

Chemistry of the metallic elements - Química de los elementos metálicos
Department: Inorganic chemistry
Writer: Mario González Jiménez
www.mariogonzalez.es

Tema 1. Geoquímica

Es una disciplina de la química cuyo objetivo es: el conocimiento de la abundancia o frecuencia relativa y su distribución en la corteza terrestre, atmósfera, universo...

Teorías del origen de la tierra

- Teorías de la condensación
 - En 1755, Immanuel Kant propone que los planetas se forman por la unión o condensación de nubes de gases y polvo. Posteriormente, en 1800, Chamberlain dice que estas nubes giran alrededor del sol y están en movimiento. Más tarde, Gerard Pieter Kuiper añade que el movimiento no es laminar sino muy turbulento, produciéndose planetas más grandes cuando las condensaciones ocurren a mayor distancia del sol.
- Teorías de la fragmentación
 - Parten de la existencia de un gran acontecimiento catastrófico. Georges Louis Leclerc, conde de Buffon propone que el sol y una estrella chocan, explotando dicha estrella dando lugar a los cuerpos celestes. En 1950 Fred Hoyle postula que el sol estuviese en contacto con una estrella de gran densidad, que con el tiempo chocan y la estrella explota y da lugar a los cuerpos celestes.

La teoría que está más admitida es la de la condensación.

Características físicas de la tierra

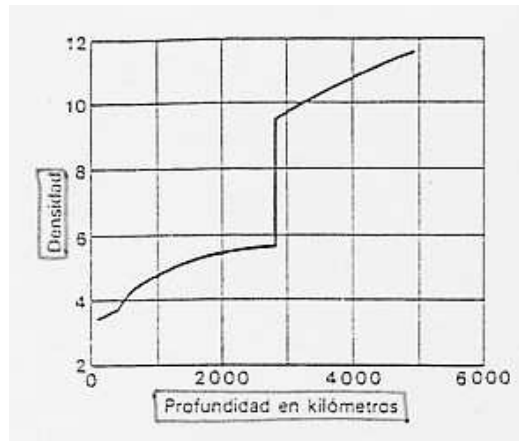
- Su forma se había supuesto que era redonda ya que los cuerpos celestes eran redondos en los eclipses la sombra arrojada sobre la luna era redonda. Newton demostró que la tierra era esférica con un movimiento de rotación y debido a este movimiento estaba achatada y era elipsoidal. Lo demostró con un péndulo.
- Se consideran las medidas oficiales las de Clarke:
 - Radio ecuatorial terrestre: 6378 Km
 - Radio polar terrestre: 6356 Km
- De estas medidas deducimos que:
 - El ecuador mide 40.075 Km
 - La superficie terrestre es: $510 \cdot 10^6 \text{ Km}^2$
 - El volumen terrestre es: $1.083.319 \cdot 10^6 \text{ Km}^3$
- También podemos deducir la densidad media de la tierra, sólo necesitamos conocer la masa, que la obtenemos de la fuerza de atracción de dos cuerpos:

$$F = K \frac{MM'}{R^2}$$

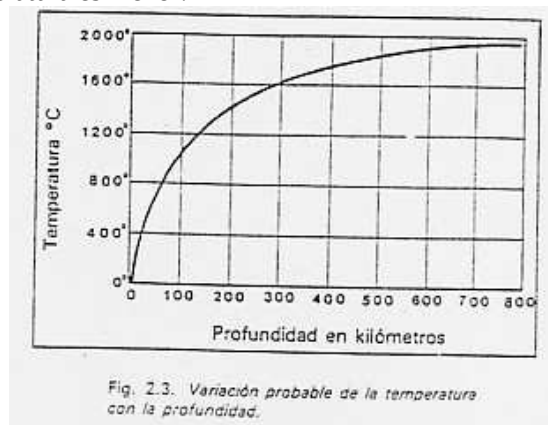
utilizamos un péndulo y la constante la obtenemos por una balanza de torsión: $K = 6,67 \cdot 10^{-11} \text{ N m}^2 \text{ Kg}^{-2}$

$$g = K \frac{M_T}{R^2} \Rightarrow M_T = 5,975 \cdot 10^{24} \text{ Kg}$$

luego, la densidad media es $5,52 \text{ g / cm}^3$ (el valor más alto del sistema solar), sin embargo, la densidad de los compuestos de la corteza terrestre es mucho menor, lo que indica que el núcleo debe tener una densidad enorme



- Se ha observado que según descendemos 100 m en la tierra, aumenta la temperatura 3 °C, es lo que se denomina el gradiente geotérmico. Posteriormente, según descendemos el aumento de la temperatura es menor.



Para explicar este calor se han formulado 2 teorías:

- Cuando se formó la tierra, los compuestos aislantes de la corteza permitieron guardar el calor
- En el centro existen elementos radiactivos que se desintegran desprendiendo calor

Características químicas y composición de la tierra

- La teoría aceptada actualmente es la de Victor Moritz Goldschmidt (1922), según la cual la tierra está constituida por un núcleo interior compuesto por metales pesados, fundamentalmente hierro y níquel, que tiene un radio de 3500Km. Encima hay un manto de sulfuros y óxidos de metales con un radio de 1770 km. Y por último existe una capa de 1200 Km compuesta principalmente por silicatos.
- Esta teoría se basa en:
 - La diferente velocidad de propagación de las ondas sísmicas a través de la tierra, lo que indica cambios de composición.
 - Por el análisis de los meteoritos que han llegado a la tierra. Existen dos tipos:
 - Meteoritos féreos: similares al centro de la tierra
 - Meteoritos pétreos: similares a la corteza de la tierra
 - Considerando las propiedades químicas de un fundido de un alto horno, que forma varias capas cuando solidifica. En el fondo se encuentra el hierro metálico y otros metales reducidos. Más arriba están los sulfuros y óxidos de metales de

Diagram illustrating the distribution of components during the decarburization of cast iron:

- Top layer: Escoria (slag)
- Middle layer: S^{2-} and O^{2-} ions
- Bottom layer: Fe, M (iron and metal)

- Podemos clasificar todos los elementos químicos en tres grupos:
 - Litófilos: Son los elementos que tienen potenciales de reducción muy bajos, suelen formar enlace iónico, y tienen especial tendencia a formar compuestos oxigenados. Se acumulan preferentemente en el manto.
 - Siderófilos: Son elementos muy pesados y densos, además su potencial de reducción es mayor que el hierro. Tienen un enlace puramente metálico
 - Calcófilos: Tienen un comportamiento químico intermedio entre los de los dos grupos antes mencionados y muestran especial afinidad por el azufre, con el que se combinan para formar sulfuros.
- Existe un cuarto grupo, el de los elementos atmósfilos, al que pertenecen el N_2 y los gases nobles, ya que se encuentran preferentemente en la atmósfera
- Un elemento no tiene porque se exclusivo de una sola clasificación, pudiendo estar en dos, pero tiene una preferencia
- Explica la abundancia de litófilos en la corteza terrestre, así como la escasez que presentan los siderófilos y calcófilos.

Frecuencia de los elementos químicos

4

Frecuencia de los elementos en la corteza terrestre (g por Tn)

O	466.000	Y	40	Cs	1
Si	277.200	Li	30	Ho	1
Al	81.300	Nd	24	Eu	1
Fe	50.000	Nb	24	Tl	1
Ca	36.300	Co	23	Tb	0,9
Na	28.300	La	18	Lu	0,8
K	25.900	Pb	15	Hg	0,5
Mg	20.900	Ga	15	I	0,3
Ti	4.400	Th	10	Sb	0,2
H	1.400	Sm	7	Bi	0,2
P	1.180	Gd	6	Tm	0,2
Mn	1.000	Pr	6	Cd	0,2
F	700	Sc	5	Ag	0,1
S	520	Hf	5	In	0,1
Sr	450	Dy	5	Se	0,09
Ba	400	Sn	3	Ar	0,04
C	320	B	3	Pd	0,01
Cl	200	Yb	3	Pt	0,005
Cr	200	Er	3	Au	0,005
Zr	160	Br	3	He	0,003
Rb	120	Ge	2	Te	0,002
V	110	Be	2	Rh	0,001
Ni	80	As	2	Re	0,001
Zn	65	U	2	Ir	0,001
N	46	Ta	2	Os	0,001
Ce	46	W	1	Ru	0,001
Cu	45	Mo	1		

Observamos varios detalles: Tan sólo los 8 primeros elementos suman el 99% de la masa de la corteza terrestre. De estos 8, el O ocupa casi el 50%.

- En la abundancia de los elementos en los meteoritos podemos distinguir entre los meteoritos pétreos, que tienen una composición prácticamente igual a la composición de la corteza terrestre, y los meteoritos férreos, compuestos en su práctica totalidad por metales pesados, con una composición propia del núcleo central de la tierra.

Contenido de metales nobles en meteoritos férreos (g por Tn)

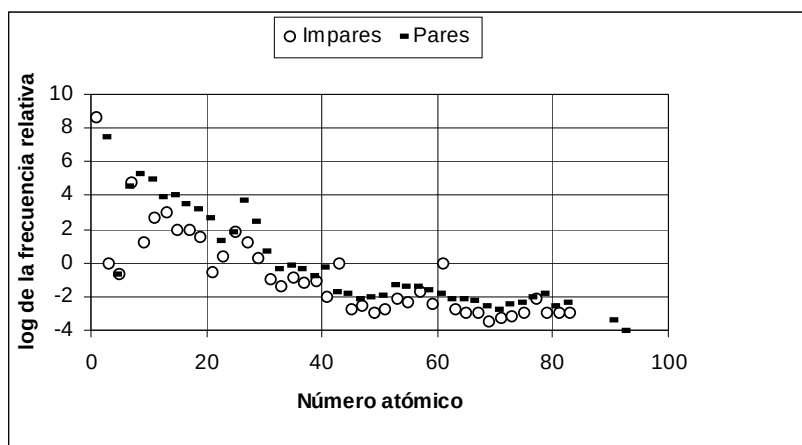
Pt	20
Ir	5
Rh	5
Pd	10
Au	5
Ni	80.000
Ge	500
Ag	5

- De las múltiples tablas que existen, nosotros utilizamos la de Clarke y Washington, basada en los estudios espectrales de la radiación que llega a la tierra. Observamos varios detalles:

- Los elementos pares son más abundantes que los elementos impares.
- La gran abundancia de hidrógeno y de helio.
- A partir del elemento 15 la disminución es prácticamente constante.

Frecuencia relativa de los elementos en el Universo (átomos por 10.000 átomos de silicio)

1	H	4,0 X 10 ⁸	30	Zn	4,9	59	Pr	0,004
2	He	3,1 x 10 ⁷	31	Ga	0,11	60	Nd	0,014
3	Li	1,0	32	Ge	0,51	61	Pm	-
4	Be	0,20	33	As	0,04	62	Sm	0,007
5	B	0,24	34	Se	0,68	63	Eu	0,002
6	C	35.000	35	Br	0,13	64	Gd	0,007
7	N	66.000	36	Kr	0,51	65	Tb	0,001
8	O	215.000	37	Rb	0,07	66	Dy	0,006
9	F	16	38	Sr	0,19	67	Ho	0,001
10	Ne	86.000	39	Y	0,09	68	Er	0,003
11	Na	440	40	Zr	0,55	69	Tm	0,0003
12	Mg	9100	41	Nb	0,01	70	Yb	0,002
13	Al	950	42	Mo	0,02	71	Lu	0,0005
14	Si	10.000	43	Tc	-	72	Hf	0,004
15	P	100	44	Ru	0,015	73	Ta	0,0007
16	S	3750	45	Rh	0,002	74	W	0,005
17	Cl	90	46	Pd	0,007	75	Re	0,001
18	Ar	1500	47	Ag	0,003	76	Os	0,010
19	K	32	48	Cd	0,009	77	Ir	0,008
20	Ca	490	49	In	0,001	78	Pt	0,016
21	Sc	0,28	50	Sn	0,013	79	Au	0,001
22	Ti	24	51	Sb	0,002	80	Hg	0,003
23	V	2,2	52	Te	0,047	81	Tl	0,001
24	Cr	78	53	I	0,008	82	Pb	0,005
25	Mn	69	54	Xe	0,040	83	Bi	0,001
26	Fe	6000	55	Cs	0,005	90	Th	0,0004
27	Co	18	56	Ba	0,037	92	U	0,0001
28	Ni	270	57	La	0,020			
29	Cu	2,1	58	Ce	0,023			



Distribución de los elementos en la corteza terrestre

- Solidificación magmática

- Al enfriarse el magma, empezó la cristalización fraccionada de las especies químicas (las cuales pasaron así a constituir los minerales) hasta llegar a formar una corteza sólida. Algunos minerales cristalizaron antes que otros, y en este orden influyó la abundancia de los elementos y factores físicos como el punto de fusión y la energía de red:

$$U = \frac{Z^+ Z^- e^2 A N}{d^2} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

La ecuación de Born-Mayer depende de:

$Z \rightarrow$ Carga de los cationes

$e \rightarrow$ Carga del electrón

$A \rightarrow$ Constante de Madelung

$N \rightarrow$ Número de Avogadro

$d \rightarrow$ Suma de los radios catiónicos

$n \rightarrow$ Exponente de Born

- Al ir enfriándose, se va produciendo la formación de fases sólidas de temperatura de fusión diferenciada. De acuerdo con esto, dentro de la fase de solidificación magmática suelen distinguirse tres etapas:

- De cristalización primaria: En ella se produce la cristalización de los óxidos refractarios de mayor densidad (magnetita, cromita, ilmenita y olivino), los cuales por su elevada densidad, se encuentran en capas profundas de la tierra.

- De cristalización principal: En esta etapa cristalizan los silicatos y aluminosilicatos. Los principales cationes que se encuentra formando parte de los minerales citados son: Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , y K^+ . Los iones de radio pequeño y carga elevada (por efecto de esta causa en la energía reticular del compuesto resultante) se suelen encontrar, preferentemente, en los minerales que se forman en esta etapa.

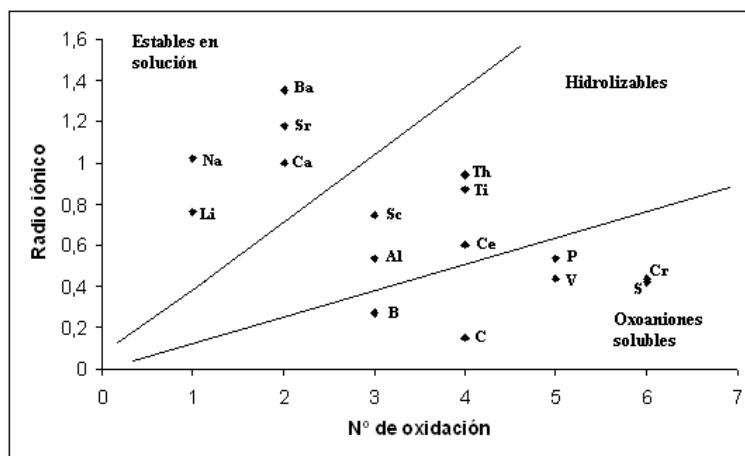
- De cristalización residual: En esta etapa se forman las pegmatitas, las cuales contienen iones con alta carga o muy voluminosos como para haber formado minerales en las dos primeras etapas. Además en el magma residual existen muchos gases, como CO_2 , O_2 , H_2S , HCl , ó H_2O , que reaccionan con los elementos formando minerales estables, por la temperatura: óxidos, sulfuros... o bien por reacciones de precipitación: cloruros, sulfatos... Estos minerales se aglomeran y dan lugar a los yacimientos.

- Sedimentación

- Una vez formada la corteza terrestre, ésta se ve sometida a la acción de agentes mecánicos y químicos (por acción del agua y de los compuestos gaseosos que constituyen la atmósfera). Como consecuencia de ello se producen en la corteza terrestre una serie de procesos tanto físicos (disgregación y disolución) como químicos que afectan a las capas más externas de la litosfera (fundamentalmente a las pegmatitas).

- Los cambios térmicos y la acción de partículas sólidas arrastradas por los vientos fuertes originan el desmoronamiento de rocas superficiales (en especial de las más blandas) produciendo partículas de superficie específica suficientemente elevada como para resultar atacables por los agentes químicos constituyentes de la atmósfera.

- La acción del H_2S puede dar lugar a la formación de sulfuros, mientras que la del SO_2 conduce a la formación de sulfatos
- La acción del oxígeno y del agua producen la oxidación e hidrólisis de determinados componentes de la corteza terrestre para formar diversas especies oxigenadas
- El ataque del CO_2 conduce a la formación de carbonatos
- El agua disuelve muchas sustancias solubles en ella que contienen determinados aniones y cationes. La disolución es arrastrada y en muchos casos (al evaporar el agua) origina yacimientos sedimentarios. Se suele considerar que aquellos cationes de potencial $(q/r) < 4$ pasan directamente a disolución acuosa y permanecen en ella, mientras que los de $(q/r) > 12$ tienden a formar oxoaniones; los de $4 < (q/r) < 12$ en medio reductor permanecen en disolución (como cationes), mientras que en medio oxidante precipitan en forma de combinación oxigenada (como ocurre, por ejemplo, con el $\text{Fe}(\text{OH})_3$).
- Los minerales más inertes (químicamente menos activos) a la acción de los reactivos antes mencionados permanecen inalterados y se van acumulando en el fondo de la zona erosionada.



Estado natural de los elementos químicos en la corteza terrestre

Na, K – Cristalizaron como silicatos, feldespatos, en la solidificación principal del magma fundido. Al ser solubles en el agua, se disolvieron y fueron llevados y concentrados en el agua del mar. Ocurre que:

$$\text{Na} / \text{K}_{\text{mar}} \gg \text{Na} / \text{K}_{\text{rocas}}$$

La relación entre el sodio y el potasio en el mar es mucho mayor que en las rocas, a pesar de que el Na y el K tienen la misma solubilidad en el agua. Esto es debido a que las arcillas tienen una gran afinidad por el potasio, que lo atrapa por cambio iónico. Además el potasio es esencial para las plantas que lo absorben y lo retienen.

Li – Debido a su pequeño radio y pequeña carga no solidificó pronto, quedándose en el magma residual, mezclándose con los minerales ferromagnesianos.

Mg – Se separó en la primera solidificación con el hierro, ya que tiene alta energía reticular, formando aleaciones Mg-Fe, que dan lugar a minerales de alta energía reticular. Además es muy soluble en agua, por lo que hay grandes cantidades en el mar.

Ca – Es muy abundante, por lo que solidifica en todas las etapas. En la primera etapa como apatito (fosfato), en la segunda en los silicatos (feldespatos), en la tercera etapa,

precipitó como óxido de calcio. El calcio se solubiliza hasta que encuentra carbonatos dando precipitados de mármol, si encuentra sulfatos precipita como yeso.

Sr – También es muy abundante, por lo que le ocurre exactamente lo mismo que al Ca. Además forma el sulfuro de estroncio (estroncianita).

Ba – Más o menos le ocurre lo mismo, se disuelve bien, formando carbonatos (witherita), o sulfatos (barita), minerales y precipitados muy insolubles en agua. Las sales cristalizan formando salinas: se explotan más las salinas, que el propio catión. Estas sales se llaman sales de escombreras.

Al – Está presente en todas las etapas de solidificación magmática. En la primera etapa solidificó en forma de espinelas (aluminato de magnesio o de sodio). En la siguiente etapa entró en las arcillas. En la solidificación residual aparece como criolita (Na_3AlF_6). En los procesos sedimentarios, se modifican las arcillas y aparecen las bauxitas (que son óxidos de aluminio con diferentes grados de hidratación, formados a partir de los silicatos en medio básico).

Sc – Entra a formar parte de los minerales del hierro, ya que tienen radios y cargas semejantes.

Y y Lantánidos – Tienen un volumen grande, por lo que no solidificaron en las dos primeras etapas y cristalizaron en el magma residual formando monoacitas (fosfatos) y ceritas (fluorocarbonatos).

Actínidos – De los cuales el Th es el más abundante, forman la troyanita (ThO_2) y la pechblenda (U_3O_8).

Elementos de transición:

- Aquellos que forman óxidos muy refractarios

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir

solidificaron en la primera solidificación, ya que cristalizan con alta energía reticular, formando olivinos. Existen dos parejas, el Nb y Zr, y el Ta y Hf, que aparecen juntos formando parte de los mismos minerales, ya que tienen las mismas propiedades, y es muy difícil separarlos.

- Los metales que forman sulfuros asociados entre sí son:

V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

se formaron en la solidificación residual, algunos ejemplos son: pirita, calcopirita, molibdenita...

- Luego están los metales nobles o de la mena del platino:

Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

que se encuentran juntos en yacimientos, o bien, formando óxidos o algún tipo de sulfuro o telururo, que se formaron en la solidificación residual. El Pt y el Au están también unidos a otros metales no nobles como el Sn (en el mineral casiterita (óxido de estaño) se separan las betas de sílice que contiene pepitas de oro por densidad). Existen en estado puro

- Tanto Sn, Pb, Ga, como Tl solidificaron en el magma residual, en forma de sulfuros excepto el Sn que forma óxidos (SnO_2). Son todos calcófilos y suelen estar asociados entre sí para dar minerales conjuntos.

Consideraciones generales para la obtención de un mineral

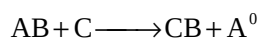
- En un yacimiento existe la mena, que viene acompañado de una serie de impurezas llamadas ganga. Lo primero que hacemos es la concentración de la mena, realizado por medio de tres métodos, dependiendo del mineral:
 - Método físico: Lixiviación. Consiste en eliminar las impurezas solubles en agua.
 - Método físico-químico: Flotación. Consiste en eliminar las impurezas por medio de espumantes, que hacen que las impurezas floten y se puedan retirar.
 - Método químico: Digestión. Se hacen reaccionar las impurezas con un determinado compuesto químico.
- Posteriormente la mena se mezcla con un reductor para obtener el metal. Se requieren altas temperaturas, para lo cual se emplea un horno. Utilizando un fundente, se reduce la temperatura de obtención del metal y se favorece la obtención de escorias, lo que beneficia la obtención del metal. El fundente, CaO , reacciona con las impurezas (sílices) dando lugar al silicato cálcico, que precipita en la escoria. Se puede considerar que es una reacción ácido-base:



- Propiedades que debe reunir la escoria para que se beneficie al metal:
 - Poco denso para que al formarse se quede por encima del metal que se va a obtener, y así, el oxígeno del aire no oxida al metal que estamos obteniendo.
 - No debe reaccionar con el metal que queremos obtener.
 - Debe ser inmiscible con el metal
 - Para que actúe como fundente, debe tener bajo punto de fusión.
- Todos los metales suelen encontrarse en la naturaleza en forma de óxidos, o de especies; como sulfuros, carbonatos...; que se transforman fácilmente en óxidos.
- En la primera fundición se obtiene una pureza del 80%, los procesos posteriores para purificar el metal se llaman procesos de refinado.
- El objetivo de la metalurgia extractiva son los procesos vistos y atiende tanto a metales que se obtienen a gran escala, como a pequeña escala (lantánidos, platino...)

Reducción de los óxidos metálicos

- La reducción química de una especie AB con el objeto de obtener el elemento A implica la utilización de un tercer elemento C, que compita con A para unirse a B. Es decir, es necesario que el proceso:



sea termodinámicamente espontáneo en las condiciones experimentales en las que se realiza.

- A la hora de predecir la estabilidad termodinámica de la hipotética especie química AB y/o la probabilidad de que pueda realizarse la reducción de AB con C resultan de enorme utilidad los correspondientes diagramas en los que se ha representado la variación de energía libre de formación frente a la temperatura; este tipo de diagramas se llaman diagramas de Ellingham.

- En un intervalo de temperaturas, para el que se ha representado el diagrama, las variaciones de entalpía (ΔH) y de entropía (ΔS) se mantienen constantes, las líneas resultantes de representar ΔG vs. T son rectas, pues

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

y la pendiente de cada una de dichas líneas es igual al valor de la variación de entropía cambiada de signo. La ordenada en el origen es igual a ΔH .

- En general, en la mayoría de los procesos que se representan en los diagramas, ΔG aumenta con la temperatura, lo que implica que en dichos procesos $\Delta S < 0$ (es decir, la formación de AB implica un aumento del orden del sistema) y que ΔG (que mide la probabilidad termodinámica de que se forme AB y la estabilidad de este compuesto) aumenta con la temperatura (al aumentar ΔG la probabilidad de formación y la estabilidad de AB son menores).

- La especie AB será termodinámicamente estable dentro del intervalo de temperaturas para el cual ΔG se mantenga negativo; y tenderá a descomponer en sus elementos a una temperatura suficientemente elevada a la cual se haga $\Delta G > 0$.

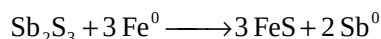
- La reducción se puede hacer de dos maneras:

- Reducción por medio de la temperatura. Se calienta el compuesto hasta la temperatura a la cual $\Delta G > 0$, donde se descompone espontáneamente al metal del que procede y oxígeno. Sólo se utiliza con los metales nobles, ya que se encuentran muy cerca de $\Delta G = 0$.

- Reducción por medio de un reductor. Se ha de buscar el reductor que nos convenga para reducir a nuestro metal: el que está debajo en el diagrama reduce al que está por encima. Se suele utilizar muchas veces el carbón puro (coque), que es un buen reductor. O cuando se quiere obtener metales con un tamaño muy pequeño, de fina división, se utiliza el hidrógeno. Habitualmente, se buscan los reductores adecuados en cada caso.

- Otra opción es obtener haluros del metal. No se pueden obtener por un proceso térmico, pero si a partir de otro compuesto siendo un proceso caro. Se obtiene el fluoruro y luego se reduce con calcio o magnesio. Se utiliza en la obtención de lantánidos y uranio.

- También se puede realizar la reducción a partir del sulfuro. Esto en realidad no tiene aplicación, ya que normalmente es más rentable tostar el sulfuro a óxido y recoger los vapores. El único caso en el cual se lleva a cabo es con la antimonita, que se reduce con hierro metálico:



aunque en la misma empresa existen los dos métodos, que se usan dependiendo de la riqueza del mineral



Refino

- El metal una vez reducido se purifica, ya que viene con muchas impurezas, que no nos interesan ya que modifican las propiedades físicas y químicas del metal, haciendo que se oxide antes. En algunos casos las impurezas pueden ser la fuente de productos secundarios.

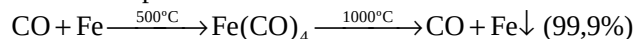
- Formas de purificación:

- Electrolisis en disolución acuosa: Se utiliza mucho con el Cu y Ag. En la metalurgia se obtienen grandes bloques del metal impuro, con una impureza que ronda el 70%, y que pesan toneladas, y se ponen distribuidos los impuros en frente de los puros. El ánodo son los bloques impuros y como electrolito se utiliza sulfato de cobre, en medio ácido. Se obtiene una purificación del 99%. Las impurezas se van depositando en el fondo de la piscina anódica, formando los barros anódicos, cuya composición es:

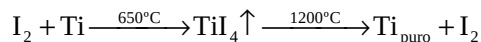
Cu	Sc	Ag	Te	Au
40%	5,3%	10%	2,3%	2,5%

Se aprovechan estos productos, que dan mayor rentabilidad que la obtención del propio cobre.

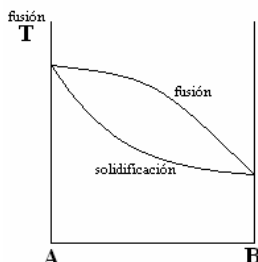
- Descomposición térmica: Se utiliza para purificar un metal del que se puede obtener haluros o carbonilos metálicos. Una de las aplicaciones más importantes es en la obtención de hierro purísimo:



o la purificación del titanio:



- Fusión por zonas: Se utiliza cuando tenemos un metal contaminado con otro metal. Este proceso se basa en el diagrama de fase de dos metales.



Se toma una barra fina de la aleación problema y se hace pasar por un horno lentamente, fundiéndose antes las impurezas, que se van acumulando en el fundido. Al repetir el proceso varias veces el metal con el punto de fusión mayor se encontrara todo en un extremo de la varilla, y el de menor punto de fusión en el otro extremo.

- Extracción con disolventes: Basado en que la relación de soluto que se disuelve en dos disolventes no miscibles (orgánico e inorgánico) es siempre constante y tiene un valor en cada disolvente, se utiliza este método en caso de que un metal se disuelva en un disolvente orgánico y no lo haga en uno inorgánico, de tal forma que el metal que no lo haga se puede separar. Se utiliza en casos como el de la separación de Ta y Nb, que se suelen encontrar juntos en la corteza terrestre y tienen las mismas propiedades químicas, por lo que son difíciles de separar por métodos químicos. Para separarlos se disuelven en una mezcla de HCl y isobutilmetilcetona, ya que el tántalo se disuelve mejor en la fase orgánica y el niobio en la fase inorgánica. Otro ejemplo son los metales Hf y Zr a los que les ocurre igual.

- Resinas cambiadoras de iones: Son compuestos naturales o artificiales que son capaces de disolver y retener dentro de su estructura determinados compuestos. Los naturales son las arcillas o silicatos que constan de dos láminas paralelas formadas por tetraedros de sílice y octaedros de alúminas. Dentro del espacio interlaminar se encuentran diversos iones y moléculas de agua que hacen que la estructura sea eléctricamente neutra. La cantidad de tetraedros depende del tipo de arcilla. Al ponerla en contacto con una disolución de cationes, la arcilla cede sus cationes y captura los de la disolución, sustituyendo unos cationes por otros. También hay resinas cambiadoras de aniones, conocidas como hidrotalcitas. Sus características dependen del poder polarizante o campo electrostático del catión (la relación Q/r), cuanto mayor sea el poder polarizante, mayor será la retención por la arcilla. Se tiene en cuenta el radio del catión solvatado. El catión con mayor poder polarizante y más pequeño es el que se rodea con más moléculas de agua.

Apetencia según tamaño: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Fr}^+$

Apetencia según carga: $\text{Th}^{4+} > \text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$

Las resinas cambiadoras son importantes para la separación de elementos lantánidos que se encuentran juntos en el mismo mineral. Se hace en columnas de extracción y se repite el proceso varias veces. Es fundamental elegir la arcilla apropiada.

Obtención de algunos metales

- Alcalinos, alcalinotérreos y aluminio

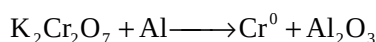
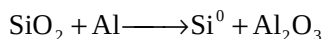
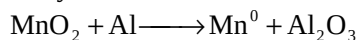
- Se obtienen por electrolisis de las sales fundidas de los haluros correspondientes. Aunque en los casos en que la sal tiene un punto de fusión muy alto, para ahorrar energía, se preparan mezclas eutécticas que consisten en mezclas de sales que bajan el punto de fusión de la sal que nos interesa. Un buen ejemplo es el sodio, que se suele obtener de la sal NaCl, el problema es que el punto de fusión de esta sal es 807 °C, demasiado alto; por lo que se mezcla con CaCl₂ que rebaja el punto de fusión hasta los 600 °C aproximadamente. El magnesio se obtiene a partir de MgCl₂, que se mezcla con NaCl y con KCl para reducir la temperatura de fusión y aumentar la proporción de iones, lo que mejora el rendimiento de la electrolisis. Pero sin duda, el elemento que se obtiene en mayor cantidad por este método es el aluminio, el cual, a partir de su óxido Al₂O₃, procedente de la bauxita (O(OH)Al, algún silicato y óxido de hierro) purificada por disgregación, cuyo punto de fusión anda por los 2000 °C, se mezcla con criolita Na₃AlF₆, para alcanzar los 1200 °C. La criolita está prácticamente agotada en la naturaleza y se debe obtener por síntesis:



la mezcla se mete en cubas electrolíticas de hierro que actúan de cátodo con grandes ánodos de carbono móviles. El aluminio que es más denso se recoge en lingoteras de hierro. Y la mezcla se va renovando continuamente.

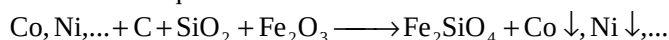
- Metales de transición

- Los elementos de transición se obtienen por reducción, normalmente con aluminio, lo que constituye el método de la aluminotermia:



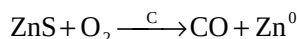
- Para los metales de transición que se encuentran en la naturaleza en forma de sulfuros existen dos grupos, debido a que uno de ellos contiene a los metales que son volátiles (Zn, Cd, Hg...) y otro los metales más estables (Co, Cu, Ni...).

- Los metales estables se tratan de la siguiente manera: Primero se concentran las menas, y se pulverizan. Para quitar la sílice se hace una tostación:



el Fe₂SiO₄ es la escoria, que se separa por densidad. Posteriormente, se realiza la purificación del metal.

- Los metales volátiles requieren un tratamiento especial. El zinc y el cadmio se obtienen calentando el mineral con carbón.

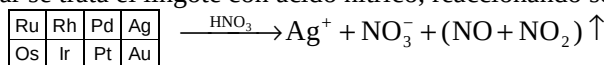


El Hg se obtiene del cinabrio, que suele proceder de las minas de Almadén en Ciudad Real, que se obtiene en fase vapor, se recoge y se lleva a unos grandes depósitos fríos donde se recoge. El mercurio así preparado suele quedar impurificado por trozos de carbón.

- Metales de la mena del platino

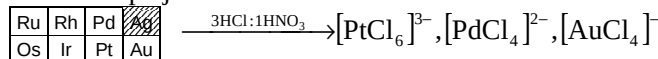
- Se encuentran asociados entre sí, pudiéndose encontrar juntos en la naturaleza y mezclados además con Cu, Ni, SiO₂... Supongamos que tenemos un lingote con todos ellos. Existen muchos métodos para separar estos metales, el siguiente es uno de los mejores. Se basa en la distinta resistencia a ser oxidados utilizando distintos oxidantes, o a ser reducidos utilizando un determinado reductor.

- En primer lugar se trata el lingote con ácido nítrico, reaccionando sólo la plata:

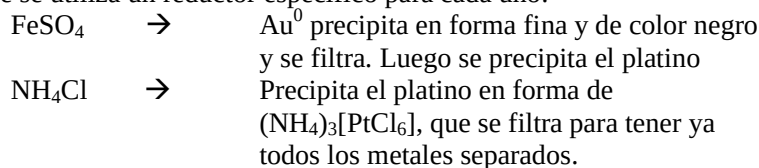


posteriormente la plata se reduce con CuO, urea, aldehído, Sn²⁺... o se separa con HCl para dar AgCl, que con un tratamiento a 1000 °C obtenemos Ag⁰.

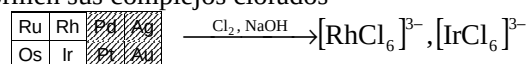
- A continuación se utiliza un oxidante más fuerte: Agua regia, que disuelve al Au, Pt, Pd y forma sus complejos:



posteriormente se utiliza un reductor específico para cada uno:

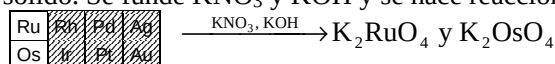


- Ahora utilizamos un oxidante más fuerte: el Cl₂ en medio alcalino, que hace que el Rh e Ir formen sus complejos clorados



que luego se separan por una precipitación con cloruro amónico, ya que el Ir precipita como (NH₄)₃[IrCl₆], que se filtra y reducimos al gusto del realizador.

- Ahora se utiliza una disgregación básica, que consiste en utilizar un oxidante muy fuerte y en sólido. Se funde KNO₃ y KOH y se hace reaccionar:



y luego los separo con una destilación fraccionada, ya que es más volátil el K₂OsO₄.

- Son métodos complicados de realizar, ya que la proporción de los metales en el lingote es importante. Por ejemplo, si la proporción de iridio es muy grande el lingote no reacciona con el agua regia. Lo mismo ocurre en un lingote de mezcla de oro y plata, si la proporción de plata es menor del 50%, el lingote no reacciona con HNO₃. Otro ejemplo, es el osmio que solo, en granos de pequeño tamaño, se oxida con HNO₃ a Os⁴⁺, en cambio el osmio aleado con iridio no reacciona ni con agua regia.

- Lantánidos

- Excepto el promecio, que es radiactivo y tiene como isótopo más estable al ¹⁴⁷Pm, con una vida media de 2,5 años. Todos se encuentran en la naturaleza, asociados normalmente en yacimientos que suelen incorporar Y y Th. Los minerales más importantes son las monacitas, fosfatos de tierras raras, de fórmula general: (Ce,La,Y,Th)PO₄. Para separar los elementos se ataca al mineral con una disolución ácido sulfúrico diluido, que oxida a todos los minerales, disolviéndolos. Posteriormente, si tratamos con una base débil, llevando el pH a 3,5 se producirá la precipitación del Th⁴⁺, en forma de ThO₂. El cerio puede estar en la disolución como Ce³⁺, o como Ce⁴⁺. El Ce³⁺ se hace

reaccionar con ClO^- , que lo oxida a Ce^{4+} , que ajustando el pH precipita en forma de CeO_2 . El europio se encuentra en la disolución como Eu^{3+} , se hace reaccionar con Zn, que lo reduce a Eu^{2+} , al que si se le añade H_2SO_4 precipita como EuSO_4 . El resto de los elementos se tienen que separar por métodos físicos (o fisicoquímicos) con resinas, como la DOWEX 50©; o con disolventes, como el fosfato de tributilo en queroseno y HCl diluido.

- Actínidos

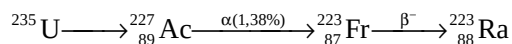
- El uranio es el único que existe en la naturaleza, se obtiene de la pechblenda. El resto de los elementos de la serie actínida son radioactivos,

Tema 2. Metales alcalinos

Los elementos alcalinos forman un grupo homogéneo de elementos extremadamente reactivos que ilustran bien las similitudes y tendencias esperadas a partir de la tabla periódica.

Descubrimiento de los elementos

- En 1807 Humphry Davy descubrió el K metálico a partir de la electrolisis de potasa cáustica fundida (KOH), poco después descubrió el Na metálico con el mismo método pero con sosa cáustica fundida (NaOH).
- El litio fue reconocido por J. A. Arfvedson en 1817, que observó que los compuestos de litio eran similares a los de Na y K pero que su carbonato y su hidróxido eran mucho menos solubles. Luego Davy en 1818 obtuvo el metal por electrolisis de LiO_2 fundido.
- En 1860 R. W. Bunsen y G. R. Kirchhoff descubrieron el cesio por el análisis de aguas minerales, y al año siguiente descubrieron el rubidio como constituyente de la mica lepidolita. Los dos elementos fueron los primeros en ser descubiertos mediante el espectroscopio, que Bunsen y Kirchhoff habían inventado el año anterior; por consiguiente sus nombres se refieren al color de su línea más prominente en su espectro (viene del latín *rubidus*, rojo intenso; *caesius*, azul celeste).
- El francio fue identificado por primera vez en 1939 por Marguerite Perey, en el decaimiento radiactivo del uranio.



debido a que su tiempo de vida medio es de 21,8 minutos, su abundancia en la tierra es muy pequeña 2×10^{-18} ppm, lo que se corresponde con un total de sólo 15g en todo el primer kilómetro de corteza terrestre.

Abundancia terrestre y minerales importantes

- El litio es el elemento número 35 en abundancia en la corteza terrestre, con una abundancia de 18 ppm, una cantidad similar a la del galio y la del niobio. Se encuentra como sustituto del magnesio en sus rocas, aunque sus minerales más importantes son: la espodumena ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), la petalita ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$), y la lepidolita.
- El sodio es el séptimo elemento más abundante de la corteza terrestre y el quinto metal más abundante. Su concentración es de 22.700 ppm. Sus minerales más importantes son: la sal de roca (NaCl), la trona (Na_2CO_3), la mirabilita (Na_2SO_4), y el bórax ($\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$). Aunque el mayor yacimiento existente es el mar, ya que la concentración media es de 30 Kg NaCl / m^3 .
- El potasio es el siguiente elemento en abundancia de la corteza terrestre después del sodio (18.400 ppm). Se encuentra en la naturaleza como el cloruro simple (silvita), como el cloruro doble $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (carnalita) y como el sulfato anhidro $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ (langbeinita).
- El rubidio tiene una abundancia de 78 ppm (como el Ni y el Cu) y se obtiene como un producto secundario del procesamiento para el litio de la lepidolita.
- El cesio es un elemento poco abundante (2,6 ppm), es una abundancia similar a la del uranio. Se obtiene como producto secundario en la industria del litio, aunque otra fuente importante son las aguas termales como las del lago Manitoba.

Propiedades físicas de los metales alcalinos

- Su configuración electrónica es:

$$(n-1) s^2 p^6 / n s^1$$

el electrón de la última capa tiene una energía de ionización muy pequeña, lo que provoca que sean elementos muy electropositivos, con una gran tendencia a oxidarse. Además, son elementos muy voluminosos, por lo que la electropositividad es mayor, aumentando a medida que se baja en el grupo, por lo que el elemento más electropositivo es el cesio. Son los elementos más reductores de la tabla periódica, de hecho, en disolución acuosa, no hay ninguna especie capaz de reducir al catión Li^+ .

- El litio posee un gran efecto diagonal y se parece más al Mg que al resto de los elementos metálicos de su grupo. Se parece más en:

- Cuando se quema en al aire, el Li y el Mg forman óxidos normales; mientras que el resto de los alcalinos forma superóxidos y peróxidos.
- Los nitratos y sulfatos de Li y Mg son muy inestables, mientras que los de los alcalinos son muy estables
- El carbonato de litio es insoluble en agua, mientras que el resto de los elementos alcalinos son muy solubles. Además el Li_2CO_3 es soluble en disolventes no polares, al revés que el resto de los elementos de su grupo.

- Energías de ionización y potenciales de reducción:

	EI 1	EI 2	E° (V)	Vol atm
Li	5,39	75,6	-3,045	12,97
Na	5,14	47,3	-2,714	23,68
K	4,34	31,8	-2,925	45,36
Rb	4,19	27,4	-2,925	65,80
Cs	3,89	23,4	-2,923	69,95

Observamos que se comprueba que al descender en el grupo, el volumen aumenta y las energías de ionización descienden.

- Son sólidos blanquecinos con brillo metálico, sus puntos de fusión son bajos. Cuando se pasan a fase vapor, en general son moléculas monoatómicas, aunque existe una pequeña proporción de moléculas en forma de moléculas diatómicas.

- Su gran electropositividad justifica el hecho de que no se encuentren los elementos nativos en la naturaleza, ya que reaccionan con el O_2 , N_2 y H_2O que se encuentran en el aire. Los elementos alcalinos reaccionan con los elementos electronegativos formando compuestos iónicos. También reacciona con los elementos del centro de la tabla con un gran enlace metálico formando aleaciones. Y no reaccionan para formar compuestos con un enlace covalente debido a su facilidad para desprenderse de su electrón.

Teoría de enlace metálico o de Drude

- El electrón se sitúa en un gas electrónico dentro de una red ocupada en los vértices de esa red por los átomos oxidados del metal alcalino. Hace unos cálculos para la energía de enlace, y da unos valores, que indican que es igual a la energía de sublimación más energía de ionización de dicho metal.

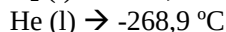
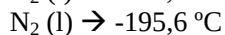
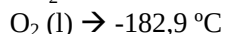
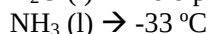
	<u>E. Drude</u>	<u>EI + ES</u>
Li	7,13	7,05
Na	6,18	6,23
K	5,25	5,18
Rb	4,98	4,98
Cs	4,70	4,79

Así, queda demostrado que esta teoría es válida y que este enlace se da en un gran porcentaje.

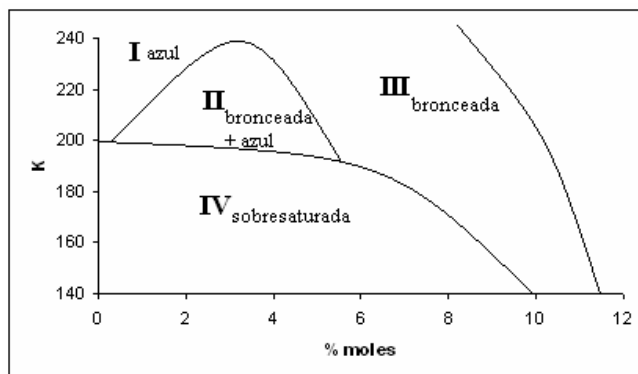
Disoluciones de metales alcalinos en amoníaco líquido

- Uno de los rasgos más característicos de los metales alcalinos es su inmediata solubilidad en amoníaco líquido para dar disoluciones azules, metaestables [*def: estado de pseudoequilibrio de un sistema con mayor energía libre que el que le corresponde al estado de equilibrio real*] con propiedades inusuales.

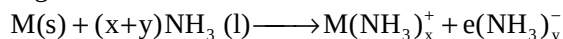
- El amoníaco líquido, incoloro, en el laboratorio se encuentra a $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta es la tabla de temperaturas frías en el laboratorio:



- Las propiedades más llamativas de las disoluciones son el color, su conductividad eléctrica y susceptibilidad magnética. Todas las disoluciones tienen el mismo color azul cuando están diluidas, y comienzan a adquirir un color bronceado cuando aumenta la concentración, después desaparece el color azul y aumenta el color bronceado hasta llegar a un punto en el que no se disuelve más. La conductividad de las disoluciones diluidas es un orden de magnitud mayor que las disoluciones de sales completamente ionizadas en agua; como las disoluciones comienzan a concentrarse, en un principio la conductividad disminuye y posteriormente se incrementa substancialmente hasta aproximarse a valores típicos de metales líquidos. Las soluciones diluidas son paramagnéticas con una susceptibilidad propia de la presencia de un electrón libre por átomo metálico; esta susceptibilidad disminuye con el incremento en la concentración, las disoluciones se hacen diamagnéticas en la región de la conductividad mínima y se hacen débilmente paramagnéticas de nuevo a altas concentraciones. Estas características se notan en el diagrama de fases:

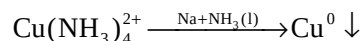
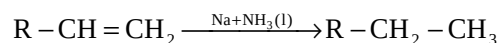


El espectro de cualquiera de las fases tiene un ancho de banda a $14500\text{ }\text{\AA}$. En la disolución existen dos iones que son los que proporcionan la conductividad, de los cuales se ha observado que tienen distintas velocidades de migración a su cátodo y a su ánodo. Es mucho más rápido el ion negativo (280 veces) que el ion positivo. Esto es debido a que el ion negativo es en realidad un electrón solvatado:

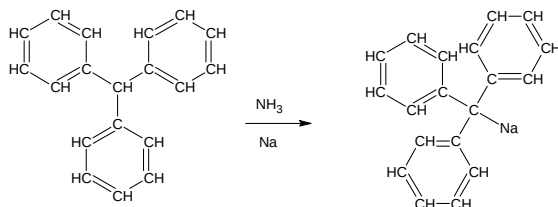
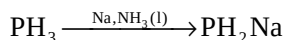


Al aumentar la concentración de metal alcalino los electrones se aparean y, por consiguiente, disminuye el paramagnetismo. Los iones pueden formar tripletes, dobletes y pares iónicos, variando la conductividad.

- Estas disoluciones son reductoras:

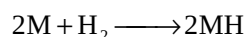


El tiempo de estabilidad de estas disoluciones es pequeño, y se deben guardar en cristal de topacio, bien cerrado, y sin contacto con metales, ya que se descomponen produciendo H_2 y aminas. Las disoluciones tienen reacciones específicas:

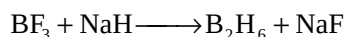


Propiedades químicas de los elementos alcalinos

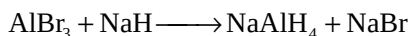
- La reactividad de los elementos alcalinos aumenta al bajar en su grupo.
- Con los elementos de la derecha de la tabla periódica reaccionan para dar uno o más compuestos binarios.
- Con los elementos del centro de la tabla forma aleaciones.
- Es tan alta su electropositividad que al reaccionar con el hidrógeno, les roba su electrón y el hidrógeno se comporta como un hidruro, formando sólidos blancos muy conductores.



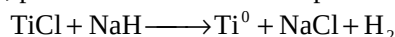
- Los hidruros suelen utilizarse como un reductor, cuyos productos pueden ser otro hidruro:



un hidruro complejo:



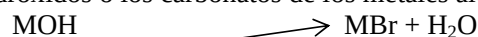
o, si el hidruro es inestable, pueden ser el metal correspondiente:



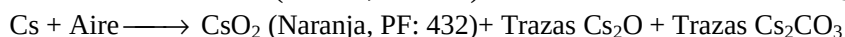
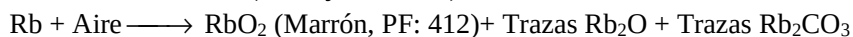
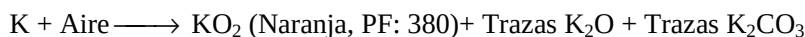
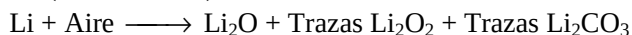
- Todos los alcalinos con los halógenos forman haluros, y dependiendo del anión y del metal las reacciones pueden ser más o menos rápidas, pudiendo llegar a ser explosivas.

- El Li y Na con Br $\rightarrow$ lenta
con Cl $\rightarrow$ bastante violenta
- El Rb con Cl $\rightarrow$ explosiva

- La síntesis de los haluros peligrosos se hace por medio de la reacción del ácido de los halógenos con los hidróxidos o los carbonatos de los metales alcalinos:



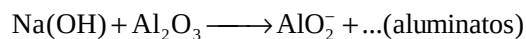
- En la combustión de los alcalinos en el aire se forman los óxidos (Li), peróxidos (Na), y superóxidos (K, Rb, Cs, Fr). Esto es debido al volumen atómico del alcalino.



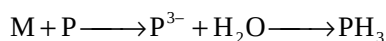
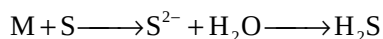
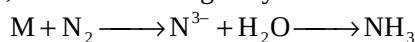
En condiciones extremas se ha conseguido sintetizar NaO_2 . Todos los óxidos son solubles en agua para dar los hidróxidos correspondientes.

- Los hidróxidos son sólidos cristalinos de color blanco muy estables. El único diferente es el litio, que es capaz de fundir sin descomponerse a altas temperaturas, además es soluble en compuestos orgánicos. Los hidróxidos de los metales alcalinos son los más básicos de todos los hidróxidos. Reaccionan con ácidos para dar sales y con alcoholes para dar alcóxidos. Los hidróxidos de los metales alcalinos también absorben CO_2 y H_2S para dar carbonatos (o hidrogenocarbonatos) y sulfuros (o hidrogenosulfuros). Reaccionan con casi todos los reactivos normales.

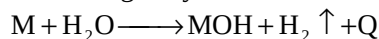
- Además los hidróxidos reaccionan con los óxidos anfóteros de Al, Sn, Pb, Zn para dar lugar a los correspondientes aluminatos, estannato, plumbato y zincato, es decir, los solubiliza.



- Los metales alcalinos reaccionan con N, P, S para dar los correspondientes nitruros, sulfuros, y fosfuros, que son muy inestables porque tienen gran proporción de enlace covalente, y por lo tanto, reaccionan rápidamente con el vapor de agua de la atmósfera para dar lugar a amoníaco, sulfuro de hidrógeno y fosfina.



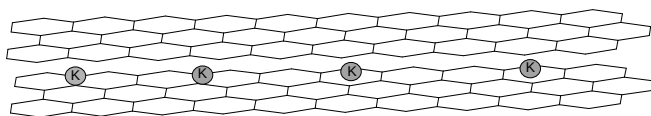
- También reaccionan los metales alcalinos con el agua, dando lugar al hidróxido correspondiente, desprendiendo hidrógeno y calor.



Al reaccionar el litio se produce una pequeña cantidad de hidróxido de litio que pasiva el metal, mientras que la reacción con el sodio es violenta y con el potasio y rubidio es explosiva.

Diferencias existentes entre el litio y los demás elementos alcalinos.

- El litio es atacado lentamente por el H_2O a temperatura ambiente, mientras que la reacción con el sodio es violenta y las reacciones con el potasio, rubidio y cesio son explosivas.
- El litio reacciona con el bromo líquido lentamente, sin embargo, con el resto de metales alcalinos reacciona violentamente.
- El litio el elemento más duro del grupo y con el punto de fusión mayor.
- El hidruro más estable es el de litio, LiH , que puede ser calentado sin descomponerse.
- El litio y el sodio reaccionan directamente con carbón a determinadas temperaturas, formando los correspondientes carburos estequiométricos. Mientras que el potasio,



rubidio y cesio, en las condiciones anteriores dan compuestos no estequiométricos. Otra diferencia grande es

que el K, Rb y Cs alabeen la capa de grafito.

- El litio con el oxígeno forma óxidos, mientras que el sodio forma peróxidos y K, Rb y Cs forman superóxidos.

- El hidróxido de litio es soluble en compuestos orgánicos. Además algunas sales tuyas son solubles en compuestos orgánicos, mientras que las sales del resto de los metales del grupo, por su carácter iónico, sólo son solubles en disolventes polares.

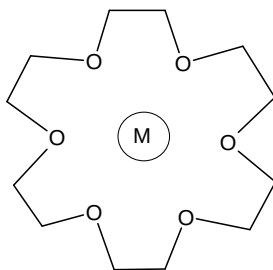
Compuestos organometálicos

- La química de coordinación de los metales alcalinos es muy amplia, aunque nosotros nos centraremos en lo más actual.

- Los elementos organometálicos se forman con poliéteres o con compuestos macrocíclicos. Pueden tener enlace covalente (incolores) o enlace iónico (coloreados o incolores). El litio presenta un número de coordinación 4 (tetraédrico), mientras que el resto de los metales del grupo tienen un número de coordinación de 6 (octaédricos).

- Poliéteres:

- Muy voluminosos, cerrados, con muchos oxígenos y carbonos. Por ejemplo, el 18-corona 6 éter



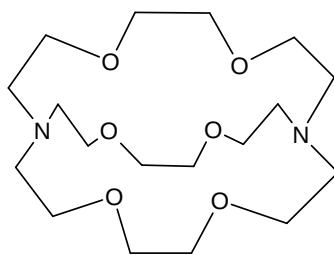
Los ciclos tienen un hueco entre los oxígenos cuyo potencial de coordinación es elevado. Permite la introducción de un elemento alcalino en su interior. La fuerza de coordinación depende del número de oxígenos del ciclo y del volumen del hueco del poliéter. Por estas dos condiciones el poliéter es muy selectivo, tomando compuestos estables con unos elementos pero no con otros.

Catión	R _{iónico}	Poliéter	Radio hueco
Li	152	14 corona 4	120 – 150
Na	204	15 corona 5	170 – 220
K	276	18 corona 6	260 – 320
Rb	304	21 corona 7	340 – 430

- Una aplicación creciente de los poliéteres y macrociclos es en la investigación médica. Por ejemplo, la concentración de K es mayor dentro de las células, que fuera; y la concentración de Na es mayor fuera de las células, que dentro. Esto es debido a que la célula tiene una membrana impermeable que no deja salir ciertos cationes. Se vio que si dentro del medio celular se ponía un antibiótico, la valinomicina, había cierto transporte tanto desde dentro hacia fuera como al revés, variando las concentraciones de los iones sodio y potasio. La valinomicina tiene una estructura similar a la de poliéteres y macrociclos, de ahí el estudio de estos compuestos.

- Macrociclos

- Todo lo que se ha dicho anteriormente para poliéteres vale para macrociclos. Su especificidad viene definida por: el número de oxígenos, su potencial, y el hueco que queda dentro. Tienen una estructura similar a este compuesto, llamado criptando:



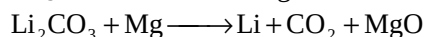
- Los compuestos ionóforos permiten el transporte de elementos alcalinos dentro y fuera de la célula.

Obtención de metales alcalinos

- Son los elementos más reductores del sistema periódico por lo que es difícil obtenerlos. Los podemos reducir por los siguientes métodos:

- Reducción con otro elemento.

- La reducción con otro elemento es muy difícil llevarla a cabo, debido a que sólo otro metal alcalino puede reducir a un metal alcalino. Por ejemplo, reducimos Li con Cs. Aunque en una reacción redox también influyen determinados factores que pueden llevar adelante una reacción que en teoría no funcionaría. Existen, por ejemplo, algunos óxidos con un alto calor de formación como el MgO o el Ln_2O_3 . Así, puedo obtener Li calentando Li_2CO_3 en un horno con Mg:

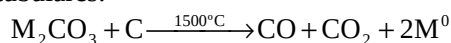


Este método se utiliza para obtener pequeñas cantidades de metal, pero no como proceso industrial.

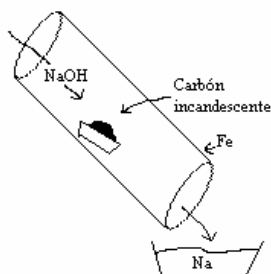
- También se puede obtener el metal a partir del hidróxido del metal alcalino, calentando a 1000°C con Mg. Aunque también para obtener pequeñas cantidades.

- Utilizando carbón como reductor.

- Observando el diagrama de Ellingham vemos que hay que utilizar temperaturas muy altas, superiores a 1500°C . Existen algunos métodos de los que algunos son industriales para obtener el metal de esta forma, pero por lo general ya son antiguos. A partir del carbonato de un alcalino y en hornos tubulares:

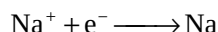


Aunque el método más utilizado actualmente es el método Netto, el cual consiste en hacer pasar el hidróxido del metal a través de un horno tubular inclinado de hierro, donde hay carbón incandescente en una navecilla, recogiendo el metal reducido que sale del horno.

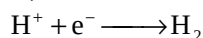


- Por electrolisis

- La electrolisis se puede hacer en disolución acuosa o con la sal fundida.
- La electrolisis del sodio en disolución acuosa tiene el inconveniente de que hacia el cátodo va el sodio

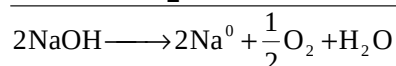
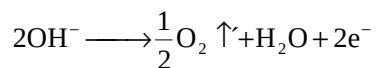
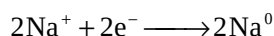
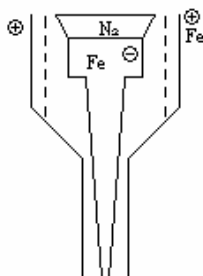


pero también van los protones,



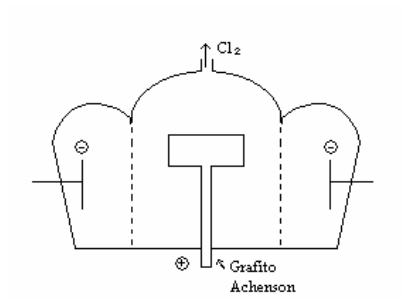
que se reducen antes porque su potencial es menor. Este problema se puede resolver utilizando electrodos especiales, basados en fenómenos de sobretensión, que permiten reducir el sodio. Se utilizaría un electrodo de gotas de mercurio, que amalgama el sodio formado, evitando que reaccione con el agua. Por lo general, no se suele utilizar este método.

- La electrolisis del NaOH fundido exige una temperatura de trabajo de 310 – 315 °C. Se hace en una célula Casther, cuyas paredes de hierro hacen de ánodo. Se separa mediante una rejilla los compartimentos anódico y catódico para que no reaccionen el Na y el O₂ producidos. Además tiene una campana colectora donde se produce el Na, que está llena de N₂ (para formar una atmósfera reductora)

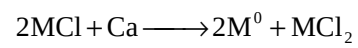
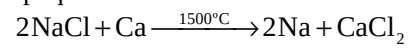


- Presenta la ventaja de que requiere una baja temperatura de trabajo, por lo que el gasto de energía es pequeño y además el material no es muy caro. El inconveniente es que debemos producir el NaOH a partir del NaCl.

- También se puede producir el Na a través de la sal NaCl fundida. Para fundirla hay que alcanzar el punto de fusión del NaCl que está sobre los 801 °C, que requiere mucha energía. Además existe otro inconveniente, se producen nieblas azuladas de Na gaseoso (PE Na = 883 °C) que impiden el control de la electrolisis. Para evitarlo se utilizan mezclas eutécticas, para rebajar el punto de fusión de la sal. Una mezcla eutéctica muy utilizada es: 72% NaCl, 10% KF y 18% NaF, que rebaja el punto de fusión a 600 °C, evitando las nieblas y ahorrando una gran cantidad de energía. La celda electrolítica se llama célula Down, son células de gran tonelaje (100 – 200 TM), cuyo ánodo está hecho de grafito Achenon (muy puro) y su cátodo de hierro. Los compartimentos anódico y catódico están separados por una rejilla metálica para que no reaccione el Cl₂ con el Na formado.



- Existe un determinado proceso térmico por el que se puede obtener un metal alcalino, pero sólo para pequeñas cantidades:



Tema 3. Metales alcalinotérreos

El grupo 2 o de los metales alcalinotérreos ejemplifica y continua las tendencias en las propiedades observadas para los metales alcalinos. No existen nuevos principios en este tema, por lo que existe en todo el tema un paralelismo cercano al de los metales alcalinos.

Descubrimiento de los elementos

- En 1798, el mineralogista R. J. Haüy observó que un berilo de Limoges y una esmeralda de Perú tenían la una estructura, densidad y dureza semejantes, por lo que sugirió a L. N. Vauquelin que las analizase para ver si eran químicamente idénticas. Como resultado, Vauquelin demostró que ambos minerales no sólo contenían sílice y alúmina como se sabía hasta entonces, sino además contenía un elemento nuevo, que posteriormente se descubrió que era Be. La fórmula de ambos minerales es: $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, la única diferencia entre ellos es que la esmeralda también contiene ~2% Cr, la fuente de su color verde.
- El magnesio y calcio se conocen desde la antigüedad, aunque sus propiedades químicas no se estudiaron hasta el siglo XVII. Los nombres de los elementos se los dio H. Davy cuando separó el calcio y el magnesio, seguidos del estroncio y del bario por electrolisis de sus sales fundidas.
- El radio fue descubierto y obtenido en cantidades de traza como su cloruro por Pierre y Marie Curie en 1898 después de tratar toneladas de pechblenda, ya que la abundancia del radio en este mineral es de 10^{-6} ppm.

Abundancia relativa y minerales importantes

- El berilio tiene una frecuencia relativa de 2 ppm, una proporción similar a la de Eu y As. Se suele encontrar en rocas como la pegmatita.
- El magnesio es el sexto elemento en abundancia de la corteza terrestre, con una frecuencia de 26740 ppm. Se encuentra principalmente en silicatos y disuelto en el agua del mar. Aunque también se encuentra en minerales como la magnesita (MgCO_3), epsomita ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), la dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$) y la espinela (MgAl_2O_4). Entre otros silicatos se encuentra en el talco ($\text{H}_2\text{Mg}_3(\text{SiO}_3)_4$).
- El calcio es el quinto elemento más abundante de la corteza terrestre y el tercer metal más abundante después del hierro y el aluminio. Existen enormes depósitos sedimentarios de CaCO_3 , procedentes de los antiguos mares. Los depósitos son de dos tipos: la calcita romboédrica, que es la más común; y el aragonito ortorrómbico, que se formó en mares de mayor temperatura. Los minerales más representativos son los silicatos, arcillas, apatito, fluorina, anhidrita... Tiene una abundancia de 36.300 ppm.
- El estroncio tiene una abundancia de 384 ppm, siendo sus minerales más importantes la celestina o celestita (SrSO_4) y la estroncianita (SrCO_3).
- El bario tiene una abundancia ligeramente superior al estroncio, 390 ppm, y sus minerales más importantes también son su sulfato, barita (BaSO_4), y su carbonato, witherita (BaCO_3).
- El radio es muy escaso, su abundancia relativa es de $\sim 10^{-6}$ ppm, encontrándose siempre asociado al uranio en la pechblenda, de la cual hay que procesar 10 toneladas para obtener 1 mg de radio.

Propiedades físicas de los metales alcalinotérreos

- Energías de ionización

	1	2	3
Be	0,32	18,2	153,8
Mg	7,64	15,03	80,21
Ca	6,11	11,87	51,21
Sr	5,69	10,98	43,6
Ba	5,21	9,95	35,5

- Las primeras energías de ionización, a pesar de ser bajas, son superiores a las de los elementos alcalinos. La segunda energía es prácticamente el doble y, a pesar de ello, es su valencia estable, ya que la valencia I sólo es estable en electrolisis especiales hechas con electrodos de mercurio en una disolución de piridina. El tercer electrón tiene una energía muy superior.

- Al ionizarse y perder los electrones, su radio disminuye en una gran cantidad, por lo que su poder polarizante aumenta mucho, casi el doble.

	R (Å)	
	M ⁰	M ²⁺
Be	1,12	0,31
Mg	1,60	0,65
Ca	1,97	0,99
Sr	2,16	1,13
Ba	2,22	1,35

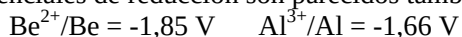
- Los metales alcalinotérreos no existen nativos en la naturaleza porque, debido a su gran electropositividad, reaccionan con los elementos más electronegativos dando enlaces iónicos. No forma enlaces covalentes en ningún caso debido a su gran tendencia a ceder sus electrones. Con los elementos centrales de la tabla periódica forman aleaciones. Las energías de este enlace metálico son mayores que las energías de los elementos alcalinos ya que ceden 2 electrones al enlace metálico en lugar que 1.

- Cuando se calientan y pasan a estado vapor se encuentran como monómeros. El berilio es de color gris, el estroncio es amarillento, y el resto de los elementos del grupo son plateados; además todos tienen brillo metálico.

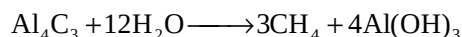
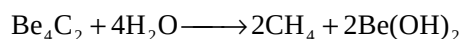
- Sus estructuras son compactas: cúbica centrada en las caras o hexagonal centrada en las caras.

- El grupo tiene dos elementos con un gran efecto diagonal: el magnesio se parece al zinc: sus sulfatos son solubles en agua frente a los del resto de los elementos del grupo que no lo son, las sales de magnesio pueden ser dobles, al igual que ocurre con el zinc, que cristalizan con "x" moléculas de agua.

Y el berilio se parece al aluminio, ya que ambos tienen un poder polarizante muy parecido, y además sus potenciales de reducción son parecidos también:



Al contacto con el aire, ambos metales se pasivan con el óxido del metal, y sus haluros son solubles en disolventes orgánicos, mientras que los haluros de los demás no lo son. Reaccionan, además, con alcalinos fuertes desprendiendo H₂. Sus carburos se hidrolizan en agua y desprenden CH₄

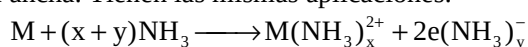


- Todos los metales alcalinotérreos son lustrosos y relativamente blandos. Sus propiedades físicas (PF, PE, densidad, dureza) son bastante mayores que las de los metales alcalinos.

	Dureza	Densidad	PF	PE	M^{2+}/M^0
Be	-	1,85	1289	2472	-1,85
Mg	2,0	1,74	650	1090	-2,37
Ca	1,5	1,55	842	1494	-2,87
Sr	1,8	2,63	769	1382	-2,89
Ba	2,0	3,59	729	1805	-2,90

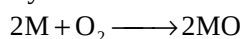
- El más reactivo de todos los elementos del grupo es el bario, que tiene el menor potencial de reducción, por lo que, además es el más reductor.

- Los alcalinotérreos se comportan igual con el amoníaco líquido que los alcalinos, siendo iguales las propiedades del paramagnetismo, la conductividad y los cambios de color, así como la banda ancha. Tienen las mismas aplicaciones.



Propiedades y reactividad química

- Los metales alcalinos arden con el oxígeno para dar lugar a óxidos normales, con el desprendimiento de mucha energía y calor



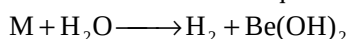
Se pueden formar peróxidos y superóxidos en condiciones especiales de presión y temperatura, y, en ocasiones, en disoluciones de amoníaco.

- La reacción con el hidrógeno da lugar a hidruros, los cuales son casi 100% iónicos.

Son blancos, cristalinos y se emplean como compuestos reductores. Para obtenerlos se hacen reaccionar directamente con el hidrógeno, aunque para obtener el hidruro de Be y Mg es necesario calentar a más de 200 °C

- Haciéndolos reaccionar con halógenos forman haluros, aunque con reacciones mucho menos violentas que los alcalinos (el berilio reacciona a 600 °C).

- Todos los metales alcalinotérreos reaccionan con el agua: el berilio reacciona muy lentamente cubriéndose de una capa de óxido que pasiva la reacción, lo mismo le ocurre al magnesio, calentando a 100 °C, la reacción transcurre perfectamente; el calcio reacciona lentamente pero la reacción no se detiene; con el estroncio la reacción va bien, pero no de forma violenta; y el bario reacciona con el agua de forma explosiva, aunque la violencia de esta reacción es mucho menor que con los alcalinos.



- Al reaccionar con alcoholes dan lugar a alcóxidos

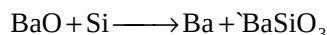
- Con azufre forman sulfuros, el Be no reacciona directamente y hay que calentar a 1000 °C para que la reacción transcurra con cierta velocidad; al ir descendiendo en el grupo se va necesitando menos temperatura, llegando hasta el bario que reacciona a temperatura ambiente.

Obtención de los elementos alcalinotérreos

- Se pueden obtener por reducción con metales alcalinos, pero no es económico.

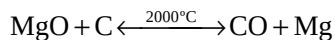
- Se pueden reducir con elementos que tengan productos con un gran calor de formación, como el aluminio, que se oxidaría a Al_2O_3 , aunque este no es un método industrial.

- El método industrial para obtener bario es por el tratamiento de BaO en hornos cilíndricos verticales de hierro a 1200 °C con Si:



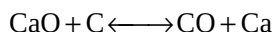
Parte del Ba de partida va a las escorias.

- Reduciendo con carbón se puede obtener el magnesio. Este método tiene el inconveniente de que a la temperatura que transcurre la reacción (se hace en un horno eléctrico a 2000 °C), el magnesio formado pasa a fase de vapor, que al enfriarse tiene tendencia a oxidarse. Para evitar esto los gases de salida se pasan por aceite pesado frío solidificándose así el magnesio sin oxidarse.



Se obtiene un magnesio con el 95% de pureza, que posteriormente se destila, obteniéndose purezas del 99%.

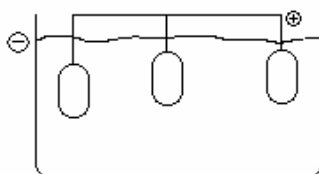
- De igual manera se obtiene el calcio



También está el inconveniente de las altas temperaturas, por lo que también debemos evitar la reoxidación del calcio obtenido.

- Debido a que sus sales son muy electropositivas, se suele utilizar siempre un procedimiento de electrolisis, normalmente con la sal fundida. Se le añade otra sal, que aumenta la conductividad, nos baja el punto de fusión de la mezcla y evita la aparición de nubes gaseosas, ya que la temperatura a la que trabajaríamos sin mezcla eutéctica sería similar a la de evaporación del metal obtenido.

- Para obtener magnesio se utiliza la mezcla del mineral carnalita (MgCl_2 y KCl), que reduce la temperatura de fusión a 600 °C. Se utiliza una cuba electrolítica con ánodos móviles de carbono y las paredes de la cuba, de hierro, hacen de cátodo. El magnesio al reducirse sube al sobrenadante porque es menos denso y se va recogiendo.

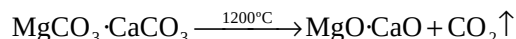


- La mezcla eutéctica para obtener calcio es CaCl_2 con KF , que funde a 500 °C. Se emplea un crisol de grafito, que actúa como ánodo, y una barra de hierro, que hace de cátodo. Hay que separar el cloro del calcio formado, para evitar su oxidación.

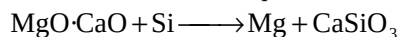
- Para obtener el berilio se utiliza el método de Fichter, que consiste en hacer la electrolisis a una mezcla eutéctica de BeF_2 y NaF a 1400 °C.

- El estroncio se obtiene de igual manera que el calcio.

- Otra manera importante de obtener los metales alcalinotérreos es por la elevación de la temperatura, que se utiliza debido a la gran cantidad de materias primas, como la dolomita:

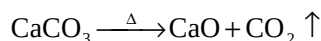


Los óxidos se separan por reducción con silicio, que no tiene que ser muy puro

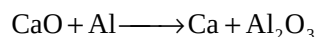


El silicato cálcico se recoge para posteriores aplicaciones (industria secundaria).

- Tratando las calizas obtenemos el óxido de calcio



que posteriormente se reduce con aluminio en hornos de acero y bajo presión de 15 atmósferas:



Aplicaciones de los metales alcalinotérreos

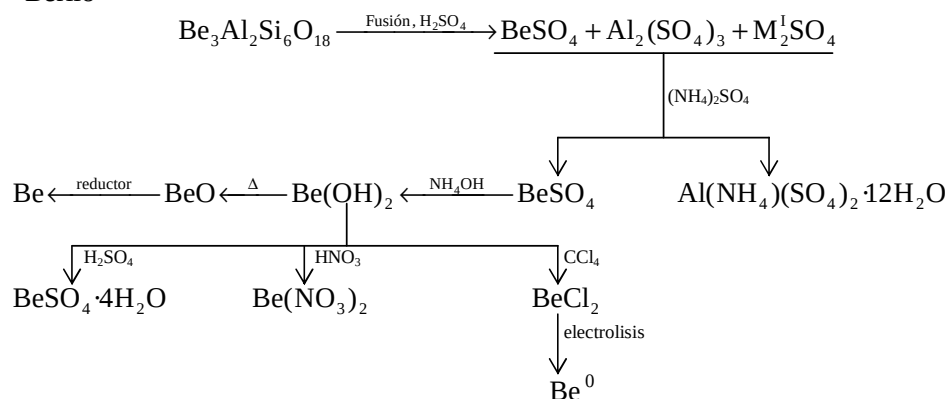
- El berilio es transparente a los rayos X, por lo que se utiliza como filtro de rayos X en multitud de aparatos, como, por ejemplo, los de difracción de rayos X. También es muy aprovechable en aleaciones. Por ejemplo, una aleación con un 2,25% de Be, un 0,5% de Ni y Cu hasta el 100%, es una aleación muy dura, elástica y que soporta grandes temperaturas.

- El magnesio tiene muchísimas aplicaciones en las aleaciones. Una muy importante es la llamada Duraluminio, que consiste en un 90% de Mg y el 10% restante se compone de una mezcla de Al, Zn y Cu. Es una aleación muy dura, ligera y resistente a la corrosión.

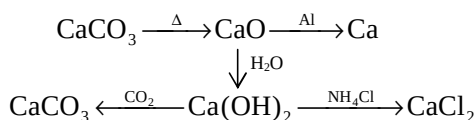
- El calcio se emplea como agente reductor para obtener metales de transición, lantánidos, torio o uranio metálico. También se utiliza como filtro para eliminar el N_2 de los preparados de Ar industriales, ya que absorbe pequeñas concentraciones de N_2 .

Reacciones importantes de los metales alcalinotérreos

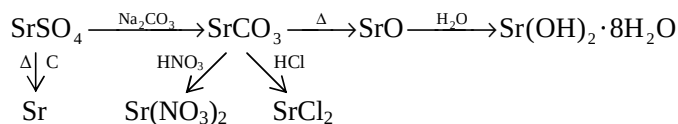
- Berilo



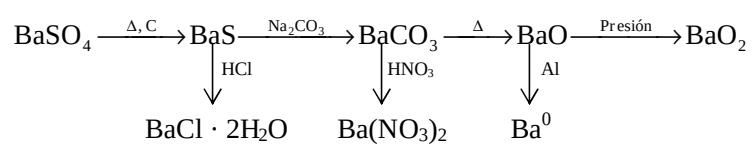
- Mármol



- Celestina



- Barita



Tema 4. Metales del grupo XI: Cobre, plata y oro

Los elementos de este grupo se consideran post-transicionales, debido a su peculiar configuración electrónica, que le permite tener un electrón s libre en la última órbita. A pesar de ser de la misma familia, son 3 elementos muy distintos, por lo que los trataremos por separado.

Cobre

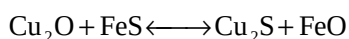
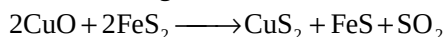
- Es un elemento traza esencial en la mayoría de los seres vivos. Forma parte de multitud de enzimas oxidantes (oxidases, carboxilasas...) en las cuales se desarrolla el ciclo de oxidorreducción de las dos valencias más comunes del cobre: $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$. Son enzimas muy voluminosas, donde el cobre se encuentra enlazado a N, O o S, siendo muy difícil de separar, por lo que se separan por diálisis con disoluciones cianuradas. El cobre es esencial en la fase de crecimiento de las plantas, por lo que el estudio de las plantas sirve para determinar posibles yacimientos de cobre. También es importante en la fotosíntesis, la fijación del N_2 , la creación de clorofila... En la dieta humana son necesarios 2 mg de cobre diarios, para mantener el cobre total que hay en el organismo, que son unos 100 – 150 mg. En grandes cantidades puede ser tóxico, sobre todo para organismos pequeños, en el hombre, simplemente, no es absorbido. La carencia de cobre provoca problemas en el sistema nervioso.

- El cobre se puede encontrar en la naturaleza en estado nativo, aunque la mayor parte se encuentra en forma de óxidos o sulfuros:

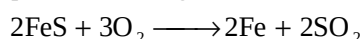
	<u>Óxidos</u>			<u>Sulfuros</u>	
Cuprita	Cu_2O	$\rho = 6,0$	Calcopirita	CuFeS_2	$\rho = 4,2$
Tenorita	CuO	$\rho = 5,8$	Calcocita	CuS_2	$\rho = 5,5$
Malaquita	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	$\rho = 3,77$	Covellita	CuS	$\rho = 4,9$
Azurita	$\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$	$\rho = 3,39$	Bornita	Cu_5FeS_4	$\rho = 5,4$

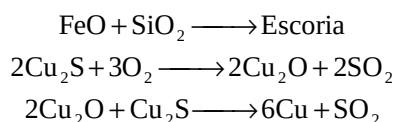
Métodos de obtención del cobre

- El 90% del cobre se obtiene del tratamiento del mineral. Se están explotando yacimientos con una riqueza de cobre de hasta el 5%. Si el mineral está compuesto por óxidos, mediante fundición con carbón se obtiene el cobre, pero normalmente en los yacimientos suele haber mezcla de óxidos y sulfuros (con una mayor proporción de sulfuros), que exigen un tratamiento adecuado. Las menas de este yacimiento se trituran y luego se pasan por un molino para obtener un polvo muy fino, que se trata en grandes piscinas con agua y espumantes con agitación. El mineral de cobre se va a los espumantes, que se recogen y se llevan a un horno con temperaturas de 500 – 700 °C, eliminándose el azufre y separándose también los metales volátiles (Ar, Sb...). Lo que queda se pasa a otro horno llamado convertidor Flasks, donde se añade SiO_2 y se calienta a temperaturas de 1500 °C, quedando dos capas: la mata verde, donde está el cobre; y otra capa, menos densa, de escorias, donde están los silicatos. El cobre obtenido por este método tiene una pureza del 90-95%, por lo que luego se purifica. Las reacciones que se producen en el primer horno son las siguientes:



En el segundo horno ya está presente el oxígeno:





El cobre obtenido se puede refinar por fusión a la llama, o por fusión por zonas (donde se van concentrando en un lado las impurezas), cuando hay muchas cantidades de cobre se utiliza la electrolisis creando enormes barras anódicas de cobre, como cátodo se ponen pequeñas laminas de cobre muy puro, al fondo de la cuba van cayendo los barros anódicos, formados por las impurezas que contenía el cobre, que son subproductos casi más rentables que el propio cobre.

Aleaciones de cobre

- Existen muchísimas aleaciones del cobre, algunas de las más importantes son:
 - Bronces: Compuestos de un 5-40% de Zn y el resto de Cu, tienen una dureza mayor que el Cu solo, aunque su conductividad es menor.
 - Bronces al plomo: Con mejores propiedades mecánicas que el bronce, se moldean bien. Son resistentes a la corrosión.
 - Bronce al estaño: Tarda más en oxidarse, por lo que se utilizan para hélices o anclas de barcos.
 - Bronce al níquel – plata: Para poder rodear a un objeto de una película de algo muy conductor.
 - Bronce al silicio: Con una dureza mayor y menor deformidad. Se utiliza para cerrojos.
 - Bronce al fósforo: Le da al bronce una gran elasticidad. Se usa en muelles.

Propiedades físicas del cobre

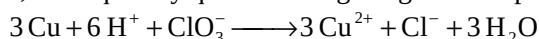
- El cobre tiene dos isótopos estables naturales, el ^{63}Cu , con una proporción del 69,09%; y el ^{65}Cu , con una proporción del 30,91%. Los isótopos radiactivos se producen por bombardeo de partículas α en reactores nucleares.
- Sus principales propiedades son:
 - PF: 1083 °C
 - PE: 1585 °C
 - $\rho_{20^\circ\text{C}}$: 8,95 g /cm³
 - EI: (1ª) 7,08 eV (2ª) 20,34 eV (3ª) 29,5 eV

Su estado de oxidación III no existe prácticamente.

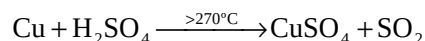
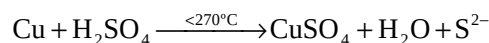
- El cobre recién obtenido y pulido es rojo, aunque con el tiempo se va oxidando y obtiene un color verde, cada vez más oscuro. A partir de un espesor de 400 Å pasa de una valencia a otra y se forma óxido cúprico.
- El cobre normal es bastante estable, pero en atmósferas con H_2S o HCl se forman pátinas de un espesor pequeño, de color rojo y de fórmula $\text{CuS}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ o $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (ésta de color blanco).
- Si destilamos Cu puro hasta llegar a un punto por encima del punto de ebullición se encuentran átomos de Cu y moléculas diatómicas e Cu_2 . En caso de que se encuentre aleado con Au, también se forman moléculas diatómicas de CuAu .

Reactividad química del cobre

- Con ácidos oxidantes dan sales, pero con ácidos no oxidantes no reaccionan a temperatura ambiente, si no que hay que añadir algún agente complejante u oxidante.



Las reacciones con ácido sulfúrico son complicadas:



- Con halógenos, a temperatura ambiente, da los haluros. Con azufre, dan sulfuro cuproso y cúprico.
- Se puede recubrir el vidrio de cobre con $\text{CuAc}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$ a 70°C y con hidracina, para hacerlo conductor. El vidrio tiene que estar limpio de grasas, por lo que antes de llevar a cabo el proceso, lo sumergimos en una disolución de NaOH .

Plata

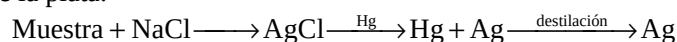
- La plata es un metal muy abundante en la naturaleza, se encuentra con una proporción de 0,1 ppm en la corteza terrestre y una proporción de 0,01 ppm en el agua del mar. Se encuentra en filones de plata con valencia 0, donde existían ya minerales de plata. Se dice que es de plata secundaria, ya que se producen por reducción con algún otro elemento. Sobre todo se encuentra en forma de sulfuros, existen dos tipos: la argentita, Ag_2S cúbica, blanda y con un corte con brillo muy lustroso; que se convierte a más de 175°C en acantita, que tiene estructura ortorrómbica. Su presencia puede indicar la temperatura a la que se formó el yacimiento. Otro mineral muy importante es la cerargirita o plata córnea de fórmula AgCl , que se llama así porque al microscopio parece cera.

Obtención y metalurgia de la plata

- Existen 3 métodos para la obtención industrial de la plata:

- Amalgamación

- Es el método más antiguo, se utiliza cuando el yacimiento es de sulfuros. Primero se tritura el mineral y luego se tuesta con sal común, para dar el AgCl , el cual se pulveriza con gotas de mercurio formando una amalgama de HgAg , que luego por destilación de la amalgama se obtiene la plata.



- En la actualidad no se usa, por la toxicidad de los vapores del mercurio.

- Cianuración

- El mineral se trata con una disolución cianurada, para formar el complejo de Ag y dejar el sulfuro sódico o potásico. Los inconvenientes son que el complejo es bastante reversible y que necesita bastante oxígeno para desplazar la reacción. Finalmente por reducción con zinc se obtiene la plata.



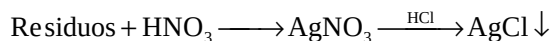
- En la actualidad este método se sigue utilizando, y su principal problema son los residuos de cianuro. Antiguamente se pisaba la disolución cianurada con caballos para que se airease bien.

- Flotación y fusión

- Es el método más utilizado actualmente. Se parte de los residuos de obtención de otros metales, que se muelen y se pasan a grandes recipientes con agentes espumantes y en agitación. Se recoge el mineral y se funde y de ahí se obtiene una mezcla de metales que luego se refina.

- Para obtener plata pura en el laboratorio:

- Se pueden tener residuos con sales de plata, que se pueden recuperar por tratamiento con ácido nítrico diluido. Luego se filtra la disolución y se precipita la plata con HCl .



El AgCl se lleva a un crisol de arcilla para su fusión, para ello se mezcla con 3 partes de Na_2CO_3 y 1 de KNO_3 , que hacen de fundente, se calienta a 1000°C y se obtiene la Ag reducida. Si se quiere que tenga forma de granalla, se deposita la plata fundida en agua fría.

- También se puede obtener la plata por reducción de su ion Ag^+ con reductores inorgánicos (SnCl_2 o Cu en medio ácido), u orgánicos (cualquier reductor orgánico sirve: aldehídos, azúcares...; con urea queda una plata muy limpia).
- La plata se alea con casi todos los metales del sistema periódico incluidos lantánidos, excepto Li, Be y Mg. Algunas aleaciones importantes son:

Ag + Cu: El cobre proporciona más dureza e impide la oxidación de la plata. Se emplea para acuñar monedas y objetos de adorno. Una aleación especial es la plata de ley, que consiste en un 92,5% de plata y un 7,5% de cobre.

Ag + Au: Si la proporción de plata es superior al 50%, la aleación es atacada por el HNO_3 . En esto se basa el proceso de copelación, que consiste en aumentar la proporción de plata de una aleación con oro para que pueda ser atacado por el HNO_3 .

Cu + Ag + Mg: Es una aleación muy elástica, que se usa para hacer resortes.

Ag + Pd ó Ag + Pt: Estas aleaciones se utilizan para hacer termopares para medir temperaturas.

Ag + Sn: Se emplea para hacer soldaduras de baja temperatura.

Propiedades físicas de la plata

- La plata tiene dos isótopos estables naturales, el ^{107}Ag , con una proporción del 51,82%; y el ^{109}Ag , con una proporción del 48,18%.
- La plata es un metal con muy alta conductividad térmica y eléctrica, cristaliza de estructura cúbica centrada en las caras. De color gris acerado, muy distinto del cobre y del oro.
- Es el metal menos noble de los metales nobles, ya que es el que reacciona con mayor facilidad. En ambiente oxidante se recubre de una película de Ag_2O , la cual la ennegrece. También en atmósferas de H_2S , también forma una película de Ag_2S .
- Sus principales propiedades son:

PF: $960,8^\circ\text{C}$

PE: 2155°C

$\rho_{20^\circ\text{C}}$: $10,49 \text{ g/cm}^3$

EI: (1ª) 7,57 eV (2ª) 21,48 eV (3ª) 34,82 eV

Sólo es estable el primer estado de oxidación, el Ag^+ . Su configuración electrónica $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$ es muy similar a la de los alcalinos, en especial al Rb, Pero no se parecen apenas, ya que como tiene electrones d, el electrón s de valencia está más retenido, siendo más difícil desplazarlo de su situación, como indican su energía de ionización:

EI (Rb): (1ª) 4,17 eV

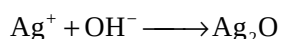
O los radios iónicos:

R_{Rb}^+ : 1,48 Å

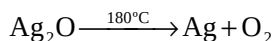
R_{Ag}^+ : 1,26 Å

Compuestos importantes de la plata

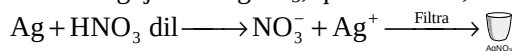
- Óxido de plata: se obtiene añadiendo a una disolución de Ag^+ un hidróxido alcalino fuerte. El producto se descompone con la luz.



Si se calienta a 180°C se descompone totalmente:



- Nitrato de plata: Son cristales en forma de agujas, sin color, que se descomponen con la luz, por lo que hay que guardarlos en frasco topacio para evitar su descomposición. Se obtiene a partir de Ag metálico tratado con ácido nítrico diluido. Se filtra la disolución para evitar impurezas y se concentra en una cápsula de porcelana, donde se deja cristalizar para obtener las agujas de AgNO_3 , que se filtran, lavan y secan.



Preparar el nitrato de plata en el laboratorio cuesta menos de la décima parte que el comercial.

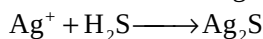
- Haluros

- Cloruro de plata: Se prepara a partir de una disolución de Ag^+ , con ácido clorhídrico. Se descompone con la luz, pasando de color blanco a violeta y, después, negro. Es soluble en amoníaco, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, CN^- y SCN^- .

- Bromuro de plata: Es más insoluble que el cloruro. No es soluble en $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, pero en el resto sí. Es de un color un poco amarillento. Se funde sin descomponerse a 480°C .

- Yoduro de plata: Es aun más insoluble que el resto, este compuesto ya no es soluble en SCN^- . También tiene un color amarillento.

- Sulfuro de plata: Se obtiene por reacción entre el Ag^+ y el sulfuro de hidrógeno. Es



negro, muy estable y muy insoluble. Sólo es solubilizado por CN^- , por lo que puede ser este un reactivo para determinar su presencia.

Oro

- Es el metal nativo que más pronto conoció el hombre. Tiene una abundancia en la corteza terrestre de 0,004 ppm, aunque también se encuentra en el agua del mar con una concentración de 0,001 ppm, pero no es rentable obtenerlo a partir de esta fuente.

- Se pueden encontrar pepitas de oro asociadas a casiterita en presencia de sílice. También existen algunos minerales en los que el oro se encuentra en forma de catión: en combinación química con el telurio, está presente junto con la plata en minerales como la calaverita y la silvanita, y junto con el plomo, el antimonio y el azufre en la naguiagita.

Método de obtención del oro

- Todos los métodos industriales de obtención del oro son similares a los de la plata (cianurado, explotación, flotación, fusión...).

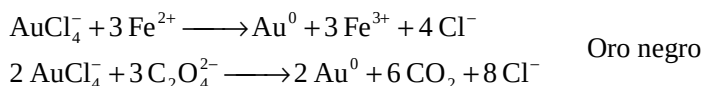
- Sus aplicaciones son: un 73% de la producción total de oro se destina a la joyería, un 6% para monedas y un 14% para las aplicaciones industriales (aleaciones muy resistentes, contactos de oro en microprocesadores, catalizadores para reacciones gaseosas...).

- Su concentración se mide en quilates, ya que normalmente se suele alea con cobre para aumentar su dureza. El oro puro son 24 quilates y un oro con una riqueza del 75% son 18 quilates. Actualmente el gramo de oro está pagado a 12€.

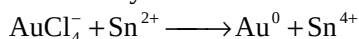
- Obtención de oro en el laboratorio:

- Debido a la nobleza del oro, cualquier reductor va a ser capaz de reducir el catión de oro (Au^{3+}) a oro metálico. Los reductores específicos del oro, que no reducen a otros metales nobles son el Fe^{2+} (FeSO_4) y el $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

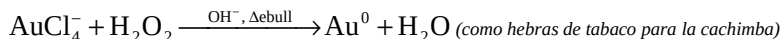
- El oro está en disolución como complejo:



- Un reductor que reduce al oro y a otros metales nobles es el Sn^{2+} :



- Otro reductor no específico es el agua oxigenada en medio básico:



Propiedades físicas del oro

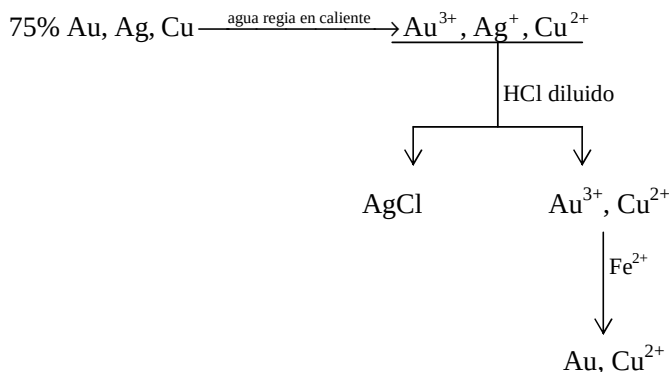
- El oro sólo tiene un isótopo: el ^{197}Au .
- Es el elemento más noble, el más estable, no reacciona con casi ningún reactivo químico. Tiene buenas propiedades conductoras, es muy dúctil y maleable. Es muy blando en estado puro, por lo que se suele alea con otros metales. En estado precipitado es negro.
- Sus principales propiedades son:
 - PF: 1064 °C
 - PE: 2808 °C
 - $\rho_{20^\circ\text{C}}$: 19,32 g/cm³
 - EI: (1ª) 9,92 eV (2ª) 20,1 eV (3ª) 30,4 eV

Su valencia más estable es la III, es el único elemento del grupo que mantiene esta valencia estable, esto es debido a su configuración electrónica $4f^{14}/5s^2 p^6 d^{10}/6s^1$, que tiene los 14 electrones f, por lo que se produce el efecto de la concentración lantánida.

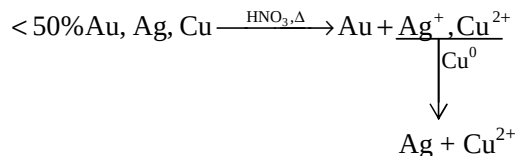
- El oro reacciona con el agua regia ($\text{HNO}_3:\text{HCl}$ 1:3), con cianuro y con Br_2 líquido.
- El oro se puede alea con todos los metales. Una aleación muy importante son las amalgamas, se pueden separar con ácido nítrico o por destilación.

Separación de los elementos de una aleación de oro

- Una aleación con más de un 50% de oro:



- Una aleación con menos del 50% de oro:



- Los residuos de joyería o escobillas, son recogidos por empresas para recuperar el oro. Primero queman las escobillas en un horno, quedando unas cenizas negras, que se meten en un crisol de grafito y lo mezclan con un fundente + $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$, se mete

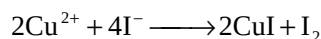
en un horno a 1500 °C, obteniendo un fundido que se introduce en lingoteras ya que es una aleación de Cu, Ag y Au, que posteriormente se separa por alguno de los métodos anteriores.

- Para comprobar que una pieza es de oro se hace por varios métodos:
 - A través de la densidad, se pesa el lingote y luego calculamos el volumen. O se estudia a través del principio de Arquímedes pesando la pieza en el aire o sumergida en agua.
 - Con una piedra de toque: una piedra negra y dura de basanita sobre la cual raspamos la pieza de oro y según el color de la raya hecha sobre la piedra (comparada con otra hecha con una pieza de oro de concentración conocida) se conoce la concentración.
 - Existe una herramienta en forma de estrella de varias puntas, cada una de las cuales tiene una dureza que raya a una determinada concentración de oro permitiendo saber la pureza del oro según se raye o no.

Compuestos químicos de los elementos del grupo

Haluros

- El yoduro de cobre



tiene estructura de blenda, con una gran proporción de enlace covalente.

- Los haluros de plata ya han sido tratados, sólo decir que su solubilidad disminuye según aumenta la masa de halógeno.
- Los haluros de oro pueden tener varias estequiometrías: con estado de oxidación +5 el AuF_5 , con estado de oxidación +3 existen todos los haluros menos el de yodo, y con estado de oxidación +1 existen todos los haluros menos el de flúor.

Óxidos

- Estado de oxidación +1:

$\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow$ Cuprita: rojo, se obtiene a partir de reactivo de Fehling con tartrato sódico.

$\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow$ es de color pardo, se obtiene a partir de la combustión de polvo muy fino de plata o por precipitación de una disolución de Ag^{+} con bases.

$\text{Au}_2\text{O} \rightarrow$ No existe.

- Estado de oxidación +2:

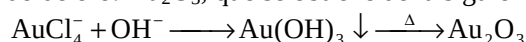
$\text{CuO} \rightarrow$ de color azul pálido, obtenido por precipitación básica de una disolución de Cu^{2+} , o por la reacción: $\text{Cu}^0 + \text{O}_2 \xrightarrow{300^{\circ}\text{C}} \text{CuO}$

$\text{AgO} \rightarrow$ de color negro, también se obtiene por precipitación básica.

$\text{AuO} \rightarrow$ no existe.

- Estado de oxidación +3:

Sólo existe el óxido de oro: Au_2O_3 , que se obtiene de la siguiente forma:



El $\text{Au}(\text{OH})_3$ es de color pardo, y el Au_2O_3 es pardo muy brillante.

Sulfuros

- Los sulfuros son todos negros, o casi negros, y aquellos que tienen el metal en estado de oxidación +1 son los más estables. El Cu_2S se forma cuando el cobre se calienta mucho en una atmósfera de H_2S , y el CuS se prepara pasando H_2S a través de una disolución de Cu^{2+} . El Ag_2S se forma rápidamente por la acción del H_2S sobre el metal o sobre una disolución acuosa de Ag^{+} . De igual manera se puede producir Au_2S , dejando actuar el H_2S sobre una disolución de $\text{Au}(\text{CN})_2^{-}$. No existen ni AgS , ni AuS .

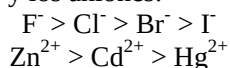
Tema 5. Metales del grupo XII: Zinc, cadmio y mercurio.

Vamos a comenzar el tema haciendo un estudio comparativo de las propiedades físicas de los elementos del grupo:

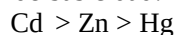
	Zn	Cd	Hg
Conf. electrónica	[Ar] 3d ¹⁰ /4s ²	[Kr] 4d ¹⁰ /5s ²	[Xe] 4f ¹⁴ /5d ¹⁰ /6s ²
1ª EI	9,39	8,99	10,43
2ª EI	17,96	16,90	18,75
3ª EI	39,7	44,5	34,2
R. metálico (Å)	1,38	1,54	1,57
R. iónico (Å)	0,74	0,95	1,02
PF	419,5	320,7	-38,9
PE	907	765	357
Pot red: M ²⁺ /M ⁰	-0,762	-0,403	+0,854

- Observamos que:

- La configuración electrónica del mercurio tiene electrones f que provocan la concentración lantánida, que dan variaciones en su comportamiento químico.
- La tercera energía de ionización es muy alta en todos ellos, son sólo estables las dos primeras valencias, es decir, tan sólo puede perder los electrones s.
- Al descender en el grupo los radios metálicos e iónicos aumentan, aunque el aumento más significativo se produce en el radio iónico.
- A temperatura ambiente todos son sólidos, excepto el mercurio.
- Sus potenciales de reducción indican que el zinc y el cadmio son grandes reductores, pero el mercurio no se oxida, una propiedad que lo asemeja a los metales nobles.
- El alto volumen de los cationes indica una polarizabilidad muy grande, que hace que forme enlaces altamente covalentes.
- Los haluros en general son iónicos, aumentando su proporción de enlace iónico según cuales sean los cationes y los aniones:

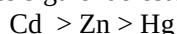


- Los hidróxidos siguen un orden de basicidad:



Así el Cd(OH)₂ es muy básico, el Zn(OH)₂ es anfótero, y el Hg(OH)₂ ni existe.

- Los carbonatos son más estables siguiendo este orden:



Su estabilidad se comprueba realizando la descomposición térmica del compuesto:

- El CdCO₃ se descompone a 1 atm y a 350 °C
- El ZnCO₃ se descompone a 1 atm y a 300 °C
- El HgCO₃ no se ha llegado a sintetizar nunca.
- Los compuestos de coordinación son también distintos para estos tres metales, no forman complejos como nitrosilos ni carbonilos.

Zinc

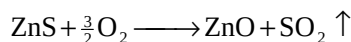
- El zinc ocupa el puesto número 24 en abundancia en la corteza terrestre con una concentración de 76 ppm. Se encuentra en la naturaleza siempre combinado (en una

ocasión se mintió diciendo que había zinc en estado nativo en Australia) en forma de silicatos, fosfatos, nitratos... Los minerales más importantes son:

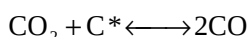
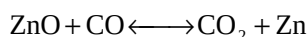
Calamina	ZnCO_3
Goslarita	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Hidrozoquita	$\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$
Blenda	ZnS (Cúbica)
Wurtzita	ZnS (Hexagonal)

Métodos de obtención industrial

- Se usa el yacimiento más grande, que es la blenda. Se muele el material y se concentra la mena (normalmente con espumantes en vibración) y se lleva a un horno a baja temperatura ($T^a < 400^\circ\text{C}$) para llevar a cabo la tostación:



Luego se pasa a un horno de alta temperatura (1200°C , en hornos eléctricos) y se mezcla con carbón (antracita):



El zinc se produce en fase vapor, que se enfría rápidamente para obtener el zinc con una pureza del 95- 97%. Luego, si se desea más pureza, se realiza una destilación fraccionada, pudiéndose obtener una pureza del 99,9%.

- Como método alternativo se emplea la obtención electrolítica. Se parte del óxido de zinc, con bastantes impurezas, procedente de la tostación, y se disuelve en ácido sulfúrico concentrado. Antes de llevar a cabo la electrolisis se le añade Zn en polvo, que reduce a todos los metales y precipitan, quedando sólo zinc en la cubeta. El ánodo es de plomo plateado y el cátodo es de aluminio. En el ánodo se desprende oxígeno y en el cátodo se recoge el zinc con una pureza ligeramente superior al 99%. Si se quiere una pureza superior se puede realizar una segunda electrolisis.

- El zinc en polvo se consigue enfriando muy rápidamente el vapor de zinc. Cuanto más rápido se enfría, más fino será el grano de polvo.

Aplicaciones

- Zinc solo

- El zinc solo se emplea en la construcción, en baterías secas, en ánodos de sacrificio y en planchas de imprenta.

- Zinc en capas

- Se utiliza en la industria del galvanizado. Un objeto metálico se galvaniza (se cubre con zinc) para evitar su oxidación. Se suele galvanizar por inmersión en zinc fundido (a 450°C), o por electrogalvanizado.

- Existen pinturas que contienen zinc para evitar la corrosión.

- Aleaciones:

- La aleación más importante del zinc es el latón ($\text{Cu} + \text{Zn}$) donde la proporción de zinc es del 20 – 40%. También se añade una pequeña cantidad de zinc al bronce ($\text{Cu} + \text{Sn}$) para aumentar su dureza.

- Una aleación muy utilizada actualmente es $\text{Zn} + \text{Mg} + \text{Al}$, que se emplea para hacer chapas que pesen poco, se emplea en aviones.

- Otra aleación curiosa es 80% Zn y 20% Al, que si se calienta a 270°C se vuelve muy blanda y muy moldeable, y cuando se enfría se pone dura como el acero.

Propiedades físicas y químicas

- El zinc tiene cinco isótopos naturales estables:

Isótopo	Abundancia
^{64}Zn	48,89%
^{66}Zn	27,81%
^{67}Zn	24,11%
^{68}Zn	0,57%
^{70}Zn	0,62%

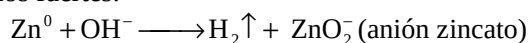
Isótopos radiactivos tiene muchísimos.

- Su punto de fusión (419,5 °C) pertenece al intervalo de temperaturas medio. Se utiliza en el laboratorio para calibrar material e instrumentos.

- El zinc tiene en fase vapor una gran proporción de moléculas diatómicas.

- Una barra de zinc recién cortada es de color blanco azulado, con brillo metálico, lustroso. El corte se oxida rápidamente con una capa de 20 Å de ZnO que pasiva el metal.

- El zinc es atacado por ácidos minerales cuando están concentrados. Se disuelve bien en hidróxidos alcalinos fuertes:



- En disoluciones de sales amoniacales el zinc metálico desprende hidrógeno y pasa a disolución.

- No reacciona con H_2

- Con O_2 seco, a temperatura ambiente, se recubre de una película de óxido que lo hace inatacable. Con H_2O no reacciona a temperatura ambiente, pero según se calienta la reacción se hace más favorable, llegando a ser explosiva a 700 °C.

- La reacción con halógenos es lenta, con azufre es lentísima y requiere condiciones especiales.

- Con nitrógeno forma nitruros, pero sólo a altas temperaturas (600 – 700 °C).

Actividad biológica y toxicidad

- Es vital para los animales y las plantas. Se encuentra en numerosas enzimas, como por ejemplo la anhidrasa carbónica, convierte el CO_2 en CO_3^{2-} . Los animales que tienen deficiencia de zinc no se desarrollan con normalidad. Su toxicidad es nula, se usa en el envasado de alimentos.

Comentario: No creo que sea del todo cierto. También decía que forma parte del triptófano (?), lo cual no es correcto.

Cadmio

- El cadmio ocupa el puesto número 63 en abundancia en la corteza terrestre con una concentración de 0,16 ppm. Se suele encontrar en la naturaleza asociado siempre al zinc. Su mineral más importante es la Greenockita (CdS). Se han encontrado óxidos, cloruros, sulfuros complejos y algún que otro carbonato pero no son importantes.

Obtención

- Se consigue por los mismos métodos de obtención que el zinc, luego se separan por destilación fraccionada, ya que sus puntos de fusión y ebullición son bastante propicios para ello:

	Zn	Cd
PF	419,5	321
PE	908	765

- Se suele obtener cadmio, también, de los fangos electrolíticos del zinc.

Aplicaciones

- Cadmio solo
 - El cadmio solo se utiliza en las varillas de control de los reactores nucleares, ya que tiene la propiedad de ser un buen absorbente de neutrones (como el grafito y el agua pesada)
 - El cadmio se utiliza también para neutralizar las reacciones de polimerización.
 - También se utiliza como catalizador en las reacciones de gases homogéneos.
- Aleaciones de cadmio
 - El cadmio se encuentra en multitud de aleaciones. Por ejemplo, se suele utilizar en aleaciones con bajos puntos de fusión (como esta, 50% Bi, 26% Pb, 14% Zn y 10% Cd; que funde a 70 °C), o se añade en pequeñas cantidades a otros metales para mejorar alguna cualidad (añadiendo un 1% de Cd al Cu, se aumenta la dureza del cobre sin modificar su conductividad).

Propiedades físicas y químicas

- El cadmio tiene ocho isótopos estables:

^{106}Cd	^{108}Cd	^{110}Cd	^{111}Cd	^{112}Cd	^{113}Cd	^{114}Cd	^{116}Cd
1,22%	0,88%	12,39%	12,75%	24,07%	12,26%	28,86%	7,58%

- En estado gaseoso es monoatómico con una gran proporción de moléculas diatómicas.
- Es menos electropositivo que el zinc, como demuestran sus potenciales de reducción: Zn -0,76, Cd -0,40.
- Reacciona con todos los ácidos a temperatura ambiente, en cambio, difiere del zinc en que no reacciona con hidróxidos alcalinos fuertes. Luego, no es anfótero.
- Arde en el aire formando óxido de cadmio, de color pardo. A temperatura ambiente no es atacado ni por el H_2O ni el O_2 del aire, pero a partir de 200 °C ya reacciona formando el óxido de cadmio.

Actividad biológica y toxicidad

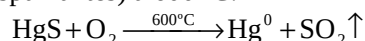
- El cadmio parece ser que no es necesario para la vida animal ni vegetal. Su toxicidad es muy alta, sólo se permite de vapor en el aire 0,1 mg/m³. Afecta al sistema respiratorio, y se va acumulando en los riñones.

Mercurio

- El mercurio presenta la misma concentración en la corteza terrestre que la plata: 0,08 ppm, lo que hace que ocupen el puesto número 64 en abundancia. Aparece en la naturaleza concentrado en grandes depósitos de sulfuro formando el mineral cinabrio. España tiene los yacimientos más grandes del mundo, se encuentran en Almadén, Ciudad Real.

Métodos de obtención

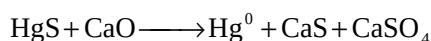
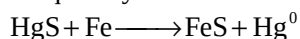
- El mercurio se obtiene por calentamiento en un horno de una mena concentrada de cinabrio (concentrada por espumantes) a 600 °C:



El SO_2 producido se recoge ya que produce lluvia ácida. El Hg está en forma de vapor, ya que su punto de ebullición son 357 °C y estamos a 600 °C, por lo que lo llevamos a unos grandes depósitos donde se enfría y condensa.

- El mercurio que llega de Almadén llega impurificado con carbonilla, lo que quiere decir que se emplea carbón para reducir el mercurio. Existen además otros métodos para

reducir el mercurio, llegándose a reducir con hierro u óxido de calcio, dependiendo de las impurezas que queramos que vayan a haber:



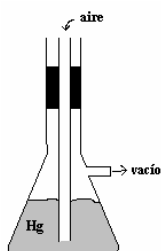
Purificación del mercurio

- Método mecánico

- Consiste en separar impurezas sólidas como la carbonilla por filtración mecánica en un embudo de vidrio con un papel de filtro con agujerillos hechos con un alfiler.

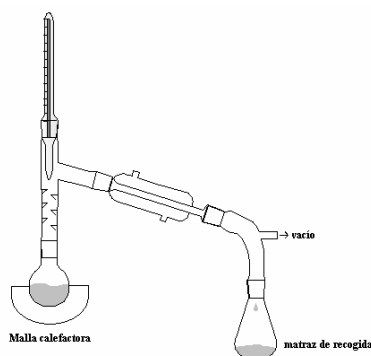
- Método químico

- Se hace reaccionar el mercurio con un ácido (HNO_3 10%) para que se oxiden todos los metales que contenga (excepto los nobles). Para ello se pone el Hg en un quitasato y con una varilla de vidrio se hace borboteear aire:



- Método físico

- Consiste en una destilación a vacío del mercurio, pudiéndose separar así el mercurio de los metales nobles, obteniéndose un mercurio de una pureza del 99,9%:



Aplicaciones

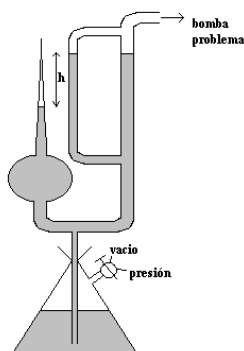
- Se utiliza en una gran variedad de aparatos científicos: bombas de difusión, relés, termómetros, calibrador McLead, barómetros, electrodos de mercurio...
- Se utiliza también en la obtención de sosa.
- En los análisis polarográficos.
- Industrialmente se utiliza en lámparas de mercurio, lámparas de alumbrado público, rectificadores de corriente alterna...
- Algunos compuestos de mercurio con aplicaciones son: pulvinato de mercurio (detonante), óxidos de mercurio (funguicida), cloruro de mercurio (farmacia y electrodos), organometálicos (farmacia)...
- El calibrador McLead

- Para medir presiones normales se utiliza el clásico barómetro en forma de U, cuya diferencia de altura nos indica la presión. Como nosotros estamos midiendo presiones de 10^{-2} mm de mercurio no podemos utilizarlo y por ello se necesita el calibrador McLead, que se emplea para medir la presión en condiciones de alto vacío.

- El calibrador está compuesto por un quitasato con un depósito de mercurio, que sube por un tubo de vidrio. Dependiendo del vacío, y cuanto más presión introduzca, más sube el mercurio. Si la presión de abajo es menos que la del sistema, el mercurio baja. La presión interior en el principio es la atmosférica, que luego se modifica por la llave. Si conecto la bomba de vacío, por diferencia de alturas en el equilibrio, puedo calcular la presión que hay dentro, por medio de la ley de Boyle-Mariotte:

$$P \cdot V = p \cdot v \Rightarrow P = \frac{v}{V} p, \quad h = p - P, \quad P = \frac{v}{V} (h + P), \quad h \gg P, \quad P = \frac{v}{V} h$$

donde P es la presión que yo estoy midiendo, y p y v es la presión y el volumen dentro del capilar.



Las bombas de vacío más potentes actualmente llegan a tener presiones de 10^{-4} mm Hg.

Propiedades físicas y químicas

- El mercurio tiene siete isótopos estables:

^{196}Hg	^{198}Hg	^{199}Hg	^{200}Hg	^{201}Hg	^{202}Hg	^{204}Hg
0,15%	10,02%	16,84%	23,13%	13,82%	29,80%	6,85%

- A temperatura ambiente es un líquido, plateado, con una elevada presión de vapor (lo que indica que las interacciones entre sus moléculas en estado metálico son muy pequeñas), con una viscosidad muy pequeña y, en cambio, con una resistividad muy alta (sólo superada por el Bi).

- Su resistividad es tan alta, que el ohmio (Ω) se define con relación a él: Un ohmio es la unidad de resistencia que se produce a 0°C y a 760 mm Hg de presión en una columna de mercurio de 106,300 cm de longitud y 1 mm^2 de sección y de masa 14,4521 g.

- En estado gaseoso no existe ninguna proporción de moléculas diatómicas, es como un gas noble.

- Su estructura metálica es hexagonal compacta.

- No reacciona ni con el H_2 ni con el aire a temperatura ambiente, hay que calentar a más de 200°C para poder formar el óxido.

- Con halógenos sí que reacciona a temperatura ambiente, formando primero la sal mercuriosa y luego la sal mercúrica.

- Con NH_3 no reacciona directamente a temperatura ambiente, hay que calentar a más de 300°C .
- Con ácidos minerales hay que alcanzar una determinada concentración (siempre superior a 5N) para que reaccionen con él a temperatura ambiente, se comporta como un metal noble.

Actividad biológica y toxicidad

- Es un elemento muy tóxico, se permite una concentración máxima de Hg en el aire de 1 mg/m^3 . Para hacerse una idea, si se rompe un termómetro en una habitación, la concentración de Hg en el aire se supera 100 veces. Por lo que si se trabaja con mercurio se debe hacer en una habitación bien ventilada y con los recipientes de mercurio herméticamente cerrados. En caso de que se rompa un instrumento que contiene mercurio se debe recoger lo más gordo con un papel, y después, se espolvorea azufre o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (tiosulfato sódico) sobre las pequeñas bolas y lo que no se ve.
- El mercurio que hay en el aire pasa al sistema respiratorio y se concentra en los riñones e hígado.

Compuestos químicos de los elementos del grupo

Haluros

- Excepto el fluoruro (F^-), que es iónico, todos los haluros (Cl^- , Br^- , y I^-) de los elementos del grupo XII tienen una gran proporción de enlace covalente, como indica su estructura: redes en capas.
- El haluro de zinc más importante es el ZnCl_2 , que es muy higroscópico, por lo que se utiliza en el laboratorio como desecador. Se obtiene por reacción directa entre el zinc y el cloro:

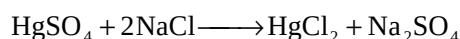


- De todos los haluros de cadmio, el cloruro es el más importante. Aquí tenemos una tabla con las principales propiedades que demuestran el comportamiento covalente de los haluros:

	CdF_2	CdCl_2	CdBr_2	CdI_2
PF	1049	568	566	388
Solub.	0,045	1,40	1,15	0,86
Estruc.	CaF_2 (fluorita)	Red en capas	Red en capas	Red en capas

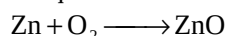
El CdF_2 es tan poco soluble debido a que tiene una gran energía de red.

- El haluro de mercurio más importante es el HgCl_2 , conocido como “sublimado corrosivo”, que se utilizaba en la edad media como un poderoso veneno, se obtiene del sulfato mercuríco con cloruro sódico.



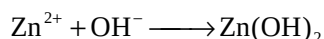
Óxidos

- El óxido de zinc o cincita se obtiene quemando el zinc:

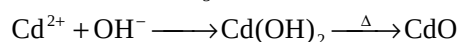
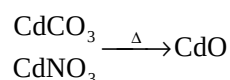


Se utiliza como material para hacer pintura blanca y como pigmento.

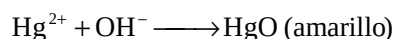
- El hidróxido de zinc se obtiene mezclando el Zn^{2+} con bases fuertes, que dependiendo de las concentraciones y de la temperatura se obtienen distintas variedades de hidróxido de zinc, de las cuales la más estable es la ϵ .



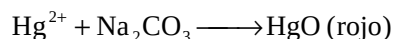
- El óxido de cadmio, de color pardo, se consigue calentando el carbonato, el nitrato o el hidróxido de cadmio, este último conseguido mezclando el catión cadmio con una disolución alcalina fuerte:



- El óxido de mercurio es ortorrómbico, si se mezcla el Hg^{2+} con una disolución básica concentrada se obtiene el óxido de mercurio amarillo:

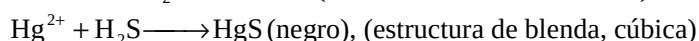
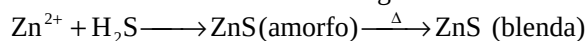


- Si a una disolución de catión mercurio (II) le añadimos poco a poco una disolución diluida de carbonato sódico se obtiene el óxido de mercurio rojo, que con el tiempo se hace amarillo.

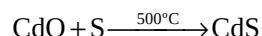


Sulfuros

- Los sulfuros de los metales de este grupo se suelen obtener borboteando una disolución del catión del metal con sulfuro de hidrógeno:



- Si se calienta el óxido de cadmio con azufre se puede conseguir el sulfuro de cadmio o Wurtzita.



Tema 6. Metales del grupo XIII: Aluminio, galio, indio y talio.

Aluminio

- El aluminio es el metal más abundante de la corteza terrestre (con un 8,3% en peso); sólo excedido en abundancia por el oxígeno y el silicio, estando por delante del hierro y el calcio.

- El aluminio es el constituyente mayoritario de las rocas ígneas más comunes, como feldespatos y micas (primera solidificación). Estas rocas se transformaron con el tiempo y los procesos sedimentarios en minerales como bauxitas, bermicolitas, caolinitas... Aparece también en otros minerales importantes como la criolita (Na_3AlF_6), la espinela (MgAl_2O_4), el granate ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$) y berilo ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$). El corindón (Al_2O_3) es una de las sustancias más duras conocidas y se utiliza como abrasivo. Muchas piedras preciosas son formas impuras del corindón, como el rubí (impurificado con Cr) o el zafiro (con Co). La esmeralda es cristal de berilo impurificado con Cr. Comercialmente el mineral más importante es la bauxita $\text{AlO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ ($0 < x < 1$), ya que es la principal materia prima en la obtención de aluminio. Recibe diversos nombres según su estructura y grado de hidratación:

AlOOH : Boehmita y diásporo (HAlO_2)

$\text{Al}(\text{OH})_3$: Gibsita o Hidrargilita.

El nombre viene del pueblo de la Provenza francesa Les Baux-de-provence donde fue descubierta en 1821 por P. Berthier. La composición de una bauxita es:

12-30%	H_2O
1-15%	SiO_2
7-30%	Fe_2O_3
3-4%	TiO_2
40-60%	Al_2O_3
Resto	V_2O_5 , P_2O_3 ...

Se obtienen unos 103 millones de toneladas al año en Guinea, Australia, Brasil...

- El aluminio se utiliza mucho debido a sus grandes propiedades:

- Muy ligero
- No es tóxico
- Es fácil de trabajar y de pulimentar
- Conductividad eléctrica y térmica muy alta
- Muy resistente a la corrosión
- No es magnético
- Muy dúctil y maleable (después del oro es el metal más dúctil)

- El aluminio forma aleaciones que se emplean en la construcción, en el transporte (el concorde esta hecho con una aleación de composición: 93% Al, 2,2% Cu, 1,5% Mg, 1,2% Fe, 1,1% Ni, 0,3% Ta y 0,2% Sr), en el envasado de alimentos, en la fabricación de electrodomésticos y como conductor (conduce la electricidad un 63% menos que el cobre, pero a igualdad de peso, el aluminio conduce 2,5 veces más).

Métodos de obtención

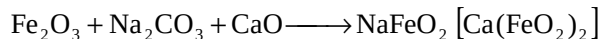
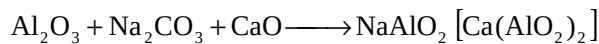
- Las bauxitas, al ser tan común el aluminio, están muy impurificadas por todo tipo de compuestos. Se eliminan la mayor parte de las impurezas en un proceso llamado disgregación de bauxitas. En él se distinguen dos tipos de bauxitas: las bauxitas rojas, que tienen como principales impurezas óxidos de hierro (20-25% Fe_2O_3 y 1,5% SiO_4), y las bauxitas blancas, cuya principal impureza son los silicatos (25% SiO_4 y 5% Fe_2O_3). Cada tipo de bauxita seguirá un proceso de purificación diferente, dependiendo del tipo de impurezas:

- Disgregación seca:

- A su vez está dividida en tres subprocesos:

- Calcinación:

- Consiste en moler grandes cantidades de bauxitas mezcladas con cantidades adecuadas de Na_2CO_3 y CaO y posteriormente se llevan a hornos horizontales rotatorios de 100m de largo por 5m de diámetro, donde se calienta la mezcla a 1000 °C, formándose el aluminato sódico y un poco de aluminato cálcico, mientras que las impurezas de óxido de hierro y sílice reaccionan con el CaO formando la escoria.

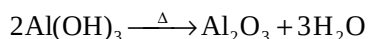


- Lixiviación:

- La masa sólida que sale del horno se trata en contracorriente con vapor de agua. El aluminato sódico se disuelve y pasa a disolución, mientras que al ferrito sódico y al silicato cálcico no les pasa nada, por lo que filtra para separarlos.

- Precipitación:

- A la disolución, por medio de un borboteo de CO_2 (procedente de la etapa de calcinación), se le aumenta el pH hasta que precipita el aluminio en forma de hidróxido, con muy pocas impurezas. Este hidróxido se calienta a 1200 °C para convertirlo en el óxido de aluminio puro.



- Disgregación húmeda (básica)

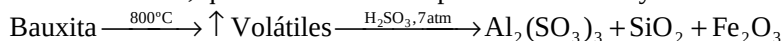
- Este método, también llamado proceso Bayer, es el más utilizado actualmente. Consiste en tratar la bauxita molida con lejía de sosa (NaOH disuelto en agua con una concentración de 300 g l^{-1}) durante 6 u 8 horas, a altas temperaturas y presiones (200 – 250 °C, 35 atm):



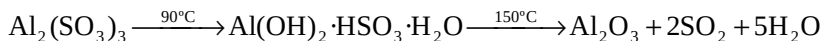
Con este método solo se disuelve el aluminio, y las impurezas se separan por filtración. Luego se trata igual que antes, se precipita en forma de hidróxido y luego por un proceso térmico se convierte en Al_2O_3 . Presenta el inconveniente de que una pequeña parte del aluminio se queda como silicato, por lo que no se utiliza cuando la proporción de sílice es muy alta.

- Disgregación húmeda (ácida)

- Primero se calienta la bauxita en un horno a 800 °C para eliminar los compuestos volátiles y luego se trata en contracorriente con ácido sulfuroso al 20% de concentración, que no ataca a las impurezas de hierro y sílice:

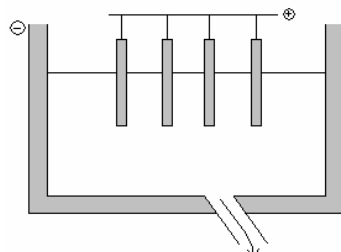


Estas impurezas se separan por filtración. Luego se calienta el filtrado para obtener el óxido de aluminio:

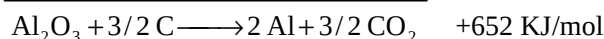
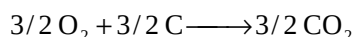
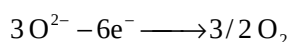
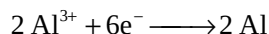


Es el método más utilizado para bauxitas con un contenido muy alto en sílices. Presenta el inconveniente de la emisión del gas contaminante SO_2 .

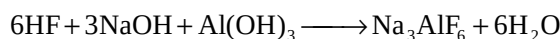
- A continuación reducimos el óxido de aluminio obtenido en los tres métodos anteriores, para ello no podemos utilizar el carbono como reductor, ya que como demuestran los diagramas de Ellingham, necesitaríamos unas temperaturas comprendidas entre los 2500 y los 3000 °C, que requieren un gasto de energía muy alto. Tampoco podríamos utilizar metales reductores más fuertes que el aluminio, como los metales alcalinos o alcalinotérreos, ya que se gastarían grandes cantidades de metal, siendo un método muy poco rentable. Por lo que se utiliza la electrolisis en fundido del óxido de aluminio, que debido a su alto punto de fusión (2000 °C) se mezcla con criolita (Na_3AlF_6), llegando a descender hasta los 960 °C. La cuba, que actúa de cátodo, está hecha de hierro recubierto de carbono, y los ánodos son móviles de carbón de coque.



El aluminio que se obtiene tiene una densidad de 2,25 g / ml, mayor que la del electrolito, por lo que desciende al fondo y se recoge en lingoteras de hierro. Se debería utilizar un voltaje de 3 V, aunque en la práctica se utilizan 5,5 V. Las reacciones que ocurren en la cuba electrolítica son:



- Como prácticamente los yacimientos de criolita están agotados, es necesario sintetizarla:



Galio, indio y talio

- El galio, el indio y el talio son mucho menos abundantes que el aluminio y tienden a aparecer en bajas concentraciones en minerales como sulfuros antes que en óxidos, aunque el galio también se encuentra asociado con el aluminio en la bauxita. El galio (19 ppm) es tan abundante como el N, Nb y Pb; pero es más difícil de extraer debido a la ausencia de menas con un contenido abundante de galio. Las mayores concentraciones (0,1 – 1%) se dan en el raro mineral Germanita (un sulfuro complejo de Zn, Cu, Ge y As), por lo que se obtendría como producto secundario de la producción de otros metales. En la bauxita, a pesar de que sólo contiene 0,003 - 0,01% de galio, se recuperan grandes cantidades como producto secundario en la obtención del aluminio, principalmente en los procesos de disgregación de bauxitas y en la electrolisis.

- El indio (0,24 ppm) es similar en abundancia al Sb y al Cd, mientras que el talio (0,7 ppm) es un poco menos abundante que el Mo y el W. Ambos elementos son calcófilos, el indio tiende a asociarse con el Zn, que tiene un tamaño parecido, en sus minerales de sulfuros; mientras que el talio, más grande, tiende a sustituir al Pb en la galena. El talio con estado de oxidación I tiene un radio similar al rubidio (I), por lo que aparecen asociados en minerales como feldespatos y micas.

Preparación y usos de los elementos

- El galio se obtiene actualmente como un subproducto de la industria del aluminio. El proceso Bayer para obtener aluminio a partir de las bauxitas, va enriqueciendo en galio las disoluciones alcalinas, que cuando se han separado del aluminio, se someten a una electrolisis con cátodo de mercurio para aumentar las concentraciones, y la disolución de galiato sódico se electroliza con un cátodo de acero inoxidable para dar el galio metálico. Para obtener galio con una pureza ultra-alta para semiconductores, se oxida con ácidos y oxígeno a altas temperaturas y posteriormente se cristaliza y se hace una fusión por zonas. Se utiliza en diodos, transistores y en el dopaje de otros semiconductores. El compuesto MgGa_2O_4 , cuando está activado por impurezas divalentes como Mn^{2+} , es muy fotoluminiscente. Otra aplicación muy importante de este compuesto es el aumento de la sensibilidad de varias bandas usado en el análisis espectroscópico del uranio. Otros usos son soldaduras de baja temperatura y juntas líquidas de alta temperatura.

- El indio se recupera en la electrolisis del plomo y del zinc. Es un metal muy resistente a la corrosión, por lo que se utiliza para proteger metales, se utiliza para calibrar instrumentos de precisión para medir temperaturas, en reguladores de calor, para sellar juntas metal – no metal en aparatos de gran vacío y en la fabricación de semiconductores. Tiene la propiedad de capturar neutrones, por lo que se utiliza en centrales nucleares como un componente de las barras de control.

- El talio es obtenido como producto secundario de Zn, Cu y Pb. Se purifica tratándolo con ácidos diluidos en caliente, luego por electrolisis con un cátodo de platino y por último con una fusión en atmósfera de H_2 . Tanto el elemento como sus compuestos son extremadamente tóxicos; el contacto cutáneo, la ingestión y la inhalación son todos peligrosos, permitiéndose una concentración máxima de compuestos de talio en el aire de $0,1 \text{ mg/m}^3$. Se utiliza a pequeña escala para separar minerales en geología y determinar su densidad, debido a la alta densidad que presentan las disoluciones acuosas de formiato y malonato de talio ($\rho = 4,324 \text{ g/ml}$). Para ello se diluye la disolución hasta encontrar la densidad adecuada. Los yoduros y los bromuros son transparentes a la radiación IR, por lo que se pueden usar como soporte para el estudio de otros productos químicos.

Propiedades de los elementos del grupo

Propiedades físicas

- Las principales propiedades físicas se encuentran resumidas en la siguiente tabla:

	Al	Ga	In	Tl
EI (1) (KJ/mol)	577,5	578,8	558,8	589,4
EI (2) (KJ/mol)	1816,7	1979,3	1820,6	1971,0
EI (3) (KJ/mol)	2744,8	2963	2704	2878
PF (°C)	660,45	29,767	156,63	303,5
PE (°C)	2520	2205	2073	1473
$\rho_{20^\circ\text{C}}$ (g/ml)	2,7	5,91	7,31	11,85
E° (V)	-1,66	-0,56	-0,34	1,26
Dureza (Mohs)	2,75	1,5	1,2	1,3
Estructura	Cúbica centrada en las caras	Tetragonal compacta	Tetragonal compacta	Hexagonal compacta

- El potencial de reducción es alto en el aluminio, pero va descendiendo según se baja en el grupo, hasta llegar al talio, que es un metal seminoble, con una valencia III poco estable.
- La densidad aumenta mucho según bajamos en el grupo.

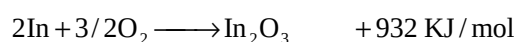
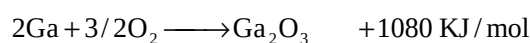
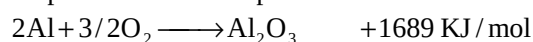
Reactividad química

- El aluminio reacciona con la mayoría de los elementos no metálicos (N, O, C, halógenos...) cuando es calentado para dar compuestos como AlN, Al₂S₃, AlX₃, etc.

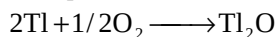
Todos reaccionan con el agua para dar el hidruro correspondiente:



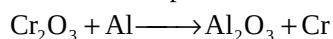
- Todos los metales del grupo se oxidan con el oxígeno del aire, y todos llegan a un punto donde el metal se pasiva debido a la película de óxido formada:



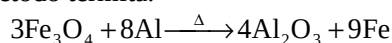
El potencial de reducción del talio es positivo, formando un óxido de valencia I



- Debido a la gran afinidad por el oxígeno, el aluminio es utilizado como un agente reductor para obtener Cr, Mn, V, etc, en un proceso llamado aluminotermia:

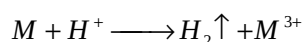


Cuando hay una fisura en las vías del tren, ésta se suelda con óxido de hierro y aluminio. Es el llamado método termita.

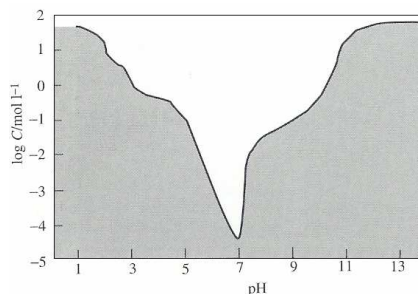


- Todos los metales del grupo reaccionan con los ácidos oxidantes diluidos, aunque hay que calentar para evitar que el metal se recubra de una capa de óxido que impida que la reacción prosiga, la amalgamación con Hg, la formación de complejos con compuestos amoniacales o contacto con soluciones de sales de metales electropositivos destruyen la película y permiten la posterior reacción.

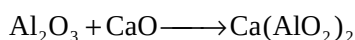
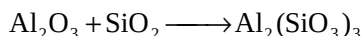
- Todos los metales reaccionan con los ácidos minerales, oxidándose y produciendo hidrógeno:



- El aluminio es un catión anfótero, que está en disolución tanto a pH ácido (Al³⁺) como a pH básico (AlO₂⁻), sólo próximo a la neutralidad precipita como hidróxido, como demuestra la gráfica de solubilidad:



- Incluso en fase sólida el aluminio tiene reacciones ácido-base como un anfótero:



- El galio mantiene el anfoterismo, el indio ya no es anfótero, no se disuelve en bases fuertes, y el talio lo es mucho menos. El hidróxido del talio $[\text{Tl}(\text{OH})]$ se asemeja a los hidróxidos de los metales alcalinos, solubles en agua. Lo mismo que le ocurre al Tl_2CO_3 muy similar a los carbonatos alcalinos.

Compuestos químicos de los elementos del grupo

Óxidos

- El óxido de aluminio presenta dos estructuras:
 - Estructura α : En ella el aluminio se coloca ocupando huecos octaédricos. Es estable a altas temperaturas, muy dura (dureza 9 en la escala Mohs) no se hidrata y es muy difícil de atacar con ácidos. El mineral corindón es un ejemplo de esta estructura.
 - Estructura γ : Tiene estructura de espinela. Se obtiene por deshidratación de los óxidos hidratados, reacciona con ácidos y se hidrata con agua.
- Estas dos estructuras también existen para el galio, donde la estructura α se obtiene a altas temperaturas (1000 °C), y la γ por deshidratación a 300 °C del óxido hidratado.

Haluros

- Los haluros de aluminio son muy higroscópicos. Se necesitan aparatos estancos para halogenar el aluminio. Se preparan por síntesis, para ello se pone una corriente de gas HCl o Cl_2 a 300 °C que pasa por el aluminio en polvo, formándose el haluro anhidro correspondiente. Son difíciles de obtener y tienen pocas aplicaciones. Los gases son tóxicos.
- Los haluros de galio, indio y talio se sintetizan de igual forma.
- Los haluros de talio se pueden preparar sin muchos problemas por cristalización de sus sales.

Tema 7. Grupo XIV: Silicio, germanio, estaño y plomo.

Silicio

- El silicio es un miembro del grupo XIV, pero existen grandes diferencias entre él y el carbono, o entre él y los metales pesados del grupo. Tiene propiedades especiales que lo convierten en el corazón de muchas modernas tecnologías, desde la microelectrónica y las cerámicas, hasta los silicatos solubles, los vidrios específicos o las industrias basadas en los polímeros de silicona.

- El silicio fue aislado en 1823 por J. J. Berzelius, que lo obtuvo reduciendo K_2SiF_6 con potasio fundido. Él hizo por primera vez el $SiCl_4$ en el mismo año, SiF_4 fue obtenido previamente en 1771 por C. W. Scheele disolviendo SiO_2 con HF. Los primeros hidruros volátiles fueron descubiertos por F. Wöhler que sintetizó $SiHCl_3$ en 1857 y SiH_4 en 1858, pero los mayores avances en la química de los silanos se consiguieron con el trabajo de A. Stock durante las primeras décadas del siglo XX. Igualmente, el primer compuesto organosilícico, el $SiEt_4$, fue sintetizado por C. Friedel y J. M. Crafts en 1863. Las raras composiciones derivadas de la química analítica de los silicatos comenzó a entenderse siguiendo el trabajo pionero W. L. Bragg con la difracción de rayos X en los años 20, y el desarrollo de la química del cristal de L. Pauling y la geoquímica por V. M. Goldschmidt. Más reciente es el desarrollo de los semiconductores dopados, los cuales han alcanzado un nivel de sofisticación inimaginable incluso en la década de los 60.

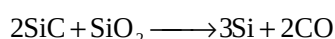
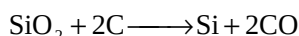
Abundancia terrestre y minerales importantes

- El silicio (27,2%) es el elemento más abundante de la corteza terrestre después del oxígeno (45,5%), y juntos estos dos elementos constituyen 4 de cada 5 átomos que hay en la corteza, todos los silicatos que están presentes en ella se formaron al enfriarse el magma en la formación de la tierra. La cristalización de las rocas ígneas depende de muchos factores como la composición, la energía reticular, el punto de fusión... Todo esto ha sido resumido por N. L. Bowen en una serie de reacciones que dan la secuencia aproximada de la aparición de minerales cristalinos cuando el magma se enfría: olivino [$M_2^{II}SiO_4$], piroxeno [$M_2^{II}Si_2O_6$], anfíbol [$M_7^{II}\{(Al,Si)_4O_{11}\}(OH)_2$], mica biotita [$(K,H)_2(Mg,Fe)_2(Al,Fe)_2(SiO_4)_3$], feldespato ortoclase (ortosa) [$KAlSi_3O_8$], moscovita [$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$], cuarzo [SiO_2], zeolitas y minerales hidrotermales.

- El silicio nunca se encuentra en la naturaleza libre, siempre se encuentra combinado con el oxígeno y, con raras excepciones, con valencia (IV). El SiO_4 puede aparecer como un grupo individual o formando cadenas o redes, como por ejemplo las arcillas.

Obtención del silicio

- El silicio (con una pureza del 96-99%) se obtiene reduciendo el cuarzo o la sílice con coque de gran pureza en un horno de arco eléctrico; el SiO_2 se añade en exceso para evitar la acumulación de SiC:



- Si se requiere más pureza se recurre a la destilación de compuestos como el $SiCl_4$ (obtenido por cloración del silicio) o el $SiHCl_3$ (un producto secundario de la industria de la silicona), que luego son reducidos con Zn o Mg ultrapuros, y los cristales obtenidos se someten luego a la fusión por zonas. Otro método es la descomposición de SiI_4/H_2 en un filamento de wolframio. La producción de semiconductores requiere unos niveles de pureza de 1 átomo en 10^{10} , y en ocasiones especiales niveles de 1 en 10^{12} .

Propiedades físicas y químicas

- El silicio tiene tres isótopos estables naturales: el ^{28}Si , con una proporción del 92,2%; el ^{29}Si , con proporción del 4,67% y el ^{30}Si , con un 3,1% de proporción.

- Sus principales propiedades son:

$$\text{PF} = 1420\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\text{PE} = 3280\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\rho_{20^{\circ}\text{C}} = 2,5326\text{ g/cm}^3$$

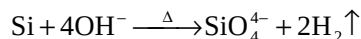
$$r_{\text{cov}} = 117,6\text{ pm}$$

$$r_{\text{ion}} = 26\text{ pm}$$

$$\chi_{\text{pauling}} = 1,8$$

- El silicio es un elemento semiconductor de color gris azulado y con el lustre y el brillo de un metal. Cristaliza en el sistema cúbico tipo diamante.

- El silicio es relativamente poco reactivo excepto a altas temperaturas. El oxígeno, el agua y el vapor tienen pocos efectos debido a la fina capa de unos pocos átomos de grosor de SiO_2 que lo pasiva. El azufre reacciona a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el fósforo a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. El silicio tampoco reacciona con los ácidos minerales, sólo con una mezcla muy oxidante y agresiva como el HNO_3/HF concentrado es capaz de atacarlo. El silicio se disuelve rápidamente en disoluciones acuosas calientes de hidróxidos alcalinos debido a reacciones del tipo:



Igualmente, la fina capa de SiO_2 no es barrera para el ataque de los halógenos, el F_2 reacciona vigorosamente a temperatura ambiente, Cl_2 a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ y Br_2 , I_2 a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Incluso los haluros de alcalinos (y alcalinotérreos) reaccionarían a altas temperaturas y, en presencia de catalizadores de cobre, se sintetizarían siliconas.

- En contraste con lo inerte que es el silicio sólido, el silicio en estado líquido o gaseoso es un material extremadamente reactivo, por lo que se debe trabajar con instrumentos de ZrO_2 o de boruros metálicos, que no son atacados por el Si fundido.

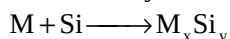
- El carburo de silicio o carborundo es un material muy abrasivo (dureza 9,5 en la escala de Mohs) del que se conocen más de 200 formas diferentes. Se obtiene por la reducción del cuarzo con un exceso de coque:



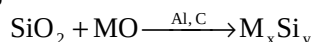
Compuestos del silicio

- Siliciuros:

- Son compuestos que surgen por la unión de un metal con el silicio. Se conocen muchísimas estequiometrías, como M_6Si , M_5Si , M_4Si , M_3Si , M_{15}Si_4 ... que se consiguen por variaciones en las condiciones de reacción (P, T^a, []). Se pueden obtener por reacción directa entre el metal y el silicio:



O por reducción del SiO_2 junto con el óxido del metal, con Al o C:

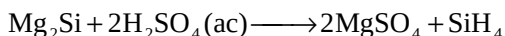
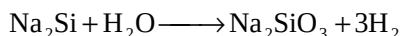


- Son compuestos muy similares a los boranos y a los carburos, con calores de formación similares, pero con puntos de fusión sustancialmente más bajos:

TiC	TiB ₂	TiSi ₂
3140 °C	2980 °C	1540 °C

TaC	TaB ₂	TaSi ₂
3800 °C	3100 °C	1560 °C

- Los siliciuros de los metales alcalinos y alcalinotérreos son, generalmente, mucho más reactivos que los de los metales de transición. Hidrógeno y/o silanos son productos típicos:



- Silanos:

- Los hidruros de silicio o silanos son cadenas ramificadas o no ramificadas de fórmula $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ (llegando n hasta 8) y compuestos cíclicos de fórmula Si_nH_{2n} (donde n puede ser 5 ó 6). Los silanos son gases incoloros o líquidos volátiles, extremadamente reactivos y pueden explotar espontáneamente en el aire. La estabilidad térmica disminuye al aumentar la longitud de la cadena, siendo el SiH_4 el único silano estable a temperatura ambiente.

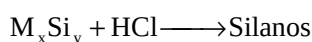
- Con respecto al resto de los hidruros de los elementos del grupo, los hidrocarburos pueden formar cadenas de cientos de átomos de carbono. Sin embargo, el hidruro de germanio mayor que se conoce tiene 6 átomos de germanio (Ge_6H_{14}); el de estaño, 2 átomos de estaño (Sn_2H_6); y el de plomo solo tiene un átomo (PbH_4). Sólo el carbono puede formar enlaces dobles, mientras que el carbono y el silicio son los únicos elementos que pueden formar ciclos. La estabilidad de los hidruros desciende a medida que se baja en el grupo. Para hacernos una idea vamos a ver las energías de enlace:

Enlaces	Energía	Enlaces	Energía
C-C	347 KJ/mol	C-H	414
Si-Si	226	Si-H	318
Ge-Ge	188	Ge-H	289
Sn-Sn	151	Sn-H	251

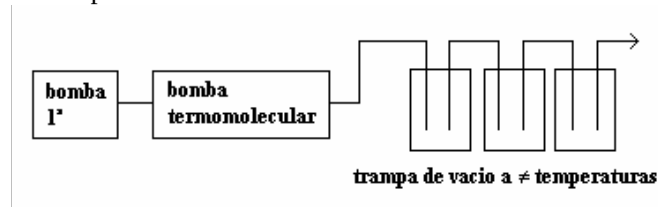
- Los primeros silanos fueron sintetizados por F. Wöhler y H. Buff al hacer reaccionar Al/Si con HCl acuoso dando lugar a SiH_4 y SiHCl_3 . La inestabilidad térmica y la gran reactividad química de los compuestos impidió posteriores avances hasta que A. Stock en 1916 utilizase técnicas de alto vacío para desarrollar todos estos compuestos. Existen dos métodos para conseguir altos vacíos: la bomba rotatoria consigue vacíos de hasta 10^{-3} mm Hg, y la bomba termodifusora o termomolecular alcanza un vacío de 10^{-7} mm Hg. Estos vacíos se miden por la conductividad eléctrica.

- Técnicas de obtención de silanos:

- Los silanos se pueden obtener tratando siliciuros con una disolución ácida de HCl

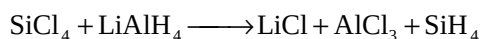


Estos silanos se separan posteriormente con las técnicas de alto vacío de Stock. Pudiendo ser también tratados por pirolisis a baja temperatura (similar al craqueo de los hidrocarburos). Se separan por condensación a diferentes temperaturas:

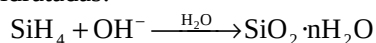


Todos los silanos tienen bajos puntos de fusión y son bastante tóxicos.

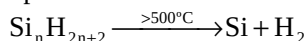
- Para obtener silanos de 1 ó 2 átomos de silicio se reduce el SiCl_4 con LiAlH_4 :



- Cuando los silanos se ponen en disolución alcalina, desprenden H_2 y dan sales de sílice hidratadas:



- Otra propiedad de los silanos es que a temperaturas superiores a 500°C , todos los gases se decomponen en sus elementos:



Lo cual es importantísimo para obtener silicio ultrapuro.

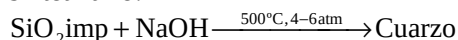
- Sílice:

- La sílice o dióxido de silicio es el compuesto más estudiado por la química inorgánica después del agua. Se conocen más de 22 formas diferentes de sílice, que presentan gran interés por su complejidad y por sus aplicaciones técnicas. La forma más común es el α - cuarzo, constituyente mayoritario de rocas como el granito, aparece también sólo en como cristal de roca, y en formas impuras como el cuarzo rosa, el cuarzo fumante, las amatistas, las calcedonias, el ágata (de lo que se hace el mortero más duro) y el ónice. Además hay otras formas de sílice, como por ejemplo la tierra de diatomeas.

- Las principales propiedades de los cuarzos son: su baja expansión térmica, su gran refractividad, son transparentes a los UV y son inertes químicamente.

- Las sílices más importantes son:

- El cuarzo amorfo: Es un material piezoeléctrico, existe tanta demanda que es necesario sintetizarlo:



Si son más amorfos o más cristalinos depende de las condiciones de reacción.

- Gel de sílice: Se obtiene a partir de una disolución de Na_2SiO_3 , al disminuir el pH lentamente la sílice precipita como una gelatina muy voluminosa, que una vez filtrada, lavada y desecada da el gel de sílice. El gel de sílice se utiliza como desecante y en cromatografías. También se utiliza como soporte para catalizadores debido a que es un buen absorbente de cationes, tiene una estructura muy porosa (poros de 22-26Å), una superficie específica de 750-800 m^2/g y una densidad de 0,7-0,8 g/ml .

- Sílice fumante: Es otra forma manufacturada de sílice pulverizada ultrafina. Se prepara por la hidrólisis a altas temperaturas del SiCl_4 en una llama especial; la sílice es formada como un humo blanco muy fino, con una densidad de tan sólo 0,03-0,06 g/ml . Se utiliza mezclado con resinas, siliconas y epóxidos para dar sustancias muy duras, con propiedades especiales como, por ejemplo, evitar la corrosión.

- Tierra de diatomeas: Obtenida de minas, se utiliza principalmente en plantas de filtración. También se utiliza como abrasivo.

- Vidrio:

- El vidrio es dióxido de silicio amorfo, formado al calentar SiO_2 por encima de su punto de fusión (1700°C), donde se rompen los enlaces, y dejándolo enfriar, formándose nuevos enlaces, cada uno con una longitud diferente.

- Si le añadimos otros óxidos, desciende el punto de fusión y el vidrio recibe nuevas propiedades.

- Al añadirle Na_2O a la sílice, se forma un vidrio que se corresponde a la fórmula Na_2SiO_3 , con un punto de fusión más bajo, siendo además más blando y más soluble en agua.
- Si además de Na_2O , le añado CaO , se forma un vidrio llamado vidrio de molde, con un punto de fusión más bajo, que ya no es soluble en agua y es más duro.
- Si al vidrio normal (con Na_2O y CaO) se le añade K_2O le da mucha más dureza y se utiliza para lentes y aparatos ópticos.
- Si añadimos $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ aumenta mucho el coeficiente de expansión térmica, pudiendo sufrir grandes cambios de temperatura. Es el vidrio que se utiliza en las vitrocerámicas, por ejemplo.
- Al añadirle PbO se pueden conseguir cristalerías muy finas. Si añadimos una gran cantidad, conseguimos un vidrio que es capaz de absorber radiaciones del espectro de rayos X.
- Si le añadimos SrO absorbe las radiaciones ultravioleta. Se utiliza en las televisiones, para que no emitan demasiada radiación.
- Existen luego diferentes compuestos que se le añaden al vidrio para darle colores:

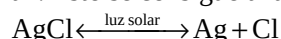
Rojo – sales de Cu

Verde – óxidos de Fe

Amarillo – óxidos de V

Naranja – óxidos de Cr

- Existen también vidrios fotocromáticos, que cuando hay luz se hacen oscuros y cuando hay poca luz se aclaran. Esto se consigue añadiendo AgCl al vidrio:



- Las porcelanas son vidrios no transparentes, formadas al añadirle al vidrio ordinario óxidos de aluminio.
- Una forma del vidrio muy útil son las fibras de vidrio, que dan dureza y hacen que sean aislantes muchos compuestos a los que se añaden. Se suelen mezclar con resinas y epóxidos. Otra aplicación muy importante son las fibras ópticas.
- El vidrio pirex es un vidrio especial que se utiliza en el laboratorio debido a sus magníficas propiedades. Su composición es:

80%	SiO_2
12,6%	Na_2O
4,2%	B_2O_3
2,2%	Al_2O_3

Propiedades fundamentales:

- Densidad: 2,23 g/ml
- Coeficiente de dilatación térmica: $33 \cdot 10^{-7} \text{ m}^\circ\text{C}$ (20- 400 °C)
- Calor específico: 0,174 + 0,00036 t Kcal/Kg
- Coeficiente de conductividad térmica: 0,94 Kcal/h·m²·°C
- Resistencia térmica: incremento de temperaturas de 350 °C
- Viscosidad: $10^{14,5}$ poises (502 °C) – punto de deformación
- Viscosidad: $10^{13,4}$ poises (565 °C) – punto de recocido
- Viscosidad: $10^{7,6}$ poises (820 °C) – punto de ablandamiento
- Viscosidad: 10^4 poises (1.220 °C) – punto de trabajo
- El punto de recocido es la temperatura a la que hay que mantener constante durante un tiempo una soldadura hecha en el punto de trabajo, para que al enfriar el vidrio no se resquebraje.

- El vidrio pirex tiene una gran inercia química al ataque de los ácidos, excepto al ácido fluorhídrico y al ácido fosfórico glaciar. En la siguiente tabla están recogidos los desgastes que sufre el vidrio pirex ante diferentes compuestos:

Compuesto químico	Condiciones		Perdida de peso
H ₂ O	100 °C	6h	0,1 mg/dm ²
HCl	100 °C	6h	1 mg/dm ²
H ₂ SO ₄	100 °C	6h	0,65 mg/dm ²

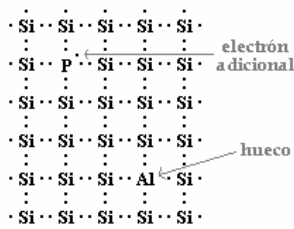
- Haluros de silicio

- Se utilizan para la obtención de Si ultrapuro, que se usará en semiconductores, en soporte de catalizadores...

Semiconductores

- Es un material sólido o líquido capaz de conducir la electricidad mejor que un aislante, pero peor que un metal. A temperaturas muy bajas, los semiconductores puros se comportan como aislantes. Sometidos a altas temperaturas, mezclados con impurezas o en presencia de luz, la conductividad de los semiconductores puede aumentar de forma espectacular y llegar a alcanzar niveles cercanos a los de los metales. Entre los semiconductores comunes se encuentran elementos químicos y compuestos, como el silicio, el germanio, el selenio, el arseniuro de galio, el seleniuro de cinc y el telururo de plomo. El incremento de la conductividad provocado por los cambios de temperatura, la luz o las impurezas se debe al aumento del número de electrones conductores que transportan la corriente eléctrica. En un semiconductor característico o puro como el silicio, los electrones de valencia de un átomo están emparejados y son compartidos por otros átomos para formar un enlace covalente que mantiene al cristal unido. Estos electrones de valencia no están libres para transportar corriente eléctrica. Para producir electrones de conducción, se utiliza la luz o la temperatura, que excita los electrones de valencia y provoca su liberación de los enlaces, quedando deslocalizados, de manera que pueden transmitir la corriente. Las deficiencias o huecos que quedan contribuyen al flujo de la electricidad (se dice que estos huecos transportan carga positiva).

- Otro método para obtener electrones para el transporte de electricidad consiste en añadir impurezas al semiconductor o doparlo. La diferencia del número de electrones de valencia entre el material dopante (tanto si acepta como si confiere electrones) y el material receptor hace que crezca el número de electrones de conducción negativos (tipo n) o positivos (tipo p). Este concepto se ilustra en el diagrama que se muestra a continuación, que representa un cristal de silicio dopado. Cada átomo de silicio tiene cuatro electrones de valencia (representados mediante puntos). Se requieren dos para formar el enlace covalente. En el silicio tipo n, un átomo como el del fósforo (P), con cinco electrones de valencia, reemplaza al silicio y proporciona electrones adicionales. En el silicio tipo p, los átomos de tres electrones de valencia como el aluminio (Al) provocan una deficiencia de electrones o huecos que se comportan como electrones positivos. Los electrones o los huecos pueden conducir la electricidad.



Cuando ciertas capas de semiconductores tipo p y tipo n son adyacentes, forman un diodo de semiconductor, y la región de contacto se llama unión pn. Un diodo es un dispositivo de dos terminales que tiene una gran resistencia al paso de la corriente eléctrica en una dirección y una baja resistencia en la otra. Las propiedades de conductividad de la unión pn dependen de la dirección del voltaje, que puede a su vez utilizarse para controlar la naturaleza eléctrica del dispositivo. Algunas series de estas uniones se usan para hacer transistores y otros dispositivos semiconductores como células solares, láseres de unión pn y rectificadores.

Germanio, estaño y plomo

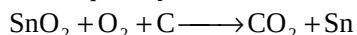
- El germanio fue predicho J. A. R. Newlands en 1864 y en 1871, D. I. Mendeleev especificó sus posibles propiedades, llamándolo ekasilicio. En 1886 C. A. Winkler descubrió el elemento trabajando con un mineral llamado argirodita (Ag_8GeS_6). Sin embargo el estaño y el plomo son dos de los metales más viejos conocidos por el hombre.

Abundancia terrestre y minerales más importantes

- El germanio tiene una abundancia relativa de 1,5 ppm, siendo sus minerales extremadamente raros aunque el elemento está distribuido como traza ampliamente. Suele estar asociado a los minerales del Zn (como el Ga).
- La concentración en la corteza terrestre del estaño es de 2,1 ppm. Encontrándose principalmente como casiterita (SnO_2). En la península ibérica hay una beta que va desde Galicia hasta Salamanca por la frontera con Portugal.
- El plomo (13 ppm) es, con diferencia, el elemento pesado más abundante, al que sólo se le acercan el talio (8,1 ppm) y el uranio (2,3 ppm). Esta abundancia es debida a que 3 de los 4 isótopos naturales que tiene proceden de la desintegración radiactiva de varios elementos más pesados. El mineral de plomo más importante es la galena (PbS). Otros minerales son la anglesita (PbSO_4) y la cerusita (PbCO_3).

Preparación y usos de los elementos

- El germanio se recupera de las cenizas de los hornos de obtención del zinc aprovechando sus propiedades anfotéricas. Estas cenizas son pulverizadas y se disuelven en H_2SO_4 . Luego se concentra la proporción de germanio añadiendo NaOH hasta un pH de 5,5 – 6, haciendo que precipite todo el germanio [GeO_2] y una parte del zinc [$\text{Zn}(\text{OH})_2$]. Estos hidróxidos se tratan con Cl_2 y HCl para obtener GeCl_4 (PE 83,1 °C) y ZnCl_2 (PE =756 °C), se separan por destilación y el GeCl_4 se somete a una hidrólisis para recuperar el GeO_2 , que puede ser reducido lentamente con H_2 a 530 °C para obtener un germanio de pureza 98-99%. Si se desea emplear ese germanio en la obtención de semiconductores, se puede purificar posteriormente con una fusión por zonas o por una electrolisis. El germanio se utiliza en semiconductores, especialmente en transistores, aunque este uso esta disminuyendo. Sin embargo, debido a su propiedad de ser transparente a los rayos infrarrojos, cada día se utiliza más en óptica en ventanas infrarrojas, prismas y lentes.
- El estaño se obtiene de la casiterita, la cual se purifica antes de tratarla para eliminar los posibles compuestos de hierro que contenga, ya que luego dan aleaciones con el estaño que son difíciles de eliminar. Luego se reduce con carbón, y en gran presencia de oxígeno, para que el posible hierro que haya no se reduzca:

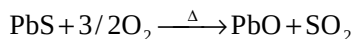


El estaño producido se recoge luego en una lingotera (en España, con forma cilíndrica). Las betas de casiterita, donde también hay cuarzo, suelen indicar la presencia de oro.

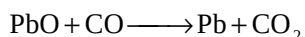
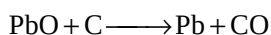
Por lo que es un producto secundario de la industria del estaño. El oro se puede recoger del fondo del cilindro de estaño, y de las gravas de casiterita, que son molidas y lavadas en una mesa larga e inclinada, donde son separadas por densidad.

El estaño se utiliza para hacer soldaduras, para contener alimentos y en aleaciones como el bronce.

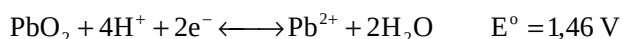
- El plomo se obtiene principalmente de la galena. El procedimiento para obtenerlo comienza cuando se concentra la mena por técnicas de flotación, luego se hace una tostación a 500 °C:



El óxido de plomo se reduce con carbón de coque, obteniendo CO, que también reduce al PbO:

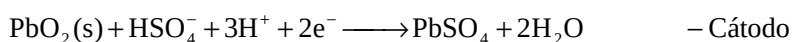
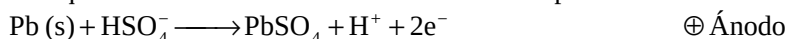


El plomo rojo (Pb_3O_4) o minio es un antioxidante que se utiliza para prevenir la corrosión del hierro y del acero, mientras que el PbO_2 se utiliza como un oxidante fuerte:



El plomo también se utiliza en pigmentos: El carbonato de plomo básico, $(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, llamado blanco de plomo o albayalde se utiliza como pigmento blanco en pinturas. El monóxido de plomo (PbO), o litargirio, un polvo cristalino amarillo formado al calentar plomo en presencia de aire, se usa para hacer cristal de roca, como desecante de aceites y barnices, y para elaborar insecticidas. El cromato de plomo (PbCrO_4), o amarillo de plomo, un polvo cristalino empleado como pigmento amarillo, se prepara por reacción del acetato de plomo con dicromato de potasio. El cromo rojo, el cromo amarillo naranja y el cromo amarillo limón son algunos de los pigmentos obtenidos del cromato de plomo. El etanoato de plomo (II), $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, una sustancia cristalina blanca, llamada azúcar de plomo por su sabor dulce, se prepara comercialmente disolviendo litargirio en ácido etanoico. Se emplea como agente cáustico en tintes, como desecante de pinturas y barnices, y para elaborar otros compuestos de plomo. Últimamente, a causa del peligro de envenenamiento, la pintura a base de plomo ha dejado de usarse en espacios interiores. El tetraetilplomo, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, es el principal ingrediente del antidetonante que se añade a la gasolina para evitar detonaciones prematuras en los motores de combustión interna, y está considerado un agente contaminante del aire.

La mayor cantidad de plomo se utiliza en baterías químicas para coches. El diseño ha sufrido muy pocas variaciones desde que se inventó en 1959, debido a su gran capacidad de almacenar energía eléctrica y al amplio margen de temperatura (de -10 °C a 70 °C) en el que actúa. Las reacciones de una batería de plomo son:



También se utiliza el plomo en soldaduras, y aunque se ha dejado de utilizar, antes las tuberías del agua de consumo se hacían de plomo.

Propiedades de los compuestos del grupo

Propiedades físicas

- Las principales propiedades físicas están resumidas en la siguiente tabla:

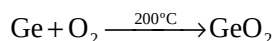
	Si	Ge	Sn	Pb
EI 1ª KJ/mol	786,3	761,2	708,4	715,4
EI 2ª	1576,5	1537,0	1411,4	1450,0
EI 3ª	3228,3	3301,2	2942,2	3080,7
EI 4ª	4354,4	4409,4	3929,3	4082,3
R _{cov} pm	117,6	122,3	140,5	146
R _{ion} pm	40	53	69	78
χ _{pauling}	1,8	1,8	1,8	1,9
PF °C	1420	945	232	327
PE °C	3280	2850	2623	1751
ρ _{20°C} g/ml	2,336	5,323	5,769	11,342

- A pesar de sus elevadas energías de ionización, la valencia IV existe en todos los metales. El plomo es el más metálico.

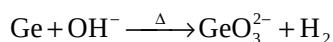
- La estructura del germanio es cúbica tipo diamante, mientras que el estaño tiene dos formas alotrópicas diferentes: la β-Sn es tetragonal y de color blanco; y la α-Sn es cúbica tipo diamante y de color gris. La temperatura de equilibrio entre las dos formas es 13,2 °C, y aunque el equilibrio es muy lento, en países muy fríos las piezas de estaño de los órganos de las catedrales se rompen debido a este cambio, es lo que se llama la peste del estaño.

Reactividad química

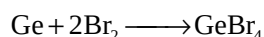
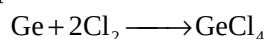
- El germanio es más reactivo que el silicio, se disuelve lentamente en ácidos minerales concentrados calientes, pero no reacciona ni con agua ni con ácidos diluidos a temperatura ambiente. Cuando se calienta puede reaccionar con el oxígeno del aire, o con el H₂S (o S), para dar su óxido o su sulfuro:



Tampoco reacciona con bases diluidas, pero con bases concentradas y en caliente reacciona dando lugar a germanatos:

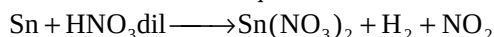


Con los halógenos da los correspondientes tetrahaluros:

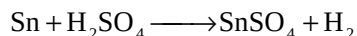
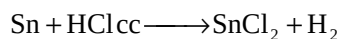


Los tetrahaluros son líquidos, lo que indica una gran proporción de enlace covalente.

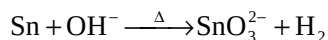
- El estaño es notablemente más reactivo que el germanio. Es estable al agua y al aire a temperatura ambiente, pero reacciona con el vapor de agua para dar SnO₂ y H₂, y con aire u oxígeno en caliente para dar SnO₂. Con los ácidos clorhídrico y sulfúrico apenas reacciona a temperatura ambiente, mientras que con el ácido nítrico si que lo hace:



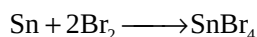
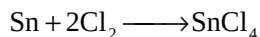
Si que reacciona en caliente con el HCl y con el H₂SO₄.



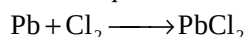
Con bases alcalinas fuertes en caliente reacciona dando estannatos:



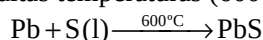
Y con haluros de los tetrahaluros, líquidos, muy hidrolizables y con una gran proporción de enlace covalente:



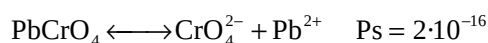
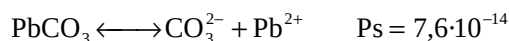
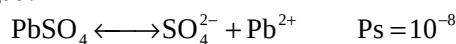
- El plomo cuando reacciona a temperatura ambiente se rodea de una película delgada, insoluble y protectora de óxido de plomo, y si la concentración de CO_2 es grande la película se forma de carbonato. Con ácidos reacciona rápidamente para dar sus sales e hidrógeno. Con halógenos de los tetrahaluros, que en este caso son blancos e iónicos:



Con azufre fundido reacciona a altas temperaturas (600 °C) para dar la galena:



El carbonato de plomo, el cromato de plomo y el sulfato de plomo son sales de plomo muy insolubles en agua:

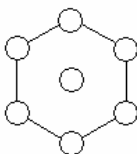


Toxicidad

- El silicio, el germanio y el estaño no son tóxicos. El plomo hoy es reconocido como un metal pesado venenoso. Entra en el organismo por los pulmones y por el aparato digestivo. Actúa complejando enzimas e inhibiéndolas. Los síntomas típicos de un envenenamiento por plomo son anemias, fatigas, dolores de cabeza... El tratamiento por estos envenenamientos se hace con sustancias que complejan fuertemente al plomo, como el AEDT.

Silicatos

- Las estructuras de los silicatos se consideran como derivadas de una aglomeración compacta de iones O^{2-} estando los cationes y el Si^{4+} distribuidos en los intersticios octaédricos y tetraédricos, de manera que el conjunto sea eléctricamente neutro. Cada oxígeno se rodea de 6:



Requisitos que tienen las estructuras de los silicatos

- Los cationes ocupan huecos reticulares en la red de oxígenos de acuerdo con su tamaño:

radio del ión $\text{O}^{2-} = 140 \text{ pm}$

radio del hueco tetraédrico de 4 oxígenos = 55 pm

radio del hueco octaédrico de 6 oxígenos = 78 pm

- Los cationes según sus radio ocuparán los huecos:

$$r_{M^{Z+}} < 55 \rightarrow \text{Ht}$$

$$55 < r_{M^{Z+}} < 78 \rightarrow \text{Ho}$$

- La carga iónica que aguanta el catión nos da una idea de la fuerza de interacción metal-oxígeno:

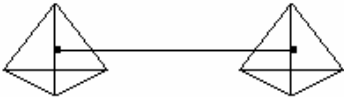
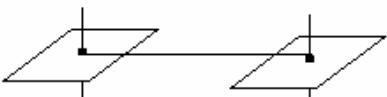
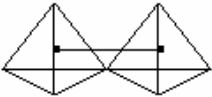
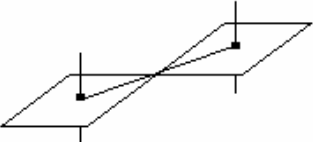
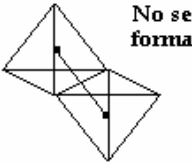
$$M^{Z+} \rightarrow \frac{Z^+}{n}$$

$$O^{2-} \rightarrow \sum \frac{Z^+}{n} = \frac{12}{6} = 2$$

de acuerdo con estos valores:

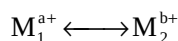
cationes	r (pm)	coordinación	Z^+/n
Be^{2+}	0.31	4	1/2
Si^{4+}	0.41	4	1
Al^{3+}	0.50	4	3/4
		6	1/2
Mg^{2+}	0.65	6	1/3
Ti^{4+}	0.68	6	2.3

- Cada átomo de oxígeno es vértice común a diferentes poliedros de coordinación.
- Cuantos más cationes menos estable es la estructura, dependiendo también la estabilidad de las distancias entre los cationes, y esto depende de la forma en que están distribuidos los tetraedros y los octaedros. Los cationes tienden a distribuirse lo mas alejadas entre si para que las fuerzas repulsivas sean mínimas.

	Tetraedros	Octaedros
Separados		
Comparten vértices		
Comparten aristas	 No se forma	 (en casos muy extremos)

Sustituciones isomórficas

- Consiste en sustituir unos iones por otros manteniendo el mismo número de coordinación:



puede ocurrir que:

- a = b : es un compuesto distinto con la misma estructura
- a < b : se sustituyen 3 M²⁺ por 2 M³⁺ manteniéndose la misma carga y apareciendo huecos en los compuestos de coordinación. No se da al contrario, ya que se descompensan las cargas.
- a > b : se sustituyen 3 M³⁺ por 3 M²⁺ quedando las láminas cargadas negativamente, se soluciona cambiando los aniones O²⁻ por OH⁻ o F⁻. O neutralizo la carga negativa con cationes voluminosos monopositivos (alcalinos).

Clasificación de los silicatos

- Silicatos con aniones discretos

- Ortosilicatos:

Contienen iones discretos SiO₄⁴⁻ tetraédricos.

Tienen de fórmula general: M₂^{II}[SiO₄] donde M^{II} = Be, Mg, Fe, Mn o Zn
M^{IV}[SiO₄] y donde M^{IV} = Zr

Algunos Ortosilicatos importantes son:

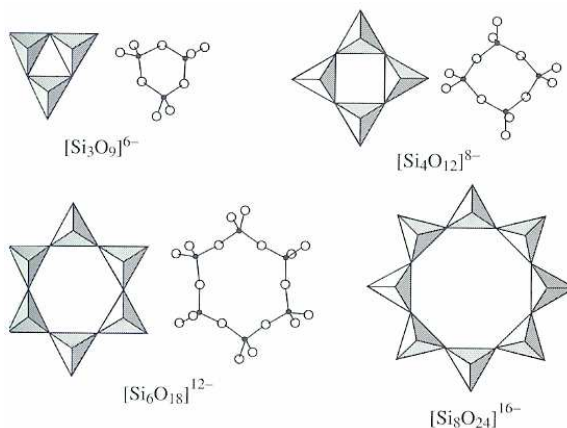
- MgFeSiO₄ – olivino
- MgSiO₄ – forsterita
- Fe₂SiO₄ – fayalita
- Ca₂SiO₄ – Pórtland

- Pirosilicatos

Contienen iones discretos Si₂O₇⁶⁻, dos tetraedros compartiendo un vértice. Es el silicato mas simple de los que podemos llamar silicatos condensados. Torveitita: Sc₂[Si₂O₇]

- Silicatos cíclicos

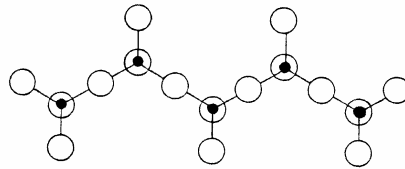
Cuando se comparten dos vértices de cada tetraedro se pueden originar estructuras cíclicas de fórmula general iónica: (SiO₃)_n²ⁿ⁻ donde n = 3, 4, 6 y 8.



Los más comunes son los de 3 y 6 unidades tetraédricas.

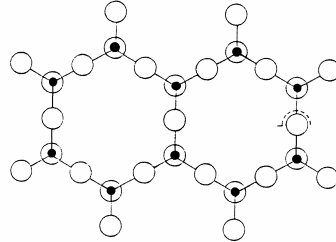
- Silicatos con aniones lineales o en cadenas, de longitud infinita

- Cuando los tetraedros SiO₄ comparten dos vértices se pueden formar cadenas simples, de longitud indefinida, dando compuestos de fórmula general: (SiO₃)_n²ⁿ⁻
- Cuando se repite la secuencia de ordenación se llaman piroxenos.



Un ejemplo de piroxeno es el diópsido $(\text{CaMgSi}_2\text{O}_6)_n$

- Cuando dos cadenas simples se unen compartiendo vértices se originan los minerales denominados anfíboles. Como el amianto y los asbestos.

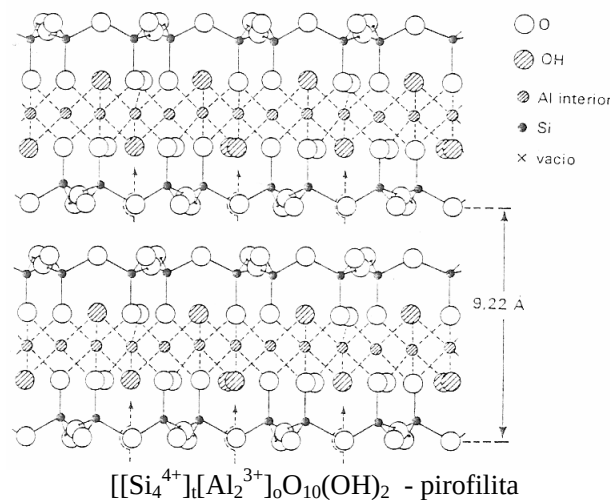


- Silicatos con aniones laminares o filosilicatos

- Cuando las bandas de los anfíboles se unen compartiendo oxígenos se obtienen redes bidimensionales de sílice, que son componentes de los silicatos de estructura laminar.

- Grupo del talco y la pirofilita

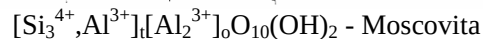
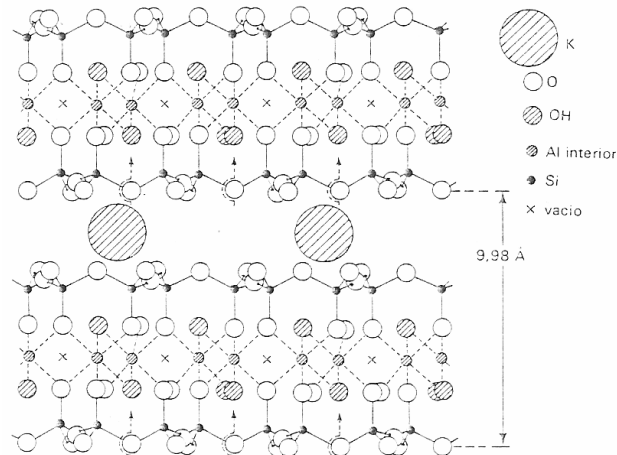
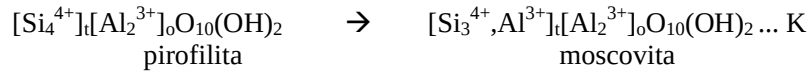
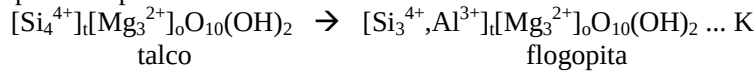
- En el centro de los hexágonos formados por los vértices de los tetraedros que forman la lámina de sílice se sitúan grupos OH dando lugar a un empaquetamiento compacto plano de iones O^{2-} y OH^- . La unión de dos capas de sílice con grupos OH es mediante cationes Mg^{2+} que ocupan los huecos octaédricos. Esto da lugar a una lámina de talco.



Las láminas son eléctricamente neutras y en el cristal se sitúan paralelas y unidas por fuerzas de Van de Waals, con espaciado basal de 922 pm.

- Grupo de las micas:

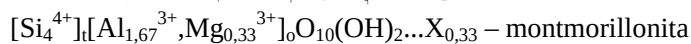
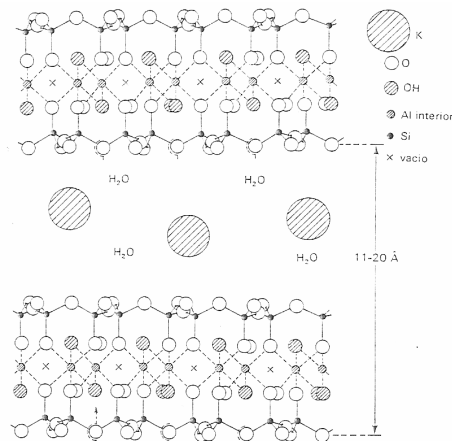
- Las micas se originan cuando en el talco o en la pirofilita se sustituyen 1/4 de los Si^{4+} por Al^{3+} en las posiciones tetraédricas. Esta sustitución provoca un exceso de carga negativa en las láminas que puede compensarse por iones K^+ externos.



La unión interlaminar es muy débil y podemos hacer sustituciones en el laboratorio. Es un caso natural de resina intercambiadora de iones. Las micas no se hinchan.

- Grupo de la Montmorillonita

- Las sustituciones isomórficas pueden ocurrir en posiciones octaédricas. Así: la sustitución de 1/6 de los átomos de aluminio octaédricos de la pirofilita por átomos de magnesio, conducen a la Montmorillonita. El exceso de carga negativa de las láminas se compensa con cationes externos de los elementos alcalinos o alcalinotérreos.



Esta arcilla puede sufrir hinchamiento modificando el espacio interlaminar. Lo que modifica ese espacio es lo que introducimos en él.

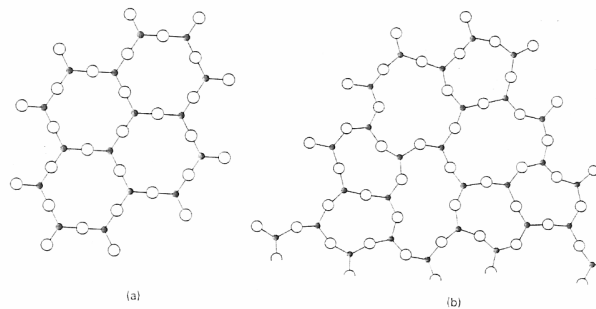
- Los tres análisis que hay que hacer para reconocer una montmorillonita son:
 - Primero se hace una difracción de rayos X con material del yacimiento bien molido y bien compactado, para estudiar su espacio interlaminar. Los espacios interlaminares que contienen iones simples como Na, Ca suelen estar comprendidos entre los 12 y los 12,6 Å.
 - Luego la ponemos a absorber etilenglicol para que se introduzca en el espacio interlaminar, con lo que se va hinchar hasta los 16 Å.
 - Por último, el compuesto con etilenglicol se calienta a 500 °C en un horno para que colapse la estructura (se cierra el espacio interlaminar). El espacio según la difracción de rayos X tiene que ser de 0 Å.
- Si pasa las tres pruebas, significa que estoy ante una buena montmorillonita, y la podemos utilizar como resina intercambiadora de iones. Se suele utilizar para purificar las aguas de electrolisis.

- Silicatos con redes tridimensionales

- La base estructural de los silicatos de redes tridimensionales son las estructuras cristalinas de la sílice, que están constituidas por tetraedros de SiO_4 con vértices comunes.

- Cuarzo

- Tiene una estructura más compleja, los tetraedros de SiO_4 comparten vértices en sucesión helicoidal que puede tener dos sentidos (derecho e izquierdo).



Comparación entre a) la estructura de la sílice cristalizada y b) la de la sílice vítrea.

El cuarzo se relaciona con otras estructuras tridimensionales por medio de las temperaturas:



Se puede ver en este diagrama de fases:

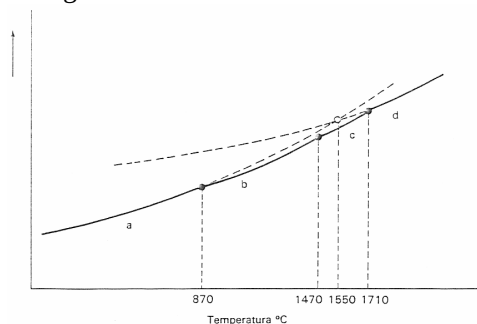
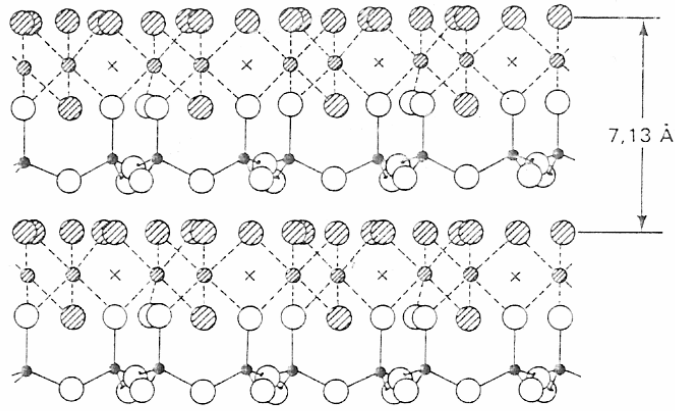


Diagrama de fases cristalinis del dióxido de silicio. Las curvas corresponden a: a, cuarzo; b, tridimita; c, cristobalita; d, fundido.

- La caolinita

- Viene de la conversión del granito primario. Es una arcilla muy blanca que es muy apreciada para hacer porcelanas. Si contiene hierro estructural no se utiliza, ya que al calentar a 800 °C para cocer la porcelana, el hierro le da un color amarillento o pardo, por lo que la porcelana pierde todo su valor.



Representación de la estructura de la *caolinita*.

Tema 8. Los elementos lantánidos.

Los elementos lantánidos son los 14 elementos metálicos que van desde el cerio ($_{58}\text{Ce}$) hasta el lutecio ($_{71}\text{Lu}$), aunque habitualmente son incluidos con ellos el lantano, el escandio y el itrio.

Descubrimiento de los elementos

Todos los descubrimientos están recogidos en la siguiente tabla:

	Elemento	Descubridor	Fecha
Tierras de Ceria	Ce (Cerio)	C. G. Mosander	1839
	La (Lantano)	C. G. Mosander	1839
	Pr (Praseodimio)	C. A. von Welsbach	1885
	Nd (Neodimio)	C. A. von Welsbach	1885
	Sm (Samario)	L. de Boisbaudran	1879
	Eu (Europio)	E. A. Demarcay	1901
Tierras de Ytria	Y (Itrio)	C. G. Mosander	1843
	Tb (Terbio)	C. G. Mosander	1843
	Er (Erbio)	C. G. Mosander	1843
	Yb (Iterbio)	J. C. G. De Marignac	1878
	Sc (Escandio)	L. F. Nilson	1879
	Ho (Holmio)	P. T. Cleve	1879
	Tm (Tulio)	P. T. Cleve	1879
	Gd (Gadolinio)	J. C. G. De Marignac	1880
	Dy (Disproso)	L. de Boisbaudran	1886
	Lu (Lutecio)	C. A. von Welsbach	1907

Abundancia y distribución

- Exceptuando el ^{147}Pm , que es radiactivo, el resto de los elementos lantánidos se encuentra en la corteza terrestre. No son tan raros estos elementos. El cerio es el elemento número 26 en abundancia, siendo la mitad de abundante que el cloro y 5 veces más abundante que el plomo. Incluso el tulio (0,5 ppm), el más raro después del promecio, es más abundante que el yodo.

- Sus abundancias son:

Ce	66 ppm	Tb	1,2
Pr	9,1	Dy	4,5
Nd	40	Ho	1,3
Pm	$4,5 \cdot 10^{-20}$	Er	3,5
Sm	7	Tm	0,5
Eu	2,1	Yb	3,1
Gd	6,1	Lu	0,8

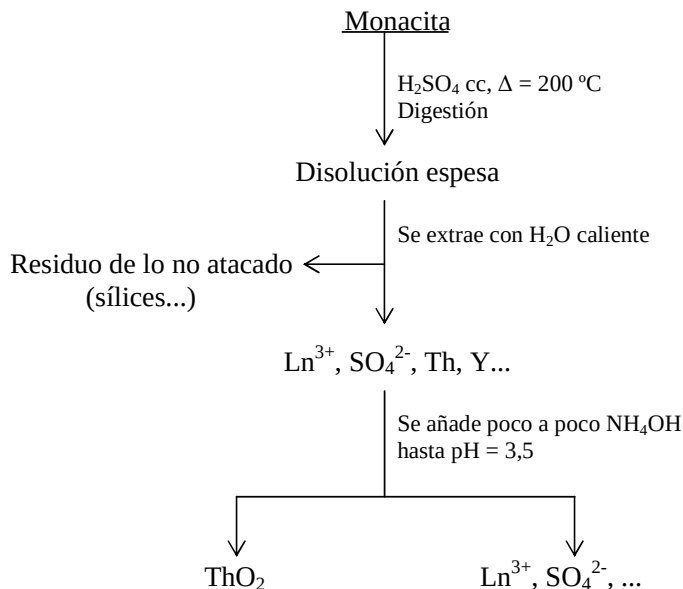
- Existen más de 100 minerales que contienen lantánidos, pero sólo dos tienen importancia comercial. Son la monacita, que una mezcla de fosfatos de lantánidos (Ln), Th e Y, y la bastnesita, que es una mezcla de fluorocarbonatos de La y Ln. La proporción de ThO_2 en la monacita es del 5 – 10%, y de tierras de Ytria < 3%.

Separación y obtención

- La monacita se encuentra unida a muchos tipos de rocas, que por erosión, se van desgastando y van a parar a los recodos de los ríos, ya que son muy pesados. Por ello, suelen estar mezclados con otros minerales pesados como casiteritas (SnO_2) e ilmenitas (FeTiO_3).

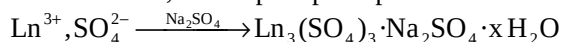
- Existen dos métodos para atacar la monacita:

- Vía ácida:



- La mezcla de metales lantánidos que nos queda después de separar el Th, se puede seguir separando, utilizando métodos químicos. Para separar el cerio se oxida con $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, ya que es el único estable con valencia IV, precipitando posteriormente a un determinado pH como CeO_2 . Para separar el europio se reduce con Zn, ya que es el único estable con valencia II, precipitando luego como sulfato de europio (EuSO_4). El resto de lantánidos se puede separar por extracción con disolventes, o por técnicas de intercambio iónico.

- Antes de separar el Ce y el Eu, se puede tratar la disolución con Na_2SO_4 , precipitando una sal doble, donde precipitan primero los más ligeros.



donde x puede ser 7, 10... dependiendo del elemento.

- Actualmente se separan por intercambio iónico y por extracción con disolventes sin utilizar ningún método químico.

- Vía básica

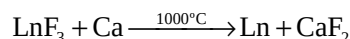
- La monacita se digiere con una disolución de NaOH al 75% y calentando, formándose una pasta con los hidróxidos de los metales, esta pasta se diluye en agua y se trata con HCl hasta un pH de entre 3 y 5, precipitando el ThO_2 y permaneciendo en disolución los cloruros del resto de lantánidos. Estos metales se pueden separar por extracción con tributil fosfato y queroseno, donde los metales más ligeros van a la parte orgánica o por una serie de columnas de intercambio iónico, estando la primera columna saturada de AEDT, complejándose los metales y siendo las siguientes columnas de ion retenido (columnas saturadas de un catión que forme complejos estables con AEDT), que

dejan libre el lantánido, saliendo todos en orden según cinéticas y estabilidad. Cuantas más veces lo haga, mayor será su separación.

- Existen dos métodos para producir los metales:

- Electrolisis en fundido: Una mezcla de LnCl_3 con NaCl y CaCl_2 es fundida y sometida a electrolisis con grafito como cátodo y la cuba de grafito como ánodo. Este método se utiliza para obtener los metales más ligeros y con menor punto de fusión

- Proceso metalotérmico: Consiste en la reducción de los fluoruros anhidros de los lantánidos con calcio metálico, para formar el CaF_2 que es muy estable. Se hace en un crisol de tántalo, a una temperatura 50°C superior al punto de fusión y en atmósfera de argón:



Propiedades de los elementos

- La configuración electrónica de los elementos es $[\text{Xe}]4f^n5d^06s^2$. Las excepciones son:

- El cerio, para el cual la repentina reducción de energía de los orbitales 4f inmediatamente después del La no es suficiente para evitar la ocupación del orbital 5d: $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$.

- El gadolinio, que refleja la estabilidad del orbital 4f semilleno: $[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$.

- El lutecio, cuyo orbital 4f está lleno: $[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$.

- Esto justifica los repentinos cambios de tamaño de los elementos de la serie: por un lado los radios de los iones Ln^{III} disminuyen regularmente desde el La^{III} hasta el Lu^{III} . Esta “contracción lantánida” ocurre porque, cada vez que aumenta la carga nuclear, aumenta la carga electrónica, pero los electrones f apantallan mal la carga nuclear, por lo que cada vez que aumenta el número atómico se produce un aumento neto de la atracción de la nube electrónica por el núcleo. Por otro lado, se observa una reducción similar en el radio metálico, aunque el Eu y el Yb son espectacularmente irregulares. La razón es que al estar el orbital f lleno o semilleno sólo contribuyen al enlace metálico con dos electrones, mientras que el resto de los elementos del grupo lo hacen con tres.

Some properties of the lanthanide elements

Property	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Atomic number	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Number of naturally occurring isotopes	4	1	7	—	7	2	7	1	7	1	6	1	7	2
Outer electron configuration	$4f^15d^16s^2$	$4f^36s^2$	$4f^46s^2$	$4f^56s^2$	$4f^66s^2$	$4f^76s^2$	$4f^75d^16s^2$	$4f^96s^2$	$4f^{10}6s^2$	$4f^{11}6s^2$	$4f^{12}6s^2$	$4f^{13}6s^2$	$4f^{14}6s^2$	$4f^{14}5d^16s^2$
Atomic weight	140.12	140.9077	144.24(±3)	—	150.36(±3)	151.96(±3)	157.25(±3)	158.9254	162.50(±3)	164.9304	167.26(±3)	168.9342	173.04(±3)	174.967(±3)
Metal radius (CN 6)/pm	181.8	182.4	181.4	183.4	180.4	208.4	180.4	177.3	178.1	176.2	176.1	175.9	193.3	173.8
Ionic radius (CN 6)/pm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
IV	87	85	—	—	—	—	—	76	—	—	—	—	—	—
III	102	99	98.3	97	95.8	94.7	93.8	92.3	91.2	90.1	89.0	88.0	86.8	86.1
II	—	—	129 ^(a)	—	122 ^(b)	117	—	—	107	—	—	103	102	—
$E^\circ(\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+})/\text{V}$	1.61	2.860 ^(c)	—	—	—	—	—	2.7	—	—	—	—	—	—
$E^\circ(\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+})/\text{V}$	—	—	—	—	—1.000	—0.360	—	—	—	—	—	—	—1.205	—
$E^\circ(\text{M}^{3+}/\text{M})/\text{V}$	—2.483	—2.462	—2.431	—2.423	—2.414	—2.407	—2.397	—2.391	—2.353	—2.319	—2.296	—2.278	—2.267	—2.255
MP/ $^\circ\text{C}$	804	935	1024	—	1072	826	1312	1356	1407	1461	1497	1545	824	1652
BP/ $^\circ\text{C}$	(3470)	(3020)	(3027)	—	1800	(1439)	(3000)	(2800)	(2600)	(2600)	(2900)	(1727)	(1427)	(3327)
$\Delta H_{\text{sub}}/\text{kJ mol}^{-1}$	5.3(±1.2)	11.3(±2.1)	7.13	—	8.9(±0.4)	—	—	—	—	—	—	—	3.35	—
$\Delta H_{\text{ion}}/\text{kJ mol}^{-1}$	398	331	289	—	165(±17)	176	301	293	280	280	280	247	159	414
$\Delta H_{\text{ion}}(\text{monatomic gas})/\text{kJ mol}^{-1}$	419	356	328	301	207	178	398	389	291	301	317	232	152	—
Ionization energies/ kJ mol^{-1}														
1st	541	522	530	536	542	547	595	569	567	574	581	589	603	513
2nd	1047	1018	1034	1052	1068	1085	1172	1112	1126	1139	1151	1163	1175	1341
3rd	1940	2090	2128	2140	2285	2425	1999	2122	2230	2221	2207	2305	2408	2054
$\Delta H(\text{hydration } \text{Ln}^{3+})/\text{kJ mol}^{-1}$	3370	3413	3442	3478	3515	3547	3571	3605	3637	3667	3691	3717	3739	3760
Density (25°C)/ g cm^{-3}	6.773	6.475	7.003	7.2	7.536	5.245	7.886	8.253	8.559	8.78	9.045	9.318	6.973	9.84
Electrical resistivity (25°C)/ $\mu\text{ ohm cm}$	75	68	64	—	92	81	134	116	91	94	86	90	28	68

^(a) CN = 8.

^(b) CN = 7.

^(c) Estimated values since Pr^{IV} and Tb^{IV} are not stable in aqueous solution.

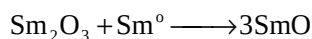
- Observamos que los potenciales de reducción son todos negativos, es decir, son todos muy electropositivos, muy reductores.
- También vemos que la densidad aumenta regularmente desde el Ce hasta el Lu, con las dos excepciones anteriores.

Reactividad química

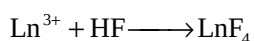
- La contracción lantánida influye en el intercambio iónico, y esto nos permite realizar las separaciones.
- Son elementos muy electropositivos y muy reactivos. Su reactividad depende del tamaño del elemento. El Eu, que tiene el radio metálico más grande, es el más reactivo.
- Se oxidan en el aire perdiendo el brillo metálico y formando óxidos. También en atmósfera de O_2 o a altas temperaturas arden dando sus correspondientes óxidos.
- Cuando son calentados, también arden en atmósfera de halógenos formando los trihaluros (LnX_3) y en atmósfera de hidrógeno produciendo los hidruros.
- El estado de oxidación más frecuente es (+III), aunque también existen el (+II) y el (+IV). Estas valencias sólo pueden estar en estado sólido porque en disolución son muy inestables.

Compuestos de los lantánidos

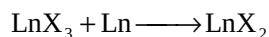
- Hidruros
 - La reacción entre el H_2 y el metal produce LnH_2 , sólido, negro, reactivo y muy conductor. Estos hidruros están compuestos por Ln^{III} , $2H^-$ y un e^- . Este electrón está deslocalizado en la banda de conducción.
 - Utilizando altas presiones se puede conseguir LnH_3 , cuya conductividad es reducida, ya que el nuevo hidrógeno ha atrapado el electrón deslocalizado.
- Óxidos
 - Los óxidos de lantánidos, obtenidos por síntesis, tienen valencia (III), con estequiometría Ln_2O_3 , aunque existen tres elementos que no lo cumplen, son los óxidos: CeO_2 , Pr_6O_{11} y el Tb_4O_7 . También existen óxidos con valencia (II), son el NdO , el SmO (ambos de color amarillo dorado), el EuO (rojo oscuro) y el YbO (verde claro). Se obtienen reduciendo el óxido normal con el mismo metal:



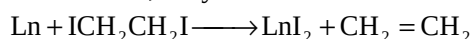
- Haluros
 - Existen tres estequiometrías diferentes para los haluros de los metales lantánidos:
 - LnX_4 : sólo aparece con los fluoruros de Ce^{IV} , Pr^{IV} y Tb^{IV} . Se obtienen por síntesis juntando el metal con el flúor. O por borboteo de HF en una disolución del catión.



- LnX_3 : Se obtiene tratando la disolución del catión con el hidrácido correspondiente, cristalizando hidratado con 6 u 8 moléculas de agua. Los compuestos anhidros son iónicos, cristalinos con un alto punto de fusión.
- LnX_2 : Se pueden conseguir reduciendo el LnX_3 con el lantánido correspondiente:



También tratando el metal con 1,2-diiodoetano:



Son compuestos iónicos y conductores. Están siendo muy estudiados para utilizarlos como semiconductores.

- Esta tabla resume todos los haluros de los metales lantánidos:

TABLE 30.4 Properties of lanthanide halides: colour, mp, C, and coordination^(a)

	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
LnF ₄	white 8 sa	white dec 8 sa					white dec 8 sa						
LnF ₃	white 1430 9 ttp	green 1395 9 ttp	violet 1374 9 ttp	white 1306 9 ttp	white 1276 9 ttp	white 1231 8 btp	white 1172 8 btp	green 1154 8 btp	pink 1143 8 btp	pink 1140 8 btp	white 1158 8 btp	white 1157 8 btp	white 1182 8 btp
LnCl ₃	white 817 9 ttp	green 786 9 ttp	mauve 758 9 ttp	yellow 682 9 ttp	yellow 602 9 ttp	white 582 9 ttp	white 582 8 btp	white 647 6 o	yellow 720 6 o	violet 776 6 o	yellow 824 6 o	white 865 6 o	white 925 6 o
LnBr ₃	white 733 9 ttp	green 691 9 ttp	violet 682 8 btp	yellow 640 8 btp	grey 770 8 btp	white 828 6 o	white 879 6 o	white 919 6 o	yellow 923 6 o	violet 954 6 o	white 1021 6 o	white 1025 6 o	white 1050 6 o
LnI ₃	yellow 766 8 btp	green 737 8 btp	green 784 8 btp	orange 850 6 o	dec 925 6 o	yellow 925 6 o	yellow 957 6 o	green 978 6 o	yellow 994 6 o	violet 1015 6 o	yellow 1021 6 o	white 1050 6 o	brown 1050 6 o
LnF ₂				purple 8 c	greenish yellow 8 c							grey 8 c	
LnCl ₂			green 841 9 ttp	brown 855 9 ttp	white 731 9 ttp			black 721 dec 8, 7			green 718 7 co	green 702 7 co	
LnBr ₂			9 ttp	brown 669 8, 7	white 683 8, 7							yellow 673 6 o	
LnI ₂	bronze 808	bronze 758	violet 562 8, 7	green 520 7 co	green 580 7 co	bronze 831		7 co purple 659 6 ol			7 co black 756 6 ol	black 772 6 ol	

^(a) 9 ttp = 9-coordinate tricapped trigonal prismatic; 8 sa = 8-coordinate square antiprismatic; 8 btp = 8-coordinate bicapped trigonal prismatic; 8 c = 8-coordinate cubic (trigonal); 8, 7 = mixed 8- and 7-coordinate (SrBr₂ structure); 7 co = 7-coordinate capped octahedral; 6 o = 6-coordinate octahedral; 6 ol = 6-coordinate octahedral (axial)

Apéndice I. Exámenes

Junio 2002

1. Abundancia de los elementos químicos en la corteza terrestre y en el universo. Explicar las conclusiones que se obtienen en esta tabla (La tabla no la da)
2. Describir los distintos óxidos que forman los elementos alcalinos y su forma de preparación.
3. Estudio comparativo de las propiedades físicas y químicas del Zn, Cd y Hg. Obtención y purificación del Hg.
4. Reducción electroquímica para la obtención del aluminio. Método de Hall. Explicar las condiciones que requiere este proceso.
5. Silicio: Abundancia y distribución. Preparación y aplicaciones actuales. Reactividad química y componentes que forma más importantes.
6. Se dispone de una aleación de Ag, Pd, Rd y Au. Separar.

Septiembre 2002

1. Compuestos de coordinación de los alcalinos.
2. Diferencias del Be con los alcalinotérreos y semejanzas con el aluminio.
3. Oro: procesos de recuperación.
4. Aluminio: minerales. Procesos de disgregación de la bauxita.
5. Compuestos del silicio.

Junio 2003

1. Obtención general de metales. Operaciones previas. Reducción de óxidos metálicos. Fundentes. Condiciones que deben ocurrir.
2. Solubilidad de los elementos alcalinos en amoníaco líquido. Propiedades y aplicaciones.
3. La plata: Propiedades físicas. Reactividad química. Obtención industrial y en el laboratorio.
4. Reducción electroquímica para la obtención del aluminio. Método de Hall. Explicar todas las condiciones que requiere el proceso.
5. Silicio: Abundancia y distribución. Preparación y aplicaciones actuales. Reactividad química.

Septiembre 2003

1. Distribución de los elementos químicos en la corteza terrestre. Solidificación magnética. Sedimentación. Clasificación de iones metálicos por proceso de sedimentación.
2. Reacciones de los elementos alcalinos con los demás elementos del sistema periódico (hidruros, haluros, óxidos, hidróxidos).
3. Propiedades físicas y químicas del Au. Procesos industriales de obtención. Purificación de Au a partir de residuos de joyería.
4. El aluminio. Distribución y abundancia. Propiedades físicas y químicas más importantes con vistas a sus aplicaciones. Reducción electroquímica del aluminio.
5. Elementos lantánidos. Preparación, separación y purificación de los metales. Propiedades físicas y reactividad química de los lantánidos.

Junio 2004 (y junio 2005)

1. Obtención general de metales. Operaciones previas. Reducción de óxidos metálicos. Fundentes. Condiciones que han de ocurrir.
2. Disoluciones de Na en amoníaco líquido. Explicar el diagrama de fases y las propiedades de estas disoluciones. Aplicaciones.
3. La plata: Características físicas y reactividad química. Obtención industrial y preparación de plata muy pura en el laboratorio.
4. Bauxitas: Fórmula química general y composición industrial aproximada. Diferentes tipos de bauxitas. Explicar razonadamente el proceso de purificación denominado “disgregación húmeda ácida” escribiendo todas las reacciones químicas y comentar cuando se debe elegir este proceso de purificación.
5. Silicio: Abundancia y distribución. Preparación y aplicaciones actuales. Reactividad química y compuestos más importantes.

Septiembre 2004

1. Compuestos de coordinación de elementos alcalinos. Atención especial a los compuestos con poliéteres y criptandos.
2. Diferencia entre la química del Be y la de los demás alcalinotérreos y su similitud con la química del Al.
3. La plata: Abundancia y distribución. Propiedades físicas y químicas. Procesos de recuperación de la plata a partir de residuos procedentes de la fabricación de objetos de joyería
4. El aluminio: procesos de disgregación y purificación de bauxitas.
5. Compuestos de silicio: Siliciuros y silanos.