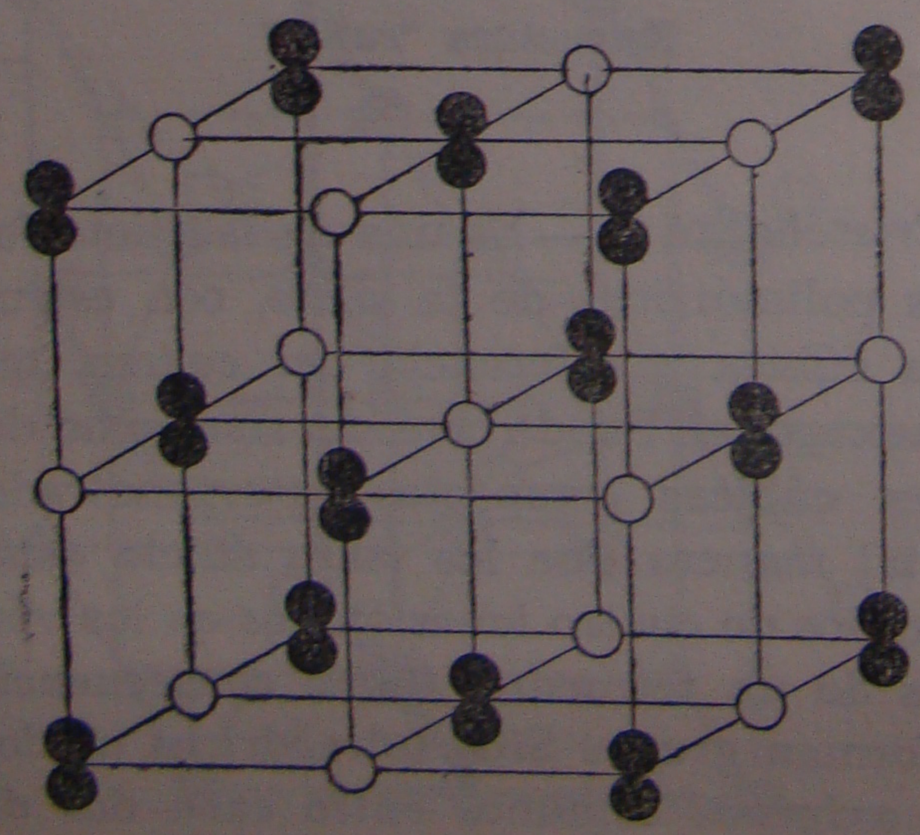
Cristobalita β. — Es una de las siete formas polimórficas de la sílice, con estructura cúbica a diferencia del cuarzo, que es hexagonal. Puede considerarse como dos redes cúbicas compactas interpenetradas de tal manera que los iones silicio están rodeados de cuatro iones óxidos en los vértices de un tetraedro. Como consecuencia se forman grupos SiO_4 tetraédricos unidos por oxígenos comunes entre cada dos de ellos, de manera que se mantiene la re-



Estructura "cristobalita β"

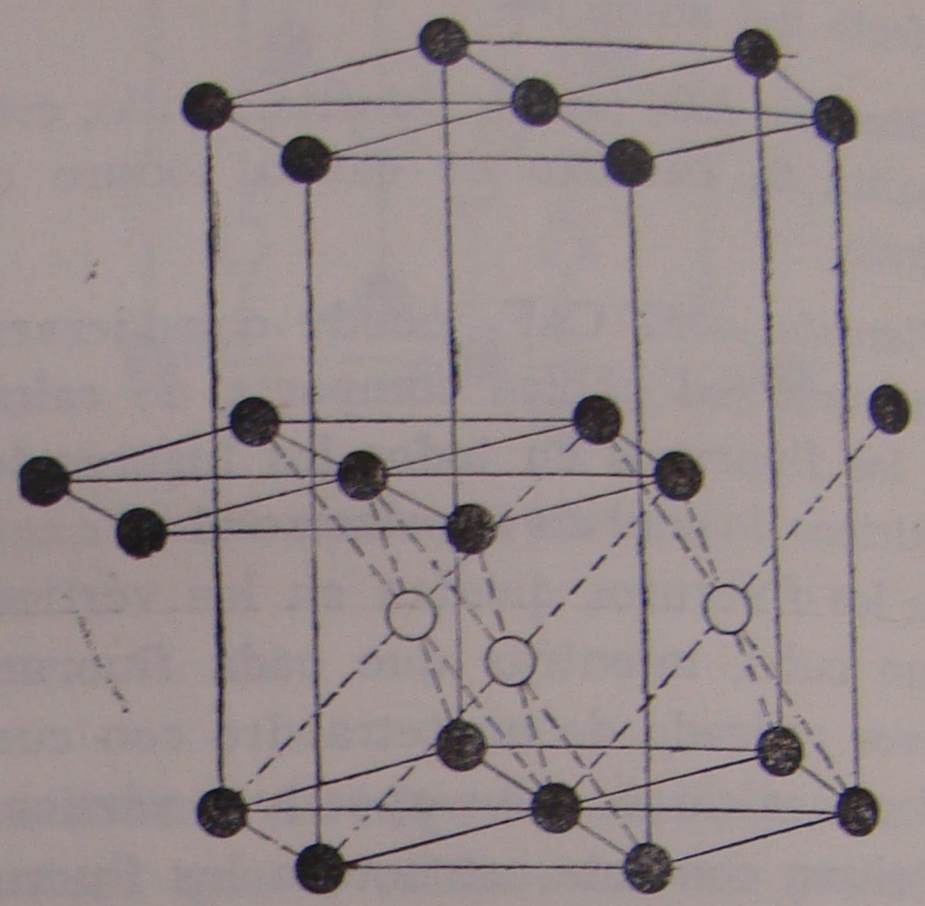
lación 1:2 (2:4). Cada par de silicios quedan así alineados con el oxígeno intermedio (180°), mientras que en el cuarzo están en ángulos de 150°. No hay muchos ejemplos, y puede mencionarse BeF_2 y BPO_4, que confirman el principio isoelectrónico.

Carburo de calcio. — Es una estructura cúbica que, salvo un ligera alargamiento en el sentido de la unión $C \equiv C$, resulta idéntica a la del cloruro de sodio, reemplazando Na por Ca^{2+} y Cl^- por C_2^{2-}. Ejemplos parecidos son FeS_2 (piritas de hierro y marcasita), muchos carburos (acetiluros) metálicos, y derivados de O_2^{2-} y O_2^-



Estructura "carburo de calcio"

Ioduro de cadmio (CdI_2). — Los iones ioduro forman una estructura hexagonal compacta con los cationes cadmio en lugares octaédricos pero sólo cada dos capas de ioduro, dejando zonas intercapas vacías,



Estructura "ioduro de cadmio"

alternadamente. Esto es consecuencia de la estequiometría 1:2, por lo que dos capas de ioduro flanquean una de cadmio, y este "sandwich" se repite, poniendo en contacto capas de ioduro, que al tener igual carga hacen escamoso al compuesto.

Se puede considerar que cada cadmio está rodeado de seis ioduros en forma octaédrica y a cada ioduro le corresponden tres cadmios en triángulos no equiláteros, que pueden asimilarse a octaedros incompletos.

La estructura del ioduro de cadmio se parece a la del arseniuro de níquel, pero éste por su estequiometría tiene octaedros de níquel, alternados con cada capa de arsénico, en lugar de cada dos. Existen casos en que el mismo par de elementos forman los compuestos AB y AB_2, el primero con estructura de aseniuro de níquel y el segundo de ioduro de cadmio, pero además se forman compuestos de relaciones intermedias entre 1:1 y 1:2 y estructura incompleta de arseniuro de níquel.

El cloruro de cadmio tiene gran analogía con el ioduro, pero los átomos de cloro siguen el esquema de capas

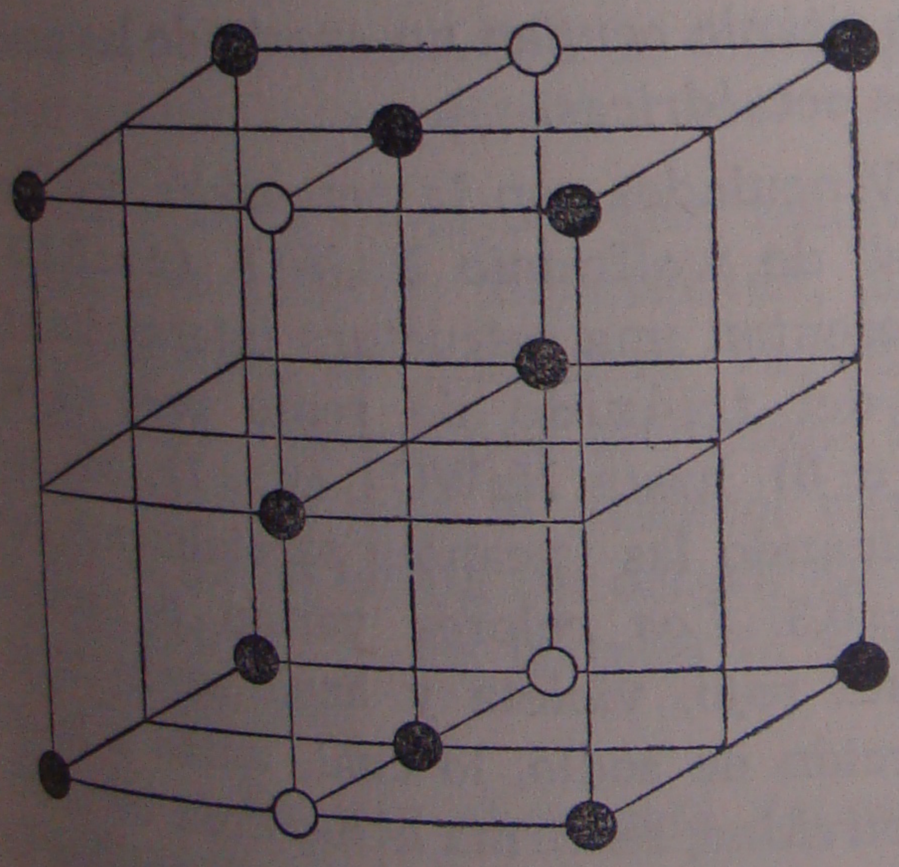
ABCABCABC.....

cúbico compacto, a diferencia de los ioduros, que siguen el hexagonal compacto

ABABAB.....

Ejemplos de estas estructuras son: algunos hidróxidos de metales divalentes como calcio, magnesio, níquel, etc., algunos sulfuros, seleniuros y telururos de metales relacionados, y, salvo fluoruros, los halogenuros de los metales relacionados. En estos últimos, cuando el halógeno es cloro, da la estructura del cloruro de cadmio.

Binarios AB_3: trióxido de renio, ioduro de bismuto, cloruro de cromo.

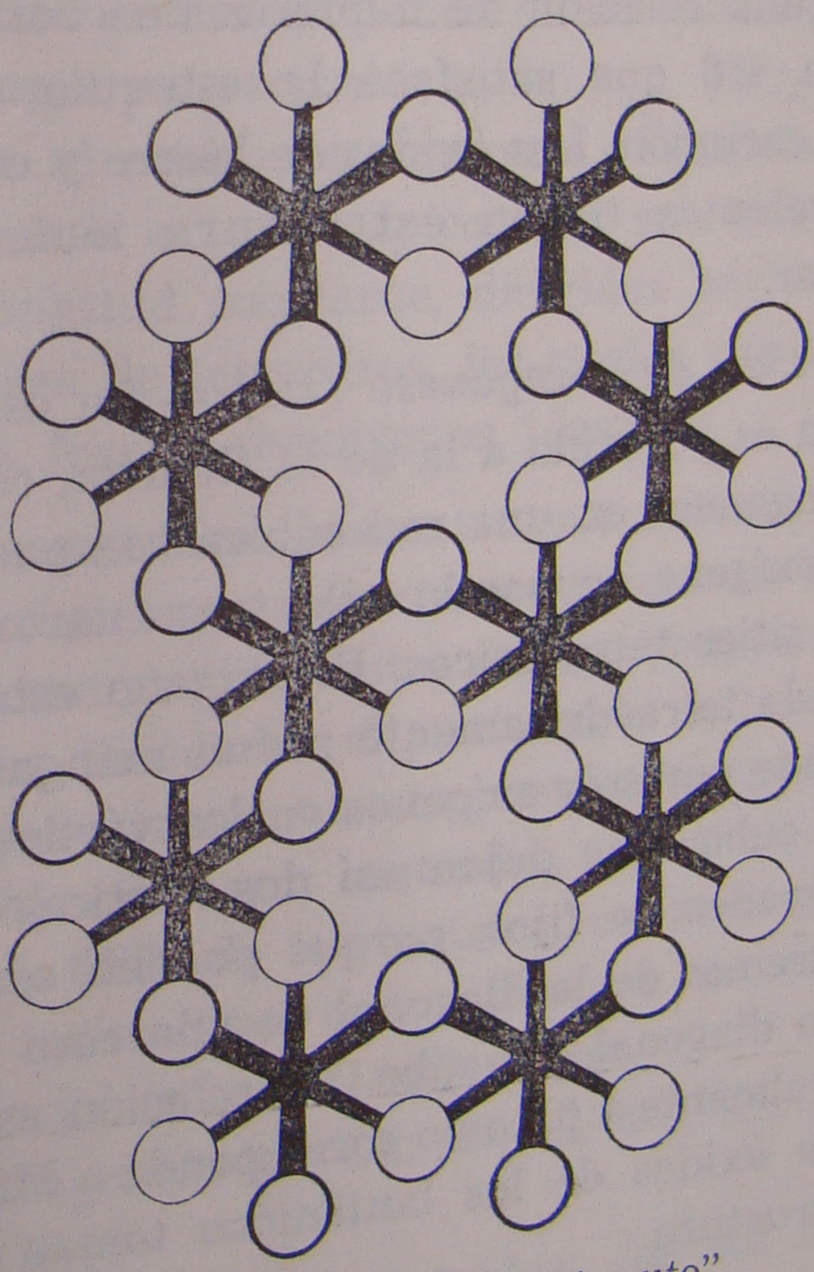


Estructura "trióxido de renio"

Trióxido de renio.—Para mantener la relación estequiométrica ReO_3 la estructura es algo abierta y puede considerarse formada por átomos de oxígeno que ocupan tres cuartos de las posiciones cúbicas compactas y por átomos de renio en un cuarto de los sitios octaédricos. Queda entonces una red cúbica de oxígenos, centrada en cuatro de las seis caras, en cuyo plano de los oxígenos centrales están los átomos de renio, ubicados en el centro de las aristas perpendiculares al mismo. Es similar a la perovskita que contiene otro átomo diferente (Ca) ocupando una de las vacantes.

Cada renio tiene coordinados octaédricamente seis oxígenos, y cada oxígeno, linealmente, dos renios, por lo que la relación de coordinación 2:6 da la estequiometría 1:3, con mayor contribución iónica que las siguientes.

Ioduro de bismuto.—Los átomos de iodo forman una estructura hexagonal compacta y los de bismuto ocupan dos tercios de los sitios octaédricos entre pares alternados de capas de iodo. Es análoga al



Estructura "ioduro de bismuto"

ioduro de cadmio; pero aquí el bismuto tiene coordinación octaédrica, mientras que el iodo aparece flanqueado por dos átomos y no por tres, llevando a la relación estequiométrica 1:3 del BiI_3.

Cloruro de cromo (III). — Los átomos de cloro forman una estructura cúbica compacta y los de cromo ocupan dos tercios de los lugares octaédricos entre pares de capas alternadas de cloro, lo que lleva a la estequiometría 1:3.

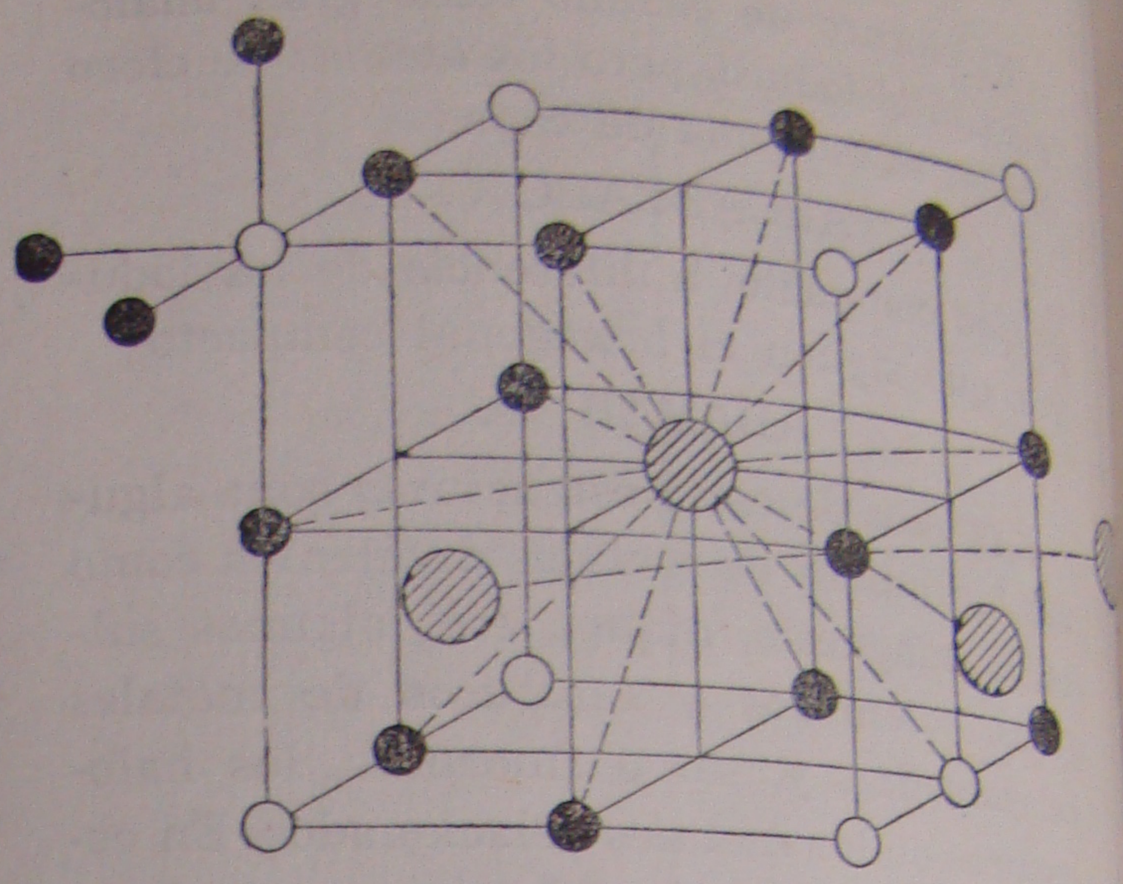
Binarios A_2B_3: corundum, óxido de manganeso.

Corundum. — Esta forma común del Al_2O_3 tiene los oxígenos en retículo hexagonal compacto, con el aluminio en dos tercios de los lugares octaédricos. Cada aluminio aparece a su vez rodeado octaédricamente por oxígenos y cada uno de éstos por aluminios, que ocupan cuatro de los seis vértices de un prisma triagonal, dando así una relación de números de coordinación 4:6 que satisface la estequiometría del corindón. Los óxidos de hierro y cromo trivalentes tienen estructura iónica similar.

Óxido de manganeso (III). — La estructura es parecida a la de la fluorita, con el manganeso en una red cúbica compacta y el oxígeno ocupando sólo tres cuartos de los sitios tetraédricos. El oxígeno está rodeado tetraédricamente por el manganeso, y éste por seis oxígenos en los vértices de un cubo, que dejan así dos vértices desocupados no fijos, porque pueden ser los extremos de la diagonal de una cara o de una diagonal del cubo. La relación es naturalmente 4:6, como corresponde a Mn_2O_3. Los óxidos de los lantánidos toman esta estructura.

3.4.2. Compuestos ternarios Ax By Cz: perovskita, ilmenita, ABC_3, olivina, espinela, A_2BO_4.

Perovskita. — Ya hemos visto que se parece al trióxido de renio completado por calcio en los sitios vacantes de oxígeno. La fórmula $CaTiO_3$ corresponde a $CaO.TiO_2$ dado que no existen grupos TiO_3^{2-} que justifiquen llamarlo titanato. Los iones de calcio y oxígeno forman una red cúbica compacta en la relación 1:3, mientras que los titanio ocupan un cuarto de las posiciones octaédricas.



Estructura "perovskita"

Vinculados con la perovskita, los "bronces" de wolframio Na_xWO_3 ($x = 0{,}3$ a 1) presentan una estructura intermedia entre la del trióxido de renio para el WO_3 ($x = 0$) hasta $NaWO_3$ ($x = 1$), con sodio ocupando las vacantes parcialmente desde $x = 0{,}3$. Los colores varían de amarillo hasta rojo, violeta y azul, según la proporción de sodio, lo cual, unido a la conductividad, reafirma la hipótesis de la existencia de wolframio con números de valencia 6+ y 5+.

Ilmenita. — Se parece al corindón en su estructura, con hierro y titanio sustituyendo los dos átomos de aluminio para formar $FeTiO_3$, por lo que se lo debe considerar $FeO.TiO_2$ dado que no existen grupos TiO_3^{2-} diferenciables.

Compuestos ABC_3. — Aparte de la perovskita y de ilmenita existen muchos compuestos con fórmula similar y diferente estructura, que pueden agruparse en

dos clases: ABO_3 y ABX_3, donde X es flúor, cloro o bromo. Las posibilidades de números de valencia son:

ABO_3:	A: 1+	B: 5+
	A: 2+	B: 4+
	A: 3+	B: 3+
ABX_3:	A: 1+	B: 2+

El átomo A es generalmente el de mayor tamaño.

Se observa la formación de unidades aniónicas cuando B es: boro, carbono, nitrógeno, azufre, cloro o iodo, y tal vez selenio y teluro; lo cual corresponde a átomos pequeños, o bien a elementos que deben tener números de valencia elevados, los cuales llevan a iones pequeños y número de coordinación máximo 4. Átomos mayores, por ejemplo, de elementos metálicos, llevan a estructuras "no iónicas" de perovskita e ilmenita con números de coordinación 6. Para los ABX_3 es difícil que existan aniones compuestos.

Olivina.—Estos silicatos, que resultan de tener dos cationes bivalentes, hierro y magnesio, en relaciones variables $(Fe,Mg)_2SiO_4$, forman una estructura hexagonal compacta para el oxígeno, mientras que el silicio ocupa un octavo de los sitios tetraédricos y los metales la mitad de los tetraédricos.

Espinela.—En este aluminato de magnesio $MgAl_2O_4$ el oxígeno presenta una red cúbica compacta en que los metales ocupan un octavo de los sitios tetraédricos y la mitad de los octaédricos. Difiere de la olivina en el ordenamiento del oxígeno, que es hexagonal en ésta y cúbica en la espinela.

Compuestos A_2BO_4:

Podemos referirnos brevemente a dos casos: a) Fenacita: Be_2SiO_4 con el oxígeno en una estructura no compacta, y átomos de berilio y silicio en cordinación tetraédrica; b) Estructuras como las de polimorfismo del sulfato de potasio, en que es posible reconocer unidades SO_4^{2-}. Parece que este ejemplo corresponde a los únicos aniones diferenciables como tales, entre los formados por elementos con número de valencia 6+ que son: cromo y manganeso, azufre, selenio y teluro. A veces el silicio 4+ también da aniones como unidades.

3.5. CRISTALES ATÓMICOS

Son de dos clases: *no metálicos* y *metálicos*. Los primeros presentan uniones *covalentes* fuertes como: diamante, SiC, AlN, BN (isoelectrónico con diamante y SiC) y SiO_2. Los compuestos no subliman, en realidad se descomponen en sus elementos y luego se recombinan, p. ej.: SiO_2 no existe al estado gaseoso pues se disocia. El diamante es muy típico, con sus uniones de longitud constante, dirigidas hacia los vértices de tetraedros, las cuales por otra parte forman hexágonos plegados.

Los *metálicos* presentan sus uniones características, con electrones exteriores móviles compartidos entre restos atómicos positivos. Es notable el predominio de los dos "empaquetamientos compactos", hexagonal y cúbico de caras centradas, con nº c = 12, en ca. 60 % de los metales, mientras que 20 % cristalizan con estructura de cubo centrado (nº c = 8). Ejemplos:

Hexagonal: Ca, Cd, Hf, Li, Mg, As, Zn, Zr, (He).

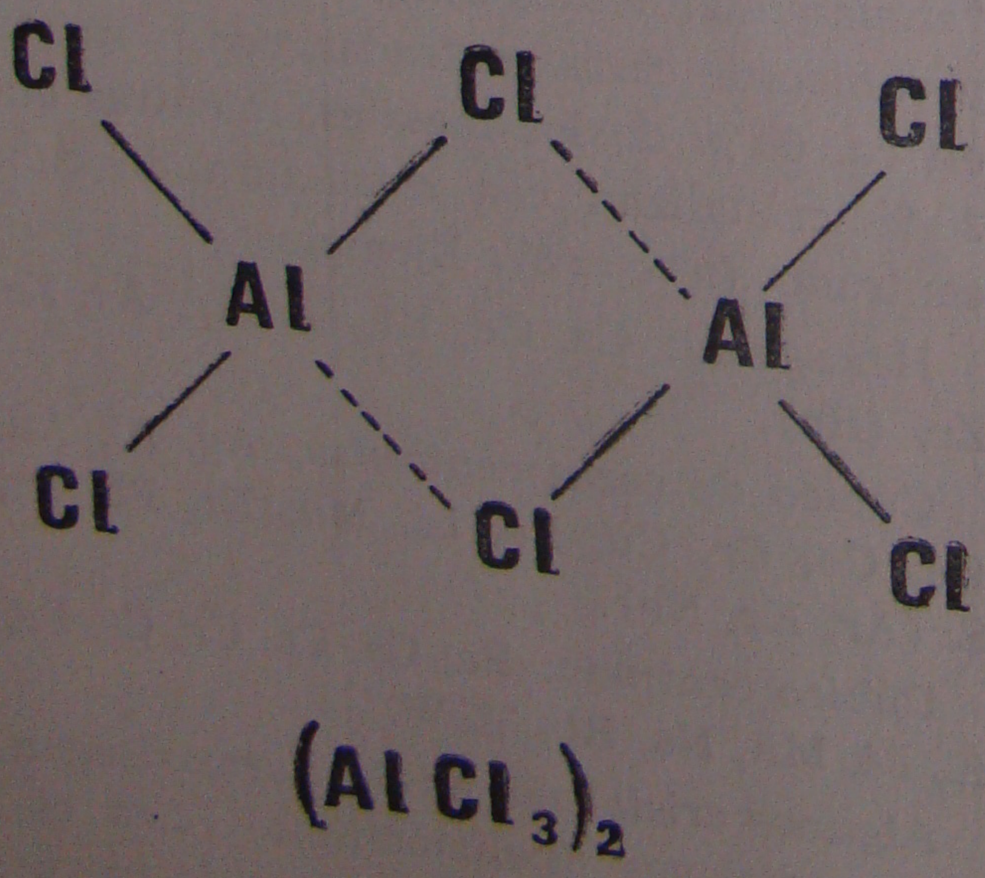
Cúbico de caras centradas: Ag, Al, Au, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Pt, Sr (Ar, Kr, Ne).

Cúbico centrado: Ba, Ca, Co, Cr, Cs, Fe, K, Li, Mn, Na, Rb, V, W.

Algunos cristalizan en dos formas según las condiciones (polimorfismo). Las estructuras compactas determinan la eleva-

da densidad relativa de los metales, pues las moléculas no metálicas no permiten números de coordinación elevados y las distancias de las uniones de Van der Waals son mayores.

Resulta sencillo construir estructuras compactas con esferas: se coloca un primer conjunto que sirve de base (A) y sobre los intersticios triangulares se coloca la segunda capa (B) tanto para la forma hexagonal como para la cúbica de caras centradas; la diferencia se produce al agregar la tercera capa, puesto que existen dos clases de intersticios triangulares en B, unos que permiten ver las esferas de A (**a**) y otros vacíos (**b**). Estos triángulos son "incompatibles" porque se pueden colocar las esferas de la tercera capa en los **a** o en los **b**, pero no simultáneamente: al colocarlos en los **a** repetimos la ubicación de esferas de A y obtenemos el hexagonal compacto ABABAB, mientras que al colocarlos en **b** obtenemos el cúbico de caras centradas ABCABC... (ver pág. 71).



3.6. CRISTALES COVALENTES

3.6.1. Cristales formados por moléculas. — Las estructuras descriptas en 3.4 corresponden a cristales iónicos, pero por extensión pueden considerarse similares a las que existen en cristales y compuestos en que las uniones son covalentes. Nos interesa ahora el caso de estructuras en que pueden distinguirse unidades moleculares discretas unidas por fuezas de Van der Waals y London y uniones dipolo-dipolo, incluyendo en éstas las de hidrógeno. Debemos recordar que no existe un límite absoluto entre ambas clases de compuestos, y que se adopta convencionalmente como tal 50 % de contribución iónica (Fig. 7).

Recorramos la Clasificación Periódica para tener un panorama de lo que ocurre con los compuestos covalentes de los diferentes elementos. Los gases inertes presentan estructuras compactas de moléculas monoatómicas, mientras que sus compuestos dan cristales sólidos moleculares, p. ej.: XeF_2, XeF_4, XeF_6, XeO_3, etc. Los elementos que forman entre sí binarios covalentes son los no metales, en particular con hidrógeno y oxígeno, así: F, Cl, Br, I, At; O, S, Se, Te, Po; N, P, As, Sb(Bi); C, Si(Ge); B. Los cristales moleculares correspondientes a sustancias puras tienen las estructuras:

Cl_2: tetragonal
Br_2, I_2, O_2: cúbico
S_8: α ortorrómbico, β monoclínico
Se_∞, Te_∞: hexagonal
Po: monoclínico
N_2: hexagonal
P_4: cúbico (tetraédrico)
As, Sb, Bi: romboédrico
C_∞: diamante cúbico (tetraédrico); grafito hexagonal
Si_∞, Ge_∞: cúbico (diamante)
B: hexagonal

El azufre plástico, selenio gris y teluro forman cadenas infinitas de átomos, y los no mencionados en la lista anterior no forman moléculas identificables, es decir tienen alguna de las estructuras metálicas.

Los óxidos de los elementos señalados, de los grupos III A, IV A, V A, VI A y VII A son predominantemente covalentes, y aumentan la contribución iónica con el número atómico. Así, arsénico y antimonio presentan variedades en sus óxidos mientras que el bismútico tiene una elevada contribución iónica. Ya que BeO y B_2O_3 son casi iónicos, el primer covalente no polar es el CO_2, molécula lineal, a diferencia del SiO_2 que, como ya hemos visto, puede considerarse polímero atómico.

Los óxidos de nitrógeno son todos covalentes en el estado gaseoso, pero en el sólido N_2O_5 existe una estructura iónica $NO_2^+ NO_3^-$, y en el PCl_5 sólido encontramos $PCl_4^+ PCl_6^-$. El fósforo forma dos óxidos P_4O_6 y P_4O_{10}: el primero por agregado de un oxígeno en cada arista del tetraedro P_4 y el segundo agregando un oxígeno bivalente a cada fósforo del P_4O_6, como se observa en la figura de pág. 91.

SO_2 y SO_3 son triángulos equiláteros planos, el primero con vacancia de oxígeno en una de las direcciones. Ambos sólidos son moleculares, con dos variedades el SO_3, una de ellas fibrosa, formada por cadenas de tetraedros: :

O O O
...OSOSOS...
O O O

Los óxidos de los halógenos tienen estructura molecular, en general no bien dilucidada.

Para los óxidos de los metales relacionados podemos resumir la siguiente: si el compuesto responde a la fórmula AB, adopta la estructura del cloruro de sodio o del cloruro de cesio cuando es iónico; en caso contrario toma la de la blenda de zinc o de la wurtzita si tiene d_{10}; para d_9 el compuesto formará octaedros distorsionados; con d_8 pueden formarse estructuras cuadradas o bien de arseniuro de níquel, octaédrico, que predomina en los compuestos de metales relacionados, con d_7. Para compuestos AB_2 el número de cordinación 6 es la regla general, con estructura de haluro de cadmio si B es Cl, Br, I, o de piritas y marcasita si B pertenece al grupo VI (calcógeno).

Naturalmente, hay excepciones: los halogenuros de cobre (II), paladio (II) y platino (II) dan estructura cuadrada repetida que se cordina arriba y abajo para dar octaedros deformados; algunos calcogenuros de metales relacionados 4-+ toman la de los halogenuros de cadmio, etc.

El disulfuro de silicio también forma largas cadenas parecidas al $CuCl_2$, pero la coordinación del silicio es tetraédrica.

El cloruro de aluminio forma el dímero similar correspondiente, dado su número de valencia.

El decafluoruro de diazufre S_2F_{10} puede ser considerado un dímero del SF_6 octaédrico con dos azufres unidos entre sí, rodeados cada uno de ellos por cinco átomos de flúor en pirámide de base cuadrada. Los dialquil cianuros de oro son tetrámeros $R_2Au(CN)_4$, lo cual se interpreta como coordinación a través del nitrógeno para formar unidades cuadradas planas como corresponde a Au (III) isoelectrónico en d_8.

3.6.2. Polianiones. — Vamos a estudiar brevemente los oxoaniones polinucleares, que consideraremos polímeros por condensación, con pérdida de agua, a partir de los ácidos simples. Los polioxoaniones formados pueden provenir de sólo una clase de aniones (isopoliácidos: polimolibdatos)

o de varias diferentes (heteropoliácidos: fosfomolibdato).

En general recordaremos que los aniones pueden ser lineales (N_3^-), triangulares planos (BO_3, NO_3^-), tetraédricos (todos los de fórmula EmO_4^{n-}); y que si el tamaño de los átomos centrales lo permite pueden llegar a la coordinación octaédrica ($PtCl_6^{2-}$).

Comenzamos por los polisilicatos, que pueden considerarse polímeros de SiO_4^{4-}. En la naturaleza, el ion simple aparece en las olivinas, como tetraedros independientes que no comparten vértices de oxígeno. La fenacita Be_2SiO_4 y el zircón $ZrSiO_4$, análogos, no presentan la estructura compacta de las olivinas.

Si consideramos SiO_4^{4-} que compartan dos vértices con dos tetraedros adyacentes, existen en la naturaleza dos posibilidades: anillo de varias unidades, con mínimo igual a tres; o cadenas $Si_3O_9^{6-}$, es decir $(SiO_3^{2-})_3$. En el berilo $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ tenemos anillos de seis tetraedros apilados entre los cuales están los iones berilo y aluminio, como aglomerantes. Los piroxenos son ejemplos de cadenas de tetraedros como en el diópsido $CaMg(SiO_3)_2$.

Luego tenemos el caso de tetraedros SiO_4^{4-} que comparten alternadamente dos y tres vértices con tetraedros adyacentes, lo que da lugar a la formación de varios anillos por yuxtaposición de dos cadenas del tipo anterior. Los minerales típicos que tienen esta estructura son los anfiboles, que además de la estructura diferente a los piroxenos tienen grupos HO incorporados. La mayoría de los minerales asbestosos, como el amianto, son anfiboles en forma de filamentos fibrosos, de acuerdo a su estructura interna.

Cuando consideramos minerales que están formados por tetraedros con tres vértices compartidos también encontramos grupos HO como en la caolinita

$$Al_4(OH)_8Si_4O_{10}$$

y en la pirofilita

$$Al_2(OH)_2Si_4O_{10}$$

En ambos casos los Si ocupan lugares tetraédricos y los Al octaédricos, entre capas de oxígeno y de éste más hidroxilos, de los cuales el primer mineral tiene tres capas y el segundo cuatro. Son minerales foliados, que permiten separar fácilmente sus láminas. En algunos, el aluminio es substituido por el magnesio en la relación inversa a sus números de valencia (2:3) para mantener la neutralidad de cargas, de lo cual es ejemplo el talco $Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$.

Cuando el aluminio pasa a ocupar también lugares tetraédricos como el silicio, dada su cercanía en los valores de los radios, se produce una descompensación en las cargas, entre SiO_4^{4-} y AlO_4^{5-}, que se compensa con la introducción interlaminar de cationes mono o divalentes, como en las micas, p. ej. muscovita:

$$KAl_2(OH)_2(AlSi_3O_{10}).$$

Finalmente, si cada tetraedro de SiO_4^{4-} comparte sus cuatro vértices, llegamos a la relación estequiométrica $SiO_4Si = SiO_2$, que puede adoptar diferentes estructuras.

En cambio, al sustituir aluminio por silicio volvemos a la situación anterior en que hay exceso de cargas negativas y deben incorporarse cationes para balancearlo. Llegamos así a los verdaderos aluminosilicatos tridimensionales, más duros que el talco y las micas, pero más blandos que el cuarzo, de lo cual son ejemplo los feldespatos, como la ortoclasa $KAlSi_3O_8$. Las zeolitas también responden a esa estructura pero tienen moléculas de agua insertadas que al ser eliminadas sin afectarla, por ación del vacío, dejan espacios libres en los cuales se pueden adsorber específicamente moléculas pequeñas, pero no grandes, por lo que se los utiliza para sepa-

rarlas, y se los llama por esta razón "tamices moleculares".

Los *heteropolianiones* merecen una breve referencia comenzando por señalar la curiosa circunstancia de haber sido tema precursor para el estudio de los isopolianiones. Se trata de un anión que llamaremos común, p. ej.: PO_4^{3-}, SiO_4^{4-}, IO_6^{5-}, unido a un número variable (6, 12) de unidades de óxidos ácidos como WO_3, MoO_3 y V_2O_5. Se asemejan a isopoliácidos sustituidos. Aunque los elementos que proveen el átomo central del anión "común" pueden ser también boro, teluro y iodo, los cuatro elementos notables están reunidos en la Clasificación y son bien conocidos en este aspecto, especialmente a través de sus sales amoniacales, solubles en agua para el grupo IV e insolubles para el V.

Si	P	$PO_4(MoO_3)_{12}^{3-} = (PMo_{12}O_{40})^{3-}$
Ge	As	$SiO_4(MoO_3)_{12}^{4-} = (SiMo_{12}O_{40})^{4-}$

Como complejos sin carga, en particular salificados, son solubles en solventes orgánicos, p. ej. acetato de etilo, y por lo tanto extraíbles.

Keggin ha propuesto la estructura aceptada en que el átomo central —P, supongamos— está dentro de una caja formada por doce octaedros MoO_6 que comparten aristas y vértices, de tal manera que un tetraedro interno de oxígenos rodea al átomo central. Los doce MoO_6 forman cuatro grupos de tres octaedros unidos entre sí por aristas comunes concurrentes a cada uno de los cuatro oxígenos que rodean al fósforo. Los grupos de tres octaedros comparten vértices entre ellos para formar la "caja" de doce que encierra al átomo central.

3.7. MOLÉCULAS Y IONES COMPUESTOS. DIRECCIONES DE UNIÓN

Los iones compuestos (ej. SO_4^{2-}) y complejos (ej. $Fe(CN)_6^{4-}$) pueden ser considerados moléculas cargadas, cuyas direcciones de unión están determinadas por la composición y el tamaño relativo de los átomos o iones simples. En consecuencia, se interpreta a aquellas direcciones de unión que no tienen relación con los orbitales normales como resultado de hibridizaciones. El cuadro siguiente resume la mayoría de los casos posibles (pág. 68).

Los ángulos indicados son los ideales, que en la práctica presentan distorsiones, por ejemplo: NOCl: 116°, N_2H_4: 108°, H_2O: 105°, $POCl_3$: 106°, NH_3: 107°.

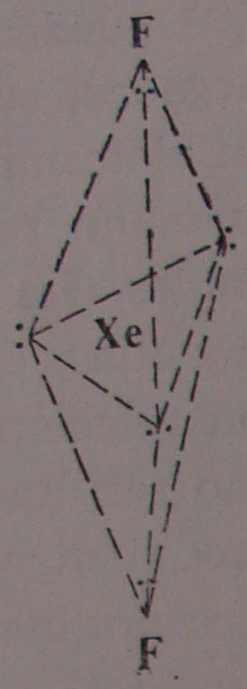
Las formas impares bipirámides son menos frecuentes, como ocurre habitualmente en la naturaleza, mientras que las más comunes son tetraedro y octaedro. La interpretación de Sidgwick y Powell (1940) dice: elementos isoelectrónicos en número y estructura, en la capa exterior, tienen la misma distribución espacial de sus direcciones de coordinación; pero los penta y heptacoordinados no cumplen con su hipótesis de que los pares electrónicos se repelan, y se ubiquen en posiciones de máxima separación.

Moléculas interesantes son las de los compuestos fluorados del xenón (Bartlett, 1962), cuya estructura electrónica puede interpretarse por desapareamiento, aunque esto es una simplificación (pág. 68).

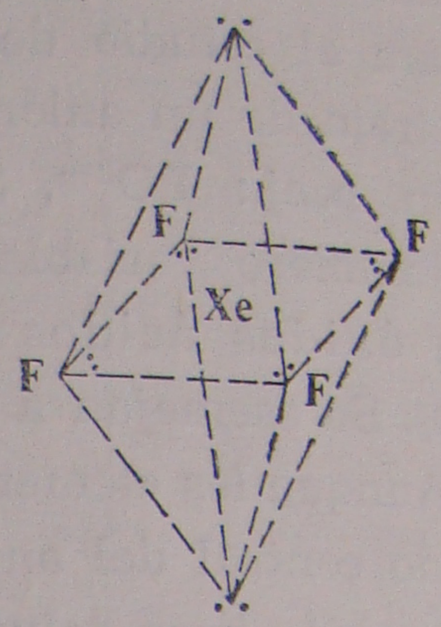
Una vez más, los hechos experimentales, que son las direcciones y distancias de unión, además de la composición, son interpretadas en diferentes planos:

a) *geométrico*: relacionado con las direcciones de unión, las distancias y el tamaño de los iones y átomos;

b) *electrónico*: por hibridización, que justifica las direcciones de unión sin variaciones en el número de electrones.



XeF_2 lineal
(bipirámide trigonal en la distribución de pares electrónicos)



XeF_4 cuadrado
(octaédrico en la distribución de pares electrónicos)

Nº C *máx*	*Forma*	*Hibridización*	*Ángulo entre uniones*	*Ejemplos*
2	línea	sp	180°	$Ag(CN)_2^-$ $Ag(NH_3)_2^+$ N_3^- CO_2 HCN $HgCl_2$ $BeCl_2$ HCSN
3	triángulo	sp_2	120°	NO_3^- CO_3^{2-} BO^{3-} SO_2 SO_3 $SnCl_2$ BF_3 NO_2 NOCl
4	tetraedro	sp_3	109° 28′	BF_4^- ClO_4^- MnO_4^- SO_4^{2-} PO_4^{3-} SiO_4^{4-} NH_4^+ PCl_4^+ NH_3 CH_4 N_2H_4 H_2O
4	cuadrado plano	sp_2d	90°	ClO_2^- ClO_3^- Pd^{2+} Pt^{2+} complejos tetrammino de Cu^{2+}
5	bipirámide trigonal	sp_3d	90° 120°	ICl_2^- IF_5 SF_4 ClF_3 PF_5
6	octaedro	sp_3d_2	90°	PCl_6^- ICl_4^- AlF_6^{3-} SF_6 IF_5 $PtCl_6^{2-}$ H_5IO_6
7	bipirámide pentagonal (u octaedro de cara centrada)	sp_3d_3	90° 72°	IF_7

3.8. FACTORES QUE INFLUYEN SOBRE LAS PROPIEDADES DE LOS CRISTALES: PREDICCIÓN DE ESTRUCTURAS

Los tres factores fundamentales son: la relación estequiométrica, los potenciales iónicos y la relación de radios. Dentro de las limitaciones de los conocimientos disponibles podemos predecir las características estructurales de un compuesto sólido haciendo jugar adecuadamente esos tres factores.

Relación estequiométrica (composición): determinada por las propiedades químicas de los iones y por la neutralidad eléctrica del cristal. Así la relación 1:1 corresponde a los halogenuras de alcalinos y a los calcogenuros de alcalino-térreos; la relación 1:2 a los halogenuros de alcalino-térreos y a los calcogenuros de alcalinos; etc. Influye sobre los factores que siguen, pues establece una norma ineludible.

Potenciales iónicos: la relación de carga a radio de los iones es una propiedad característica, llamada potencial iónico:

$$\Phi = \frac{Z(e)}{r(Å)}$$

que permite predecir la clase de compuestos que se obtendrán a partir de determinados pares de iones. Potenciales iónicos pequeños —carga no mayor de 2^{+}_{-}, radio grande— llevarán en general a compuestos iónicos. Esta característica está condicionada por la clase de *distribución electrónica exterior* de cada ión y por la polarizabilidad. La primera afecta especialmente a los cationes por ser más pequeños, pues su carga nuclear efectiva es disminuida por el efecto pantalla de la distribución "gas inerte" como si Φ fuera menor, en la escala: gas inerte < seudo gas inerte y seudo gas inerte + 2 < "irregulares". La polarizabilidad afecta a los aniones grandes, para los cuales los chicos y con estructura "no gas inerte" son polarizantes. Mayor polarizabilidad lleva a mayor atracción y por lo tanto mayor covalencia y menor longitud de unión.

Relación de radios: la relación entre los radios de los iones r^+/r^- (o su inversa) define los lugares disponibles alrededor de esferas, de manera tal que experimentalmente se ha encontrado que *las estructuras más estables son aquellas en que cada ión está rodeado del máximo número posible de vecinos de signo contrario.* La regla dice: *Los números de coordinación en una red cristalina son definidos por la relación entre los radios de los iones que la constituyen, con valores límites calculados geométricamente* (Magnus, 1922, Goldschmidt, 1923). La regla es sólo aproximada, pues no fija estrictamente ni el valor de los límites ni la constancia de nº c para un mismo par de iones. Digamos, por ejemplo, que para r^+/r^- entre 0,414 y 0,731, el nº c que corresponde según esta regla es 6 y la estructura octaédrica, pero existen excepciones, determinadas principalmente por la mayor proporción de covalencia.

Nº C	+/−	*Estructura*	
3	0,155	$\sqrt{1{,}33}-1$	triangular
4	0,225	$\sqrt{1{,}5}-1$	tetraédrica
6	0,414	$\sqrt{2}-1$	octaédrica
8	0,732	$\sqrt{3}-1$	cúbica
12	1,000	$\sqrt{4}-1$	compacta

Además debemos reiterar que estamos hablando de estos factores como si todos los cristales fueran iónicos y formados por esferas perfectas, lo cual es sólo una idealización simplificante, pero útil. De los factores mencionados, dejamos como un hecho la composición estequiomé-

trica y nos referimos a los otros dos, que en última instancia reúnen todo en la relación carga/radio, es decir en el potencial iónico Φ.

Si bien existen cristales con uniones casi covalentes, no debemos olvidar que hay una gradación entre ambos extremos, y por lo tanto las consideraciones que hacemos para los cristales iónicos pueden ser extendidas en general, mientras no se formen definidamente asociaciones moleculares neutras, menos estudiadas. Cuando se estudian iones compuestos y complejos todavía es aplicable mucho de lo que aquí decimos.

En resumen, los compuestos provenientes de potenciales iónicos bajos (carga hasta 2^{+}_{-}, catión grande y anión pequeño) con distribución electrónica externa de gas inerte serán predominantemente *iónicos*, y tenderán a cristalizar con las estructuras cloruro de sodio, cloruro de cesio, rutilo y fluorita de acuerdo con las relaciones de radios. En cambio, los iones que originalmente tienen elevados potenciales iónicos (carga $\geqslant 3^{+}_{-}$ catión pequeño, anión grande polarizable) y distribución electrónica externa que no es de gas inerte, se redistribuirán hacia formas más simétricos con elevada contribución *covalente*, las cuales tienden a las estructuras de blenda de zinc, wurtzita, arseniuro de níquel, ioduro y cloruro de cadmio.

Estos enunciados son modificaciones actualizadas de las que han dado en llamarse las dos leyes fundamentales de la Cristaloquímica, de V. M. Goldschmidt:

a) La estructura de una sustancia pura depende de su relación estequiométrica, del tamaño relativo de los componentes y de la polarización de los mismos.

b) La energía cristalina depende del número de partículas estructurales, de sus dimensiones, de su carga y de la polarización.

Como consecuencia, sustancias químicamente diferentes pueden presentar iguales estructuras (*isotipia*) si la estequiometría y los tamaños son parecidos, a lo cual podemos agregar el hecho de ser isoelectrónicas.

Finalmente, enunciamos las *reglas cristaloquímicas de Pauling*:

I. — Cada catión está rodeado por un poliedro de aniones, siendo la distancia anión-catión la suma de los radios, y el número de coordinación es dado por la relación r^{+}/r^{-}.

II. — En una estructura estable, las cargas eléctricas de los aniones compensan las valencias iónicas de los cationes centrales en el poliedro de coordinación (electroneutralidad del cristal), según la relación de la "fuerza electrostática de la unión":

$$S = \frac{Z(e)}{n^{o}\,c}$$

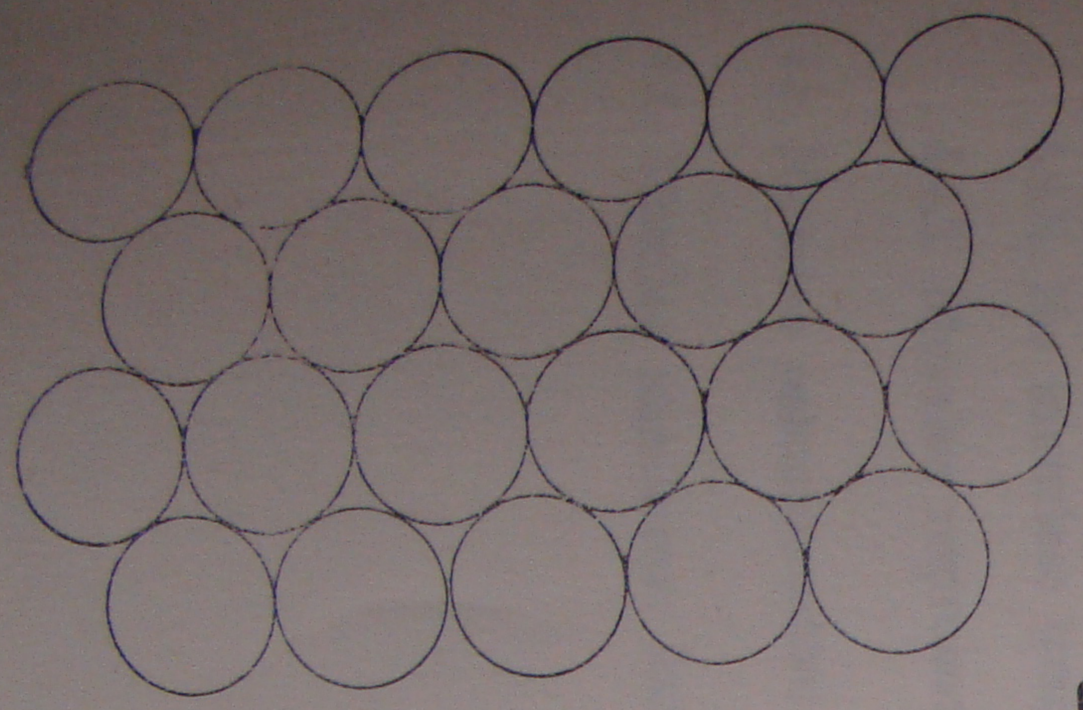
es decir carga sobre número de coordinación del catión.

III. — La existencia de aristas o caras comunes entre poliedros disminuye la estabilidad de las estructuras coordinadas de cada poliedro.

IV. — En un cristal, los cationes de valencia elevadas y bajo nº c tienden a no compartir entre sí elementos poliédricos.

V. — El número de partículas diferentes dentro de una estructura tiende a un límite.

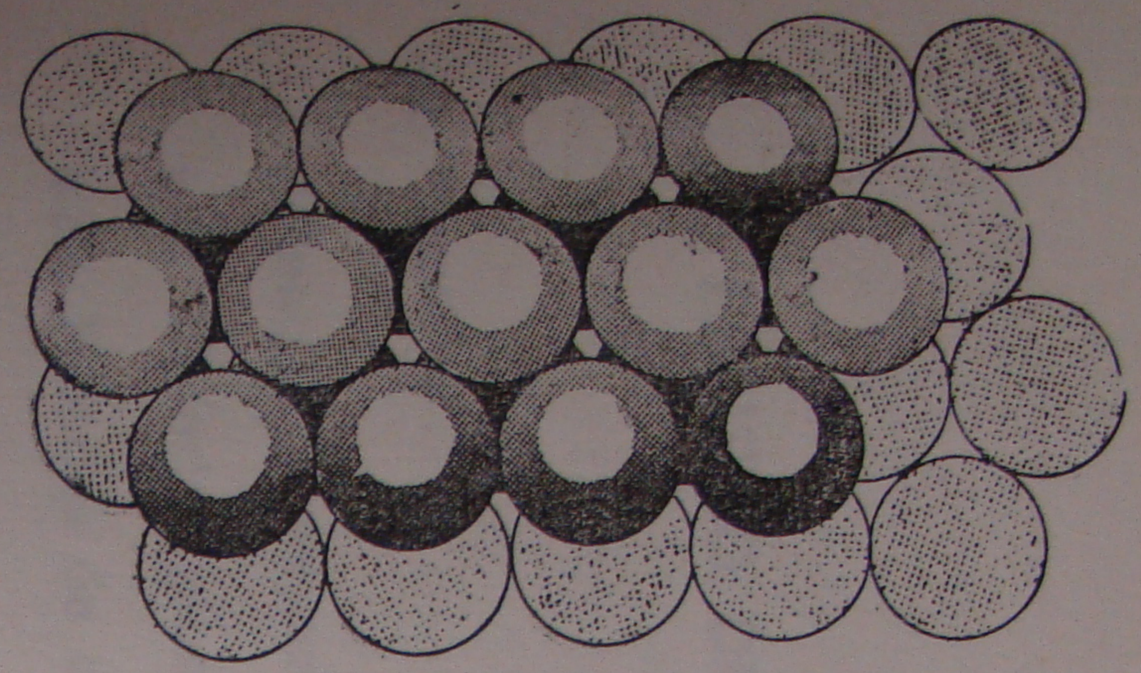
Como hemos visto, la Cristaloquímica ha recorrido largo trecho desde la regla empírica de correlación entre estructura simple y composición sencilla, hasta la pretensión de sustituir el concepto de valencia por el de coordinación. Este último intento no persiste ya con intención doctrinaria sino con el ánimo científico de desentrañar las verdaderas relaciones entre composición, tamaños de partículas, uniones químicas y ordenamiento espacial.



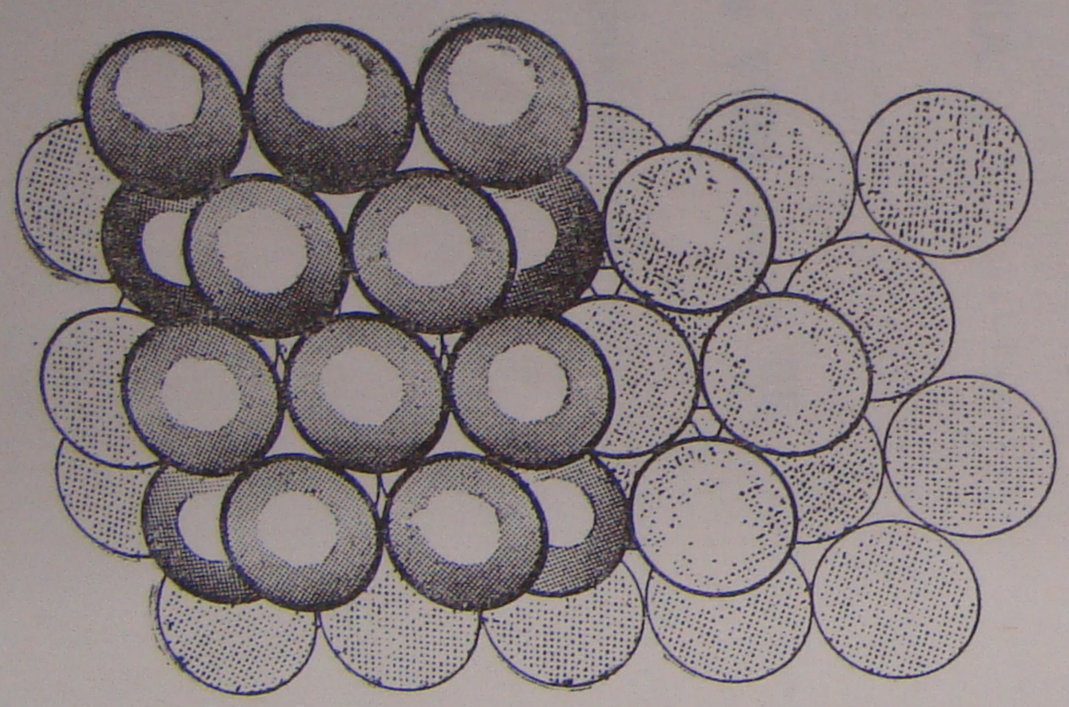
A

orificios 'a' ▼

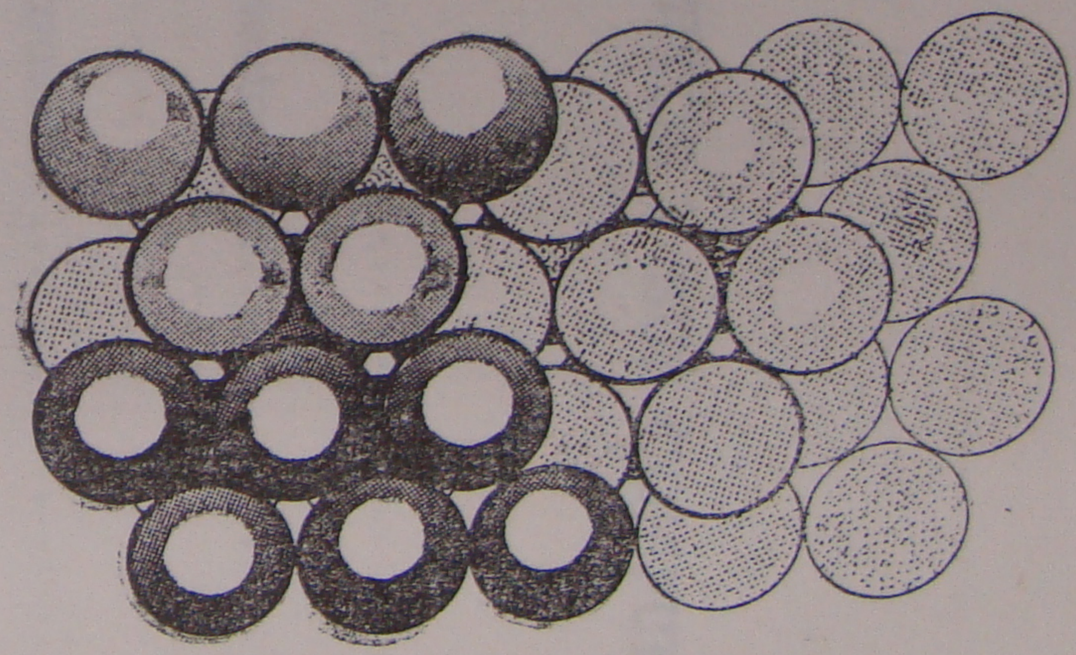
orificios 'b' ○



AB



ABC



ABA

Empaquetamientos compactos

4. ESTUDIO DE LOS ELEMENTOS Y SUS COMPUESTOS

4.1. Minerales 76

4.2. Obtención y preparación de los elementos 78

4.2.1. Materias primas (minerales) 78

4.2.2. Métodos de obtención y preparación 78

4.3. Gases inertes 79

4.4. Elementos representativos 80

4.4.1. Hidrógeno 80

4.4.2. No metales: grupos VIIA a IIIA 82

4.4.3. Metales representativos 97

4.5. Metales relacionados: grupos IIIB a VIIIB, hasta IIB 104

4.6. Metales similares: lantánidos y actínidos 108

4. ESTUDIO DE LOS ELEMENTOS Y SUS COMPUESTOS

Para estudiar los elementos y sus compuestos es necesario conocer a fondo los temas fundamentales: estequiometría, energía de las reacciones, estructura atómica, Clasificación Periódica y uniones químicas. Conviene aprender otros paralelamente, por ejemplo geometría química, equilibrio, cinética, etc.

El estudiante puede construir con ellos sus propios razonamientos predictivos, que podemos resumir según partan de:

Estructura atómica; energía de ionización.

Potencial iónico; electronegatividad.

Uniones químicas. Geometría química: estructura.

Energía de reacción. Constantes de equilibrio. Potenciales redox.

Constantes cinéticas.

La lista puede ampliarse con momento dipolar, propiedades magnéticas, etc.

Dividimos el estudio de los elementos y sus compuestos en las siguientes secciones:

1.—**Presentación.**

Grupo en la Clasificación Periódica, estructura electrónica, radio atómico, energía de ionización, radio iónico, minerales, distribución en la corteza terrestre, noción geoquímica.

2.—**Obtención y preparación de sustancias simples.**

Obtención (extracción), preparación: métodos de laboratorio y métodos industriales. Purificación.

3.—**Propiedades.**

a) Físicas: Isótopos. Forma cristalina (polimorfismo). Diagramas de estado. Alotropía. Magnetismo. Radiactividad.

b) Químicas: Iones. Potencial iónico. Electronegatividad. Reacciones:

I.—Ácido-base.

II.—Redox.

III.—Complejos

IV.—Compuestos: hidruros, hidróxidos, oxoácidos, halogenuros, etc.

V.—Reacciones analíticas y separación.

4.—**Aplicaciones.**

Utilización y funciones en la industria, en la biología, en la vida diaria.

4.1. MINERALES

Son compuestos que existen en la naturaleza al estado sólido (por extensión se llaman minerales a líquidos y gases), como sustancias de fórmula definida, aproximadamente definida o que se les puede atribuir. Las impurezas que acompañan a un mineral constituyen la *ganga*.

Elementos representativos.

$NaCl$	sal gema
$NaNO_3$	salitre de Chile
$Na_2B_4O_7.10H_2O$	bórax
$CaB_4O_7.4H_2O$	borocalcita
$CaB_4O_7.NaBO_2.8H_2O$	boronatrocalcita
$CaB_6O_{11}.5H_2O$	colemanita
$CaSO_4$	anhidrita
$CaSO_4.2H_2O$	yeso
CaF_2	fluorita (espato flúor)
$CaF_2.3Ca_3(PO_4)_2$	apatita
$Ca_3(PO_4)_2$	fosforita
$CaCO_3$	mármol-calcita-aragonita
$CaCO_3.MgCO_3$	dolomita
$MgCO_3$	magnesita
$KCl.MgCl_2.6H_2O$	carnalita
$SrCO_3$	estroncianita
$SrSO_4$	celestina
$BaCO_3$	witherita
$BaSO_4$	barita
$Al_2O_3.2H_2O$	bauxita
Na_3AlF_6	criolita
C	carbón (hulla, etc.)-diamante-grafito
SiO_2	cuarzo-tridimita-cristobalita
$GeS_2.4Ag_2S$	argirodita
SnO_2	casiterita
PbS	galena
Sb_2S_3	estibnita (antimonita)
Bi_2O_3	bismutita
Bi_2S_3	galena de bismuto

Metales relacionados

TiO_2	rutilo-anatasa-brookita
$TiO_2.FeO$	ilmenita

$ZrSiO_4$	zircón
$K_2O.2UO_3.V_2O_5$	carnotita
U_3O_8	pechblenda
$(Ce, Th, lantánidos)(PO_4)_n$	monazita
$3Pb_3(VO_4)_2.PbCl_2$	vanadinita
$Fe(NbO_3)_2$	niobita
$Fe(TaO_3)_2$	tantalita
$PbCrO_4$	crocoíta
$Cr_2O_3.FeO$	cromita
$PbMoO_4$	wulfenita
MoS_2	molibdenita
$(Fe, Mn)WO_4$	wolfram(ita)
$CaWO_4$	scheelita
MnO_2	pirolusita
Mn_3O_4	hausmannita
$MnCO_3$	rodocrosita
Fe_2O_3	hematita
$2Fe_2O_3.3H_2O$	limonita
Fe_3O_4	magnetita
FeS_2	pirita
$CuFeS_2$	calcopirita
$FeCO_3$	siderita
$CoAs_2$	esmaltita
$FeAsS$	mispiquel (arsenopirita)
$CoAsS$	cobaltita
AsS	realgar
As_2S_3	oropimento
Cu_2O	cuprita
$CuCO_3.Cu(OH)_2$	malaquita
$2CuCO_3.Cu(OH)_2$	azurita
$ZnCO_3$	calamina
ZnS	blenda (wurtzita, esfalerita)
HgS	cinabrio

Silicatos

$KAlSi_3O_8$	feldespato
$Al_2O_3.SiO_2.2H_2O$	caolín-arcilla (Fe_2O_3)
$Al_4(OH)_8Si_4O_{10}$	caolinita
$Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$	talco
$Mg_6(OH)_6Si_4O_{11}.H_2O$	amianto (asbesto)
$KAl_2(OH)_2(AlSi_3O_{10})$	mica
$Al_2(OH)_2Si_4O_{10}$	montmorilonita (pirofilita)
$(Fe, Mg)SiO_4$	olivina

4.2. OBTENCIÓN Y PREPARACIÓN DE LOS ELEMENTOS

Los minerales son constituyentes de las rocas de la corteza sólida. Extendemos la palabra mineral a las fuentes de obtención naturales, sólidos o no, para formar un cuadro completo en la Clasificación Periódica.

4.2.1. Materias primas (minerales).

1.— Sustancias elementales:

a) Corteza terrestre: (metales nativos), Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, (grupo del platino), Ag, Au, (Cu, Hg, etc.).

b) Atmósfera terrestre: gases inertes; O_2, N_2, H_2.

2.— Compuestos solubles:

a) Halogenuros, sulfatos, carbonatos, etcétera, de alcalinos, y sales solubles de alcalinotérreos.

b) Halógenos.

3.— Compuestos insolubles:

a) Aluminosilicatos complejos de alcalinos y alcalinotérreos.

b) Carbonatos y sulfatos insolubles: alcalinotérreos (salvo sulfato de magnesio soluble).

c) Óxidos y óxidos complejos (oxosales): grupo III A; C, Si, Ti, Zr, Hf; grupo V B; Cr, W, Mn, P, S, lantánidos y actínidos.

d) Sulfatos (algunos óxidos): Mo; (Tc), Re; Fe, Co, Ni; Cu, Ag; Zn, Cd, Hg; Ga, In, Tl; Ge, Sn, Pb; As, Sb, Bi; Se, Te, Po.

En esta forma, por medio de la Clasificación se sistematiza el estudio de manera que uno puede ubicarse rápidamente, en especial con la ayuda de la lista de minerales (ver 4.1). Un aspecto correlacionado es que los grupos de minerales tienen cierta analogía con los grupos analíticos por precipitación.

La existencia de superposiciones y omisiones es inevitable, pero no oscurecen la utilidad de este esquema.

4.2.2. Métodos de obtención y preparación.

— Diferenciamos obtención en el sentido de extracción del elemento, a partir de una fuente en que se halla como sustancia elemental. Usamos la palabra preparación cuando es necesario una reacción química para llegar al elemento, a partir de algún compuesto.

1.— Métodos físicos (Operaciones):

a) Separación mecánica (nativos): grupo del Pt, Au; C, S. Flotación: Cu.

b) Destilación fraccionada (difusión, adsorción): gases inertes; O_2, N_2.

c) Disolución: Au (en Hg); Ag (del Pb, en Zn); U (en compuestos orgánicos).

2.— Métodos químicos (Procesos):

a) Electrólisis (reducción catódica, oxidación anódica): de hidróxidos, óxidos, halogenuros, etc. Solución acuosa: H_2, O_2, Cl_2, Br_2; metales. Fusión: IA; IIA; Al; F_2.

b) Reducción química. — Por C, Al, Ca, Mg, Zn o H_2: B, Si, P, Mo, U, Ce, etcétera. I_2 (dióxido de azufre sobre IO_3^-). Autorreducción de sulfuros (S,

SO_3^{2-}, SO_4^{2-}): Cu, Pb. Disolución química previa: (CN^-, O_2): Au, Ag. Destilación durante la reducción: Zn, Cd, P.

c) Oxidacón química: Cl_2, Br_2, I_2, O_2.

d) Descomposición térmica (catalítica): O_2, N_2, B; Ti, Zr (de halogenuros); Hg.

Todo método industrial puede dividirse en procedimientos *físicos* (operaciones) como molienda (conminución), tamización, flotación, etc., y *químicos* (procesos) como calcinación, tostación, disolución química, etc. En 2 b), sobre todo al reducir por sustancias elementales, es común utilizar fundentes adecuados a las características de la ganga del mineral: para ganga ácida se usa, por ejemplo, CaO; para ganga alcalina se usa SiO_2. Una ecuación simplificada es:

ganga + fundente → escoria

La escoria es un silicato de baja densidad que flota sobre el metal.

En este resumen observamos la coincidencia entre los grupos 1 a, 1 b y 2 a de ambos cuadros.

Dentro de los métodos es natural que los físicos sean aplicables a las sustancias elementales (1) y los químicos a las compuestas (2). Los grupos 2 c y 2 d son habitualmente para laboratorio o pequeña escala, pero el bromo es una excepción manifiesta, pues se prepara así en la industria.

El estudiante puede ejercitarse en subdividir los elementos en la Clasificación de acuerdo a grupos que le parezcan razonables, aunque diferentes de los que aparecen aquí.

4.3. GASES INERTES VIII A

1. — Son los elementos de mayor energía de ionización en cada período, pero su radio atómico es cercano al de los alcalinotérreos del mismo período. Esto nos indica que predomina en ellos la influencia geométrica y el apareamiento de electrones, los cuales forman un octeto, que se considera distribuido en cuatro pares sobre los vértices de un tetraedro regular ($ns_2\,np_6$), salvo el helio ($1s_2$).

En el aire predomina el argón (9 ‰ en volumen), seguido por el neón (0,02 ‰), helio (0,005 ‰), kriptón (0,001 ‰), xenón (0,0001 ‰) y radón (6×10^{-7} ‰).

2. — Los gases inertes son obtenidos por destilación del aire líquido, complementada por combinación del hidrógeno y adsorción selectiva de los demás, licuados, sobre carbón activado. El helio existe además en proporción más elevada en el gas natural de algunos yacimientos petrolíferos, mientras que el radón puede ser obtendo por desintegración radiactiva.

3. — Son gases incoloros, con los siguientes puntos de ebullición en grados Kelvin:

He 4,22 Ne 27,2 Ar 87,4 Kr 121,3

Xe 163,9 Rn 211,3

como se ve, proporcionales al peso molecular. Descubiertos entre 1894 y 1900 se comprobó inmediatamente su falta de reactividad química. Los intentos para obtener compuestos sólo condujeron a no-estequiométricos de inclusión (clatratos) como $Kr.5H_2O$, aunque el argentino Damianovich obtuvo en 1929 Pt_3He, tal vez un no-estequiométrico intersticial. Lo trascendental es su hipótesis de trabajo: "No puede haber elementos sin química" (nulivalentes, grupo 0, se los llamaba entonces). En

1933 Pauling realizó una predicción similar ampliándola con la posibilidad de combinaciones de kriptón y xenón con flúor. Por fin llegó Bartlett, en 1962, a la síntesis del $PtXeF_6$ y luego fueron obtenidos XeF_2, XeF_4, XeF_6, $XeOF_2$, $XeOF_4$, XeO_3, Na_4XeO_6, todos sólidos, en que el xenón aparece como electropositivo ("complejos metálicos") con números de valencia formales 2+, 4+, 6+ y 8+. Las estructuras espaciales de estos compuestos responde a lo esperado para complejos e interhalógenos, por desapareamiento de electrones del xenón. Es posible que se obtengan también compuestos de argón y radón.

4. — El helio es usado para gas ascencional de dirigibles y globos. Soluciones de helio y oxígeno son utilizados en lugar de aire con propiedades superiores, en la respiración de buzos y asmáticos, pues es menos soluble en la sangre y difunde mejor. El helio es ideal como gas termométrico a muy bajas temperaturas.

Tanto el helio como el argón y sus soluciones han sido aplicados para obtener atmósferas inertes en soldaduras. El argón es usado desde 1920 en lámparas de filamento para inhibir la evaporación del wolframio. Los gases inertes, en especial el neón, constituyen la atmósfera de tubos fluorescentes y termoiónicos.

4.4. ELEMENTOS REPRESENTATIVOS

4.4.1. Hidrógeno.

1. — Forma un subgrupo particular del cual es único exponente. Se lo puede considerar, paradójicamente, un "metal gaseoso" cuya volatilidad se debe a su estructura electrónica y radio atómico. El hidrógeno es a la vez, en su período, primer grupo (alcalino) y séptimo (halógeno); resulta así único, como elemento que precede a un gas inerte (helio) y se puede decir que sigue a otro gas inerte hipotético (neutrón). Ser gaseoso lo asemeja a los no metales, pues forma moléculas diatómicas estables H_2, y frente a elementos suficientemente electropositivos toma un electrón transformándose en hidruro H^-, uno de los iones simples de mayor tamaño, con estructura de helio ($1s_2$). Por otra parte se parece a los metales alcalinos porque su ión más común es el ${}^1_1H^+$ (protón) que resulta de la pérdida del único electrón, dejando sólo el núcleo, el más pequeño de los cationes (10^{-5} Å). De ahí su electronegatividad 2,1 en el centro de la escala.

Se conocen tres isótopos ${}^1_1H$ (protio), ${}^2_1H$ (deuterio D), ${}^3_1H$ (tritio T); y el ${}^4_1H$ ha sido informado. El primero predomina casi exclusivamente: hay 1:20.000 en volumen en el aire, 0,09 % y 11,2 % en masa en la corteza terrestre y en el agua, respectivamente. El deuterio está en proporción 0,016 % en el hidrógeno.

2. — Los métodos de preparación pueden dividirse según cuál de los iones sea el origen:

a) $H^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + e \qquad \Delta \varepsilon_o = 2{,}25$ voltios.

$$CaH_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2 + Ca(OH)_2$$
$$Ca^{2+} + 2H^- + 2H^+ + 2HO^- \rightarrow 2H_2 + Ca^{2+} + 2HO^-$$
$$2H^- + 2H^+ \rightarrow 2\,H_2$$

Hidruros alcalinos y alcalino-térreos por acción del agua:

b) $H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2}H_2 \quad \Delta\varepsilon_o = 0{,}00$ voltios.

—Acidos o bases + metales:

$$Zn^0 + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$$

$$Al^0 + HO^- + H_2O \rightarrow AlO_2^- + 3/2H_2$$

—Reducción del agua por elementos a elevada temperatura (extensión del método anterior): carbono (Bosch), hierro (Lane).

—Electrólisis de soluciones acuosas, p. ej.: NaOH o NaCl: reducción catódica

$$H^+ + 1\,e \rightarrow \tfrac{1}{2}\,H_2$$

—Craqueo de hidrocarburos

$$C_3H_8 \rightarrow H_2 + C_3H_6$$

propano propeno

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{1100^\circ C} OC + 3H_2$$

3. — Gas incoloro con velocidad máxima de efusión y difusión. Adsorbible por metales, en particular del grupo del platino: 1 volumen de paladio finamente dividido adsorbe casi 800 volúmenes de hidrógeno. En ciertos compuestos forma uniones de hidrógeno, internas o externas. Según el sentido de giro relativo (spin) de los núcleos hay dos clases de moléculas: orto-hidrógeno (en el mismo sentido) y para-hidrógeno.

Las propiedades químicas pueden resumirse:

I. — Protón es el ion característico de los ácidos en las teorías de Arrhenius y Brönsted, y también es ácido según Lewis. Tiene potencial iónico máximo dado su radio, por lo que se solvata, seguramente con más de una molécula de solvente y no existe aislado, p. ej.: en agua, oxonio H_3O^+; en amoníaco, amonio NH_4^+. El ion hidruro es una base fuerte que cede con facilidad su par electrónico, en particular en presencia del protón, con el que forma hidrógeno ("hidruro de protón"):

$$H^- + H^+ \rightarrow H_2$$

II. — Gas reductor sólo por formación de hidrógeno atómico a elevada temperatura o por la acción de catalizadores:

$$H_2 \rightarrow 2H \qquad 2H \rightarrow 2H^+ + 2e$$

Lo que se llamó poder reductor del "hidrógeno naciente" para justificar la reducción en presencia de un metal, se explica por el potencial de éste, p. ej.: zinc.

III y IV. — Hidruros, compuestos binarios, divisibles en tres clases: protónicos (H^+), intersticiales ($H\cdot$), salinos (H^-). Los protónicos, por unión con no metales (electronegativos, arriba y a la derecha en la Clasificación Periódica), son covalentes en el estado gaseoso y su fuerza como ácidos varía gradualmente según el potencial iónico del anión: p. ej. desde HI a CH_4. Los salinos pueden ser iónicos, como los de la mayoría de los metales de los grupos IA y IIA que fundidos conducen la corriente eléctrica; o no iónicos como H_2Be, H_2Mg, HCu, H_2Zn, H_3Al, H_3In, poco estables. El boro y el aluminio dan limítrofes, puesto que reaccionan con la base hidruro formando aniones complejos:: borohidruro BH_4^- y aluminiohidruro AlH_4^-. El BH_3 no es estable obteniéndose en cambio B_2H_6 gaseoso y toda una serie de boranos complejos. En forma elemental, esto puede ser explicado por medio de la ley de Abegg (B: 3+, 5—) y de la electronegatividad ($e_{nB} = 2{,}0$) casi igual de boro e hidrógeno. Es interesante comparar con el fósforo, el cual a pesar de tener también electronegatividad 2,1 no da hidruros complejos con tanta facilidad.

Los intersticiales son intermedios que resultan de la combinación con los metales relacionados y similares. En general son no-estequiométricos ($VH_{0,6}$, $CeH_{2,7}$), por lo que se considera que el hidrógeno está in-

cluido al estado atómico en la red cristalina del metal y, en algunos casos, adsorbido.

V. — *Reaciones analíticas*: Todos los protónicos son ácidos. El ión positivo tiene elevada movilidad en solución (conductividad). Los compuestos de H^- son básicos. El hidrógeno gaseoso se combina con oxígeno por medio de chispa, catalizadores o calor, y se pesa como agua.

4. — Gas de máximo poder ascencional: globos y dirigibles (peligro de inflamación). Sopletes: oxhídrico, oxiacetilénico, de hidrógeno atómico. Industria química: síntesis de amoníaco, cloruro de hidrógeno, etc.; hidrogenación de compuestos orgánicos, en particular aceites y grasas (catalizadores Pt, Ni), y para petróleo sintético.

4.4.2. No metales: VII A a III A.

Grupo VII A

1. — Son no metales cuyas sustancias elementales forman moléculas diatómicas. Los átomos tienen estructura externa $ns_2\,np_5$, radio menor que el gas inerte siguiente, energía de ionización y afinidad electrónica elevadas. El flúor tiene sólo nº de valencia 1 porque no puede expandir su capa L, dado que no existen en ella electrones d.

2. — Oxidación de aniones simples monovalentes, salvo iodo:

$$F^- \rightarrow \tfrac{1}{2}F_2 + e \qquad \Delta\varepsilon_o = -2{,}87\ v$$

(electrólisis de sales fundidas, KHF_2)

$$Cl \rightarrow \tfrac{1}{2}Cl_2 + e \qquad \Delta\varepsilon_o = -1{,}36\ v$$

(electrólisis de solución acuosa de NaCl)

$$Br^- \rightarrow \tfrac{1}{2}Br_2 + e \qquad \Delta\varepsilon_o = -1{,}90\ v$$

(oxidación por medio de cloro, agua de mar)

$$I^- \rightarrow \tfrac{1}{2}I_2 + e \qquad \Delta\varepsilon_o = -0{,}54\ v$$

(reducción del iodato: $2IO_3^- + 5HSO_3^- \rightarrow I_2 + 5SO_4^{2-} + 3H^+ + H_2O$)

$$At^- \rightarrow \tfrac{1}{2}At_2 + e$$

(reacción nuclear $^{209}Bi(\alpha, 2^1_0n)\,^{211}At$)

3. — Las propiedades físicas y químicas reflejan su estructura electrónica con siete electrones exteriores, de los cuales seis apareados. Los átomos son relativamente pe-

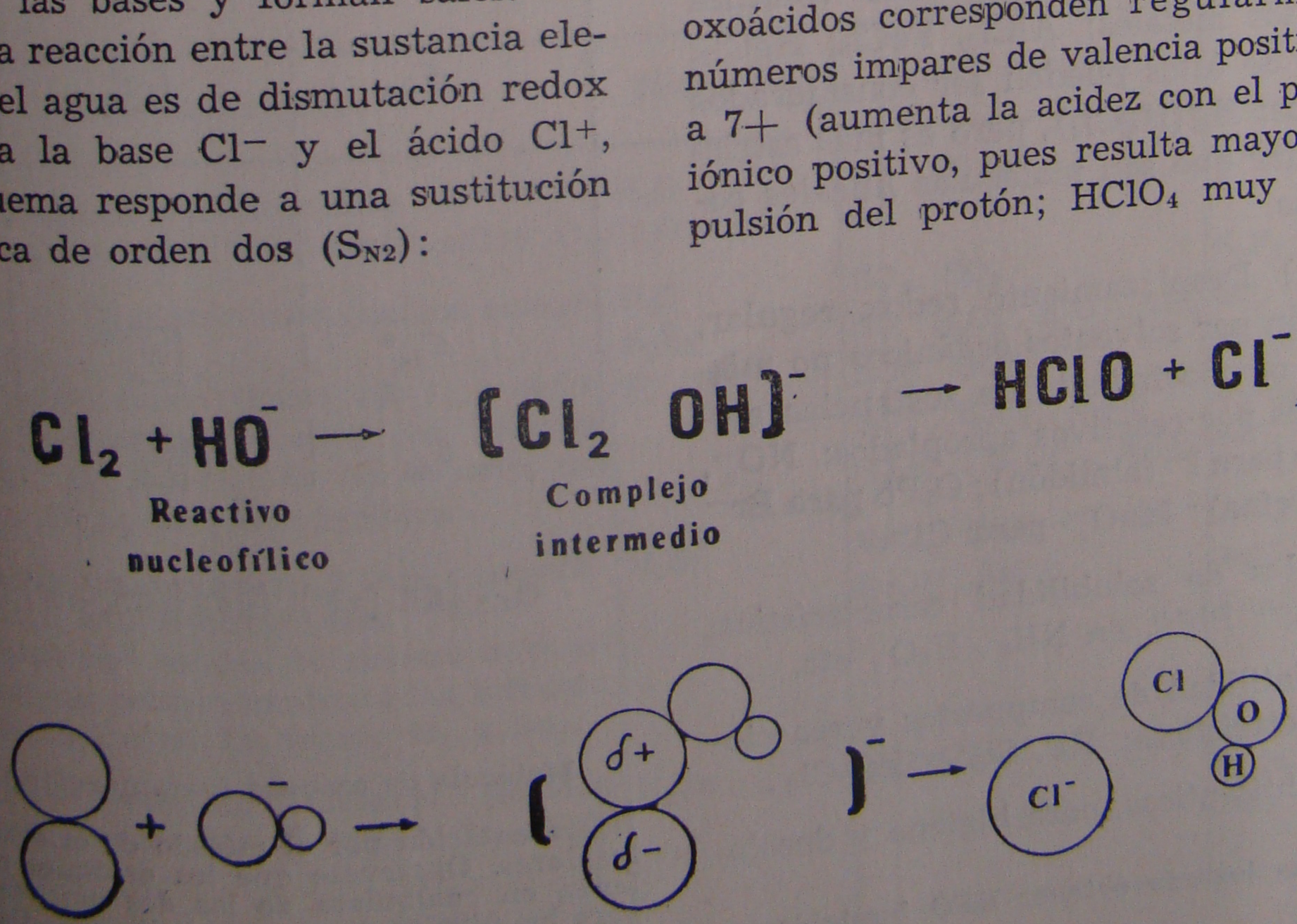
Sustancia elemental	*Sustancia elemental* + H_2O	*Hidrácido (gas incoloro)*	*Óxidos y oxoaniones*	*Interhalógenos*
F_2: gas amarillo	$2HF + \frac{1}{2}O_2 (O_3)$	HF H_2F_2	OF_2 O_2F_2 O_3F_2	IF_7 IF_5
Cl_2: gas amarillo verdoso	$HCl + HClO \rightarrow 2HCl + \frac{1}{2}O_2$	HCl	Cl_2O ClO_2 Cl_2O_6 Cl_2O_7 ClO^- ClO_2^- ClO_3^- ClO_4^-	BrF_5 BrF_3 (BrF) ClF_3 ClF
Br_2: líquido pardo rojizo	$HBr + HBrO \rightarrow 2HBr + \frac{1}{2}O_2$	HBr	Br_2O BrO_2 BrO_3 (Br_2O_7) BrO^- BrO_2^- BrO_3^-	(BrCl)
I_2: sólido pardo	$HI + HIO \rightarrow 2HI + \frac{1}{2}O_2$	HI	I_2O_4 I_2O_5 I_4O_9 IO^- (IO_2^-) IO_3^- IO_4^- IO_6^{5-} $I_2O_9^{4-}$	ICl_3 ICl (IBr)
At_2: sólido radiactivo	—	(HAt)	AtO_3^-	AtI

queños dado ese número elevado e impar de electrones, lo cual justifica las propiedades no metálicas. Las electronegatividades decrecen desde flúor, el máximo en la escala de elementos, a astato.

I.—Las sustancias elementales se combinan con las bases y forman sales. Sin embargo la reacción entre la sustancia elemental y el agua es de dismutación redox que forma la base Cl^- y el ácido Cl^+, cuyo esquema responde a una sustitución nucleofílica de orden dos (S_{N2}):

Los binarios hidrogenados son hidrácidos de anión 1^- (fluoruro de hidrógeno o fluorhídrico, cloruro de hidrógeno o clorhídrico, etc.). El fluoruro, con potencial iónico negativo elevado por radio pequeño, presenta unión de hidrógeno fuerte y es el único ácido débil en solución acuosa. Los oxoácidos corresponden regularmente a números impares de valencia positiva: 1+ a 7+ (aumenta la acidez con el potencial iónico positivo, pues resulta mayor la repulsión del protón; $HClO_4$ muy fuerte);

$$\underset{\text{Reactivo nucleofílico}}{Cl_2 + HO^-} \longrightarrow \underset{\text{Complejo intermedio}}{[Cl_2\ OH]^-} \longrightarrow HClO + Cl^-$$



pero el flúor sólo forma fluoruros de oxígeno,* el bromo no da BrO_4^- y el astato no ha sido suficientemente estudiado.

II. — Las sustancias elementales son oxidantes pues toman electrones y forman aniones simples (ver 2. — Preparación de sustancias elementales: signo negativo de potenciales normales). Los oxocompuestos también son oxidantes con influencia positiva de la acidez, lo cual es general, p.ej.

$$2ClO_3^- + 12H^+ \rightarrow Cl_2 \quad \text{tiene}$$
$$\Delta\varepsilon_o = 0{,}97 \text{ a } pH = 7, \text{ y}$$
$$\Delta\varepsilon_o = 1{,}47 \text{ a } pH = 0.$$

El I^- es utilizado como reductor suave frente a NO_2^- Cu^{2+} Fe^{3+}.

III y IV. — Forman complejos, en especial el fluoruro por su elevado potencial iónico:

$HgCl_4^{2-}$, $HgCl^+$, $AuCl_4^-$, $PbCl_6^{2-}$, $PtCl_6^{2-}$, $SnCl_4^{2-}$, $SnCl_6^{2-}$, MgF_3^-, NiF_3^-, AlF_4^-, BF_4^-, UF_6^{2-}, SiF_6^{2-}, NbF_7^{2-}.

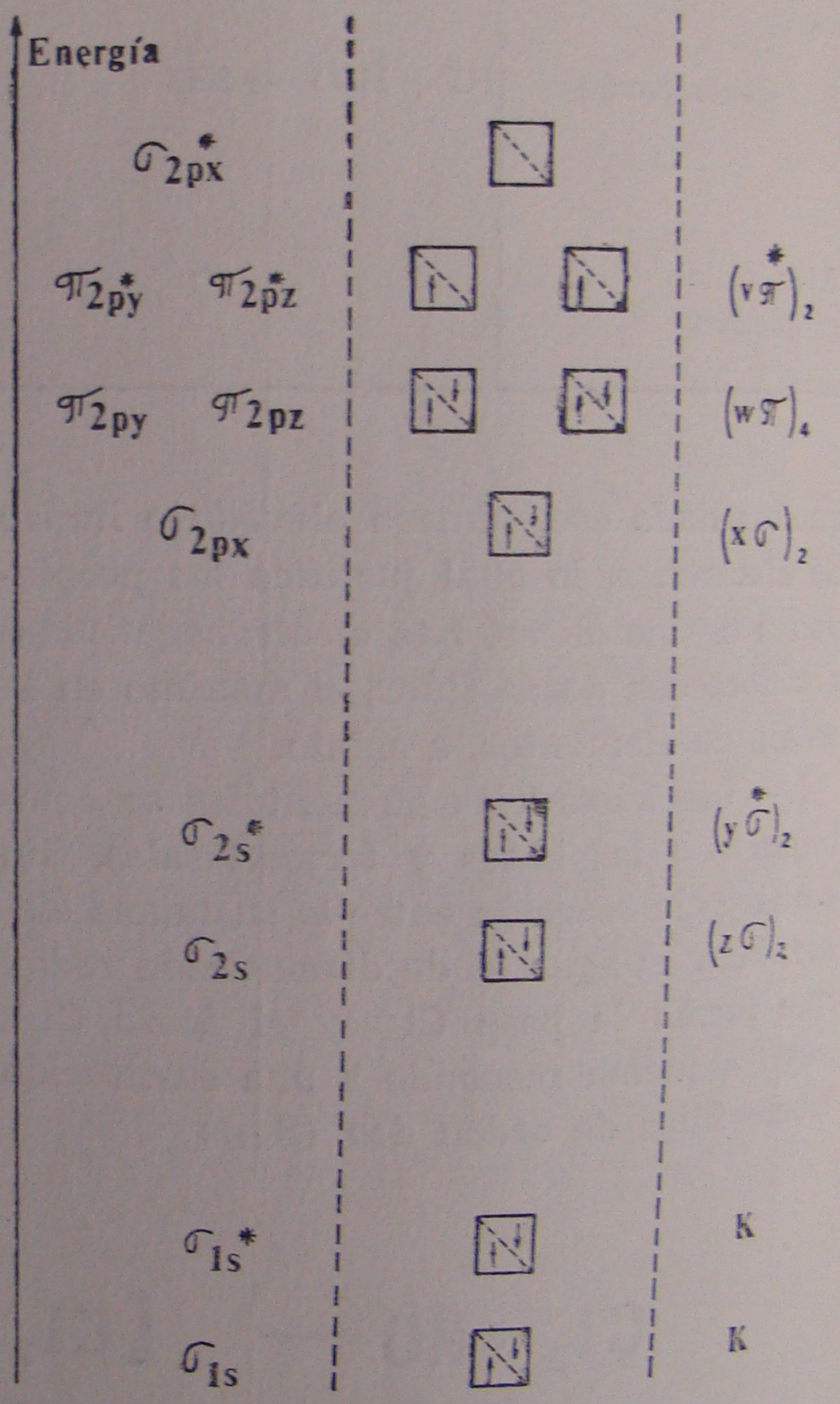
Los halogenuros pueden ubicarse en la Clasificación Periódica como los hidruros; covalentes con los no metales, iónicos con metales, intermedios covalentes volátiles con ciertos metales: $AlCl_3$, $FeCl_3$, $HgCl_2$. Algunos de éstos pueden ser considerados complejos: $Hg(HgCl_4)$, pero es más estricto recordar que son moléculas lineales coordinadas.

V. — a) Desplazamiento redox regular, extracción por solventes orgánicos no miscibles y reconocimiento de sustancias elementables por reactivos apropiados: NO_2^-, y acético para I^- (almidón); O_2Pb para Br^- (fluoresceína); MnO_4^- para Cl^-.

b) Sales de solubilidad característica, p. ej.: Ag^+, Pb^{2+}, en NH_3, H_2O, etc.

c) Volatilidad de compuestos y reacciones características: HF, SiF_4, CrO_2Cl_2.

4. — Antisépticos, para higiene y decoloración (cloro, hipoclorito, iodo). Síntesis del cloruro de hidrógeno, obtención de antibióticos, parasiticidas y pesticidas; clorados en general. HF en la industria del vidrio, y fluoruro en el orden 10^{-6} en agua para prevenir caries dentales. Bromuro sedante, iodo antibocio (iodato).



$$O_2 = [KK\ (z\sigma)_2\ (y\sigma)_2 (x\sigma)_2 (w\pi)_4 (v\pi)_2]$$

Molécula de oxígeno (paramagnética)

Representación por el método de orbitales moleculares. Obsérvese que los orbitales moleculares, en cualquiera de las dos nomenclaturas para los niveles de energía indicados, dejan dos electrones sin parear.

* Se ha logrado obtener HFO inestable.

Grupo VI A

1.—Calcógenos ("engendra cal"): salvo polonio, no metales cuyas sustancias elementales forman moléculas poliatómicas. Los átomos tienen estructura externa $ns_2\,np_4$, radio apenas mayor que el de los halógenos, energía de ionización y afinidad electrónica algo menor que los mismos. El oxígeno tiene sólo número de valencia 2^- y $n^o\,c = 4$ porque no puede expandir su capa L, dado que no existen en ella orbitales *d*. Su molécula es paramagnética, lo cual es interpretado por el método de orbitales moleculares, y nosotros simplificamos así O::O donde los dos electrones no apareados justifican el paramagnetismo y se oponen a una de las uniones por pares ligantes, dejando como balance la unión doble de la molécula clásica. Los demás tienen números de valencia 2+, 4+, 6+ y 2—.

2.—*Oxígeno.*—Licuefacción del aire y destilación fraccionada; queda en el residuo, pues es menos volátil. A veces, por electrólisis de soluciones alcalinas con electrodos de níquel. En el laboratorio, por descomposición de compuestos ricos en oxígeno: $KClO_3$, $KClO_4$, MnO_2, H_2O_2, y peróxidos.

Azufre.—Método de Frasch (sudeste de Estados Unidos), perforación a unos cientos de metros por medio de tres tubos concéntricos: aire caliente a presión, y vapor de agua sobrecalentado (170° C) por dos de ellos hacia abajo; espuma de azufre fundido emulsionado con agua y aire hacia arriba por el tubo intermedio.

Yacimientos superficiales (sur de Italia) y combustible caro: calcaroni, donde un tercio del azufre se consume para fundir el resto y separarlo líquido de las piedras calcáreas.

Selenio.—Recuperación de barro anódico en la purificación del cobre.

Teluro.—Lo mismo que el selenio, pero de ambos existen minerales raros.

Sustancia elemental	*Hidrácido*	*Óxido y oxoaniones*	*Haluros*
O_2 gas incoloro, paramagnético O_3 ozono, descarga "silenciosa" sobre O_2	H_2O H_2O_2	O^{2-} O_2^{2-} O_2^- O_3^-	(Ver flúor)
S_8 rómbico $\overset{98°}{\rightleftarrows}$ monoclínico, (anillos octogonales). λ líquido fluido (hasta 160°); μ cadenas espiraladas, viscoso con cadenas rotas: S_6, S_2, S_4. En los vapores, todos. El S_2 es paramagnético.	H_2S H_2S_2 S_n^{2-} (n: 1...5)	SO_2 SO_3 SO S_2O_3 S_2O_7, SO_4 SO_3^{2-} SO_4^{2-} SO_2^{2-} $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$ $S_2O_7^{2-}$ $S_2O_3^{2-}$, $S_xO_6^{2-}$	S_2F_2 (SF_2) SF_4 SF_6 S_2F_{10} S_2Cl_2 SCl_2 SCl_4 S_2Br_2
Se_8 α (rojo, monoclínico), β (rojo, monoclínico), anillos octogonales. "Metálico" es gris de sistema hexagonal con cadenas espiraladas infinitas; fotoconductor. En vapor, Se_8 a Se_2.	H_2Se	SeO_2 SeO_3 SeO_3^{2-} SeO_4^{2-}	SeF_6 SeF_4 $SeCl_4$ $SeBr_4$ Se_2Cl_2 Se_2Br_2
Te forma "metálica" plateada, isomorfa con selenio gris. En vapor, Te_2 es seguro.	H_2Te	H_6TeO_6	TeF_6 TeF_4 $TeCl_2$ $TeBr_2$ TeI_4

3. — La gradación de propiedades es neta: oxígeno y azufre son no metales, selenio y teluro son semiconductores, polonio es metálico. En consecuencia, las electronegatividades varían desde 3,5 en el primero hasta 2 en los dos últimos:

I. — Los binarios hidrogenados son ácidos débiles, cuya fuerza aumenta desde oxígeno a teluro, como está justificado por la secuencia de potenciales iónicos. Son covalentes gaseosos, salvo los de oxígeno que son líquidos. Los oxoácidos son más fuertes a mayor potencial iónico: el H_2SO_4 es el más fuerte, pues S^{6+} es el de carga máxima y radio mínimo. Las sustancias elementales actúan como ácidos frente a las bases pero se dismutan, por ejemplo:

$$\tfrac{1}{2}\,S_8 + 6NaOH \rightarrow 2Na_2S + Na_2S_2O_3 + 3H_2O$$

(se producen polisulfuros y otras sales según las proporciones de reaccionantes).

II. — Las sustancias elementales oxígeno y azufre pueden actuar como oxidantes formando iones 2— y similares, en compuestos binarios:

$$\tfrac{1}{2}\,O_2 + 2e \rightarrow O^{2-} \qquad \Delta\,\varepsilon_o = 1{,}29\ v$$

Los hidruros aumentan su poder reductor desde oxígeno hasta teluro. El azufre presenta notable capacidad "catenante", hasta S_5^{2-}

$$/S\backslash S/S\backslash S/S\backslash$$

el oxígeno y el selenio sólo hasta dos átomos. El H_2SO_4 y en general los de número de valencia 6+ son oxidantes en caliente, pero el potencial es mayor para el seleniato y telurato. Los oxoácidos de nº de valencia 4+ y menor son reductores.

III y IV. — Los halogenuros, como la mayoría de los binarios, son covalentes. De azufre en adelante se nota la expansión del octeto por desapareamiento e hibridización con orbitales *d*; por ejemplo, F_6S tiene azufre con doce electrones.

En los compuestos sencillos de oxígeno aparecen hibridizaciones sp_3 que dan lugar a los ángulos de unión dirigidos a los vértices de un tetraedro, aunque los átomos unidos sean menos de cuatro (H_2O 104,5°, F_2O; Cl_2O 110,8°, H_2O_2 96,9°).

La estructura del ozono responde a hibridización sp_2. En los compuestos de azufre, selenio y teluro existen diversas estructuras sp_2 (SO_2, SO_3), sp_3 (SCl_2, $SOCl_2$, SO_2Cl_2, $SeOCl_2$); sp_3d (SF_4, SeF_4, TeF_4: tetraédrica distorsionada); sp_3d_2 (SF_6 y análogos, $SeBr_6^{2-}$, $TeBr_6^{2-}$). Los oxoaniones responden a configuraciones sp_3 tetraédricas: SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, etc.

La síntesis industrial del SO_3 sigue dos caminos, ambos catalíticos. El antiguo es llamado de "las cámaras de plomo", porque éste es el material de construcción de los reactores, no corroíble en las condiciones de trabajo, debido a la capa protectora de $PbSO_4$. Puede simplificarse a una catálisis homogénea por óxidos de nitrógeno:

$$NO + \tfrac{1}{2}\,O_2 \rightarrow NO_2$$
$$NO_2 + SO_2 \rightarrow SO_3 + NO$$

(que vuelve a oxidarse por el oxígeno del aire, del que actúa como transportador). El proceso es más complejo pues se forma, por ejemplo, $NOHSO_4$, hidrógeno sulfato de nitrosilo; hay recuperación de gases, y se agrega agua durante la oxidación, que lleva a concentraciones de sulfúrico en el orden 70 %. El método moderno es una catálisis heterogénea por medio de platino, que va siendo reemplazado por el pentóxido de vanadio; ambos son "transportadores" de oxígeno por diferentes mecanismos. El proceso termina, por absorción del SO_3, en H_2SO_4 concentrado (oleum) y dilución ulterior. En ambos métodos se aplica el principio de Le Chatelier, aumentando la presión de oxígeno y llevando la temperatura, factor negativo, a casi 400° C para llegar a una velocidad de reacción industrialmente útil El SO_3 forma polímeros sólidos cristalinos

$(SO_3)_n$, los más estables en forma de cadenas

O O O O O
...SOSOSOSOSO...
O O O O O

(comparar con polimetafosfatos y polimetasilicatos).

SeO_2 y TeO_2 son sólidos a temperatura ambiente; el primero es un polímero en cadena, soluble en agua (H_2SO_3); el segundo parece tener propiedades iónicas pero es insoluble en agua. El pirosulfato $S_2O_7^{2-}$ se forma por deshidratación a partir de dos grupos SO_4^{2-}:

$$\left(\begin{array}{c} O\ O \\ OSOSO \\ O\ O \end{array} \right)^{2-}$$

el peroxomonosulfúrico contiene un puente peroxo unido a un sulfato:

$$\left(\begin{array}{c} O \\ OSOO \\ O \end{array} \right)^{2-}$$

y el peroxodisulfúrico a dos sulfatos:

$$\left(\begin{array}{c} O\quad O \\ OSOOSO \\ O\quad O \end{array} \right)^{2-}$$

V.—Los elementos S, Se, Te se reconocen por sus iones, en especial: a) el oxoanión de mayor valencia, que precipita con Ba^{2+} aun en medio fuertemente clorhídrico; el $BaSeO_4$ oxida al cloruro a temperatura de ebullición (el H_6TeO_6 es un ácido débil); b) el ión divalente negativo es base fuerte y toma protones, p. ej.:

$$S^{2-} \rightarrow HS^- \rightarrow H_2S\ ;$$

ppta. con iones metálicos salvo alcalinos y alcalino-térreos. Los hidrácidos correspondientes son débiles, gaseosos, tóxicos y de olor nauseabundo.

Los tiosales y sus homólogos forman iones que pueden considerarse complejos:

$$AsS_2^-,\ AsS_3^{2-},\ AsS_4^{3-}\ .$$

El oxígeno se reconoce como gas por absorción en reductores (Cr^{2+}; pirogalol alcalino) o por combustión con hidrógeno.

4.—El agua es uno de los compuestos naturales más difundidos y tal vez el más importante para el ser humano. El H_2SO_4 es el ácido de mayor aplicación industrial: petroquímica, decapado de metales, industria química en general. SO_2 como decolorante y antiséptico; H_2O_2 también, pero por ser oxidante. El selenio "gris" como sustancia elemental presenta efecto fotoeléctrico y es utilizado industrialmente; el teluro es semiconductor. Pequeñísimas proporciones de selenio tienen actividad vitamínica; en la industria del vidrio es utilizado para impartir color rojo y también para imprimir sobre metales.

Grupo V A

1. — Este grupo presenta claramente la gradación entre los elementos similares: nitrógeno y fósforo son no metales típicos; arsénico, el primero con electrones *d*, y antimonio son limítrofes, bismuto es metálico. Los átomos tienen estructura externa $ns_2\,np_3$ (orbitales p semiplenos), radio apenas mayor que VI A, energía de ionización mayor que VI A y IV A. Los números de valencia son 3+, 5+, 3—.

2. — *Nitrógeno.* — Licuefacción del aire y destilación fraccionada: es más volátil que el oxígeno. En el laboratorio, por reacción de NO_2^- y NH_4^+ lo cual se logra preparando esta sal en el momento. Se puede simplificar la interpretación en la siguiente forma:

$$ONO^- + \begin{matrix} H^+ \\ HNH \\ H \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \left(ONN \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right) \rightarrow N_2 + H_2O$$

El intermedio hipotético corresponde a un azocompuesto simple que resulta de reacciones entre grupos NO y H_2N. La gran estabilidad por baja energía de la unión triple en la molécula de nitrógeno hace que la descomposición de muchos compuestos de este elemento, relativamente estable, sea explosiva.

Fósforo. — Por reducción de fosfato de calcio con carbón, utilizando arena como fundente en horno; el fósforo blanco destila en atmósfera de CO. Se puede interpretar en dos reacciones simultáneas:

$$2\,Ca_3(PO_4)_2 + 6\,SiO_2 \rightarrow 6CaSiO_3 + P_4O_{10}$$
$$P_4O_{10} + 10C \rightarrow 10CO + P_4$$

Arsénico: $As_4O_6 + 6C \rightarrow 6CO + As_4$ (antimonio y bismuto igual pero además presentan otras materias primas posibles).

3. — Las electronegatividades son: 3,0 para el nitrógeno, y alrededor de 2 para todos los otros. Los potenciales iónicos son menores a medida que aumenta el radio, por lo que los hidruros son más ácidos hacia

Sustancia elemental	*Hidruros*	*Óxidos y oxoácidos*	*Haluros*
N_2 (gas incoloro, poco reactivo al estado molecular)	NH_3 NH_4^+ N_2H_4 NH_2 HN_3	N_2O NO N_2O_3 NO_2 N_2O_4 N_2O_5 HNO_2 $(H_2N_2O_2)$ HNO_3 NO^+ NO_2^+	NF_3 NF_5 NCl_3 NCl_5, NBr_3 NBr_5 NI_3 (sólido negro) NI_5.
P_n 3 variedades como mínimo: *blanco* P_4 (tetraedros), muy reactivo y muy soluble; *rojo* poco reactivo e insoluble; *negro* en láminas triangulares, poco reactivo.	PH_3 PH_4^+ P_2H_4 (P_2H)	P_4O_6 P_4O_{10} $(P_4O_{10})_n$ $(PO_2)_n$ H_3PO_2 H_3PO_3 H_3PO_4 HPO_3 $P_2O_7^{4+}$ $(H_4P_2O_6)$ $(PO_3)_n^{n-}$	Los haluros tienen igual fórmula que los de nitrógeno. No se conoce PI_5. $POCl_3$ PCl_5 : $PCl_4^+PCl_6^-$. PBr_5 : $Br_4P^+Br^-$
As_n *amarillo.* As_4 inestable *metálico* brillante en láminas triangulares.	AsH_3	As_4O_6 As_2O_5 AsO_3^{3-} AsO_2^- H_3AsO_4 AsO_2^-	Los trihaluros, como fósforo. AsF_5 es el único penta.

los números atómicos mayores
($AsH_3 > PH_3 > NH_3$)

mientras que los oxoácidos, de iones positivos, son más fuertes hacia el menor número atómico (nítrico); tendencia general en todas las columnas de la Clasificación Periódica.

I.—Los binarios hidrogenados, gaseosos, son tan débiles como ácidos que el amoníaco es base mediana, y por coordinación del par electrónico lleva al ácido amonio:

$$H^+ + NH_3 \rightarrow \underset{H}{\overset{H^+}{HNH}}$$

los otros son bases débiles. Por ello forman compuestos iónicos con los ácidos, de tipo sal, como las de amonio y las de fosfonio PH_4^+.

En esa secuencia, AsH_3 es ácido muy débil, dado que el potencial iónico del As^{3-}, menor que los de nitrógeno y fósforo, permite la más fácil separación de protones, la reducción de otras sustancias y la formación de compuestos como Ag_3As (ensayo de Gutzeit). SbH_3 es muy parecido y algo más inestable. Los oxoácidos siguen el orden del potencial iónico positivo, por lo que HNO_3 es el más fuerte (N^{5+}: máximo Φ del grupo). Los ácidos de número de valencia menor (HNO_2) son más débiles porque el potencial iónico positivo es menor (N^{3+}).

Los elementos fósforo y arsénico actúan como ácidos, aunque en realidad se dismutan:

$$P_4 + 3HO^- + 3H_2O \rightarrow PH_3 + 3PO_2H_2^-$$
$$4P^\circ \rightarrow P^{3-} + 3P^+$$

Por razones técnicoeconómicas de la industria, la síntesis del amoníaco y la oxidación del nitrógeno son procesos importantes. El método industrial, ideado por Haber y Bosch, se basa en la reacción

$$N_2 + 3H_2 \leftrightarrows 2NH_3 + 22\ Kcal.$$

realizada en presencia de catalizadores: hierro, óxido de aluminio y álcalis, a presión elevada para favorecer el desplazamiento del equilibrio (200 a 1000 atm.; principio de Le Chatelier) y a temperatura intermedia (500° C) para lograr velocidad suficiente sin producir desplazamiento contrario efectivo, dado que la reacción es exotérmica.

El amoníaco es un caso de hibridización sp_3 con un par electrónico no compartido, el cual lleva los ángulos de las uniones a 107° en lugar de los tetraédricos, y es coordinable como ligando en complejos, se licúa con facilidad por presión a temperatura no muy baja y constituye un solvente no acuoso, interesante y útil, autoionizado $2NH_3 \leftrightarrows NH_2^- + NH_4^+$. La solución acuosa de amoníaco se produce por uniones hidrógeno en una trama tridimensional, en que aparecen cadenas de moléculas de agua; pero en ninguna forma se justifica el "hidróxido de amonio", por lo que es recomendable escribir:

$$NH_{3\,(aq)} + H_2O \leftrightarrows NH_4^+ + HO^-$$
$$K = \frac{[HO^-]\,[NH_4^+]}{[NH_{3\,(aq)}]}$$

El ácido nítrico es la otra sustancia industrial importante por tener nitrógeno combinado. El método más empleado es por oxidación del amoníaco, según el proceso Ostwald (catalizado por platino, pues si no, daría nitrógeno):

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow[Pt]{800^\circ\ C} 4NO + 6H_2O$$
$$4NO + 2O_2 \rightarrow 4NO_2$$

El dióxido de nitrógeno da, con agua caliente, nítrico y óxido nitrico que vuelve al ciclo de oxidación. En países con energía eléctrica muy barata se ha aplicado la síntesis directa del NO por medio del arco eléctrico en solución gaseosa de oxígeno y nitrógeno.

II. — En general los elementos actúan como reductores porque se oxidan como los metales; sin embargo, pasan a número de valencia negativo oxidándolos como en $As + 3Ag \rightarrow Ag_3As$. El nitrógeno, lo mismo que en todas las demás propiedades químicas, es menos activo, pero por síntesis directa forma compuestos como Mg_3N_2.

III y IV. — El ión nitrato es ligante poco común en complejos, pero NO_2^- y NO^+ (nitrosilo) los forman en gran número: $(Co(NO_2^-)_6)^{3-}$ cobaltinitrito.

En soluciones fuertemente ácidas se forma también NO_2^+ (nitroílo) por pérdida del electrón desapareado de NO_2.

Un proceso importante es el equilibrio $2NO_2$ (gas pardo, paramagnético) $\rightleftarrows N_2O_4$ (líquido incoloro, diamagnético).

Algunos halogenuros de nitrógeno existen puros: N_2F_2, N_2F_4, NF_3, NCl_3. El NCl_3 es explosivo y se hidroliza a HClO y NH_3; NBr y NI_3 sólo son estables en medio amoniacal; NOF, NOCl, NOBr, NO_3F y NO_2Cl son covalentes y muy reactivos como oxidantes.

Los compuestos de fósforo tienen estructuras que ejemplifican bien diferentes analogías. Los óxidos P_4O_6 y P_4O_{10}, anteriormente formulados P_2O_3 y P_2O_5, conservan la estructura de P_4 en tetraedro agregando primero seis átomos de oxígeno en las aristas que unen los de fósforo y cuatro más unidos por doble ligadura a cada átomo de fósforo (ver pág. 91).

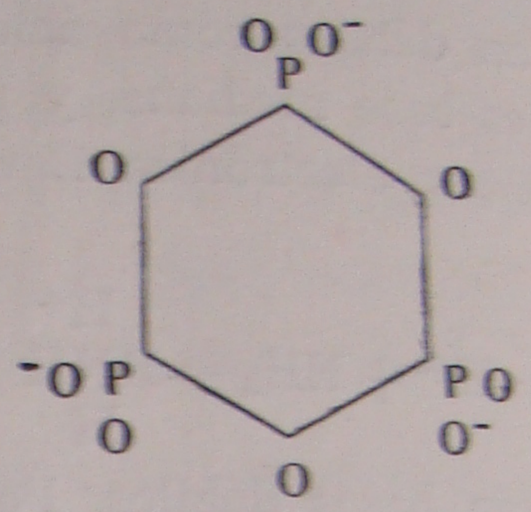
Varios compuestos de fósforo pueden relacionarse cambiando átomos de hidrógeno por oxígeno desde PH_4^+ hasta PO_4^{3-}:

H^+	H	O^-	O^-	O^-
HPH	OPH	OPH	OPO$^-$	OPO$^-$
H	H	H	H	O^-
fosfonio P^{5-}	óxido de fosfina P^{1-}	hipofosfito P^{1+}	fosfito P^{3+}	fosfato P^{5+}

lo cual justifica la aparente falla de la regla de Pauling en el hipofosforoso y fosforoso.

Por otra parte tenemos isopolianiones del fósforo:

O O	$^-$O	$^-$O	$^-$O	$^-$O
$^-$OPOPO$^-$	OP	OP	OP	OP
O O	O	O	O	O
pirofosfato (deshidratación)	polimetafosfato lineal $n(I^-)$			



Trimetafosfato cíclico

Compárese el polimetafosfato lineal con los homólogos del período, silicio y azufre:

O$^-$ O$^-$ O$^-$ O$^-$
...OSiOSiOSiOSi...
O$^-$ O$^-$ O$^-$ O$^-$

polimetasilicato lineal (n^{2-})

O O O O
...OSOSOSOS...
O O O O

polímero lineal del trióxido de azufre (neutro)

El equilibrio trimetafosfato-dimetafosfato en compuestos orgánicos como la adenosina, permite almacenar energía en los organismos vivos.

Los heteropolianiones del fósforo y del arsénico son bien conocidos, en especial $(PO_4(MoO_3)_{12})^{3-}$ y el correspondiente arseniato cuyas sales de amonio son insolubles en medio nítrico, amarillas, y solubles en solventes orgánicos.

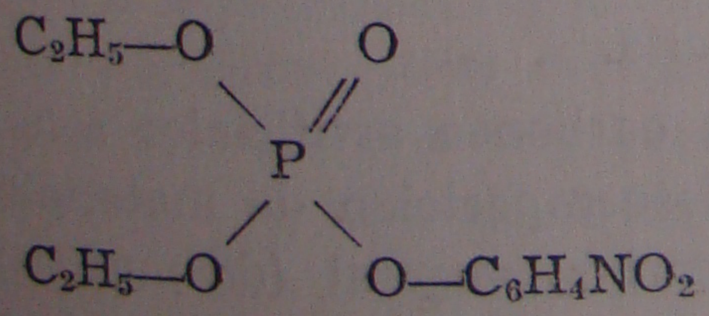
El arsénico y el antimonio dan compuestos análogos al fósforo, pero el segundo difiere al dar sólo Sb_2O_3 hidratado y tal vez Sb_2O_4, cuyas sales (antimonitos) son conocidas, además de $Sb(OH)_6^-$.

Los halogenuros son estables: son bien conocidos todos los triderivados, por ejemplo: PCl_3, $AsBr_3$, SbF_3 (fluorante), que se hidrolizan diferente del nitrógeno, por ejemplo a HCl y H_3PO_3, lo cual se justifica por la relación de potenciales iónicos de nitrógeno y fósforo respecto al protón y al hidróxido. Existen sulfuros y tionitruros.

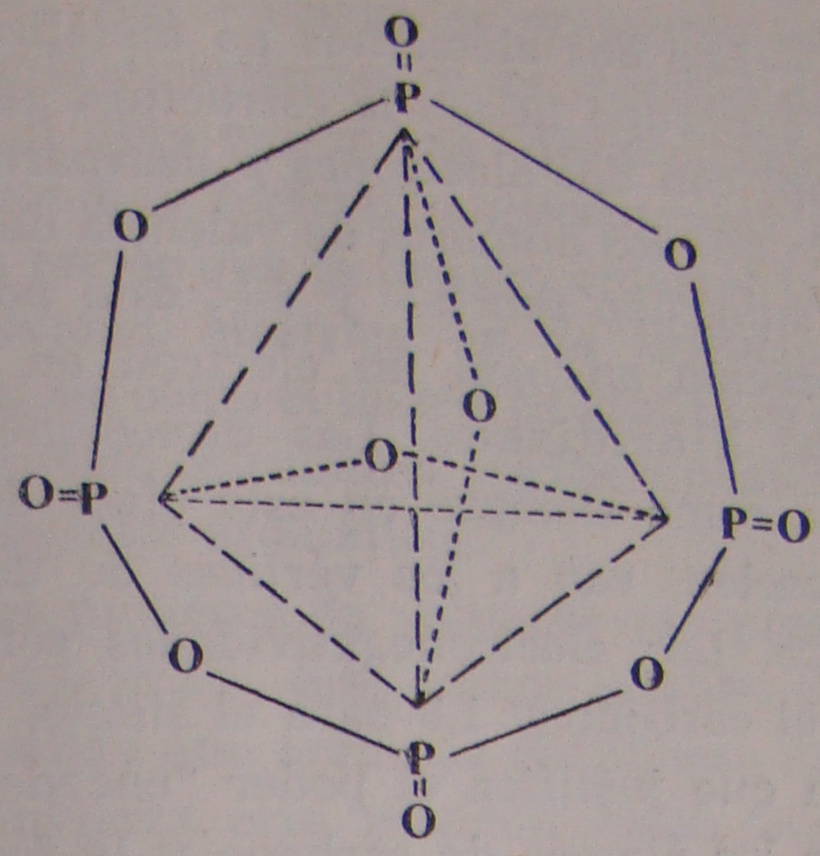
V.—Nitrógeno se determina por: el volumen de NO gaseoso; volumetría del NH_3; absorciometría de amoníaco (Nessler); nitratos y nitritos (azoicos). Fósforo generalmente como fosfato, por solubilidad de sales y por el fosfomolibdato, así como el arsénico que además puede ser determinado transformándolo en AsH_3 (Gutzeit: Ag^+, Hg^{2+}).

4.—Los fertilizantes nitrogenados, ciertos explosivos (azoturos y nitroderivados) y colorantes (azoicos, etc.) son las principales aplicaciones del nitrógeno, aparte del amoníaco (refrigerante, base), del ácido nítrico y los nitratos, y en menor escala, los nitritos. El fósforo en fertilizantes (fosfatos), como nutriente humano para ciertas deficiencias y en plaguicidas organofosforados:

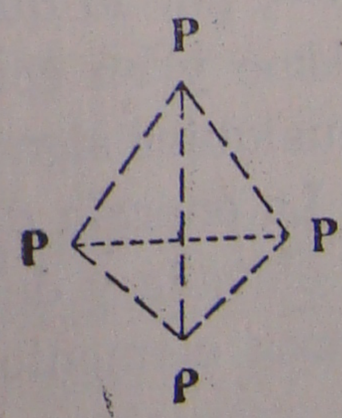
paratión



Los arseniatos de plomo y de calcio ($CaHAsO_4$) son utilizados como plaguicidas en vegetales; pequeñas cantidades de arsénico en medicina para compensar deficiencias y tonificar.



P_4O_{10}



P_4

Grupo IV A - C, Si

1. — Los dos elementos no metálicos de este subgrupo tienen la estructura general $ns_2\,np_2$ con dos electrones *p* desapareados, por lo que los números de valencia de todo este subgrupo son 2+ y 4+, éste por hibridización sp_3 con un electrón en cada orbital hibridizado. Las direcciones de unión, como siempre en esta clase de hibridización, van a los vértices de un tetraedro. Las electronegatividades son 2,5 para el carbono y 1,8 para el silicio, diferencia que justifica el poder "encadenante" de los átomos de carbono y la formación de moléculas de CO_2 en lugar del polímero SiO_2, sólo hasta cierto punto. El radio atómico es mucho menor en el carbono, aproximadamente la mitad, por lo que los potenciales iónicos son $\Phi_{C4+} = 20$, $\Phi_{Si4+} = 10$, lo cual explica mejor la formación de moléculas simples que el poder "encadenante" (catenación, concatenación). Pero por otra parte el carbono, átomo más chico, tiene también mayor potencial iónico 4—, por lo que forma cadenas consigo mismo y en combinación con elementos de cualquier signo en su número de valencia. La energía de unión C—C: 82 Kcal/mol es elevada y del orden de sus uniones con otros elementos, por lo que resulta estable, respecto a las demás, en particular a Si—Si: 43 Kcal/mol, mucho más fácil de disociar.

Mientras que el carbono es poco abundante en la corteza terrestre, a pesar de su importancia biológica y de que existen concentraciones locales que afloran (carbón, petróleo) y carbonatos minerales como el de calcio, uno de los compuestos claves de la naturaleza; al silicio le corresponde aproximadamente 25 % dado que es el constituyente común de la mayoría de las rocas en forma de silicatos complejos.

2. — El carbono no se prepara en el laboratorio, aunque puede hacérselo, como mencionaremos luego para el negro de humo y el diamante. Se lo extrae de los yacimientos de carbón (minas) formados a través de las épocas geológicas a partir de vegetales que fermentaron anaeróbicamente bajo agua, y fueron perdiendo el oxígeno y el hidrógeno de sus tejidos, sometidos a presiones y temperaturas que los llevaron a diferentes estados de "carbonización". Estos estados se han clasificado en el orden de formación a partir de los vegetales originarios, con valores aproximados.

Madera	50	44	6
Carbón natural	C %	O %	H %
Turba	60	35	5
Lignito	70	25	5
Hulla	85	10	5
Antracita	90	2	2

Los poderes caloríficos varían consecuentemente desde unas 5000 Kcal/kg para la turba hasta más de 8000 Kcal/kg para la antracita.

Los carbones artificiales son obtenidos por descomposición de materiales orgánicos: carbón vegetal (de madera), carbón animal (de huesos), coque (de hulla, raramente de petróleo), negro de humo (de gas natural o acetileno, por combustión en defecto de oxígeno).

Diamante y grafito son las dos formas puras del carbono en que se encuentra en yacimientos naturales. El diamante puede ser preparado sometiendo al carbono disuelto en hierro, a elevadas presiones por solidificación (Moissan) o reduciendo hidrocarburos con litio en recipientes cerrados (Hannay).

El silicio se puede preparar por reducción de los óxidos de silicio y silicatos por medio de Mg, Al, C y CaC_2.

$$SiO_2 + 2Mg \rightarrow 2MgO + Si \begin{cases} Si^{4+} \rightarrow Si^{o} \\ \Delta n_v^o = -4 \\ Mg^{o} \rightarrow Mg^{2+} \\ \Delta n_v^o = +2\,(\times 2) \end{cases}$$

Industrialmente, en horno eléctrico:

$$SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO$$

3.—El carbono es un ejemplo típico de polimorfismo, pues se presenta en dos formas cristalinas: diamante y grafito, transformables entre sí, muy lentamente:

$$C(d) \rightarrow C(g) \quad \Delta H = -0{,}453\ Kcal/mol$$

El diamante es un sólido durísimo (el más duro de los naturales), transparente, no conductor de la electricidad, formado por átomos de carbono unidos covalentemente en direcciones tetraédricas sp_3 con distancia constante en el espacio: 1,54 Å. forma así un enrejado continuo en que cada átomo de carbono presenta sus cuatro pares electrónicos en posiciones fijas.

El carbono tetraédrico es la unidad de donde proviene el metano, primer hidrocarburo, y por derivación, los compuestos alifáticos y alicíclicos, pues debemos recordar que el enrejado de tetraedros forma hexágonos de puntas dobladas en el espacio.

El grafito es un sólido blando, negro con lustre metálico, conductor mediano de la electricidad, constituido por átomos de carbono que están en los vértices de hexágonos (distancia: 1,415 Å), formando láminas débilmente unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals, a distancia 3,40 Å. Las uniones más cortas, en los hexágonos del grafito sugieren una proporción de doble ligadura que puede ser representada por hibridización sp_3 y resonancia a una doble unión por cada átomo de carbono; unido a otros tres en su lámina. Sin embargo es preferible imaginar hibridización sp_2 y un electrón de orbital p libre que queda "deslocalizado" en las láminas (orbital multicentrado) y explica mejor que la imagen anterior la conductividad eléctrica en la dirección de éstas, así como el lustre. El grafito es punto de partido estructural y experimental para compuestos aromáticos.

Los números de valencia que presentan son 4+ y 2+, éste menos estable, aunque a medida que aumenta el número atómico se invierte esta relación hasta llegar al Pb^{2+}, más común.

I.—Los hidruros son ácidos extremadamente débiles, sustancias neutras, insolubles en agua, dado que las bases correspondientes, por ejemplo CH_3^-, son más fuerte que OH^-. Los hidroxocompuestos son oxoácidos débiles. El ácido ortocarbónico H_4CO_4 no ha sido aislado pero se conoce una serie de derivados orgánicos como el ortocarbonato de etilo. El ácido carbónico común es

$$H_2CO_3 \rightarrow HCO_3^- + H^+ \qquad K_1 = 4{,}2 \cdot 10^{-7}$$
$$HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H^+ \qquad K_2 = 4{,}8 \cdot 10^{-11}$$

De acuerdo con la regla de Pauling el carbónico debería tener una constante cercana a la del acético (10^{-5}), pero esta divergencia se explica teniendo en cuenta que la concentración de la especie H_2CO_3 es menor que 1 % respecto al CO_2 disuelto en el agua. Se conocen sales de ambas especies que es aconsejable llamar carbonato (CO_3^{2-}) y carbonato hidrógeno o hidrógeno carbonato (HCO_3^-).

Los oxoácidos del silicio no son especies químicas definidas, pues sólo se aisla SiO_2 (aq) débilmente ácido, pero sus sales presentan los aniones SiO_4^{4-} (ortosilicato) que predomina, especialmente en la naturaleza, y SiO_3^{2-} (metasilicato) en las sales alcalinas.

II. — Los elementos son reductores y se combinan fácilmente con oxígeno, para lo cual basta recordar las etapas de reacción en la combustión del carbono:

$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO \qquad CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$

El CO es reductor enérgico y el SiO también, pero éste es un sólido difícil de obtener, aunque estable a temperatura ambiente.

III. — Bajo el tema "complejos del carbono" deberíamos incluir sólo aquellos en que este elemento o alguno de sus compuestos actúa como "átomo central". Nos limitaremos a señalar que CO y CN^- son ligandos muy comunes, así como una cantidad de aniones orgánicos de peso molecular más elevado. El CO_3^- también forma complejos.

De los complejos del silicio vale la pena mencionar aquí los héteropoliácidos, paralelos a los del fósforo y arsénico, pero solubles en ácidos (como el de germanio) cuya fórmula representativa corresponde a $H_4(Si(Mo_3O_{10})_4)$.

IV. — Entre los compuestos binarios, carburos y siliciuros son abundantes. Los carburos pueden ser divididos en tres clases, como los hidruros y nitruros: iónicos, covalentes e intersticiales. Los iónicos son derivados de dos aniones:

acetiluro C_2^{2-} (I A, I B, II A, Zn, Cd; dan HC:::CH por hidrólisis);

metanuro C^{4-} (Be, Al; dan metano por hidrólisis).

Los covalentes presentan dos tipos: molecular (CCl_4, $(CN)_2$, CS_2, hidrocarburos) y atómico (CSi; carborundum, formado por red de átomos de C y Si unidos entre sí, con estructura de diamante, por lo que es más riguroso C_nSi_n).

Por derivatización de los hidrocarburos es posible construir toda la química orgánica con más de 2×10^6 compuestos, a comparar con sólo cientos de miles de compuestos de todos los demás elementos. Recordar diferentes series de hidrocarburos: *alifáticos* (cadenas abiertas ramificadas o no, saturados, no saturados, con dobles o triples uniones); *alicíclicos* (ciclos saturados o no, pero sin características aromáticas ni terpénicas); *aromáticos* (ciclos con uniones múltiples conjugadas, electrones deslocalizados en orbitales π y "aromaticidad" estructural), y *terpénicos* (cadenas o ciclos que pueden considerarse, aunque sea hipotéticamente, polímeros del isopreno C_5H_{10}; existen bicíclicos).

Los hidruros del silicio, *silanos*, son conocidos hasta Si_6H_{14}. Por hidrólisis de diclorosilanos, por ejemplo $(CH_3)_2SiCl_2$, se obtienen compuestos polimerizados, con oxígeno haciendo puente, llamados siliconas (los monómeros, como $(CH_3)_2SiO$, tienen fórmula de "cetonas" del silicio).

En la naturaleza existen silicatos y silicoaluminatos complejos que pueden ser considerados cadenas o redes espaciales, polímeros de SiO_4^{4-} en los que se sustituyó Si^{4+} por Al^{3+} y por lo tanto queda una carga positiva en déficit en cada sustitución, formando aniones complejos que se equilibran con cationes, comúnmente alcalinos y alcalino-térreos. Las estructuras conocidas son cadenas simples, p. ej. en piroxenos; cadenas dobles y filamentosas como en el amianto; cadenas múltiples laminares como mica y talco; y cíclicos, p. ej. berilo y silicoaluminatos tridimensionales (ver 3.2 Geometría química).

V. — El carbono se reconoce como reductor a partir de sus compuestos o como *CO*; también se lo transforma en CO_2 y se mide su volumen (gasimetría) o se lo combina químicamente (volumetría). El silicio es reconocido como SiO_2 insoluble en ácidos fuertes y volatilizable por ataque fluorhídrico a SiF_4. Otro método aplica la

absorciometría del complejo amarillo, heteropoliácido del molíbdico, soluble en agua y solventes orgánicos.

4.—Las aplicaciones industriales y biológicas de compuestos de estos elementos son numerosísimas, y sólo recordaremos algunas: destilación de la hulla, destilación seca de la madera, petróleo y gas natural (petroquímica), hidrogenación del carbón (petróleo sintético) entre las inmediatas del carbono; polímeros y plásticos, quimioterápicos, pesticidas y plaguicidas orgánicos entre las derivadas. El grafito para moderar reacciones nucleares y en lubricantes. El diamante es piedra preciosa y, en menor caldad, es utilizado para abrasivos y perforadoras.

El silicio presenta los silicatos industriales, vidrio (silicatos complejos de alcalinos y alcalino-térreos con diferentes agregados), cemento (silicoaluminatos complejos de calcio); las siliconas, de mayor resistencia térmica y química que los polímeros de carbono correspondientes; abrasivos como el carborundum y piedras preciosas como la esmeralda.

Grupo III A - Boro

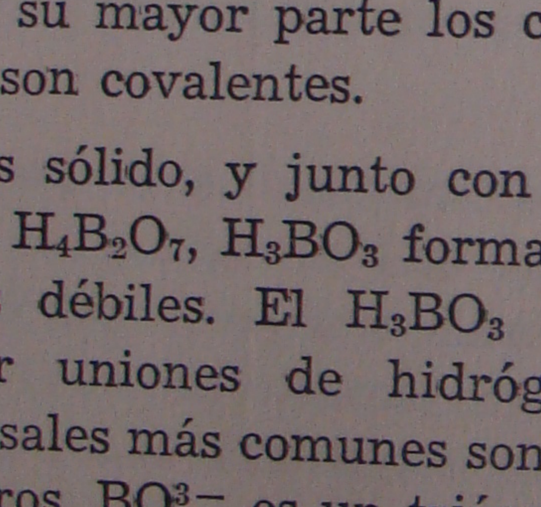
1. — Único no metal del grupo, pues del aluminio (III A) y el escandio (III B) en adelante, todos son metales. La estructura electrónica externa es $2s_2\,2p$, hibridizado en sus combinaciones a $2(sp_2)_3$ con forma plana y ángulos de 120° entre las tres direcciones de unión. Es un elemento poco abundante en la naturaleza, pero por dar boratos —algunos solubles— aparece localizado en grandes yacimientos salinos de bórax y otros poliboratos complejos. El número de valencia en todos los compuestos conocidos es 3+, aunque debe considerarse a los boranos como excepcionales.

2. — El elemento es obtenido a partir de H_3BO_3 poco soluble, por acidificación de boratos naturales, luego deshidratando a B_2O_3 y reduciendo éste por medio de un metal adecuado (Na, Mg, Al).

3. — Se parece al silicio por su elevado potencial iónico y electronegatividad. En consecuencia, en su mayor parte los compuestos binarios son covalentes.

I. — El B_2O_3 es sólido, y junto con sus oxoácidos HBO_2, $H_4B_2O_7$, H_3BO_3 forma un grupo de ácidos débiles. El H_3BO_3 forma láminas por uniones de hidrógeno ($Ka = 10^{-9}$). Las sales más comunes son las de los dos primeros. BO_3^{3-} es un triángulo plano como NO_3^- y el metaborato da un trímero cíclico en posición cis:

$(BO_2)_3^{3-}$



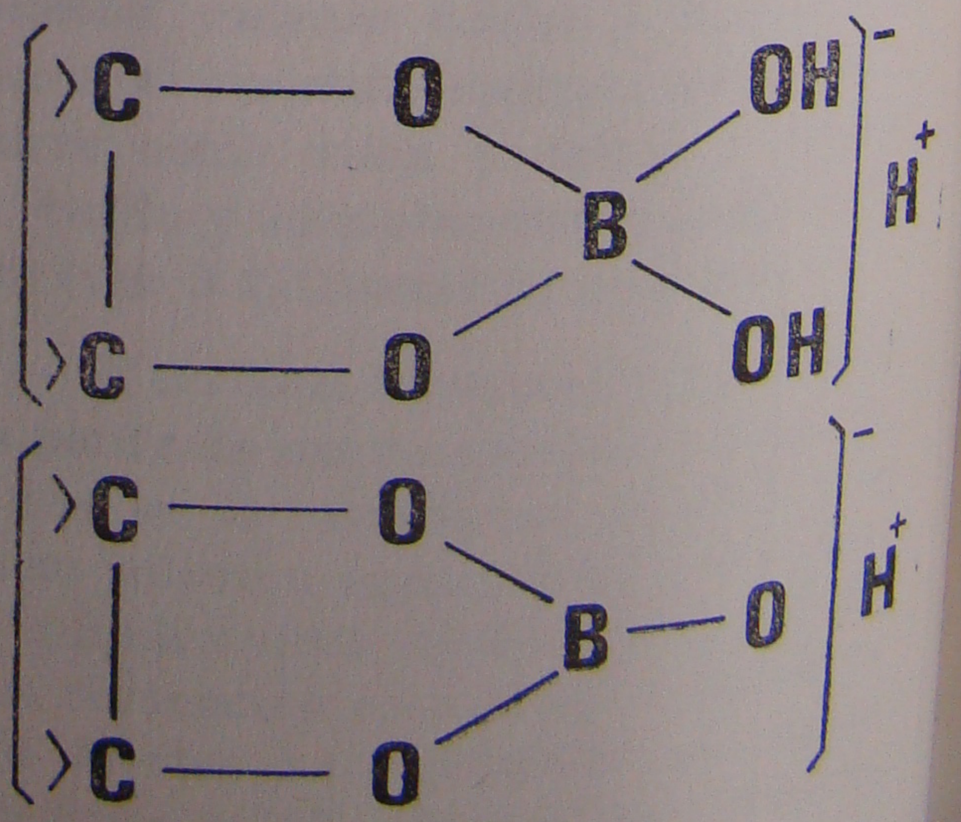
Trímero cíclico del metaborato

Por complejación con dialcoholes forma quelatos de mayor fuerza como ácidos ($K = 10^{-5}$) según estructuras pie de página.

II, III y IV. — El elemento es reductor. Forma complejos como los anteriormente indicados y además con β-dicetonas, con nº c = 4. Los cuatro derivados halogenados son covalentes, triangulares; se hidrolizan a ácido bórico. Todos son aceptores, en especial respecto a moléculas con nitrógeno y oxígeno $F_3B:NH_3$. Los complejos de tipo BF_4^- y BH_4^- son importantes por su estructura y como catalizadores. Los boranos, desde el diborano B_2H_6 hasta $B_{10}H_{14}$ tienen fórmulas de difícil interpretación estructural. Se conocen el borazol $B_3N_3H_6$ (benceno inorgánico) cíclico y el nitruro de boro B_nN_n isoelectrónico con el carbono, en dos variedades, una de ellas de dureza similar al diamante.

V. — Analíticamente se lo reconoce por la llama verde de compuestos volátiles (BF_3, $(CH_3)_3BO_3$) o por complejos coloreados con curcumina y con quinalizarina.

4. — Las aplicaciones del boro y sus compuestos son importantes: en vidrios especiales y esmaltes; el ácido bórico es antiséptico y conservador, abrasivos como nitruro de boro, en metalurgia y aleaciones, en reactores nucleares y en combustibles "espaciales".



4.4.3. Metales representativos.

Grupo I A

1.—Son los alcalinos, con estructura externa ns y nº de valencia único. La mayoría de los compuestos son iónicos y solubles en agua; incoloros si el anión lo es. Sodio y potasio abundan en la corteza terrestre, donde superan 2,5 %; existiendo además proporciones relativamente elevadas, sobre todo de sodio, en el contenido salino del agua de mar. Las sustancias elementales forman parte del grupo de los metales livianos.

2.—Electrólisis de sales fundidas, en general como cloruros o hidróxidos, con un fundente, p. ej. Na_2CO_3 o $CaCl_2$ para NaCl. Los electrodos industriales son de hierro y grafito, y se agrega diafragma para separar las zonas anódica y catódica. Rubidio y cesio por calciotermia de los cloruros. El francio fue obtenido en 1946 por desintegración radiactiva.

3.—Los radios son los mayores y las energías de primera ionización son las menores de cada período, de ahí su reactividad. Se trata de elementos de baja electronegatividad, desde 0,7 en francio y cesio hasta 1,0 en el litio. Los metales son blandos y pueden cortarse fácilmente. Las energías de hidratación son relativamente bajas (salvo litio) en el ciclo de Born y Haber.

I.—Los hidróxidos e hidruros alcalinos son básicos porque los aniones HO^- y H^- son bases fuertes (capaces de ceder pares electrónicos en coordinación y tomar protones) mientras que los cationes desde Li^+ a Fr^+ son extremadamente débiles como ácidos. Como consecuencia, son neutras las sales de ácidos fuertes, cuyos aniones son bases débiles (I^-, Br^-, Cl^-, SO_4^{2-}).

II.—Los metales son reductores muy fuertes con potenciales normales que van desde 3,02 v para litio hasta 2,00 v en cesio: encabezan por lo tanto la serie electroquímica junto con los alcalino-térreos.

III y IV.—Los hidruros son iónicos, con estructura de NaCl, incoloros y forman sales de aniones complejos: BH_4^- y AlH_4^- Los óxidos M_2O son iónicos, incoloros y reaccionan con agua formando los hidróxidos correspondientes. Los peróxidos M_2O_2 y superóxidos MO_2 con conocidos así como los ozónidos MO_3, siendo los compuestos de los dos últimos grupos paramagnéticos y fuertemente coloreados, con los aniones O_2^- y O_3^-. Mientras que la reacción de oxígeno y litio produce Li_2O, sodio da el peróxido Na_2O_2, y los demás los superóxidos. Los hidróxidos son iónicos y existen hidroperóxidos (MOOH). Los halogenuros son iónicos salvo algunos derivados de litio, y tienen estructura de cloruro de sodio, excepto CsCl, CsBr y CsI; son más solubles que los de otros metales.

El litio tiene potencial iónico y propiedades parecidas al magnesio (relación diagonal): se combina directamente con nitrógeno (Li_3N, que con agua da amoníaco e hidróxido como todos los nitruros de esta clase) y forma también carburo; fluoruro, carbonato, fosfato y oxalato son poco solubles. En los complejos orgánicos tienen números de coordinación 4 y 6, pero el litio tiene sólo 4.

V.—El calor de la llama, que confieren los iones alcalinos, es el mejor método analítico y se aplica cuantitativamente en las fotometrías de llama. Como compuestos insolubles son usados el uranilacetato de zinc o magnesio para sodio, y perclorato o cobaltinitrito para potasio. Los perclorados permiten separarlos por solubilidad diferencial en agua y alcoholes. Por cromatografías, en especial de resinas de intercambio, se logra llegar a excelentes separaciones.

4. — Las grandes industrias de los metales alcalinos son las que producen cloruro y nitrato por extracción a partir de fuentes naturales (agua de mar, salinas; nitro, caliche o salitre) y las que, por reacción química, llevan a los carbonatos.

Debemos mencionar el proceso Solvay que a partir de cloruro de sodio, carbonato de calcio y amoníaco, permite obtener hidrogenocarbonato de sodio y, por calcinación de éste, carbonato de sodio (soda Solvay). Las reacciones fundamentales son:

$$CO_2 + H_2O + NH_3 \rightarrow NH_4HCO_3$$

$$NH_4HCO_3 + ClNa \rightarrow NH_4Cl + NaHCO_3$$

$$NaHCO_3 \rightarrow \tfrac{1}{2}\,CO_2 + \tfrac{1}{2}\,H_2O + \tfrac{1}{2}\,Na_2CO_3$$

La baja solubilidad del hidrogenocarbonato permite separarlo, secarlo para utilizarlo como tal, o bien calcinarlo para transformarlo en carbonato. La economía del proceso reside en que el amoníaco vuelve al ciclo y sólo el cloruro de calcio queda como subproducto. De los millones de toneladas anuales de carbonato de sodio que se produce, una cuarta parte va a la industria del vidrio y otra cuarta parte a la del jabón.

Las otras industrias importantes son las de preparación de los metales y del hidróxido de sodio (soda cáustica) por electrólisis; en menor escala, la obtención del sulfato de sodio de yacimientos como los provenientes de lagunas de la provincia de Buenos Aires y la preparación industrial de los fosfatos de sodio. Los otros metales alcalinos y sus compuestos son de menor importancia industrial, pero los métodos siguen pautas similares a las del sodio.

Grupo II A

1. — Son los alcalino-térreos, con estructura externa ns_2 y nº de valencia único 2+. Las energías de tercera ionización son tan elevadas que no se llega a 3+, y en solución el cambio entálpico de hidratación de los iones 2+, por mayor potencial iónico, estabiliza esa valencia respecto a 1+. La mayoría de los compuestos son iónicos e incoloros si el anión lo es. La solubilidad de las sales presenta muchos valores bajos, empezando por los hidróxidos, pero berilio y magnesio presentan diferencias dado su tamaño, que les otorga un potencial iónico más elevado, por lo que se hidratan con más facilidad que los demás. Calcio con cerca de 3,5 %, y magnesio con alrededor de 2 %, son abundantes en la corteza terrestre, especialmente como carbonatos; también existen en cantidades significativas entre las sales del agua de mar. Las sustancias elementales forman parte del grupo de los metales livianos.

2. — Electrólisis de sales fundidas, en general cloruros o fluoruros, con otros haluros, a veces de alcalinos, como fundentes. El magnesio es precipitado del agua de mar como hidróxido por medio de $Ca(OH)_2$, y luego el óxido puede reducirse por medio de aluminio o de carbón, aprovechando que no forma carburo, a diferencia de los que le siguen. Un método moderno parte del carbonato de magnesio al cual por calcinación pasa a óxido; éste, tratado por ferrosilicio al vacío se reduce a magnesio, que destila. El radio fue obtenido en 1898 por los esposos Curie en los residuos de la pechblenda.

3. — Los radios y las energías de ionización siguen a las de los alcalinos. También los siguen en baja electronegatividad desde radio ($e_n = 0{,}9$) hasta calcio ($e_n = 1{,}0$),

con ascenso a 1,2 para magnesio y 1,5 para berilio. Son metales más duros que los alcalinos, especialmente los más livianos. En la analogía diagonal, el berilio se parece mucho al aluminio, en particular por su hidróxido insoluble y anfolito.

I.—Los hidróxidos e hidruros alcalinotérreos son básicos porque los aniones HO^- y H^- son bases fuertes mientras que los cationes 2+ son algo débiles como ácidos, pero ya en Ca^{2+} y más aún en Mg^{2+} y Be^{2+}, el potencial iónico elevado les confiere leve acidez en las combinaciones con aniones bases débiles. En consecuencia, los hidróxidos son más insolubles que los alcalinos, y la insolubilidad aumenta desde Ra hasta Be, p. ej. $Ba(OH)_2$ 5,6 g/100 ml, $Mg(OH)_2$ 0,0009 g/100 ml; siendo $Be(OH)_2$ anfolito que se disuelve aproximadamente a pH 13 como $Be(OH)_4^{2-} = BeO_2^{2-} + 2H_2O$, por eso el metal berilio es el único de este grupo que se disuelve en álcalis fuertes.

II.—Los metales son reductores enérgicos con potenciales normales que van desde 2,90 v para bario hasta 1,85 v en el berilio: secuencia inversa a la de los alcalinos, atribuible a las energías de ionización elevadas de berilio y magnesio y en parte a las entalpias de sublimación. Hasta calcio, los metales se inflaman espontáneamente en el aire y reaccionan violentamente con el agua; el magnesio sólo con vapor por encima de 100° C y el berilio ni siquiera al rojo. Todos los elementos son atacables por ácido diluidos, pero el berilio es pasivado por el nítrico.

III y IV.—La mayoría de los compuestos son iónicos, pero el berilio, dado el elevado potencial iónico de Be^{2+} se estabiliza por covalencia. Calcio, estroncio y bario forman hidruros MH_2 más estables que los alcalinos y parecidos químicamente. Los nitruros M_3N_2 son estables y dan amoníaco por hidrólisis. Se puede obtener los óxidos por combinación directa de los metales y también por calcinación de los carbonatos, a elevadas temperaturas.

Los óxidos son más estables cuanto menor el número atómico porque el ión O^{2-} es comparable en radio a los cationes del grupo y predomina la atracción por potencial iónico (BeO es el más estable); mientras que en la descomposición de los carbonatos (CO_3^{2-} es relativamente grande), la variación del radio catiónico influye poco y el factor decisivo es la estabilidad del óxido: se descomponen con mayor facilidad $BeCO_3$ y $MgCO_3$ porque BeO y MgO son más estables que los de estroncio y bario.

El óxido de berilio casi covalente, con estructura de wurtzita, no se hidroliza a hidróxido, mientras que el $Ba(OH)_2$ es estable aun a temperatura de fusión. Los demás óxidos tienen estructura iónica de cloruro de sodio. Los peróxidos son conocidos; más estables a mayor número atómico, por lo que el BaO_2 fue utilizado industrialmente para obtener H_2O_2 por acidificación. Los halogenuros van desde el BeX_2, covalente y volátil, hasta BaX_2 iónico. Los complejos más estables son los de berilio, con número de coordinación 4, y los de mayor radio presentan también 6, por ejemplo en los del etilendiaminotetraacetato (EDTA).

V.—Los métodos analíticos más importantes son:

a) Color de la llama y su fotometría de emisión, que se puede extender a magnesio;

b) Absorciometría por eriocromo o por amarillo de tiazol para magnesio; quinalizarina y otros colorantes para berilio;

c) Gravimetrías, de sulfato para bario y estroncio, oxalato para calcio y fosfato amónico para magnesio;

d) Volumetrías con EDTA y permanganimetría de oxalatos.

4. — El magnesio y el calcio son iones fundamentales en la nutrición y terapia, animal y vegetal. La industria del yeso

$$CaSO_4.2H_2O \rightarrow CaSO_4.\tfrac{1}{2}H_2O + 1\tfrac{1}{2}H_2O$$

mantiene su interés para moldes, revestimientos y modelado. La cal ($i_h < 0{,}45$), obtenida por descomposición del carbonato, tiene importancia tradicional para construcciones (morteros), revestimientos y neutralizaciones industriales. Los cementos pueden ser considerados en primera instancia silicoaluminatos de calcio capaces de fraguar con "índice de hidraulicidad" $i_h > 0{,}45$:

$$i_h = \frac{SiO_2\% + Al_2O_3\% + Fe_2O_3\%}{CaO\% + MgO\% + (Na_2O\% + K_2O\%)}$$

Los vidrios son silicatos de calcio y otros metales que lo ablandan e impiden la cristalización de éste: sodio, potasio, plomo ("cristal"), etc. Tienen $i_h > 3$, y los especiales contienen boro, arsénico, etc. El berilio se usa en aleaciones livianas, p. ej. en bronces antichispa y en instalaciones nucleares.

Grupo III A - Aluminio, galio, indio y talio

1. — Son metales, que siguen al boro en su grupo, con estructura externa $ns_2\,np_1$ y nº de valencia 3+, aunque 1+ es estable en talio y se conoce para el indio. El aluminio es el metal más abundante en la corteza terrestre (8 %), mientras que los otros son escasos. El galio tiene punto de fusión cercano a la temperatura ambiente (29° C).

2. — El aluminio se obtiene por electrólisis en el medio anhidro del Al_2O_3 proveniente de la purificación de la bauxita, con fluoruro como fundente. La reacción es

$$Al_2O_3 \rightarrow 3/2\,O_2\,(\text{ánodo}) + 2Al\,(\text{cátodo})$$

pero en el ánodo se descarga algo de flúor, que es necesario reponer en la cuba-horno, calentada por la corriente que circula. Los restantes son recuperados en metalurgias de otros metales: el galio en zinc o aluminio, indio y talio de piritas; pero el indio aparece también en blenda y casiterita.

3. — Las electronegatividades varían regularmente desde 1,5 en aluminio hasta 1,8 en talio. Son metales blandos, reductores, que forman óxidos blancos adherentes, salvo talio. Los iones en solución son

$$M(OH)_2^+ \quad MOH^{2+} \quad M(H_2O)_6^{3+} \quad M(OH)_4^-$$

La basicidad aumenta y la acidez disminuye desde Al^{3+} hasta Tl^{3+}; en consecuencia, aluminio y galio dan ácidos e hidróxidos anfolitos ($Al(OH)_4^-$, $Ga(OH)_4^-$), pero el $(Ga(H_2O)_6)^{3+}$ tiene una constante de acidez inesperadamente alta: $Ka \cong 10^{-3}$. Los compuestos de indio recuerdan a los de galio, pero no es anfolítico, y además da compuestos monovalentes. Los hidróxidos trivalentes son macromoléculas, que pueden considerarse óxidos hidratados, blancos, salvo el de talio que es pardo. Todos los trivalentes se hidrolizan. El talio forma además el TlOH blanco.

II. — Los metales son reductores, más a menor nº atómico. In^+ es reductor y Tl^{3+} es oxidante:

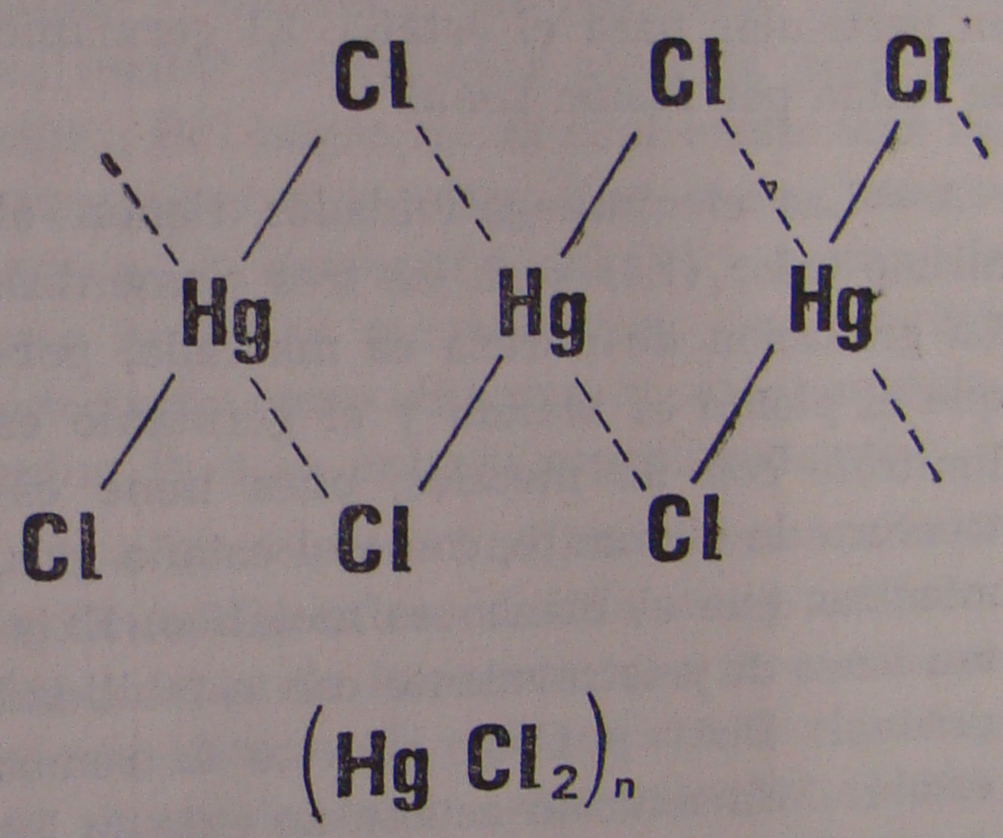
$$Tl^{3+} + 2e \rightarrow Tl^+ \qquad \Delta \varepsilon_o = 1{,}25 \text{ v}.$$

III y IV. — El aluminio forma un hidruro polimerizado $(AlH_3)_n$ y el anión complejo AlH_4^- con litio; ambos muy reductores. Los óxidos trivalentes M_2O_3 ya han sido mencionados. El Tl^+ se parece en general al Pb^{2+}, con el cual es isoelectrónico, y al K^+ (el TlOH es una base fuerte); los halogenuros tienen propiedades como los del plomo; p. ej. son solubles en agua caliente pero, a diferencia de éstos, insolubles en acetatos. Los halogenuros de aluminio III son covalentes salvo el AlF_3, que es iónico; el AlCl volátil se obtiene por reducción del $AlCl_3$ con aluminio a 1000° C. Los monovalentes del indio son reductores, p. ej. In_2O, InCl, InBr, InI. Como el galio, forma compuestos MCl_2 cuya estructura parece corresponder a $M^I(M^{III}Cl)$. Los sulfuros son blancos, salvo el Tl_2S, que es negro.

Forman complejos como el aluminio, p. ej. con oxálico y oxina; el número de coordinación es 6. Los alumbres de fórmula $M^IM^{III}(SO_4)_2.12H_2O$ son sales bien cristalizadas en que M^I = Li, Na, K, Ag, Tl, NH_4; y M^{III} = Al, Ga, In, Ti, Cr, Fe.

Por el color de la llama y métodos conexos se pueden reconocer el indio (lila) y el talio (verde). La precipitación de hidróxidos con calcinación a óxidos y los oxinatos, son métodos gravimétricos aplicables en general. El TlI y el Tl_2CrO_4 pueden usarse para determinarlo. Los oxinatos pueden separarse, por centrifugación, filtración o extracción, y ser valorados volumétricamente con bromo. Absorciométricamente existen reactivos orgánicos muy empleados, p. ej. aluminón, rodamina B, alizarina y ditizona.

4. — Las aplicaciones del aluminio son amplísimas: metal liviano casi inoxidable para estructuras, en aleaciones (con Mg y Si, p. ej.) para aviones, utensilios domésticos, etc.; en pinturas como pigmento protector, en aluminotermias; como óxido, es usado en refractarios y abrasivos. El galio ha sido propuesto como líquido termométrico; el indio en superficies reflectoras por su pulido especial; el talio como veneno para animales dañinos.



Grupo IV A - Germanio, estaño, plomo

1. — Son los metales de este grupo, con estructura electrónica exterior $ns_2\,np_2$ y, en consecuencia, nº de valencia 2+ y 4+, ésta más estable en los primeros elementos y lo contrario para los iones bivalentes: germanio tetravalente y plomo bivalente son los comunes de cada elemento. Son poco abundantes en la corteza terrestre, pero germanio es muy escaso.

2. — El germanio y el estaño por reducción del GeO_2 con hidrógeno y del SnO_2 con carbón. El plomo por una etapa inicial de autoxidorreducción del sulfuro similar a la del cobre, que luego se termina por carbón. Pueden ser refinados electrolíticamente de solución acuosa y esto se aplica en particular para el estaño. El germanio se refina por fusión zonal.

3. — Las electronegatividades tienen el mismo valor (1,8) para los tres elementos. La gradación de dureza es marcada, porque el plomo es blando y el germanio es limítrofe con no metales, pues tiene estructura de diamante, como el estaño gris, mientras que el blanco es metálico. Existen iones di y tetravalente con estabilidad gradual: Pb^{2+} y Ge^{4+} son los extremos estables. En solución acuosa no existen los tetravalentes como tales, sino MO^{2+} o bien como complejos MX_6^{2-} y $M(OH)_6^{2-}$.

I. — Son anfóteros en las dos series de valencias y como bivalentes presentan, en solución, MOH^+, $M(OH)_3^-$, $M(OH)_4^{2-}$, MX^+, MX_3^- y MX_4^{2-}. Los hidróxidos son insolubles, blancos, y su acidez baja desde germanio GeO_3H_2, GeO_4H_4 (ácidos débiles), hasta plomo que da base débil; son además productos usuales de hidrólisis. Los óxidos tienen propiedades químicas consecuentes pero los de plomo son coloreados: PbO_2 pardo, PbO en dos variedades (masicote amarillo, litargirio rojo), Pb_3O_4 minio rojo.

II. — Los elementos son reductores débiles, el Ge^{2+} es reductor enérgico, el Sn^{2+} es mediano y muy usado, mientras que el Pb^{2+} es reductor débil. El plomo tetravalente es un oxidante poderoso:

$$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$$
$$\Delta \varepsilon_o = 1{,}46\ v$$

III y IV. — El germanio, como el silicio, forma heteropoliácidos con molibdico, y su sal de amonio es soluble

$$(NH_4)_4(GeO_4(MoO_3)_{12}) \text{ o}$$
$$(NH_4)_4(Ge(Mo_3O_{10})_4).$$

Estaño y plomo forman complejos con halógenos y otros aniones, como acetato: $SnCl_4^{2-}$, $PbCl_3^-$, $PbCl^+$, $Pb(CH_3COO)_4^{2-}$. Los dihaluros, en especial de plomo, son iónicos, pero los tetrahaluros son covalentes y el $SnCl_4$ es volátil. El GeS_2 es blanco.

V. — El germanio se reconoce analíticamente luego de la destilación como $GeCl_4$ por medio de reactivos orgánicos o bien como heteropoliácido. El estaño como Sn^{2+} reductor y el plomo electrolíticamente por formación de PbO_2 (oxidación anódica) o por gravimetría de $PbSO_4$, soluble en acetato.

4. — El germanio es usado en transistores. Como material para cañerías, electrodos de baterías, soldaduras y aleaciones fusibles, el plomo metálico tiene numerosas aplicaciones; algunos de sus compuestos son importantes en revestimientos de protección y pinturas, p. ej. minio, albayalde $PbCO_3$. $Pb(OH)_2$, etc. El estaño es un metal cuyo óxido es adherente, de ahí su aplicación para proteger, en especial como película fina, p. ej. hojalata y "papel".

Grupo V A - Antimonio, bismuto

1. — La estructura electrónica exterior $ns_2\,np_3$ de estos elementos es lo que lleva a los números de valencia 3+ y 5+. Naturalmente que en la segunda sólo presentan oxocompuestos, complejos y compuestos covalentes.

2. — El bismuto aparece a veces al estado nativo, pero los minerales comunes son los sulfuros, los cuales pueden ser tostados a óxidos y reducidos por carbón.

3. — El antimonio ($e_n = 1{,}9$) presenta modificaciones alotrópicas, la metálica es blanda y presenta unidades Sb_3 y Sb_4 en estado de vapor; la amarilla se parece al fósforo blanco. Del bismuto, con igual electronegatividad, sólo se conoce la forma metálica que al estado de vapor presenta Bi y Bi_2. Esto confirma que los limítrofes entre metales y no metales, difíciles de definir específicamente en uno u otro grupo son, además del antimonio: el arsénico, el germanio y, aunque no metálicos, el silicio y el boro.

I. — El bismuto de valencia 5+ es ácido y aparentemente forma bismutatos. El antimonio da $Sb(OH)_3$ anfolito que pasa a $Sb(OH)_4^-$ o SbO_2^- y antimoniatos de estructura discutida, tal vez $Sb(OH)_6^-$ y $H_2SbO_4^-$.

II. — Las sustancias elementales tienen potenciales negativos medianos respecto al hidrógeno, por lo que sólo reaccionan con ácidos oxidantes. El Sb_2O_4 no es oxidante pero el Bi_2O_5 lo es poderosamente, por lo que no se lo ha obtenido puro y aún se discute si sus derivados, los bismutatos como $NaBiO_3$ son mezclas de óxidos:

$$Na_2O.Bi_2O_5$$

III y IV. — Los complejos más numerosos del antimonio son los hexahaluros, p. ej. SbF_6^-, pero son conocidos los derivados de M^{3+} como BiI_4^-, $SbCl_5^{2-}$, $SbBr_6^{3-}$. Los pentafluoruros son aceptores covalentes y volátiles, pero los demás halogenuros no se forman, salvo de antimonio (V): $SbCl_6^-$ y $SbBr_6^-$. Los trihaluros, en cambio, presentan todos los compuestos posibles; los de antimonio, más covalentes que los de bismuto, se hidrolizan en solución acuosa y dan los oxocationes MO^+ y $M(H_2O)_6^{3+}$ precipitando sales "básicas" (diferencia del As^{5+}). Los sulfuros trivalentes son los únicos conocidos, el de antimonio ácido de color anaranjado y el de bismuto negro insoluble en álcalis.

V. — El antimonio se puede reducir a la sustancia elemental negra por medio de hierro, pero las mejores reacciones son las de SbI_4^- y $SbCl_6^-$ con rodamina B en benceno, donde dan color púrpura. El bismuto puede reconocerse por reducción con Sn^{2+} en medio fuertemente alcalino, pues precipita Bi° negro, de la cual existe una variante por inducción. Una buena separación es la extracción del BiI_4^- anaranjado que luego se reconoce por otro reactivo adecuado como ditizona, y aun por rodamina B si se extrajo específicamente.

4. — Aleaciones fusibles, a las cuales el antimonio confiere dureza, como soldaduras y tipos de imprenta, que se expanden al solidificarse. El antimoniuro de aluminio se comporta como semiconductor (obsérvese posición de antimonio, germanio y aluminio en la Clasificación).

Grupo VI A - Polonio (ver en "no metales")

Es producto de desintegración del radio y así fue descubierto, con propiedades parecidas al bismuto. Es radiactivo, por emisión α pasa a plomo. Es posible que dé iones, HPo^- y Po^{2-} además de Po^{2+}, y también los números de valencia 4+ y 6+. Parece existir como Po^{4+}, PoO^{2+} y PoO_3^{2-}, así como PoO_2. En la actualidad se lo obtiene por bombardeo del bismuto con neutrones.

4.5. METALES RELACIONADOS

1.—También llamados elementos de transición, ubicados en la Clasificación Periódica en los subgrupos B, respecto de los representativos (algunos autores los colocan en A, excepto I B y II B). Se agrupa así a los elementos que tienen electrones de valencia en orbitales *d* además de *s*, o sea los electrones exteriores serán:

$$ns_2\ (n-1)d_x \quad (x = 1,\ 2,\ \ldots,\ 10)$$

III B	*IV B*	*V B*	*VI B*	*VII B*
Sc	Ti	V	Cr	Mn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc
La *	Hf	Ta	W	Re
Ac **	104			

	VIII B		*I B*	*II B*
Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Os	Ir	Pt	Au	Hg

Salvo el hierro, que constituye 5 % de la corteza terrestre, y el titanio, ca. 0,5 %, los demás son poco abundantes (menos de 0,02 %), pero vanadio, cromo, manganeso, cobalto, níquel, cobre, zinc y mercurio aparecen concentrados en minerales localizados o bien acompañan a otros comunes como impurezas; y los del grupo del platino, plata y oro, además de cobre y mercurio, aparecen en estado nativo. El subgrupo III B está relacionado químicamente con los de las series 4 f - lantánidos y 5 f - actínidos; los subgrupos IV B a VII B son metales que responden hasta cierto punto a su ubicación, mientras que los tercetos de VIII B presentan a hierro, cobalto y níquel, metales que se comportan como di y trivalentes, y los seis del grupo del platino que llegan hasta 8+ (OsO_4, RuO_4). Los subgrupos I B y II B dan iones estables mono y divalentes de tipo seudo-gas inerte.

2.—El método general de preparación de los metales responde a la reducción química de óxidos por medio de carbón, pero los del grupo del platino aparecen nativos, así como oro y plata. Titanio, zirconio y hafnio son obtenidos por acción simultánea de carbón y cloro sobre el dióxido respectivo, lo cual lleva al tetracloruro, que es reducido en fase vapor por magnesio. El vanadio se obtiene como ferrovanadio por reducción simultánea de óxidos y lo mismo se aplica al manganeso. Niobio y tantalio son separados como heptafluocomplejo y luego, reducidos por electrólisis, dan polvos que son sinterizados. Todos ellos, y en especial titanio y vanadio, pueden ser preparados por descomposición térmica de los tetraioduros.

La reducción del cromo puede efectuarse con aluminio luego de separar el hierro; las de molibdeno y wolframio, por medio de hidrógeno. También para los óxidos de manganeso puede utilizarse aluminio, pero el tecnecio se obtiene por reacción nuclear:

$$^{98}_{42}\mathrm{Mo} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{99}_{42}\mathrm{Mo} \rightarrow {}^{99}_{43}\mathrm{Tc} + \mathrm{e}^-$$

o en la fisión del uranio (6 %).

El renio, impureza de los sulfuros de cobre y de molibdeno, es oxidado a 7+ y precipitado como $KReO_4$, que se reduce con hidrógeno.

El níquel forma con CO a 60° C el complejo gaseoso que se descompone a 180° C:

$$Ni(CO)_4 \xrightarrow{180^\circ C} Ni + 4CO \text{ (método de Mond).}$$

La metalurgia del cobre procede, como ya hemos visto, por autoxidorreducción del sulfuro. La plata y el oro, nativos, son extraídos por disolución en cianuro oxidando con oxígeno del aire, y ulterior reducción con zinc; o bien por amalgamación. El cadmio y el zinc por reducción con carbón y destilación fraccionada; el mercurio como sulfuro, es tostado y pasa a metal.

3.—Todos estos metales forman aleaciones fácilmente, de ahí sus amplias aplicaciones tecnológicas. En general tienen densidad, punto de fusión y punto de ebullición elevados, pero las electronegatividades varían gradualmente desde 1,1 en lantano y actinio hasta 2,4 en el oro.

Los radios atómicos disminuyen en cada período a partir de los elementos del subgrupo III B hasta el VIII B, con un ligero aumento en I B y II B, pero en promedio son pequeños. La contracción lantánida hace aún menores las diferencias entre los períodos 5º y 6º, de ahí la similitud entre zirconio y hafnio, y entre niobio y tantalio, por ejemplo. Las energías de primera ionización, como se discute extensamente en el capítulo correspondiente, indican que los electrones diferenciales entran a orbitales *d* como si fueran internos, y que los electrones s_2, que pueden considerarse externos, tienen energías muy cercanas a los *d*, por lo que forman en el átomo gaseoso un conjunto prácticamente homogéneo ("hibridizado", degenerado).

I.—Los hidróxidos de valencia máxima varían desde los básicos como el $Sc(OH)_3$, blanco y gelatinoso, hasta manganeso, que da el ácido fuerte de Mn^{7+}, pasando luego por hierro, cobalto, níquel y cobre, básicos hasta el zinc, que es anfolito. Ese principio de regularidad se mantiene en los dos períodos siguientes sólo en la primera parte, pues los metales del grupo del platino y el oro se comportan como acídicos, mientras que plata, cadmio y mercurio son básicos. La variación se relaciona con la capacidad de rutenio, rodio, osmio, iridio y platino para tener números de valencia elevados, que son ácidos, lo cual no es explicable por medio de los datos disponibles. Los hidroxocompuestos con números de valencia menores son menos ácidos; sin embargo, Fe^{2+} en medio alcalino fuerte forma $Fe(HO)_6^{4-}$.

II.—Los metales del subgrupo III B son reductores enérgicos con potenciales normales inferiores a 2 v, valores que rebajan a 1,5 v y casi 1,0 v en los subgrupos IV B, V B y manganeso. Hierro, cobalto y níquel son reductores suaves con potenciales normales alrededor de 0,3 v, pero renio y el grupo del platino tienen valores negativos para $M^o \rightarrow N^{n+} + ne^-$ entre —0,3 y —1,2 v, llegándose a —1,68 en el oro y —0,79 en el mercurio; zinc y cadmio son reductores medianos. De las otras especies, MnO_4^- y $Cr_2O_7^{2-}$ son oxidantes enérgicos, ReO_4^- y MnO_2 medianos, mientras que Cr^{2+}, Fe^{2+} y Ti^{3+} son reductores usados en química analítica y orgánica.

III y IV.—Es el grupo que da mayor número de complejos por elemento, con números de coordinación 4 y 6 predominantemente. Los ligandos más importantes son NH_3, CO, NO, CN^-, NO_2^-, O_2^{2-} y los halógenos. El titanio da complejos peroxo, no sólo en solución ácida sino también alcalina.

Se puede decir en general que hidruros, carburos y nitruros son intersticiales, pero existen compuestos de composición definida MC, M_2C, M_3C_2, MN. Los óxidos son muy numerosos y corresponden a los números de valencia que indicamos a continuación, a los que agregamos otros, "irregulares":

III B	*IV B*	*V B*	
3+	4+	5+	4+ 2+
	TiO Ti_2O_3		V_2O_3

VI B		*VII B*			
6+	4+	7+			
CrO	Cr_2O_3	MnO	Mn_2O_3	MnO_2	Mn_3O_4
			Re_2O_3	ReO_2	ReO_3
Mo_2O_3	Mo_2O_5				

VIII B	*I B*	AgO
2+ 3+	1+	*II B*
Fe_3O_4 Co_3O_4 NiO_2	CuO	2+
RuO_2 RuO_4 IrO_2		(Hg_2O)
OsO_2 OsO_4 PtO_2 PtO_3		

Los de número de valencia elevada son covalentes: OsO_4, RuO_4 y Re_2O_7 son volátiles. Recordaremos que los hidróxidos de número de valencia máximo saturado de hidroxilos son blancos, incluyendo AgOH y posiblemente $Cu(OH)_2$, si se lo pudiera obtener anhidro. En los subgrupos V B y VI B es notable la tendencia a formar isopoliácidos: muy marcada en vanadio, que formando VO_4^{3-} y VO_3^- incoloros, da isopolianones amarillos; menor en cromo, que presenta el dicromato, y notable en wolframio y molibdeno: $Mo_7O_{24}^{6-}$ (paramolibdato) y $Mo_8O_{26}^{4-}$ (octomolibdato). Recordemos los heteropoliácidos con silicato, germanato, fosfato y arseniato, entre otros. Los halogenuros abundan en todos los subgrupos y números de valencia, en especial fluoruro y cloruro, pues para números de valencia superiores, bromuro y ioduro son inestables por redox interna. Los números de valencia 2+ dan compuestos iónicos, no así los superiores, pero aun los divalentes presentan polimerización y forman complejos, como en molibdeno, paladio, cobre y cadmio, a los cuales puede atribuírsele fórmulas $M(MCl_4)$, no conductores al estado líquido. Los sulfuros son coloreados: III B, IV B, Nb y Ta incoloros e hidrolizables; vanadio pardo, cromo verde e hidrolizable.

V. — Existe una variedad enorme de iones, muchos de ellos coloreados. El color de los iones hidratados está relacionado con las transiciones electrónicas *d* y el número de electrones no apareados, así como éste lo está con el paramagnetismo.

En solución acuosa las especies verdaderas están hidratadas y como oxoaniones, a partir del número de valencia 3+: TiO^{2+}, VO_2^+ (dioxovanadio V), VO^{2+} (monoxovanadio IV), VO^+ (monoxovanadio III), VO_3^-, VO_4^{3+}, MoO^{4+}, etc. El Au^{3+} no existe libre sino como complejo.

Las reacciones analíticas son numerosas:

Nº de electrones *d*	0-10	1-9	2-8	3-7	4-6	5
Nº de electrones no apareados	0	1	2	3	4	5
Color (hidratado)	incoloro	azul-violeta	verde	violeta-rosa	azul-violeta	rosa-pardo
Momento magnético (Bohr)	0	1,7-1,8	3	4	5	5,9
Iones	Ti^{4+} Cu^{1+} Sc^{3+} Zn^{2+}	Ti^{3+} V^{4+} Cu^{2+}	Ti^{2+} V^{3+} Ni^{2+} Nb^{3+} (azul)	V^{2+} V^{3+} Co^{2+}	Cr^{2+} Mn^{3+} Fe^{2+} (verde) Co^{3+}	Mn^{2+} Fe^{3+}

III B por medio de los hidróxidos y colorantes complejantes; titanio por peróxido en medio ácido que da color anaranjado, o con ácido cromotrópico; zirconio y hafnio forman con alizarina en medio ácido un complejo rojo; el vanadio por acción del agua oxigenada da peroxovanadio rojo a anaranjado según el medio; niobio y tantalio, por complejación con oxalato y fluoruro, y el niobio con tiocianato sobre su ion trivalente; el cromo es determinado por peróxido en medio ácido en que el peroxocrómico azul es extraíble, o por difenilcarbazida; molibdeno por reducción y tiocianato, wolframio como héteropoliácido con fosfavanádico; manganeso por oxidación a permanganato; y renio precipita el nitrón como perrenato.

Los reactivos para hierro, cobalto y níquel son respectivamente: tiocianato o fenantrolina, tiocianato o nitroso R, dimetilglioxona. Osmio y rutenio pueden ser destilados como tetróxidos, paladio (II) precipita con dimetilglioxima y platino (IV) como cloroplatinato de potasio o amonio; todos los de este grupo por reducción a metales. Dietilditiocarbamato para el cobre, con extracción; rodanina para plata y oro; ditizona prácticamente para todos; sulfuro en medio cianurado precipita cadmio en forma específica; difenilcarbazida y reducción a mercurioso o metal con formación de amalgama; son las reacciones analíticas más importantes para estos elementos.

4.—Las aplicaciones metalúrgicas son fundamentales, en especial para aceros y ferroaleaciones de los elementos de la zona marcada de la Clasificación Periódica y en particular manganeso, cromo, titanio, vanadio, molibdeno y wolframio. Elementos del grupo III B aparecen en el mischmetal; titanio, tantalio y otros del grupo son usados en reactores químicos y cohetes espaciales por su resistencia a la corrosión, debida en gran parte a la formación de óxidos adherentes. Wolframio es el metal del filamento en lámparas eléctricas. Para catalizadores metálicos los del grupo del platino y también níquel y oro; principalmente con 10 % de iridio se endurece el platino. Bronces son las aleaciones de cobre y estaño, latones las de cobre y zinc. El cobre sirve además para endurecer a la plata (20 %) y al oro (10 %), y es el conductor eléctrico industrial por excelencia. El zinc se utiliza como protección catódica del hierro en cañerías y en galvanizado.

El dióxido de titanio es el pigmento blanco de mayor poder cubriente; el pentóxido de vanadio es el catalizador industrial para la síntesis del sulfúrico; y el trióxido de cromo, cauterizante en odontología. Esmaltes y pinturas azules parten de óxidos de cobalto, las sales de cobre son empleadas contra plagas vegetales y como fungicidas, p. ej. en pinturas, "caldos agronómicos", piletas de natación. Los halogenuros de plata, en las emulsiones fotográficas; el oro para colorear vidrio como "púrpura de Casius" y en alhajas, también en éstas, la plata y los elementos del grupo del platino. El sulfuro de cadmio es pigmento amarillo utilizado en la tecnología de pinturas. El mercurio es líquido termométrico y barométrico obligado, además de aplicarse a compuestos medicinales.

Actínidos

1. — Su estructura externa es $5f_x\ 6d_1\ 7s_2$; son parecidos al actinio.

Ac : $5f_0\ 6d_1\ 7s_2$

	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm
x =	1	2	3	4	5	6	7
	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
x =	8	9	10	11	12	13	14

Torio y uranio existen en proporción de millonésimas en la corteza, y actinio, neptunio y plutonio acompañan al uranio como trazas. Estos dos últimos y los demás, fueron sintetizados por reacciones nucleares. Ya hemos dicho que el principal mineral de torio es la monazita y los de uranio son la pechblenda y la carnotita. Esta serie de elementos, paralela a la de los lantánidos, fue predicha por Bohr, aunque se diferencia porque el número de valencia 3+ recién predomina a partir del americio, mientras que torio, protoactinio y uranio, con sus números respectivos 4+, 5+ y 6+ fueron ubicados hasta hace pocos años en los subgrupos IV A, V A y VI A.

Ac	Th	Pa	U	Np
3 +	4 +	5 +	**6 +** 4 +	6 + **5 +**
	(3 + 2 +)	(4 + 3 +)	5 + 3 +	4 + **3 +**

4. — Material para pilas y bombas nucleares, especialmente torio, uranio y plutonio. Antiguo uso en señales autofluorescentes, p. ej. en relojes.

Se trata de metales reductores con potenciales normales alrededor de 2 v. El actinio es un típico elemento del subgrupo III A. El torio actúa como tetravalente, el catión es incoloro y su hidróxido gelatinoso; son conocidos ThI_3 y ThI_2. El protoactinio es pentavalente y parecido a niobio y tantalio, pero el estado 4 + es fácil de obtener por reducción. El uranio tiene 6+ como más común (UO_2^{2+}, $U_2O_7^{2-}$: amarillos), pero existe U^{5+} inestable, U^{4+} verde y U^{3+} rojo, reductores. El óxido obtenido por calcinación al aire es U_3O_8 negro verdoso.

2. — Son obtenidos por reducción de los halogenuros por medio de alcalinos o alcalino-térreos (calciotermia de UF_6), por electrólisis, y muy puros, descomponiendo térmicamente ioduros como UI_4 y PaI_5. Los métodos de separación se basan en el uso de resinas de intercambio y de extracción por solventes, este último más importante que en el caso de los lantánidos. El fosfato de tributilo es muy eficiente como extractante de los nitratos.

3. — Las electronegatividades varían poco entre 1,1 y 1,3. Son todos radiactivos.

Las distribuciones electrónicas regulares han merecido las mismas objeciones que en el caso de los lantánidos, dándose igual solución: el electrón d_1 no existiría salvo en actinio, curio y laurencio, o como prefieren algunos sólo en el laurencio. Los números de valencia son resumidos en el siguiente cuadro:

Am	Cm	Bk	Pu	Cf
3 +	3 +	3 +	6 + 5 +	3 +
4 + 5 + 6 +	(4 +)	4 +	**4** + 3 +	

Han sido obtenidos innumerables compuestos de uranio con halógenos: mencionaremos UF_6 incoloro, que hierve a 56,5° C; son conocidos complejos con CO_3^{2-} y asociaciones iónicas con NO_3^-. Neptunio y plutonio son parecidos químicamente al uranio pero sus estados 5+ y 4+ son más estables que los correspondientes de dicho elemento. El neptunio y el plutonio dan iones coloreados: NpO_2^+ verde azulado, Np^{4+} verde amarillento, Np^{+3} rosa, PuO_2^{2+} naranja, Pu^{4+} amarillo pardo, Pu^{3+} azul violáceo, que son complejados con facilidad. La forma más estable del americio es Am^{3+} rosa, así como el curio, da Cm^{3+}, pero se conoce CmO_2 negro. Parece extenderse la estabilidad de 3+ a los más pesados.