

# **QUÍMICA INORGÁNICA Y QUÍMICA ORGÁNICA**

**Prof. Juan Luis Álvarez Jurado**

# QUÍMICA INORGÁNICA

## INTRODUCCIÓN

Este texto analiza la totalidad de los elementos del sistema periódico.

El orden que se sigue, al analizar los elementos, es el mismo orden que tienen en el citado sistema periódico, respetando sus agrupaciones; no obstante, y debido a su excepcional importancia, cinco elementos serán estudiados inicialmente en capítulos independientes; son:

**oxígeno**  
**nitrógeno**  
**hidrógeno**  
**carbono y**  
**silicio**

Se sigue en todo el texto la norma de dar prioridad a los elementos químicos y a los compuestos químicos, que cuenten con mayores aplicaciones prácticas; se hace así para que los capítulos resulten más amenos, más concisos, y más fáciles de retener en la memoria.

Comencemos estudiando los 5 elementos acabados de relacionar y, después, analizaremos el resto de los elementos grupo a grupo.

## OXÍGENO

El oxígeno es un elemento que pertenece al grupo VI B del sistema periódico pero, igual que el nitrógeno, que el hidrógeno, que el carbono y que el silicio, no se analiza junto a los otros elementos de su grupo, por lo que se dijo antes, su extraordinaria importancia y, además, porque las propiedades físicas y químicas del oxígeno son muy distintas de las propiedades de los demás elementos del grupo VI B. Estos conceptos son válidos para los otros 4 elementos considerados como de extraordinaria importancia.

La fórmula de oxígeno es O, y la de su molécula es O<sub>2</sub>; el peso atómico del oxígeno es 16, y su peso molecular 32; el átomo del oxígeno tiene, como los átomos de los demás elementos del grupo VI B, 6 electrones en su capa externa, y la molécula del oxígeno se admite que cuenta con esta distribución electrónica:

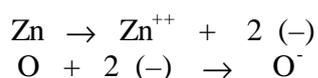


en la que los puntos representan a los electrones de las 2 capas externas de cada átomo de oxígeno, admitiéndose que 2 pares de electrones pertenezcan, a la vez, a los 2 átomos de oxígeno; se expresa este concepto con la frase que sigue: los 2 pares de electrones están compartidos por los 2 átomos del oxígeno; consecuencia de esta “compartición” es que cada átomo de oxígeno tenga 8 electrones en su nivel externo (quedando completas y estables las 2 capas externas de cada átomo).

Cuando reacciona el oxígeno lo hace “captando” 2 electrones para completar, lógicamente, su capa externa, siendo la valencia que tiene en sus compuestos, **SIEMPRE**, -2; 2 negativa; por ejemplo reacciona así:



y las reacciones electrónicas de cada uno de los 2 reaccionantes de la expresión (1) son:



Mediante la reacción (1) se dice que el cinc ha sido oxidado; la reacción (1) es una reacción de oxidación y la palabra oxígeno quiere decir, precisamente, generador de oxidaciones.

**El oxígeno es el elemento más abundante de la corteza terrestre;** se encuentra libre en el aire, y combinado con el hidrógeno formando las aguas; también se encuentra combinado en numerosos minerales y rocas, en las arenas (SiO<sub>2</sub>), las arcillas, etc...

Del oxígeno, primeramente analizaremos su obtención y después se expondrán sus aplicaciones.

## OBTENCIÓN DEL OXÍGENO

La forma más económica de obtener el oxígeno, y la única utilizada industrialmente, es a partir del aire.

Para ello, es necesario licuar el aire; el aire líquido se consigue comprimiendo y enfriando el aire gaseoso natural. Al aire, antes de licuarlo, hay que purificarlo, quitándole el polvo, el gas  $\text{CO}_2$  y el vapor de agua. Después se comprime, por ejemplo a 200 atmósferas; el aire, al ser comprimido, se calienta y si, **ese aire caliente**, se enfría con agua que esté a una temperatura de unos  $20^\circ\text{C}$ , el aire resultante se encontrará a unas 200 atmósferas de presión y a unos  $20^\circ\text{C}$ .

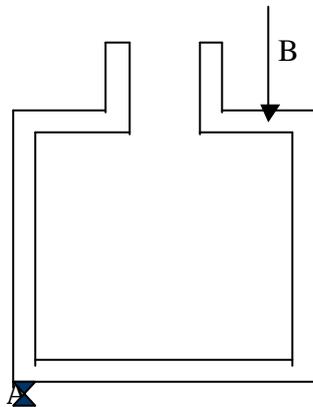
Si este aire a  $20^\circ\text{C}$  y a 200 atmósferas de presión se expansiona a la presión atmosférica, disminuye su temperatura y puede llegar a enfriarse a  $-80^\circ\text{C}$ , ó a  $-100^\circ\text{C}$ .

Imaginemos que comprimimos nuevamente aire del medio ambiente, por supuesto purificado, hasta la presión de 200 atmósferas, pero que, en lugar de enfriarlo con agua a  $20^\circ\text{C}$ , lo enfriamos con el aire anterior, con el que está a  $-100^\circ\text{C}$ ; así puede conseguirse aire, por ejemplo, a 200 atmósferas y a  $-80^\circ\text{C}$ . Pues bien, si este último aire comprimido se expansiona hasta que su presión sea la atmosférica, puede llegar a enfriarse a  $-160^\circ\text{C}$ , ó a  $-180^\circ\text{C}$ .

Lo que se acaba de explicar es, someramente, el tratamiento al que hay que someter el aire para licuarlo, o sea a compresiones y a intercambios de calor.

El aire se licua a temperaturas del orden de  $-200^\circ\text{C}$  y, al mismo tiempo, comprimiéndolo a unas 50 atmósferas de presión.

En estado líquido el aire puede ser conservado en unos vasos, denominados vasos Dewar, que son unos recipientes cilíndricos, con doble pared, cuya sección, en esquema, es así:



y en los que, a través de la válvula A, se ha hecho el vacío en el recinto interior señalado con la flecha B; el vacío impide toda transmisión de calor.

Para separar los distintos componentes del aire líquido es necesario destilarlo; se destila en unas instalaciones que se denominan columnas de fraccionamiento. Los elementos más volátiles del aire líquido van a la parte alta de la columna de fraccionamiento, y los menos volátiles van a su parte baja; de esa forma quedan separados el nitrógeno del oxígeno, y también pueden separarse los gases nobles contenidos en el aire, siendo el más abundante de los gases nobles el argón.

Mediante las columnas de fraccionamiento (que son recipientes cilíndricos) se consigue un oxígeno casi puro, que es adecuado para sus distintas aplicaciones industriales; se traslada el oxígeno, **en estado**

**gaseoso** y a presión, en cisternas de acero y también en tubos de acero; cuando se transporta en tubos, el oxígeno está comprimido a unas 150 - 200 atmósferas, y los tubos han de resistir la presión de 250 - 300 atmósferas para tener la completa seguridad de que no “van a reventar”.

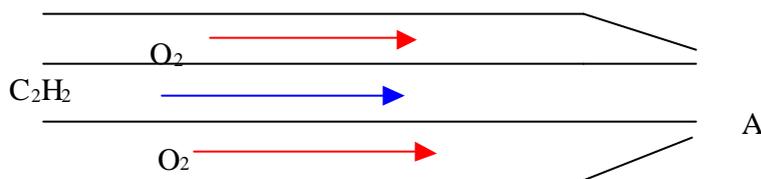
## APLICACIONES DEL OXÍGENO

El oxígeno es fundamental para la vida como constituyente del aire y de las aguas.

Por lo que se refiere al oxígeno puro, o casi puro, es muy utilizado en la industria para producir temperaturas elevadas; en efecto, si el acetileno arde en el aire reacciona de esta forma:



pero si el acetileno arde haciéndolo reaccionar con oxígeno casi puro, aunque la reacción sea la misma, como no tienen que ser calentados los otros gases del aire, la temperatura de la llama es mucho más elevada que cuando el acetileno reacciona con el aire; la reacción entre el acetileno y el oxígeno se efectúa en unos aparatos, denominados sopletes (sopletes oxiacetilénicos) que, en esquema, son así:



o sea 2 tubos coaxiales (que quiere decir con el mismo eje) en los que, en el extremo A, que es por donde salen los gases, al aplicarles el calor por ejemplo de un mechero, se genera una llama cuya temperatura es tan elevada que corta, fundiéndolos, a los aceros. En general, en todos los procesos industriales en los que se realicen combustiones, como pueden ser hornos de fabricación de aceros, hornos en los que se calientan los aceros para laminarlos, hornos de fabricación de cementos, etc..., la capacidad de producción del proceso aumenta notablemente si se utiliza oxígeno, en lugar de aire, en los quemadores de esos hornos, y se aumentan las capacidades de producción debido a las altas temperaturas que se alcanzan ; no obstante, es más económico que el comburente sea el aire porque su valor es cero.

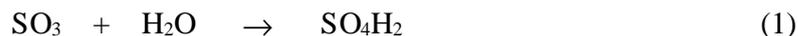
También se emplea el oxígeno para hacer respirable el ambiente de los submarinos, para hacer respirable el ambiente de los aviones, etc..., ya que en esos ambientes es normal que exista deficiencia de oxígeno. En medicina, se suministra aire con exceso de oxígeno a los enfermos con dificultades respiratorias.

## PROPIEDADES DEL OXÍGENO

El oxígeno es un gas incoloro, inodoro e insípido.

Dado que el peso molecular del oxígeno es 32, 32 gramos de oxígeno contienen  $6'023 \cdot 10^{23}$  moléculas de oxígeno, es decir 1 mol de oxígeno.

El oxígeno se combina con casi todos los elementos, formando óxidos; los óxidos pueden ser ácidos o básicos; los óxidos ácidos reaccionan con el agua así:



produciendo ácidos; a los óxidos ácidos que generan ácidos al reaccionar con el agua, también se les llama anhídridos. El ácido obtenido mediante la reacción (1) es el ácido sulfúrico; el anhídrido  $\text{SO}_3$  es el anhídrido sulfúrico; quiere decirse que los anhídridos tienen idénticos calificativos que sus correspondientes ácidos.

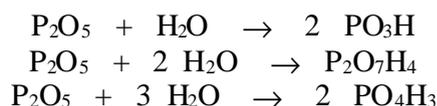
Los óxidos básicos reaccionan con el agua así:



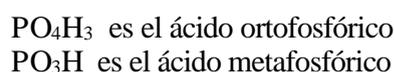
produciendo bases.

Los ácidos cuyas moléculas contienen átomos de oxígeno pueden llamarse oxácidos, para distinguirlos de los ácidos cuyas moléculas no contienen átomos de oxígeno y que se denominan hidrácidos; un hidrácido es el ácido clorhídrico,  $\text{ClH}$ ; obsérvese que los hidrácidos no tienen anhídridos; los oxácidos, normalmente, sí tienen anhídridos.

Hay anhídridos que, al combinarse con el agua, pueden generar más de un oxácido; por ejemplo el anhídrido fosfórico tiene las posibilidades de reacción que siguen:



Bien, pues estos 3 ácidos se distinguen con los prefijos **orto**, **meta** y **piro**; el prefijo orto se utiliza para denominar al ácido cuya molécula tiene más átomos de hidrógeno por cada átomo del fósforo, y el prefijo meta se utiliza para denominar al ácido cuya molécula tiene menos átomos de hidrógeno por cada átomo de fósforo; el prefijo piro se emplea para denominar a la molécula cuya fórmula se obtiene sumando las fórmulas de los ácidos orto y meta. De acuerdo con lo expuesto tenemos:



y al sumar las 2 fórmulas anteriores se deduce:

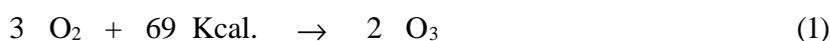


Nota.- Cuando una sustancia se combina con el oxígeno ardiendo en el aire, a la sustancia se le conoce por el nombre de combustible y **al oxígeno por el nombre de comburente**.

## OZONO

El ozono es un compuesto alotrópico del oxígeno ; se denominan alotrópicos a 2 compuestos que tienen los mismos elementos pero distinta fórmula molecular y, por consiguiente, distintas propiedades. La fórmula molecular del ozono es O<sub>3</sub>, siendo, por tanto, más denso que el oxígeno.

El ozono se encuentra, en cantidades relativamente elevadas, en las capas altas de la atmósfera, y se supone que se forma porque los rayos ultravioletas del Sol, al contactar con las moléculas de oxígeno existentes en esas capas altas, y frías, de la atmósfera hacen que las moléculas del oxígeno reaccionen así:



pero el ozono es inestable, por lo que fácilmente reacciona consigo mismo de esta forma:



y cuando en las capas altas (y frías) de la atmósfera, se produzca la reacción (1) el mismo número de veces que la reacción (2), se establece un equilibrio, que es lo que realmente existe en las zonas atmosféricas comprendidas entre las altitudes de 15.000 metros a 25.000 metros (estas cifras son aproximadas) ; el equilibrio es:



También se genera ozono cuando se producen descargas eléctricas naturales, durante las tormentas.

De la reacción (2) se deduce que la molécula estable del elemento oxígeno es O<sub>2</sub>, porque es la molécula que tiene la mínima energía.

Puede generarse ozono cuando se somete el aire a descargas eléctricas; por ejemplo, si se hace pasar aire por un tubo y, dentro del tubo, se efectúa una descarga eléctrica, el oxígeno de ese aire se “ozoniza” resultando, a la salida del tubo, que el oxígeno pueda contener, por ejemplo, un 10 % de ozono; se dice “por ejemplo” porque, variando las condiciones, los porcentajes de ozono varían; a muy bajas temperaturas es posible transformar en ozono hasta el 90 % del oxígeno. Este concepto de “muy bajas temperaturas” se produce también en las capas altas de la atmósfera ; el ozono se genera en “las capas más frías” de la atmósfera.

De lo expuesto se intuye que el hombre no puede conseguir ozono puro; las propiedades del ozono puro se conocen por extrapolación; se explica que es esto de la extrapolación; se sabe que el punto de ebullición del ozono puro es -112° C porque se han medido los puntos de ebullición de varios “ozonos”, por ejemplo de oxígeno “ozonizado” al 80 %, de oxígeno “ozonizado” al 85 %, de oxígeno ozonizado al 90 %, etc..., y de los puntos de ebullición conseguidos, extrapolando, se deduce el punto de ebullición del oxígeno “ozonizado” al 100 %, o sea del ozono puro.

El ozono industrial que, como se ha dicho, siempre contiene oxígeno, es un buen oxidante y se puede

utilizar como decolorante (y como oxidante), porque oxida a los colorantes. No obstante, dada su carestía, cada vez se utiliza menos por existir otros oxidantes más baratos.

El ozono es un buen oxidante porque tiende a descomponerse así:



y el átomo de oxígeno generado mediante la descomposición (3) es muy oxidante; el átomo  $\text{O}$  es mucho más oxidante que la molécula  $\text{O}_2$ .

Comparemos las reacciones (2) y (3); volvamos a exponerlas pero multiplicando la reacción (3) por 2:



y si restamos estas 2 reacciones, se obtiene lo que sigue:



o lo que es lo mismo:



o lo que es lo mismo:

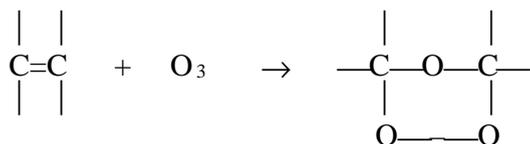


de donde:



que demuestra la gran cantidad de energía que se necesita para transformar el oxígeno molecular en oxígeno atómico; interesa aclarar que 119 kilocalorías es la energía necesaria para transformar 1 mol de moléculas  $\text{O}_2$  en 2 moles de átomos  $\text{O}$ ; los valores energéticos que se incluyen en las reacciones, nunca se refieren a moléculas; siempre se refieren a moles.

Por último, digamos que el ozono reacciona con los compuestos orgánicos no saturados, formando unos productos que se denominan **ozónidos**; la reacción es:



## HIDRÓGENO

El hidrógeno, debido a que tiene un sólo electrón en su capa externa, pertenece al grupo I A del sistema periódico, pero se estudia en capítulo independiente por las razones explicadas antes.

El hidrógeno, que es un gas, es el elemento más ligero de todo el sistema periódico, porque su átomo está formado por un sólo protón (que es el núcleo) y por un sólo electrón moviéndose alrededor del núcleo.

La fórmula del hidrógeno es H, y la de su molécula es H<sub>2</sub>; la molécula del hidrógeno se admite que tiene esta distribución electrónica:



en la que la línea representa a los 2 electrones (uno de cada átomo), estando científicamente reconocido que el par de electrones pertenezca a la vez a los 2 átomos del hidrógeno, es decir, los 2 electrones están compartidos por los 2 átomos; de esa forma, cada átomo tiene 2 electrones en su capa externa, lo cual implica estabilidad de las capas externas por estar los 2 electrones en el primer nivel energético.

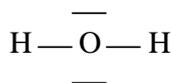
Cuando reacciona el hidrógeno lo hace “captando” 1 electrón, para completar su capa externa; por ejemplo reacciona así:



admitiéndose que la distribución electrónica de la molécula del agua sea:



en la que cada línea representa a 2 electrones; fíjense en que cada átomo de hidrógeno cuenta, en su nivel externo (que es su único nivel) con los 2 electrones representados por la línea que separa cada átomo H del átomo O; el átomo del oxígeno de la molécula del agua tiene 8 electrones en su nivel externo por estar rodeado por 4 líneas (recuérdese que el átomo de oxígeno, aislado, tiene 6 electrones en su capa externa) siendo, por tanto, también estable el nivel externo del átomo del oxígeno; la fórmula desarrollada (1) como suele exponerse es:



porque las líneas horizontales son más expresivas que las líneas verticales y, en algunos casos, evitan equivocaciones.

El hidrógeno se encuentra libre en la Naturaleza en pequeñas cantidades: en algunos gases volcánicos, en algunos gases naturales...,e, incluso, en el aire atmosférico aunque en una proporción pequeñísima. El hidrógeno combinado es muy abundante en la Naturaleza: en las aguas, en los petróleos, en los gases naturales, en los ácidos, etc... Combinado también se encuentra el hidrógeno en los alimentos, en los tejidos, y en muchas otras sustancias: azúcares, alcoholes, almidones, etc...

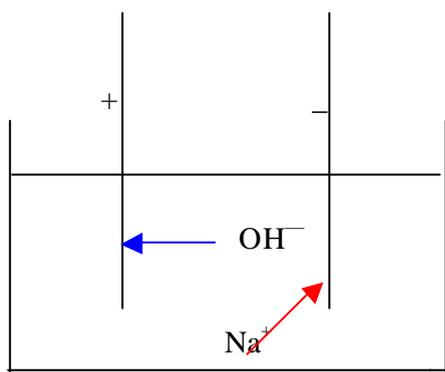
Abunda el hidrógeno, en enormes cantidades, en el Sol; se supone que el 50 % de la masa del Sol es de hidrógeno.

## OBTENCIÓN DEL HIDRÓGENO

Dado que en el agua existe este equilibrio:



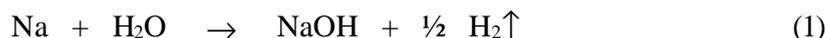
es lógico pensar que se pueda obtener hidrógeno aplicando un tratamiento electrolítico al agua; en efecto así es, pero el agua es poco conductora de la corriente eléctrica y, por este motivo, interesa hacerla buena conductora para poder aplicarle el tratamiento electrolítico; el agua se hace buena conductora de la corriente eléctrica añadiéndole un ácido, y también se hace buena conductora de la corriente eléctrica añadiéndole algunas bases, como por ejemplo NaOH ; hagámoslo ; el proceso electrolítico es el que expone el esquema que sigue:



y el ión  $\text{OH}^-$  al ser neutralizado reacciona así:



con lo que en el electrodo positivo se produce oxígeno (que es otra forma de obtener el oxígeno, además de la citada al estudiarlo); en el electrodo negativo el ión  $\text{Na}^+$ , al ser neutralizado, reacciona de la siguiente forma:



desprendiéndose gas hidrógeno en este electrodo.

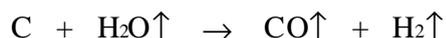
Los 2 gases, hidrógeno y oxígeno, han de ser recogidos mediante una campana (situada sobre los electrodos) para poder ser conducidos a sus depósitos de almacenamiento.

También las soluciones acuosas de algunas sales, como la del cloruro sódico,  $\text{ClNa}$ , al aplicarles un tratamiento electrolítico, generan hidrógeno, porque el sodio neutralizado reacciona como indica la expresión (1).

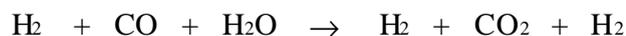
Por lo acabado de explicar se deduce que añadiendo sodio al agua se obtiene hidrógeno, ya que se realizaría la reacción (1).

En general, todos los metales muy activos, que son los que reaccionan con el agua produciendo una base, pueden utilizarse para obtener hidrógeno; los metales más activos son los metales alcalinos, le siguen los metales alcalino-térreos; **la palabra alcalino procede del concepto “productor de álcalis”; a las bases también se las llaman álcalis.**

El denominado gas de agua; empleado como combustible, está formado por una mezcla de gases de los que los fundamentales son el  $\text{CO}$  y el  $\text{H}_2$ . **El gas de agua es una importante fuente de obtención de hidrógeno a escala industrial;** veamos como conseguimos el gas de agua; si se hace pasar vapor de agua puro (vapor de agua destilada) a través de carbono al rojo (carbono a unos  $1.000^\circ\text{C}$ ) se efectúa la reacción:



produciéndose una mezcla de vapor de agua y de gas de agua; de esa mezcla se separa fácilmente el gas de agua enfriándola, porque el vapor de agua se condensa pero, si lo que deseamos es producir hidrógeno, pasemos la mezcla de gas de agua y de vapor de agua, en las proporciones adecuadas (aproximadamente los mismos moles de vapor de agua que del gas  $\text{CO}$ ), a través de un catalizador (el catalizador puede ser una mezcla de óxidos del hierro, del cromo y del torio) calentado a unos  $500^\circ\text{C}$ , se origina esta otra reacción:



consiguiéndose una mezcla de los gases  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$ ; posteriormente, si la mezcla de los gases  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$  se hace pasar a través de una solución acuosa alcalina, por ejemplo de  $\text{NaOH}$ , reacciona el gas  $\text{CO}_2$  y no reacciona el gas  $\text{H}_2$ ; el gas  $\text{H}_2$  pasa, sin reaccionar, a través de la solución conduciéndose a unos recipientes que lo almacenen (no es puro el gas  $\text{H}_2$  que así se consigue; es casi puro).

La forma citada de obtener hidrógeno, a partir del gas de agua, induce a pensar que **cualquier sustancia que reaccione con el oxígeno del vapor de agua puede servir para obtener hidrógeno;** en efecto, el vapor de agua puro y el hierro, en determinadas condiciones, por ejemplo haciendo pasar vapor de agua a través de polvos de hierro calentados al rojo, reaccionan así:



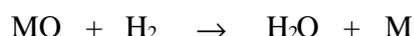
transformándose el hierro en el óxido indicado en la reacción (2) y, además, en sus otros 2 óxidos:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

También puede obtenerse hidrógeno del gas natural, de los gases del petróleo y de los gases producidos al destilar la hulla. Los gases del petróleo, como se estudia en la Química Orgánica, suelen ser sometidos a un tratamiento denominado cracking y, mediante el cracking, las moléculas de los gases del petróleo se “rompen” transformándose en moléculas de pocos átomos; una de esas moléculas de pocos átomos es el

gas  $H_2$ , que se separa fácilmente de los otros gases originados porque el hidrógeno no se licua cuando se comprimen esos gases moderadamente (o cuando se enfrían, también moderadamente); moderadamente quiere decir que no hay que someter a los gases a presiones elevadas.

## APLICACIONES DEL HIDRÓGENO

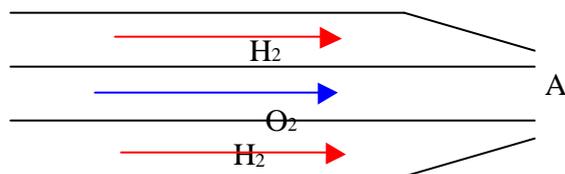
El hidrógeno se utiliza en la industria como reductor; empleando su propiedad de ser reductor se obtienen metales poco activos a partir de sus óxidos, reduciendo los óxidos de los metales con hidrógeno, por ejemplo así:



designando por M a un metal cualquiera poco activo.

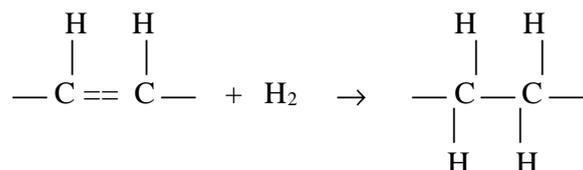
No obstante, si los óxidos pueden ser reducidos por el carbono, se reducen con carbono en lugar de con hidrógeno, porque el carbono es más barato que el hidrógeno.

También se utiliza el hidrógeno para producir elevadas temperaturas, mediante un aparato que se denomina soplete oxhídrico y que en esquema es así:



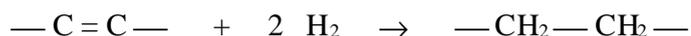
es decir, 2 tubos con el mismo eje; por el tubo de mayor diámetro se introduce el gas hidrógeno y por el tubo de menor diámetro el gas oxígeno; en el extremo A se hacen reaccionar los dos gases (mediante un mechero encendido), y arden, produciéndose una llama que alcanza temperaturas superiores a los  $2.000^{\circ}C$ . Sin embargo, el soplete oxhídrico solamente se emplea en casos muy especiales, por el simple motivo de que el hidrógeno es caro; lo normal es emplear el soplete oxi-acetilénico (y también el soplete oxi-propano).

Otra utilización del hidrógeno es para “saturar” las moléculas orgánicas que no estén saturadas, o sea que tengan enlaces dobles o triples; los enlaces dobles desaparecen cuando las moléculas se tratan con hidrógeno, según reacciones como:



y a este proceso se le denomina hidrogenación; la hidrogenación suele acelerarse con catalizadores;

catalizadores de las hidrogenaciones son, por ejemplo, el platino y el paladio que tienen la propiedad de incorporar, a su estructura cristalina atómica, al hidrógeno, pero no en el estado de moléculas de hidrógeno sino en el estado de átomos de hidrógeno, y los átomos de hidrógeno reaccionan muy rápidamente, acelerándose la reacción; en general, por hidrogenación se entiende a toda unión de una sustancia con el hidrógeno. Si el enlace es triple la reacción es análoga a cuando el enlace es doble; se expone la reacción, aunque no con las fórmulas desarrolladas; se expone con fórmulas semi-desarrolladas:



Con el gas hidrógeno se forma el electrodo de referencia de la escala de potenciales estándares; es el electrodo de potencial estándar igual a cero.

También se utiliza el hidrógeno para elaborar las llamadas **pilas de hidrógeno**, que son unas pilas galvánicas muy investigadas en la actualidad porque, **en funcionamiento**, pueden mantener un potencial constante.

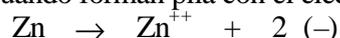
Aún cuando el hidrógeno es un magnífico combustible, su empleo como combustible tiene el inconveniente de su elevado coste.

## PROPIEDADES DEL HIDRÓGENO

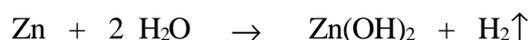
El hidrógeno es un gas incoloro, inodoro e insípido.

El gas  $\text{H}_2$  es mucho menos denso que el aire; es el elemento menos denso que existe; un globo lleno de hidrógeno rápidamente se eleva en el aire atmosférico.

El hidrógeno es el origen de la escala de los potenciales estándares de reducción; mejor dicho, el potencial estándar del hidrógeno, en la citada escala, se ha convenido que sea igual a cero; los elementos (o compuestos) químicos que están por encima del hidrógeno, en la escala de potenciales estándares de reducción, como es el caso del cinc, cuando forman pila con el electrodo de hidrógeno reaccionan así:



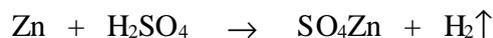
quiere decirse que se oxidan y que forman el ánodo de la pila; bien, pues estos elementos, los que están por encima del hidrógeno en la escala de potenciales estándares de reducción, debido a su actividad, desplazan al hidrógeno del agua según reacciones como la que sigue:



y sirven para producir hidrógeno pero, ojo, sólo los metales alcalinos y los metales alcalino-térreos desplazan al hidrógeno del agua fría; los otros elementos, que suelen ser metales como es el caso del cinc, desplazan al hidrógeno pero no del agua fría sino del vapor de agua y a elevadas temperaturas, que es lo mismo que decir que reaccionan con el agua solamente en determinadas condiciones.

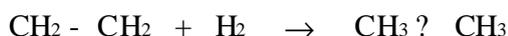
También los metales que están por encima del hidrógeno en la escala de potenciales estándares de

reducción, desplazan al hidrógeno de los ácidos según reacciones como:



que es otro de los métodos de obtención del hidrógeno.

Ya se dijo que el platino y el paladio tienen la propiedad de incorporar, a su estructura cristalina atómica, moléculas de hidrógeno, pero las incorporan atomizadas; se va a aclarar este concepto analizando un ejemplo; supongamos que queremos hidrogenar eteno según la reacción:



dando como producto etano; la reacción se verifica lentamente, pero poniendo los reaccionantes en contacto con platino la reacción se efectúa con bastante celeridad, y esto es así porque el hidrógeno se une al platino, incorporándose a su red cristalina atómica, **pero no en forma molecular sino en forma atómica**, es decir, el hidrógeno incorporado al platino está atomizado y, por ese motivo, la reacción:



es muy rápida.

El átomo de hidrógeno está integrado por 1 protón y por 1 electrón; sin embargo, por cada 5.000 átomos de hidrógeno (la cifra de 5.000 es aproximada) hay 1 átomo cuyo núcleo está formado por 1 protón y por 1 neutrón, o sea con doble masa que el hidrógeno normal. A estos átomos se les conoce por el nombre de deuterio; su fórmula es D; su molécula es D<sub>2</sub>; su peso molecular es 4. El deuterio es, por tanto, un isótopo del hidrógeno.

## AGUA

Estudiados el oxígeno y el hidrógeno, procede estudiar el compuesto que se genera cuando estos elementos reaccionan entre sí, es decir el agua.

Se sabe que, a la temperatura ambiente, el agua es un líquido cuya molécula está formada por 2 átomos de hidrógeno y por 1 átomo de oxígeno; su fórmula es H<sub>2</sub>O.

**El agua es el compuesto más abundante de la corteza terrestre** y, además de ser fundamental para la vida humana, animal y vegetal, es básica en la mayoría de las instalaciones industriales: como refrigerante, como "vía" que facilita las reacciones, para procesos de lavado, para formar soluciones acuosas, etc...; un gran número de las reacciones que se realizan en los laboratorios y en las industrias químicas se efectúan entre soluciones acuosas.

Se denomina **agua pesada** a la que, en su molécula, el hidrógeno es reemplazado por su isótopo, o sea por el deuterio; su fórmula es D<sub>2</sub>O. Se denomina **agua oxigenada** a la que, en su composición, cuenta con 2 átomos de oxígeno; su fórmula es H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## AGUA PURA

El agua que existe en la Naturaleza siempre contiene materias disueltas; incluso el agua de lluvia, que es bastante pura, contiene disueltos gases del aire, y también contiene disueltas el agua de las lluvias sustancias diversas procedentes de los polvos existentes en la atmósfera.

El agua pura puede obtenerse calentando agua hasta vaporizarla, y condensando sus vapores; si el proceso se realiza en un recipiente cerrado, los primeros vapores originados, al calentar el agua, contienen y “arrastran” a los gases atmosféricos contenidos en el recipiente, por lo que esos primeros vapores deben de dejarse “escapar” a la atmósfera; cuando del recinto cerrado se han eliminado todos los gases atmosféricos, y se sigue aportando calor al citado recinto cerrado, los vapores de agua que entonces se producen, al condensarlos, se transforman en agua pura; el agua pura es pura durante poco tiempo, porque disuelve con facilidad gases de la atmósfera, sobre todo el gas  $\text{CO}_2$ . El agua pura obtenida como se acaba de explicar se denomina agua destilada.

Puede obtenerse un agua bastante pura eliminando las sustancias que estén disueltas en el agua y que estén, además, ionizadas, o sea sin eliminar las sustancias disueltas no ionizadas; para ello se hace pasar el agua normal a través de unos compuestos orgánicos, de fórmulas muy complejas, que se denominan resinas; hay resinas que tienen la facultad de sustituir los iones positivos disueltos en el agua por iones  $\text{H}^+$  (que realmente son iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), es decir, si el agua tuviera disuelto, por ejemplo cloruro sódico, esas resinas, cuya fórmula simplificaremos denominándola RH, tienen la propiedad de que, al pasar el agua a través de ellas, realizan la reacción:



“quedándose” la resina sódica, RNa, con la resina RH.

Existen otras resinas que tienen la facultad de “fijar” (de quedarse dentro de ellas) los ácidos; estas otras resinas cuentan en sus moléculas con grupos  $\text{—NH}_2$ ; si el agua, después de pasar por las primeras resinas y realizarse la reacción (1), se hace pasar por estas segundas resinas, cuya fórmula simplificaremos denominándola  $\text{RNH}_2$ , se efectúa la reacción:



“quedándose” la resina producida,  $\text{RNH}_3\text{Cl}$ , insoluble en el agua, entre (dentro de) la resina  $\text{RNH}_2$  y consiguiéndose agua, prácticamente, sin sustancias ionizadas.

## PROPIEDADES DEL AGUA

Las propiedades físicas del agua son muy conocidas. Es la única sustancia pura que al solidificarse se dilata; la densidad del hielo es del orden de  $0.9 \text{ gramos} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

El agua es inodora e insípida, pero no es incolora ya que, en grandes cantidades, adquiere un color azulado-verdoso.

Entre las propiedades químicas del agua diremos que la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno:

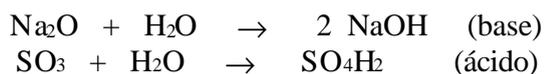


es fuertemente exotérmica, y esto es lo mismo que decir que el agua es muy estable, ya que se necesita gran cantidad de energía para descomponerla; el vapor de agua puede disociarse, en hidrógeno y en oxígeno, al entrar en contacto con algunas materias cuando se encuentran en el estado de incandescencia como, por ejemplo, el carbono, el hierro, etc...

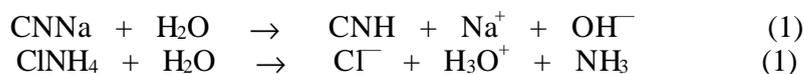
El agua se descompone cuando se mezcla con metales muy activos, porque se producen reacciones como:



Algunos óxidos reaccionan con el agua originando ácidos ó bases, de acuerdo con reacciones como las que siguen:



También reaccionan con el agua las sales de los ácidos débiles y las sales de las bases débiles; se expone un ejemplo de cada caso:



**denominándose, a las reacciones (1), reacciones de hidrólisis.**

El agua puede formar parte, manteniendo su molécula íntegra, de algunos cristales, porque se une a moléculas de otros compuestos químicos, por ejemplo así:



denominándose **hidratos** a los compuestos cuyas fórmulas son del tipo de la (2); el agua de los hidratos se denomina agua de hidratación y, también, agua de cristalización; la molécula unida a las moléculas del agua, en un hidrato, es generalmente una sal, como es el caso del sulfato cúprico acabado de citar como ejemplo.

Los hidratos, al calentarlos, pierden sus moléculas de agua, ya que las moléculas de agua de los hidratos suelen tener tendencia a pasar al estado de vapor y, lógicamente, esa tendencia aumentará al aumentar la temperatura; la tendencia a pasar al estado de vapor del agua de un hidrato se mide por lo que se llama **presión de vapor del agua del hidrato**; si un hidrato tiene, por ejemplo, una presión de vapor de su agua de 100 mm de columna de agua, siempre que la presión del vapor de agua de la atmósfera sea igual, o superior, a 100 mm de columna de agua, el hidrato no perderá sus moléculas de agua, y sí las perderá cuando la presión del vapor de agua de la atmósfera sea inferior a la citada cifra de 100 mm de columna de agua.

## CICLO DEL AGUA

Debido a que el agua es un líquido volátil, el agua de los océanos, mares, lagos, pantanos, ríos, etc..., está constantemente pasando al estado de vapor ; como la densidad del vapor de agua es inferior a la densidad del aire (porque el vapor de agua contiene en su molécula 2 átomos de hidrógeno, que es el elemento menos denso de todos los elementos), el vapor de agua se eleva a las capas altas de la atmósfera que, al ser más frías que las capas bajas de la atmósfera, el vapor de agua, al alcanzar las capas altas y frías de la atmósfera, llega a saturarse (el enfriamiento produce la saturación) y a transformarse en nubes; se aclara lo de la saturación; supongamos que el aire está a la temperatura de 30° C y que su humedad relativa es del 70 % ;si se eleva el vapor de agua a zonas más altas, por ejemplo a 500 metros y si, a esa altura, la temperatura es de 20° C la humedad relativa del aire puede alcanzar el 90 %, porque la cantidad de vapor de agua existente en el aire es la misma “arriba que abajo” y, al llegar el vapor de agua a los 1.000 metros de altura, la humedad relativa del aire puede haber superado el 100 %, o sea que el aire de esa zona de la atmósfera se ha saturado de vapor de agua, realizándose esta transformación:

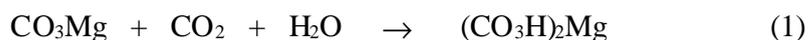
agua vapor ? agua líquida

Las nubes están constituidas por minúsculas gotas de agua líquida y, si estas minúsculas gotas de agua se unen entre sí generando gotas mayores, el agua se precipita sobre las tierras y los mares en forma de lluvias, nieves o granizos.

El agua de las lluvias fluye por arroyos y por ríos, volviendo otra vez a los océanos, mares, lagos y pantanos. Esto que se ha descrito es lo que se denomina ciclo del agua y tiene una importancia, en la vida animal y vegetal, tan extraordinaria que se comprenderá con sólo citar una cifra: en el tiempo de 1 segundo, y cada segundo, están cayendo sobre la totalidad de la superficie del globo terráqueo unos 50 millones de litros de agua aunque, eso sí, muy desigualmente repartidos. Dado que tiene que existir equilibrio entre el agua terrestre y el agua de la atmósfera (sus cantidades prácticamente no varían), en el tiempo de 1 segundo, y cada segundo, se están evaporando 50 millones de litros de agua.

## DEPURACIÓN DE LAS AGUAS DURAS

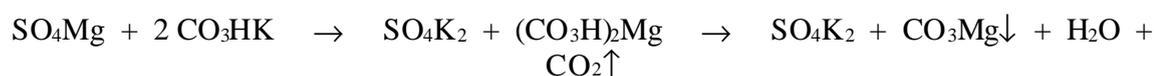
Cuando las aguas de las lluvias fluyen sobre y entre la superficie terrestre, al mojar las aguas a las tierras, rocas y minerales, las aguas disuelven a determinadas sales contenidas en las citadas tierras, rocas y minerales; las sales que normalmente se disuelven en esas aguas son cloruros, sulfatos y bicarbonatos; los bicarbonatos se forman a partir de los carbonatos insolubles del suelo terráqueo porque, como las aguas de las lluvias siempre contienen en solución anhídrido carbónico, CO<sub>2</sub>, se efectúa la reacción:



(los carbonatos de calcio y de magnesio son insolubles en el agua, pero sus bicarbonatos sí son solubles en el agua; los carbonatos de sodio y de potasio, aunque sean solubles en el agua, también se transforman en bicarbonatos según reacciones análogas a la (1)).

Los cloruros, los sulfatos y los bicarbonatos disueltos por las aguas de las lluvias suelen ser sales del sodio, del potasio, del calcio y del magnesio; también pueden ser sales de otros metales, pero las sales de los 4 metales citados son las más abundantes. Estas aguas, a través de arroyos y de ríos pueden ir a los pantanos (aunque es normal que la mayor cantidad de agua se vaya a los océanos y a los mares), y las aguas de los pantanos son las que fundamentalmente se consumen en las ciudades, en las industrias, en los campos de regadío, etc...

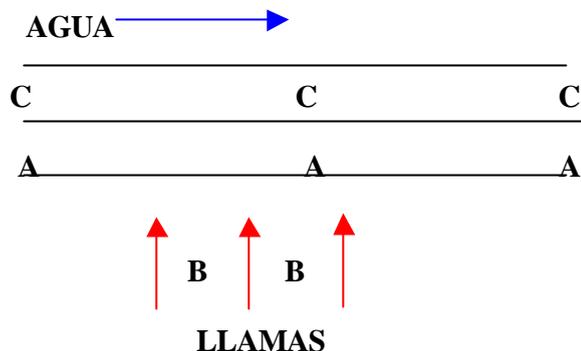
Bien, pues se denominan aguas duras a las que contienen, en solución, cantidades importantes de sales del calcio y del magnesio; el llamarlas “duras” se debe a que estas sales originan “durezas”; en efecto, al calentar las aguas duras se efectúan reacciones como:



precipitándose, esencialmente, carbonatos del calcio y del magnesio que producen, en las paredes del recipiente en el que se calientan las aguas, unas costras duras que son el motivo de la denominación de aguas duras; aunque los carbonatos del calcio y del magnesio son las sales fundamentales que generan las costras duras no son las únicas, porque las costras también contienen otras sales aunque en pequeñas cantidades, pero nunca del sodio ni del potasio; quiere decirse que las sales del sodio y del potasio no hacen que las aguas sean duras; las aguas que contienen en solución cantidades moderadas del sodio y del potasio, son totalmente válidas para ser utilizadas en los procesos industriales y en los cocimientos domésticos (cuando en los cocimientos domésticos se usan aguas duras, en el interior del recipiente en el que se efectúa el cocido se genera la citada costra que hay que quitar, raspando de vez en cuando, porque la costra dura impide la transmisión del calor).

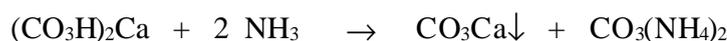
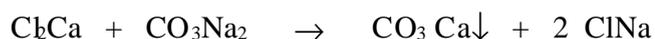
Se considera necesario aclarar al estudiante que las aguas duras, normalmente, son potables y aptas para el consumo (humano, animal o vegetal); el inconveniente que tienen (creación de las costras duras) se produce únicamente cuando se calientan, tanto en las industrias como en las cocinas domésticas. Las aguas duras tienen, además, el inconveniente de no formar espumas con el jabón, y es así porque las sales del calcio y del magnesio reaccionan con los componentes del jabón originando unos compuestos insolubles, que impiden la formación de las espumas. Suelen denominarse **aguas finas** a las que carecen de las sales del calcio y del magnesio.

A continuación analicemos las consecuencias de la utilización de aguas duras en los procesos industriales (téngase en cuenta que la costra de carbonatos del calcio y del magnesio impide la transmisión del calor). En la industria es frecuente la utilización de unos equipos denominados **calderas** en los que, mediante llama, se calienta agua; las llamas y las aguas están separadas por chapas o tubos de acero; cuando el agua es dura y se somete al proceso del calentamiento, en esas chapas o tubos de acero se forma una costra (o incrustación) de carbonatos del calcio y del magnesio que, como es aislante, obliga a elevar la temperatura de la llama para que el agua siga recibiendo la misma cantidad de calor, hecho que es peligroso como se va a demostrar analizando el esquema que sigue:



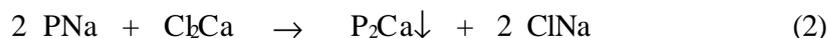
en el que AA-A es la pared metálica, de acero, que separa el agua de las llamas; las llamas están representadas por las flechas B; cuando se ha formado la costra, que es la capa C-C-C del esquema, es necesario aumentar la cantidad de calor de las llamas B para que el agua siga recibiendo la misma cantidad de calor que cuando no había costra; el aumento de la cantidad del calor generado por las llamas B eleva la temperatura de la chapa A-A-A y, si el espesor de la costra crece, y aumenta el calor aportado por las llamas, el acero puede llegar “a ponerse al rojo”; el acero “al rojo” se dilata más que la incrustación, produciéndose un deslizamiento entre las dos superficies, la de la costra y la del acero y, debido a ese deslizamiento, la costra puede llegar a desprenderse; si la costra se desprende, el agua se pone en contacto con el acero “al rojo”; este contacto transforma, instantáneamente, el agua líquida en vapor de agua, efectuándose una violenta expansión cuya consecuencia es la rotura de la caldera, ocasionando una peligrosa explosión; por lo acabado de explicar es fundamental depurar las aguas duras.

Para depurar las aguas duras se utilizan compuestos muy variados, dependiendo del tipo de dureza de las aguas o, lo que es lo mismo, de los solutos que contenga el agua; se citan algunos de los posibles depuradores:  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_3$ , etc..., que originan reacciones como:



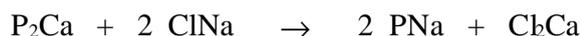
precipitándose, y separándose, los carbonatos cálcico y magnésico.

No obstante, la depuración acabada de exponer nunca es completa, ya que la cantidad de aguas duras a depurar siempre es muy grande y, por ello, es difícil que reaccionen todas las sales cálcicas y magnésicas que estén disueltas en las aguas. Debido a que la depuración no es completa, en las calderas industriales (y también en las calderas urbanas) es necesario instalar un “segundo depurador” de las aguas municipales que van a utilizarse y que, por ser municipales, ya han sido depuradas; este segundo depurador (que suele ser un depósito cilíndrico) contiene unas sustancias por las que se hacen pasar las aguas; esas sustancias son unos sílico-aluminatos de sodio complejos, que se denominan permutitas porque “permutan” (cambian) los iones  $\text{Ca}^{++}$ , ó  $\text{Mg}^{++}$ , por iones  $\text{Na}^+$ ; hay varios tipos de permutitas, todas ellas insolubles en el agua, y se las simboliza así: PNa; reaccionan, por ejemplo, de la forma que sigue:



quedándose la permutita cálcica unida a la permutita sódica, en estado sólido; las aguas, al efectuarse reacciones como la (2), en lugar de cloruro cálcico tendrán como soluto cloruro sódico, que no es perjudicial; la permutita ha “permutado” (cambiado) los iones del agua, es decir ha cambiado los iones  $\text{Ca}^{++}$  (o los iones  $\text{Mg}^{++}$ ) por los iones  $\text{Na}^+$ .

Con el tiempo y el uso, las permutitas acaban perdiendo su eficacia, por contener demasiados iones  $\text{Ca}^{++}$  (o iones  $\text{Mg}^{++}$ ); se pueden regenerar tratándolas con soluciones concentradas de cloruro sódico, efectuándose la reacción:



y el cloruro cálcico se disuelve en la solución concentrada de cloruro sódico; otras veces se sustituyen las permutitas usadas (y no eficaces) por permutitas “vírgenes”.

## AGUA POTABLE

Se denomina **agua potable a la que es apta para el consumo humano y animal**; como se dijo, las aguas duras pueden ser potables; para que el agua sea potable debe de carecer de materias orgánicas en suspensión (es decir, no disueltas; las materias orgánicas no suelen ser solubles en el agua), principalmente bacterias. Estas materias orgánicas se destruyen oxidándolas, siendo el cloro un oxidante muy utilizado para destruirlas; también se suelen oxidar con ozono (como se expuso al estudiar el ozono, el ozono puro no existe); también se pueden destruir las bacterias con rayos ultravioletas.

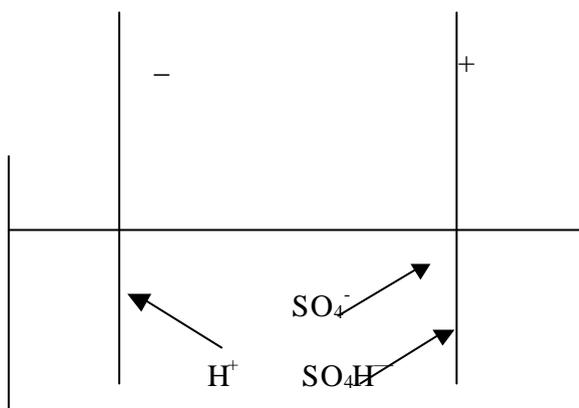
Cuando la cantidad de materia orgánica en suspensión es importante se tratan las aguas, primeramente, con coagulantes, que son unos compuestos complejos que facilitan la unión entre sí de las partículas en suspensión, formando coágulos; los coágulos están integrados por las mismas partículas orgánicas que contenían las aguas pero agrupadas, y se separan los coágulos filtrando las aguas; las aguas se filtran haciéndolas pasar a través de un “lecho” de arena y de grava, y en el “lecho” se quedan los coágulos; los coagulantes más habituales son: una mezcla de sales de aluminio y de calcio ó una mezcla de sales de hierro y de calcio. Después de separados los coágulos, hay que hacer pasar, a través de las aguas, ozono ó cloro para acabar de potabilizarlas.

## AGUA OXIGENADA

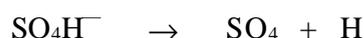
Así como el ozono,  $\text{O}_3$ , es una forma alotrópica del oxígeno,  $\text{O}_2$ , el agua oxigenada,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , también es una forma alotrópica del agua,  $\text{H}_2\text{O}$ .

El agua oxigenada,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , se denomina **peróxido de hidrógeno** y, lógicamente, es un líquido más denso que el agua. El peróxido de hidrógeno es incoloro, pero tiene un olor y un sabor ásperos (picante); **es mejor decir se “supone” que es incoloro, porque no han podido verse “mares” de peróxido de hidrógeno.**

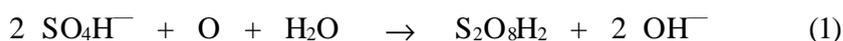
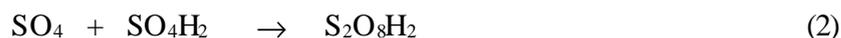
El agua oxigenada suele obtenerse industrialmente por electrólisis de una solución acuosa de ácido sulfúrico, en condiciones muy especiales; las reacciones que se generan durante este tratamiento electrolítico no están totalmente esclarecidas, y se van a analizar unas posibles reacciones del proceso ayudándonos del esquema que sigue:



Los iones negativos (entre los que también está el ión  $\text{OH}^-$ ) se neutralizan en el electrodo positivo según reacciones como estas:

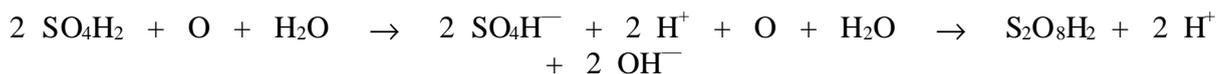


y, posteriormente, se efectúan reacciones, todas junto al electrodo positivo, como las que siguen:

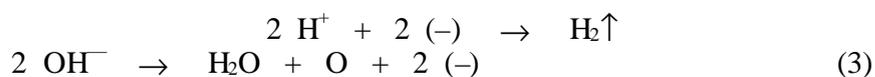


con las que el ácido sulfúrico se está transformando en el ácido persulfúrico,  $\text{S}_2\text{O}_8\text{H}_2$ .

Además de con la reacción (2) y de con la primera reacción (1), otra reacción compleja mediante la que también se transforma el ácido sulfúrico en ácido persulfúrico pudiera ser:



que es una reacción análoga a la primera reacción (1) y de la que se deduce que serían los iones  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  los que se neutralizarían en los electrodos negativo y positivo, respectivamente, y así:

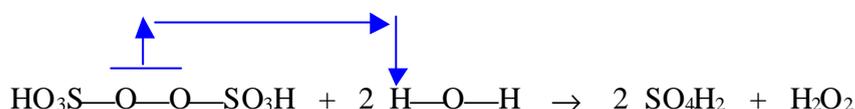


desprendiéndose solamente el gas hidrógeno, porque el átomo de oxígeno producido, según la reacción (3), reacciona con el ión  $\text{SO}_4\text{H}^-$  ó con 2 átomos H, de acuerdo con las reacciones (1).

Una vez obtenida la solución acuosa del ácido persulfúrico, si se calienta a presiones reducidas se hidroliza así:



Se vuelve a exponer otra vez la reacción (4), semidesarrollada, para comprenderla mejor:



en la que se han indicado con flechas los átomos que originan la molécula  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

El agua oxigenada conseguida mediante la reacción (4), en el estado de vapor, está mezclada con vapor de agua por lo que, al condensarla, es necesario purificarla. La mejor forma de purificarla es congelándola, porque los cristales de “hielo” que se generan **son más ricos en moléculas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  QUE EL LÍQUIDO QUE SE CONGELÓ**; si los cristales de “hielo” obtenidos se calientan, se licuan, y se vuelven a congelar, los nuevos cristales acabados de congelar son aún más ricos en moléculas  $\text{H}_2\text{O}_2$  que los anteriores; quiere decirse que repitiendo varias veces el proceso de licuación y de congelación se llega a conseguir  $\text{H}_2\text{O}_2$  sin moléculas de agua, o sea anhidro.

También se obtiene el agua oxigenada a partir de peróxidos, según reacciones como:



**mediante la reacción (5) se suelen producir cristales de sulfato sódico hidratado,  $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$** , y como estos cristales tienen tanta cantidad de agua, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  que queda en el recipiente en el que se efectuó la reacción (5) es bastante puro, que es lo mismo que decir que tiene poca cantidad de agua.

El agua oxigenada mezclada con agua normal se emplea en medicina como desinfectante (antiséptico). En la industria se utiliza el agua oxigenada para blanquear fibras textiles porque, por su acción oxidante, oxida a las impurezas que ensucian a las fibras textiles; es adecuada, fundamentalmente, para blanquear aquellas fibras que puedan ser destruidas por el cloro o por los hipocloritos (el cloro y los hipocloritos son más baratos que el agua oxigenada y, por eso, se usan en lugar del agua oxigenada en el caso de que no destruyan a las fibras); en general, el agua oxigenada también puede utilizarse para blanquear plumas, pieles, pelos, huesos, esponjas, etc...

Otra utilidad del agua oxigenada es como oxidante en la preparación de algunas sustancias; tiene la ventaja de que no impurifica a las materias que se produzcan.

El agua oxigenada es oxidante, pero también es reductora cuando se mezcla con un compuesto que sea más oxidante que el agua oxigenada; cuando el agua oxigenada oxida reacciona así:



pero cuando el agua oxigenada es oxidada esta es su reacción:



es decir, al añadirle 1 átomo de oxígeno desprende 1 molécula de oxígeno.

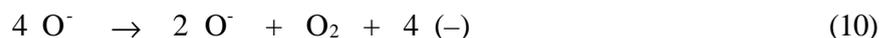
Obsérvese que el peróxido de hidrógeno, tanto en la reacción (6) como en la reacción (7), siempre desprende oxígeno pero con una diferencia muy importante: **cuando oxida el átomo de oxígeno que desprende está combinado, y cuando es oxidado el átomo de oxígeno que desprende se combina con otro átomo de oxígeno generando la molécula  $\text{O}_2$** ; la reacción electrónica de la reacción (6) es:



y la reacción electrónica de la reacción (7) es.



porque los 4 átomos de oxígeno de las moléculas  $2 \text{H}_2\text{O}_2$  tienen valencia igual a  $4 \cdot \text{O}^-$ , es decir  $-8$  (8 negativa), y los 2 átomos de oxígeno de las moléculas  $2 \text{H}_2\text{O}$  tienen valencia igual a  $2 \cdot \text{O}^-$ , es decir  $-4$  (4 negativa), por lo que si exponemos la reacción (9) sólo con los átomos de oxígeno resulta lo que sigue:



Lógicamente, cuando el agua oxigenada oxida tiene que recibir electrones porque el agua oxigenada se reduce, que es lo que ocurre en la reacción (8); también lógicamente, cuando el agua oxigenada es oxidada tiene que ceder (tiene que dar) electrones, que es lo que sucede en la reacción (9).

Digamos, por último, que el peróxido de hidrógeno, cuya fórmula desarrollada es:



es muy inestable, descomponiéndose fácilmente así:



y por la cantidad de energía desprendida se deduce que los productos formados son estables (mínima energía implica máxima estabilidad); en otros tiempos, los envases de vidrio utilizados para transportar el agua oxigenada estaban recubiertos, interiormente, de una capa de parafina, para evitar que la luz descompusiera al agua oxigenada; en efecto, uno de los fenómenos que descompone al agua oxigenada (que, como se ha dicho, es muy inestable) es la luz; también la descompone el calor. Dado que los

envases de vidrio recubiertos, interiormente, de parafina son caros, en la actualidad se comercializa el agua oxigenada en envases de plásticos de colores blanco ó amarillo ó “mate”.

Aclaración- En la molécula  $\text{HO}_2$  es evidente que el grupo peróxido,  $\text{O}_2^-$ , tiene valencia  $-2$ , **2 negativa**, pero esto no quiere decir que a cada átomo de oxígeno le corresponda la valencia  $-1$  negativa; la valencia del átomo de oxígeno que forma parte de un compuesto es, **SIEMPRE**,  $-2$  negativa siendo correcta la expresión (10); el grupo  $\text{O}_2^-$  tiene valencia  $-2$  negativa pero, al deshacerse el grupo, cada uno de los átomos de oxígeno tiene su única valencia posible cuando el oxígeno está combinado, que es  $-2$  negativa.

Un concepto similar pudiera aplicarse a la molécula del oxígeno,  $\text{O}_2$ , en la que la valencia del grupo molecular es cero pero, al deshacerse el grupo  $\text{O}_2$ , por ejemplo:



cada átomo de oxígeno tiene su única valencia posible:  $-2$  negativa.

## NITRÓGENO

El elemento nitrógeno se encuentra incluido en el grupo V B del sistema periódico y, por ello, sus átomos tienen  $5$  electrones en su nivel externo.

La fórmula del nitrógeno es  $\text{N}$ , y la de su molécula  $\text{N}_2$ ; el peso atómico del nitrógeno es  $14$ , y su peso molecular  $28$ ; la estructura electrónica de la molécula del nitrógeno es:



en la que cada línea representa a  $2$  electrones del nivel externo de cada átomo; obsérvese que hay  $3$  pares de electrones compartidos por los  $2$  átomos de nitrógeno de su molécula y que, por eso, cada átomo cuenta con  $8$  electrones en la capa externa, quedando estabilizada la citada capa externa.

Cuando el nitrógeno se combina puede hacerlo adquiriendo  $3$  electrones, por ejemplo, según la fórmula desarrollada que sigue:



en la que cada línea representa a un par de electrones; el átomo de N en la fórmula desarrollada (1), cuenta con  $8$  electrones en su capa externa, y cada átomo H comparte un par de electrones con el átomo del nitrógeno; también el nitrógeno se combina perdiendo electrones, pero perdiéndolos en número variable, concepto que será expuesto al analizar los compuestos del nitrógeno.

El nitrógeno se encuentra libre en la Naturaleza en el aire atmosférico, y en una gran proporción; en

volumen, alrededor del 78 % del aire es nitrógeno. También se encuentra en la Naturaleza combinado, fundamentalmente en forma de nitratos como:



y, además, en algunos compuestos orgánicos complejos, sales amoniacaes, etc...

## OBTENCIÓN DEL NITRÓGENO

El nitrógeno se obtiene, al mismo tiempo que el oxígeno y que algunos gases nobles, cuando se destila el aire atmosférico licuado; el proceso se explicó al analizar la obtención del oxígeno.

## APLICACIONES DEL NITRÓGENO

Se utiliza el nitrógeno cuando es necesario un medio ambiente inerte. Por ejemplo, las bombillas contienen un filamento metálico (hilo metálico) que, al pasar a través del filamento la corriente eléctrica se pone al rojo blanco y alumbrando; si el medio ambiente que rodea al filamento es el aire, el metal del filamento se combina con el oxígeno del aire y se oxida fácilmente, pero si el medio que rodea al filamento es el nitrógeno el metal del filamento permanece inalterado un tiempo bastante largo, y durará más tiempo la bombilla alumbrando.

Aparte de como medio ambiente inerte, la mayor parte del nitrógeno que se consume es combinado (formando sus compuestos); algunos compuestos del nitrógeno cuentan con una utilidad práctica extraordinaria, y más adelante se analizan.

Últimamente se está empleando mucho, en las industrias, el nitrógeno a elevada presión para generar ambientes fríos; el nitrógeno comprimido se hace expansionar y, al expansionarse, desciende su temperatura a valores bajísimos, y de esas temperaturas bajísimas se hace uso en determinadas fases de diversos procesos industriales. El oxígeno también podría utilizarse en algunos de estos procesos, pero el nitrógeno es más barato que el oxígeno.

## PROPIEDADES DEL NITRÓGENO

El nitrógeno es un gas incoloro, inodoro e insípido. Se dijo que la estructura electrónica (y externa) de la molécula del nitrógeno es:



es decir, los 2 átomos del nitrógeno están unidos por un enlace triple; ese enlace triple hace que la disociación del nitrógeno, cuya reacción es:



necesite una gran cantidad de energía; consecuencia de ello es que la molécula  $N_2$  sea muy estable, siendo el nitrógeno el elemento más inactivo que existe, después de los gases nobles; el nitrógeno solamente reacciona en condiciones muy especiales. Debido a lo inactivo que es el nitrógeno suele llamársele AZOE, palabra que quiere decir “sin vida”, o sea inerte.

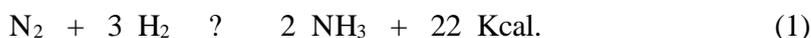
Otra consecuencia del enlace triple es que los 2 átomos N estén muy juntos y, al estar muy juntos, la molécula  $N_2$  es relativamente densa; el peso molecular del  $N_2$  es 28 y el peso molecular del  $O_2$  es 32, sin embargo la molécula  $N_2$  pesa más que la molécula  $O_2$ , y pesa más porque su volumen es más pequeño; como ejemplo diremos que el  $O_2$  líquido tiene una densidad algo superior a 1 y la densidad del  $N_2$  líquido **ES SUPERIOR A 8!**.

Aunque se haya concluido el estudio del nitrógeno, continuamos con sus compuestos de los que, como se ha dicho, algunos tienen una importancia extraordinaria.

## AMONÍACO

La fórmula del amoníaco es  $NH_3$ , por lo que su átomo de nitrógeno tiene valencia - 3. Las otras valencias que puede tener el nitrógeno, en sus compuestos, son: + 1, + 2, + 3, + 4 y + 5 ; más adelante se estudiarán los óxidos y los ácidos del nitrógeno cuando el nitrógeno esté combinado con estas valencias.

El amoníaco es un gas que puede obtenerse por unión directa de los 2 elementos que lo integran, mezclando triple número de moles de hidrógeno que de moles de nitrógeno; la reacción es:

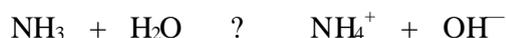


y se ha expuesto con doble flecha porque, realmente, lo que se establece es un equilibrio; a este procedimiento de obtener el amoníaco se le suele conocer como **proceso de Haber** ; el alemán Haber instaló la primera fábrica de amoníaco del mundo, obteniéndolo a partir de la reacción (1).

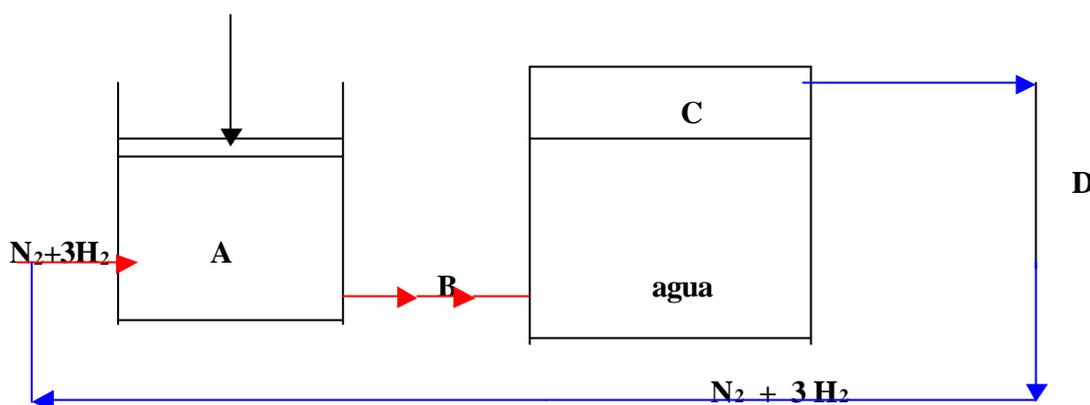
Observando el equilibrio (1) se deduce que, si se aumenta la temperatura, teniendo en cuenta al principio de L'Chatelier, el equilibrio se desplaza en este sentido  $\leftarrow$ , pero si se aumenta la presión el equilibrio se desplaza en este otro sentido  $\rightarrow$  ; quiere decirse que interesa aumentar la presión para que se genere amoníaco. No obstante, con temperaturas bajas la reacción se realiza muy lentamente, por lo que las temperaturas deberán ser relativamente altas; el hecho de que las temperaturas deban ser relativamente altas obliga a aumentar enormemente las presiones para que, a pesar de que las temperaturas sean relativamente altas, el equilibrio se desplace en este sentido  $\rightarrow$ .

Resumiendo, aumentando la presión de una mezcla de nitrógeno y de hidrógeno se produce amoníaco, hasta que se establece el equilibrio (1) ; si se aumenta la temperatura la reacción se acelera pero, para que se pueda producir amoníaco, la presión tendrá que ser mucho más alta que cuando las temperaturas son bajas; existen fábricas en las que la presión es del orden de las 900 atmósferas, siendo la temperatura de unos  $500^\circ \text{C}$ . También se acelera la reacción mediante catalizadores diversos; la frase se acelera la reacción se refiere al tiempo que transcurre desde que sólo existen hidrógeno y nitrógeno hasta que se alcanza el equilibrio (1).

Conseguido el equilibrio (1), puede separarse el amoníaco pasando la mezcla de los 3 gases a través de agua, ya que el amoníaco es muy soluble en el agua y además reacciona con el agua así:



formándose una solución de hidróxido amónico, que es una base débil; los otros 2 gases vuelven al principio del proceso, como indica el esquema que sigue:

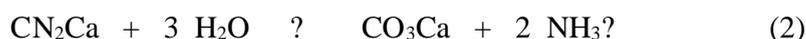


en el que en el recinto A se efectúa la compresión de los gases previamente calentados; la mezcla de los 3 gases (nitrógeno, hidrógeno y amoníaco), a través del conducto B, se introduce por la zona baja del recipiente C, que contiene agua; el amoníaco se disuelve en el agua (los otros 2 gases no se disuelven en el agua) y los otros 2 gases, por el conducto D, se unen a los gases entrantes (a los gases iniciales).

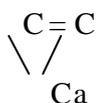
Además de existir otros procesos industriales mediante los que se genera amoníaco (y también sales amónicas como subproducto), hay un proceso muy especial y muy barato que es muy utilizado para obtener el amoníaco; **se trata del denominado proceso de la cianamida cálcica**; la cianamida cálcica tiene esta fórmula desarrollada:



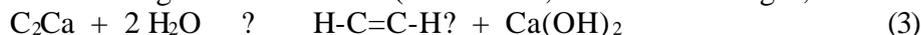
es decir, está formada por el grupo cianuro (de cuyo nombre procede el vocablo “cian” de la palabra cianamida),  $\text{N}=\text{C}-$ , y por el grupo amida,  $-\text{N}-\text{H}_2$ , pero cálcica, o sea con 1 átomo de calcio en lugar de los 2 átomos de hidrógeno. Pues bien, la cianamida cálcica, a altas temperaturas y a altas presiones, reacciona con el vapor de agua de la siguiente manera:



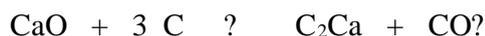
separándose fácilmente el amoníaco, gaseoso, del carbonato cálcico, sólido. Pero, ojo, para efectuar la reacción (2) antes hay que obtener la cianamida cálcica; la cianamida cálcica se obtiene a partir de un compuesto barato, que es el carburo cálcico y cuya fórmula desarrollada es:



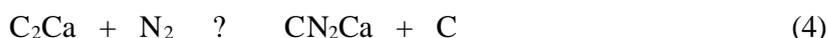
y que se denomina vulgarmente “carburo” (el “carburo”, al verterlo en el agua, reacciona de esta forma:



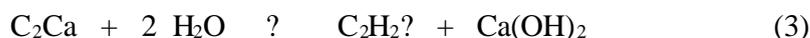
siendo el carburo cálcico la materia prima más económica, y más empleada, para producir el gas acetileno, cuya fórmula simplificada es  $\text{C}_2\text{H}_2$  ; y ¿como se obtiene el “carburo”?; calentando cal y cok (carbono) en un horno eléctrico; la reacción es:



El carburo cálcico, que si se desea puede utilizarse para producir acetileno según la reacción (3), reacciona con el gas nitrógeno en determinadas condiciones; la reacción es:



y una de las condiciones es que la temperatura sea del orden de los  $1.000^\circ \text{C}$  ; quiere decirse que, mediante la reacción (4) conseguimos la cianamida cálcica, que es un compuesto que, además de emplearse para obtener unos productos orgánicos llamados cianuros, se utiliza fundamentalmente para producir amoníaco aplicándole el tratamiento con el que se efectúa la reacción (2) ; la reacción (4) no suele ser completa y, debido a ello, la cianamida puede estar impurificada con carburo cálcico, además de con carbono; **se purifica la cianamida** agitándola con agua a las temperaturas normales, porque el carburo reacciona fácilmente con el agua de acuerdo con la reacción (3) que se repite:



Obsérvese que, de no realizarse la reacción (3), el amoníaco conseguido mediante la reacción (2) no sería puro porque contendría acetileno, ya que el carburo unido a la cianamida reaccionaría según la misma reacción (3).

Volvamos a explicar un estudio sucinto de los conceptos anteriores, para comprenderlos mejor. La cianamida cálcica se obtiene según la reacción (4) que se repite:



generándose una cianamida impurificada por carburo cálcico y por carbono. El carbono no es impedimento, pero el carburo cálcico sí ; hay que eliminar el carburo cálcico y, para eliminarlo, se agita con agua el producto de la reacción (4), con lo que el carburo desaparece así:



resultando una cianamida impurificada, ahora, por carbono y por hidróxido cálcico. Mezclando esta cianamida impura con vapor de agua, en la proporción de 3 moles de vapor de agua por cada mol de cianamida, a altas presiones y a altas temperaturas, quien únicamente reacciona con el vapor de agua es la cianamida, de acuerdo con la reacción (2) que repetimos:

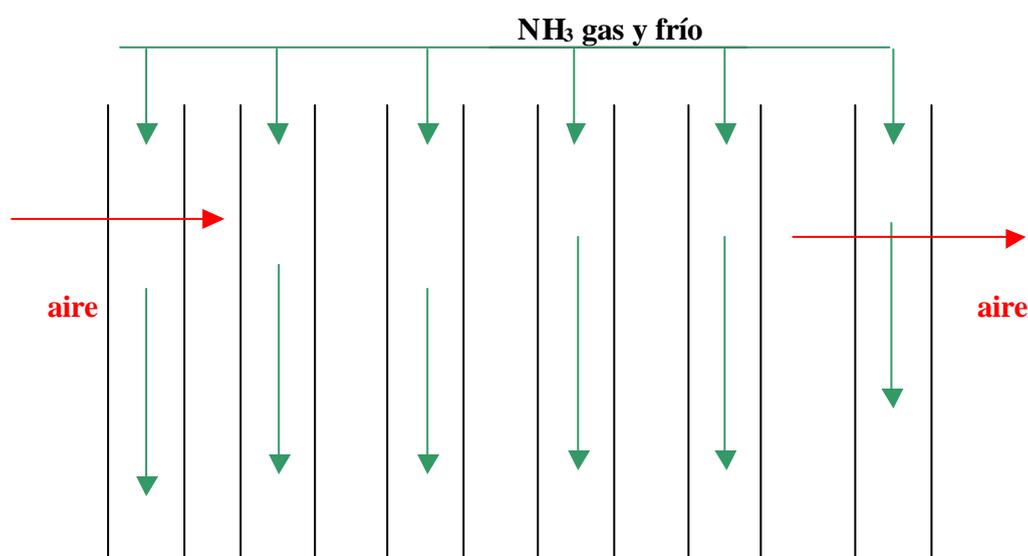


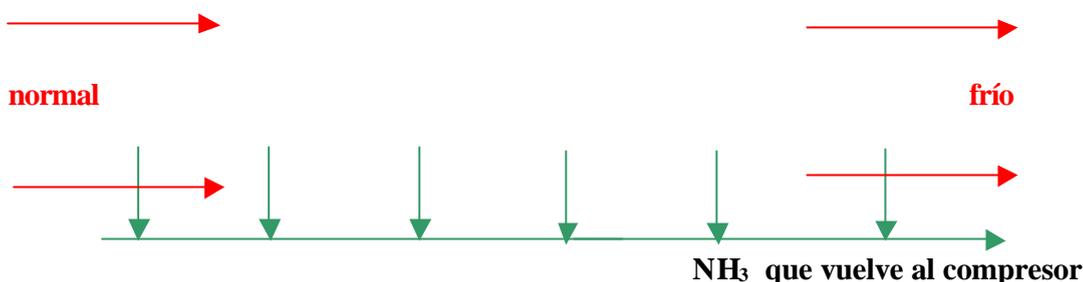
“quedándose” las impurezas, o sea el carbono y el hidróxido cálcico, unidas al carbonato cálcico, y desprendiéndose amoníaco que se conduce a sus recipientes de almacenamiento.

El amoníaco, como se sabe, es un gas incoloro de olor picante y, además, es irritante. Se utiliza en grandes cantidades en las fábricas de abonos, tratándolo con ácidos para formar sales amoniacaes; se indican algunas de las reacciones que se generan en las fábricas de abonos:



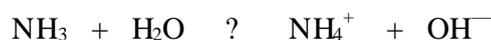
También se emplea el amoníaco como gas refrigerante, aunque está “algo” reemplazado por halogenuros del metano y del etano, que son menos peligrosos; los gases refrigerantes son gases que, al comprimirlos y enfriarlos se licuan fácilmente; el gas refrigerante se comprime con una máquina que se denomina **compresor** y al ser comprimido el gas se calienta, pasando, posteriormente, el gas comprimido y caliente a un aparato que se llama **condensador**; en el condensador el gas comprimido es enfriado con agua, o con aire, por ejemplo a 20° C y entonces, como está comprimido se licua (se condensa); ese líquido comprimido y a 20° C, se expansiona en un aparato denominado **evaporador**, transformándose en un gas cuyas temperaturas, por causa de la expansión, descienden por debajo de los 0° C; el gas frío se hace pasar, finalmente, por el interior de unos tubos metálicos, como indica el esquema que sigue:





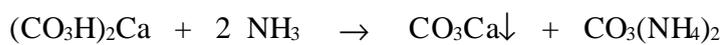
y por la parte exterior de los tubos circula aire normal, ó corriente ; entonces, el aire normal se enfría y “su frío” se utiliza para mantener frías, por ejemplo, unas cámaras frigoríficas.

El amoníaco, como se ha dicho, es muy soluble en el agua; en la solución acuosa amoniaca se genera el equilibrio:



con una constante de equilibrio pequeña.

Las soluciones acuosas amoniaca se utilizan para depurar aguas duras, porque con los carbonatos ácidos (también denominados bicarbonatos) causantes de las durezas de las aguas, el amoníaco reacciona así:



El amoníaco líquido también se puede usar como disolvente; muchas sustancias orgánicas son más solubles en el amoníaco líquido que en el agua; incluso algunas sustancias, al disolverlas en el amoníaco, se ionizan formándose una solución amoniaca que conduce la corriente eléctrica.

En el amoníaco líquido existe siempre el equilibrio:



que tiene una constante de equilibrio muy pequeña, y que es análogo al equilibrio del agua:



cuya constante de equilibrio, a 25° C, se sabe que es  $10^{-14}$ .

## SALES AMONIACALES

Las sales amoniaca tienen aplicaciones muy variadas; el cloruro amónico se utiliza como fundente en los electrodos para la soldadura eléctrica ; el sulfato, el nitrato y el fosfato amónicos se usan como abonos ; el carbonato amónico se emplea en la preparación de sales aromáticas.

Todas las sales amoniaca se obtienen mezclando soluciones acuosas del amoníaco y del

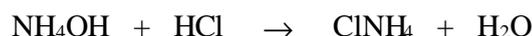
correspondiente ácido; por ejemplo así:



o así:



Observe el alumno que esta última reacción es igual que la que sigue:



ya que  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH}$ .

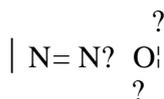
## ÓXIDOS DEL NITRÓGENO

El nitrógeno, combinado con el oxígeno, genera 5 óxidos, todos ellos gases, en los que el nitrógeno tiene las valencias + 1, + 2, + 3, + 4 y + 5; quiere decirse que los óxidos del nitrógeno son:  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}_5$ , aunque el  $\text{N}_2\text{O}_4$  como realmente se encuentra es formando el equilibrio:



pudiéndose intuir que si la presión a la que está sometido el gas  $\text{N}_2\text{O}_4$  es alta, el equilibrio (1) se desplazará en este sentido  $\leftarrow$ , y si la presión disminuye el equilibrio (1) se desplazará en este otro sentido  $\rightarrow$ , de acuerdo con el principio de L'Chatelier.

El gas  $\text{N}_2\text{O}$  se conoce por el nombre de óxido nitroso admitiéndose que su estructura electrónica (cada línea representa a 2 electrones) es:



y debido al triple enlace la unión de los dos átomos del nitrógeno es muy fuerte, tanto es así que sólo puede descomponerse de la manera que sigue:



y nunca de esta otra manera:



El óxido nitroso es anestésico; se conoce vulgarmente por el nombre de gas hilarante porque al respirarlo origina una excitación nerviosa que da lugar a que la persona que lo respira se ría.

Puede obtenerse el óxido nitroso a partir de compuestos del nitrógeno en los que unos átomos del nitrógeno tengan valencia - 3 y otros átomos del nitrógeno tengan valencias superiores a + 1; por ejemplo, en el nitrato amónico,  $\text{NO}_3\text{NH}_4$ , un átomo de nitrógeno tiene valencia + 5 (el del grupo  $\text{NO}_3$ ) y el otro átomo de nitrógeno tiene valencia - 3 (el del grupo  $\text{NH}_4$ ); pues bien, en determinadas

condiciones el nitrato amónico se descompone así:



y haciendo pasar los 2 gases generados por un compuesto deshidratante (que absorba el agua) se obtiene óxido nitroso puro.

El gas NO se conoce por el nombre de óxido nítrico; no tiene relación alguna con el ácido nítrico,  $\text{NO}_3\text{H}$ , y por eso se denomina óxido nítrico en lugar de anhídrido nítrico; el anhídrido nítrico es el gas  $\text{N}_2\text{O}_5$ , pero no se llama anhídrido nítrico sino que se denomina pentóxido de nitrógeno, a pesar de que reacciona con el agua de acuerdo con la reacción:



formando ácido nítrico ; es costumbre generalizada denominar a los óxidos del nitrógeno como **óxidos, no como anhídridos** ; consecuencia de esa costumbre es que en el óxido nítrico y en el ácido nítrico, aunque a los 2 se les califique como nítricos, las valencias del nitrógeno sean distintas en cada uno de ellos.

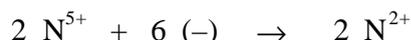
Cuando se reduce el ácido nítrico (**o sea, cuando el ácido nítrico oxida**), normalmente se genera una mezcla de óxidos del nitrógeno, pero el óxido más abundante de esa mezcla suele ser el óxido nítrico; por eso los 2, óxido y ácido, se llaman nítricos; un ejemplo de reducción del ácido nítrico es:



y en esta reacción el cobre es oxidado, según:



y los átomos de nitrógeno de 2 moléculas del  $\text{NO}_3\text{H}$  son reducidos según esta otra reacción:



Terminemos con el óxido nítrico, que no tiene aplicaciones directas destacables, diciendo que su estructura electrónica puede considerarse que es:



en la que 1 electrón ha sido representado por 1 punto, el señalado con la flecha; obsérvese que si la estructura fuera la expuesta el átomo de oxígeno contaría con 9 electrones (los 6 del triple enlace, más 2 electrones de la línea vertical, más el electrón señalado con la flecha), cosa que es absurda, por lo que se supone que lo que ocurre es que ese electrón, el señalado con la flecha, está rodeando a la molécula o, incluso, introduciéndose en el triple enlace.

El gas  $\text{N}_2\text{O}_3$  se conoce por el nombre de sesquióxido del nitrógeno; no es el anhídrido nitroso, porque al mezclarlo con el agua nunca reacciona de esta forma:



es decir, no se produce el ácido nitroso, y no se produce el ácido nítrico porque la estructura electrónica del sesquióxido del nitrógeno es de este tipo “tan deforme”:



y no esta otra, que sería la lógica:



y que sería la que correspondería al inexistente anhídrido nitroso; en la fórmula (3) la valencia de cada átomo de nitrógeno es realmente + 3, que es la valencia del nitrógeno en el ácido nítrico; en la fórmula (2), un átomo de nitrógeno tiene valencia + 2 y el otro átomo de nitrógeno tiene que tener valencia + 4 para que la semisuma de + 4 y de + 2 resulte ser igual a + 3 ; no está totalmente aceptada la fórmula (2) ; para que el estudiante comprenda los números de valencias citados, deberá de igualar el número de valencias con el número de enlaces con átomos de oxígeno, comprobándose que la fórmula (3) es lógica (valencia + 3 los 2 átomos de nitrógeno) y correcta, pero la fórmula (2) no es lógica ya que el primer átomo N, en lugar de estar unido mediante una flecha a un átomo O, debería estar unido mediante un enlace doble y, siendo así, ese átomo N tendría, en su capa externa, 10 electrones, cosa que es absurda; quiere decirse con todo esto que la supuesta fórmula (2) es la única suposición posible para que la fórmula (3) no exista, porque si la fórmula (3) existiera existiría el anhídrido nitroso.

Concluimos con el sesquióxido de nitrógeno diciendo que solamente se genera en condiciones muy especiales, y que carece de aplicaciones prácticas.

El gas  $\text{N}_2\text{O}_4$  ?  $2 \text{NO}_2$  se conoce por el nombre de dióxido de nitrógeno, o sea por el nombre del  $\text{NO}_2$  ; se ha adoptado para este gas la denominación del  $\text{NO}_2$  porque el nombre real del  $\text{N}_2\text{O}_4$ , tetróxido de di-nitrógeno, que también es correcto, tiene una denominación algo complicada.

El dióxido de nitrógeno es el óxido que suele formarse cuando se descomponen los nitratos; esta descomposición es anormal porque, por ejemplo, si calentamos el nitrato de plomo, lo lógico es que se produjera la descomposición:

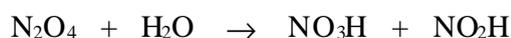


pero no es así, porque la descomposición que se realiza es:



y se produce esta descomposición porque el pentóxido de nitrógeno es muy inestable, ya que se desdobra (descompone) fácilmente en dióxido de nitrógeno y en oxígeno.

El dióxido de nitrógeno puede considerarse como el verdadero anhídrido de los ácidos nitroso y nítrico, debido a que su reacción con el agua es:



Concluamos el análisis del dióxido de nitrógeno exponiendo su posible estructura electrónica:



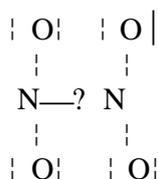
en la que las líneas señaladas por las 2 flechas que parten de las letras A representan a un par de electrones de la capa externa de cada átomo de nitrógeno, porque cada átomo de oxígeno cuenta ya con 6 electrones, que son los de su propia capa externa; obsérvese que existe 1 electrón libre, el señalado con una flecha en la molécula NO<sub>2</sub>, que “rodeará” a la molécula porque “no lo quiere” el nitrógeno, ya que si estuviera incluido en el átomo del nitrógeno contaría, ese átomo, con 9 electrones en su capa externa, cosa que es absurda; las estructuras electrónicas (4) son las más aceptadas, aunque no totalmente; hay otras hipótesis de otras posibles estructuras.

El pentóxido de nitrógeno ya se ha citado; se ha dicho de él que es muy inestable; puede obtenerse en condiciones muy especiales y, si se consigue estabilizarlo, reacciona con el agua así:



pero, debido a que es difícil estabilizarlo, el verdadero anhídrido del ácido nítrico es el gas NO<sub>2</sub>; quiere decirse que el único óxido estable que, al mezclarlo con el agua, genera ácido nítrico es el dióxido de nitrógeno.

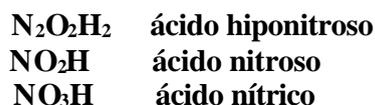
Dado que el pentóxido de nitrógeno carece de aplicaciones prácticas, concluyámoslo exponiendo su posible estructura electrónica:



pudiéndose intuir que su inestabilidad es debida a que cada átomo de nitrógeno está rodeado por un absurdo: 10 electrones en sus capas externas.

## OXÁCIDOS DEL NITRÓGENO

El nitrógeno se combina formando 3 oxácidos; son los que siguen:



Del ácido hiponitroso, que no tiene aplicaciones prácticas (ni él ni sus sales), digamos solamente que se descompone así:



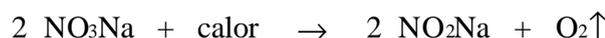
produciendo óxido nitroso; sin embargo, no puede considerarse que el óxido nitroso sea el anhídrido del ácido hiponitroso, ya que la reacción inversa a la (1) no se efectúa en condición alguna.

El ácido nitroso,  $\text{NO}_2\text{H}$ , apenas tiene aplicaciones prácticas, porque fácilmente se descompone de acuerdo con la reacción:



De los nitritos, es el nitrito sódico,  $\text{NO}_2\text{Na}$ , el que tiene más aplicaciones: como conservador de alimentos, en la obtención de colorantes, drogas, etc...

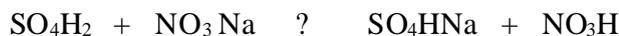
Se obtiene el nitrito sódico, simplemente, calentando el nitrato sódico; la reacción es:



**El ácido nítrico,  $\text{NO}_3\text{H}$ , es un ácido fuerte que se utiliza mucho en las industrias químicas;** se emplea como ácido fuerte y también como oxidante; oxida reduciéndose, fundamentalmente, a los óxidos  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ ; se usa también en las industrias de explosivos, colorantes, perfumes, materias plásticas, etc... Los nitratos sódico, potásico y amónico son importantes abonos de las tierras.

Lógicamente, el ácido nítrico no existe libre en la Naturaleza; sin embargo, son abundantes el nitrato sódico,  $\text{NO}_3\text{Na}$ , y el nitrato potásico,  $\text{NO}_3\text{K}$ ; al nitrato sódico se le denomina vulgarmente nitro de Chile; como se acaba de decir, los nitratos sódico, potásico y amónico son importantes abonos, solos o mezclados con otros abonos.

El ácido nítrico puede obtenerse a partir de sus sales, o sea los nitratos (no es de interés analizar la obtención de los nitratos porque existen libres en la Naturaleza, y en cantidades suficientes para las exigencias de sus mercados); cuando el nitrato sódico reacciona con una solución acuosa de ácido sulfúrico concentrado, se produce el equilibrio:



pero, si se calienta el recipiente en el que se efectúa la reacción, se desprenden vapores del ácido nítrico y, al desaparecer ácido nítrico del anterior equilibrio, el equilibrio se desplaza en este sentido  $\rightarrow$ , generándose más ácido nítrico y más vapores de ácido nítrico; el proceso puede continuarse hasta que la reacción prácticamente sea total, en el supuesto de que se mezclen cantidades equi-molares del ácido y del nitrato; al enfriar los vapores del ácido nítrico, el ácido nítrico en estado líquido se recoge en recipientes de vidrio o de gres (el vidrio y el gres son materiales a los que no ataca el ácido nítrico).

**Existe otro método de obtención del ácido nítrico que es más económico que el citado; es el denominado método de Ostwald y consiste en oxidar el amoníaco;** el alumno puede hacerse esta pregunta: en lugar de oxidar el amoníaco ¿porque no se oxida el nitrógeno, que es más barato?; en efecto, puede oxidarse el nitrógeno y también obtener ácido nítrico, pero ocurre que los átomos de nitrógeno de

la molécula  $N_2$  son más estables que el átomo de nitrógeno de la molécula  $NH_3$  y, debido a esa estabilidad, se necesita mucha más energía para hacer reaccionar al nitrógeno del gas  $N_2$  que la que se necesita para hacer reaccionar al nitrógeno del gas  $NH_3$ ; por eso es preferible partir del amoníaco, en lugar de partir del nitrógeno puro (ó casi puro) aunque sea más barato.

Bien, el amoníaco mezclado con aire, a temperaturas elevadas y en presencia de platino que actúa como catalizador, reacciona así:



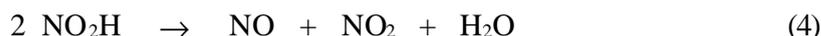
(observe el alumno que reacciona el nitrógeno del amoníaco y que no reacciona el nitrógeno del aire); la reacción es muy exotérmica, por lo que los gases producidos han de ser enfriados; los gases generados por la reacción (1), después de ser enfriados, con lo que se licuará gran parte del  $H_2O$ , se mezclan con más aire y se hacen pasar por un recinto que se denomina **torre de absorción**; en la parte baja de la torre de absorción, y en determinadas condiciones, se efectúa el equilibrio:



posteriormente, el conjunto de los gases que componen el equilibrio (2), se eleva a la zona alta de la torre de absorción cruzándose con una “lluvia” de una solución acuosa de ácido nítrico diluido, que se deja caer desde la citada zona alta de la torre de absorción, produciéndose, con el agua de la “lluvia”, primeramente la reacción:



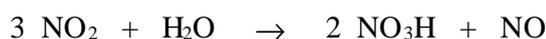
con lo que se desplaza, **por reaccionar el gas  $NO_2$** , el equilibrio (2) en este sentido  $\rightarrow$  (recuérdese el principio de L’Chatelier); después, el ácido nitroso originado mediante la reacción (3) se descompone de la siguiente manera:



por lo que la reacción total y real es la que se deduce al sumar las reacciones (3) y (4), después de multiplicar por 2 la reacción (3) para que coincidan los números de los moles del  $NO_2H$  en las dos reacciones; hagamos la operación que se acaba de indicar:

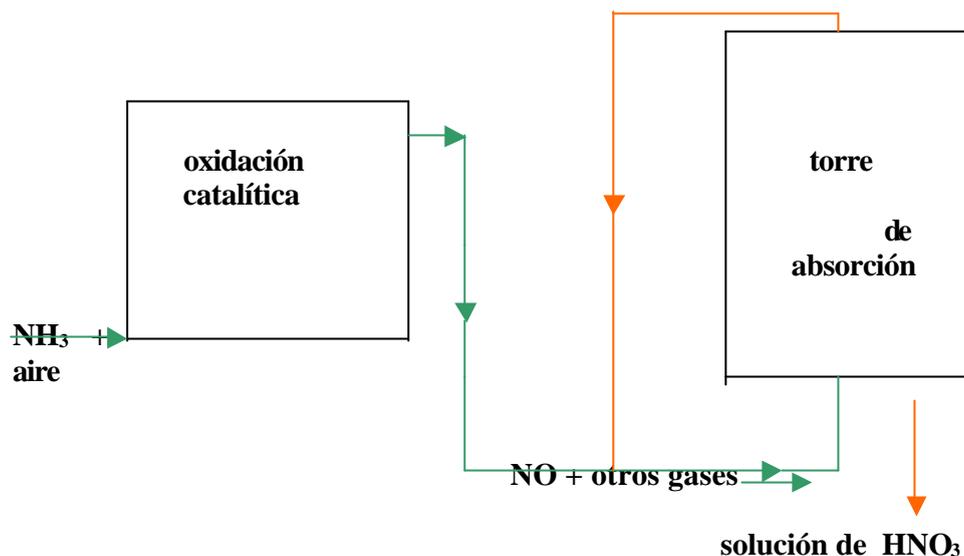


o lo que es lo mismo:



y el ácido nítrico generado por esta última reacción es absorbido (resulta más claro decir que se mezcla, o que se une, **pero se dice que es absorbido porque el proceso se efectúa en la denominada torre de absorción**) por el ácido nítrico diluido (por el ácido nítrico de la “lluvia”); los gases que salen de la torre de absorción, como contienen al gas  $NO$ , se unen a los gases originados por la reacción (1); quiere decirse que se realiza el circuito que indica este esquema:

**gases**



La solución de ácido nítrico que sale de la torre de absorción puede contener un 55 % de ácido nítrico, y parte de ella se diluye para volver a introducirla, como ácido nítrico diluido, por la zona alta de la torre de absorción; la otra parte, o bien se utiliza como ácido nítrico al 55 % o bien se concentra quitándole agua; del ácido nítrico al 55 % se consigue ácido nítrico puro, o sea al 100 %, mezclándolo con ácido sulfúrico puro (o, también, mezclándolo con oleum que es una mezcla de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y de  $\text{SO}_3$ ), porque el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (o el oleum) es deshidratante, que es lo mismo que decir que tiende a “captar” las moléculas del agua; lo que se acaba de explicar es que las moléculas de agua contenidas en la solución del  $\text{HNO}_3$  al 55 % pasan a “pertener” al  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , concentrándose el ácido nítrico. Se exponen unos datos aproximados para comprender mejor los conceptos que se intentan de explicar:

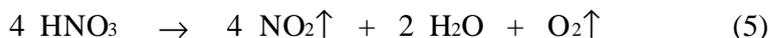
**el ácido nítrico puro hierve a unos 80° C**

**el ácido sulfúrico concentrado hierve a temperaturas variables, pero el que está concentrado al 98 % hierve a unos 300° C**

Pues bien, si mezclamos ácido nítrico al 55 % (todos los porcentajes en peso) con ácido sulfúrico puro (o mejor con oleum), y en cantidades tales que cuando el ácido nítrico llegue a ser puro el ácido sulfúrico contenga un 2 % de agua, es decir que esté concentrado al 98 %, al calentar la mezcla a 80° C se desprenden vapores de  $\text{HNO}_3$  puro, que se condensan al enfriarlos; **así se consigue ácido nítrico puro.**

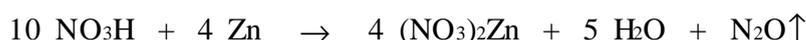
Sin embargo, no es necesario que el ácido sulfúrico utilizado para concentrar al  $\text{HNO}_3$  sea puro (o que sea oleum), ya que también puede conseguirse  $\text{HNO}_3$  puro destilando, calentando, una mezcla de ácido nítrico al 55 % y de ácido sulfúrico concentrado, por ejemplo al 98 %; las moléculas de agua contenidas en la solución del  $\text{HNO}_3$  también las “captaría” el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 98 % resultando, al final, una mezcla de  $\text{HNO}_3$  puro y de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que pudiera estar concentrado, por ejemplo, alrededor del 80 % y de esa mezcla, al calentarla a unos 80° C, también se desprenden los mismos vapores de  $\text{HNO}_3$  que se indicaron antes y que, igual que entonces, al enfriarlos se transforman en  $\text{HNO}_3$  puro y líquido; como se ha expuesto, las proporciones que se citen, siempre y mientras no se diga lo contrario, son en peso; es decir, en una solución de ácido nítrico al 55 %, 100 gramos de la solución están formados por 55 gramos de ácido nítrico y por 45 gramos de agua.

El ácido nítrico concentrado comercial suele ser una solución acuosa de alrededor del 70 % de ácido nítrico; el ácido nítrico puro es algo inestable, y se descompone así:



pero, debido a la misma reacción (5), se originan moléculas del agua que dan lugar a que se forme una solución acuosa de ácido nítrico y, también dan lugar a que, como la solución acuosa sí es estable, deje de descomponerse el ácido nítrico; **el ácido nítrico se mezcla con el agua en todas las proporciones.**

Se citan algunas reacciones en las que el ácido nítrico actúa como oxidante:



pudiéndose observar que en todas las reacciones intervienen las moléculas del agua; los gases desprendidos, realmente, son una mezcla de distintos óxidos del nitrógeno; el que abunde un óxido más que otro óxido depende de la concentración del ácido nítrico, y también de la naturaleza del elemento (ó compuesto) oxidado; si el ácido nítrico está muy diluido, como hay poco ácido nítrico, sus átomos de nitrógeno tienen que reducirse mucho para conseguir que se efectúe la oxidación, y los óxidos que preferentemente se desprendan tendrán que ser el  $\text{N}_2\text{O}$  y el  $\text{NO}$ ; **si el ácido nítrico está concentrado, como hay mucho ácido nítrico, el ácido oxida fácilmente reduciéndose poco sus átomos de nitrógeno y, entonces, el óxido desprendido que más abunda es el  $\text{NO}_2$ .**

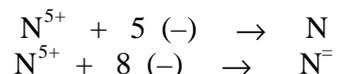
Se aclaran estos conceptos; supóngase que el ácido nítrico, para oxidar, tiene que realizar una de las dos siguientes reducciones:



estando la reacción (6) multiplicada por 3, para que exista coincidencia de electrones en cada una de las dos reacciones; en el caso de que haya mucho ácido nítrico y que, por tanto, esté concentrado, es muy probable que los 3 electrones que recibe el nitrógeno puedan repartirse entre 3 moléculas de ácido nítrico, porque hay mucha cantidad de ácido nítrico, produciéndose la reacción (6), **pero si hay poco ácido nítrico, es decir que esté diluido, es lógico que quien tenga que “aceptar” los 3 electrones sea una sola molécula de ácido nítrico, porque hay poca cantidad de ácido nítrico, produciéndose la reacción (7).**

Por otro lado, se dijo que los óxidos del nitrógeno que se desprendan, al oxidar el ácido nítrico, también dependen de la naturaleza del elemento (ó compuesto) oxidado; en efecto, el ácido nítrico oxida y él se reduce; si el elemento oxidado es muy reductor, que es lo mismo que decir muy activo, reducirá mucho al ácido nítrico; lo reducirá hasta formar el gas  $\text{N}_2\text{O}$ ; es más, si el ácido nítrico está muy diluido y el elemento oxidado es muy reductor, el ácido nítrico puede reducirse a nitrógeno, e incluso a amoníaco,

efectuándose las reacciones electrónicas que siguen:



porque el elemento oxidado, al ser muy reductor, le “da” muchos electrones a los átomos de nitrógeno del ácido nítrico diluido.

## AIRE

Una vez estudiados el oxígeno y el nitrógeno procede el estudio del aire atmosférico.

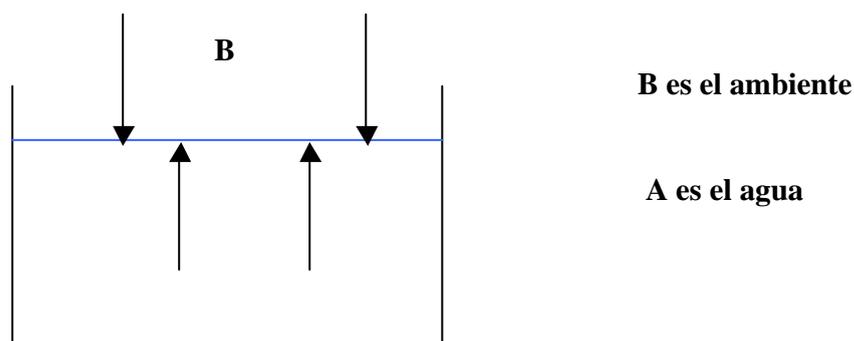
El aire es una mezcla de gases; los gases que siempre existen en el aire atmosférico son:

**nitrógeno,  
oxígeno,  
dióxido de carbono,  
gases nobles,  
hidrógeno,  
vapor de agua y  
“polvos”.**

También existen otros gases en el aire atmosférico pero accidentalmente; son los gases desprendidos por las industrias (gases sulfurosos, gases nitrosos, etc...), los gases desprendidos en las ciudades por los tubos de escape de los automóviles, por las chimeneas de calefacción, etc...

No se analizarán los gases accidentales; solamente los habituales.

El vapor de agua existe en el aire atmosférico en cantidades muy variables; el aire que contiene muy poco vapor de agua suele denominarse **aire seco**, y el aire que contiene gran cantidad de vapor de agua suele llamarse **aire húmedo** que, cuando está saturado de vapor de agua, se dice que la humedad relativa del aire es del 100 % de vapor de agua; si la humedad relativa del aire atmosférico es del 100 %, la presión parcial del vapor de agua del aire atmosférico es igual a la presión de vapor del agua a la misma temperatura que tenga el aire atmosférico; más claro, la humedad relativa del aire es del 100 % cuando el aire no admite más moléculas de vapor de agua que las que ya tiene y, en esas condiciones, una vasija conteniendo agua, como la del esquema que sigue:



## A

---

no pierde agua, porque la presión del vapor de agua del ambiente B es igual a la presión de vapor del agua que contiene la vasija A ; por tanto, el número de moléculas de agua que pasan del líquido A a la atmósfera B es igual al número de moléculas del vapor de agua que pasan de la atmósfera B al líquido A ; obsérvese que decir presión del vapor de agua no es lo mismo que decir presión de vapor del agua, porque presión del vapor de agua es la presión parcial del vapor de agua del aire atmosférico, y cuando se dice presión de vapor del agua hay que pensar enseguida en que se habla del agua líquida; presión de vapor del agua es la presión de vapor del líquido.

Sigamos con el vapor de agua; si la humedad relativa es del 100 %, por ejemplo a 20° C, el aire atmosférico está saturado de vapor de agua; caso de que, con la misma cantidad de vapor de agua en la atmósfera, la temperatura del aire descendiera a 18° C, el exceso de agua se separa del aire atmosférico y en estado líquido, formando nieblas o rocíos; caso de que la temperatura del aire se elevara a 22° C, y seguimos con la misma cantidad del vapor de agua en la atmósfera, el aire dejaría de estar saturado de vapor de agua, y su humedad relativa ya no sería del 100 %, sino inferior.

Las humedades relativas normales oscilan entre el 40 % y el 80 % ; un aire atmosférico con una humedad relativa del 80 % a 20° C contiene mucha menor cantidad de vapor de agua que otro aire atmosférico, también con el 80 % de humedad relativa, cuya temperatura sea de 40° C, cosa lógica si se tiene en cuenta que la presión de vapor del agua aumenta cuando aumenta la temperatura.

Analicemos otro componente habitual y variable del aire atmosférico: los polvos; los polvos no son gases; los polvos son partículas sólidas, y por eso se entrecorrió la palabra polvos cuando se relacionaron los componentes del aire atmosférico; los polvos son partículas sólidas en suspensión y existen solamente en las capas bajas de la atmósfera (no pueden elevarse a las capas altas de la atmósfera debido a que su peso es superior al de los gases atmosféricos) ; los polvos se originan al arrastrar el aire diminutas partículas de arcillas, hollín, sales, etc..., y están irregularmente distribuidos por la capa atmosférica que rodea a la corteza terrestre.

Por lo que respecta a los demás componentes habituales del aire atmosférico, de los que 2 de ellos son muy abundantes, una composición aproximada del aire seco, al nivel del mar y en peso, es:

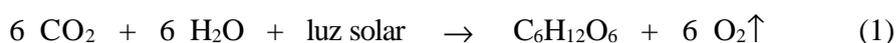
<b>nitrógeno</b>	<b>-----75'6 %</b>
<b>oxígeno</b>	<b>-----23 %</b>
<b>argón</b>	<b>-----1'3 %</b>
<b>dióxido de carbono</b>	<b>----- 0'05 %</b>
<b>otros gases nobles</b>	<b>-----0'002 %</b>
<b>hidrógeno</b>	<b>----- 0'000004 %</b>

faltando un 0'058 % para que, el total, resultara aproximadamente igual al 100 %, cosa que se consigue si en lugar del 23 % del oxígeno adoptamos, para este gas, el 23'058 % ; la proporción, en peso, del oxígeno atmosférico al nivel del mar está más próxima al 23'058 % que al 23 %, pero se ha preferido indicar para el oxígeno un número entero porque es más fácil de retener en la memoria.

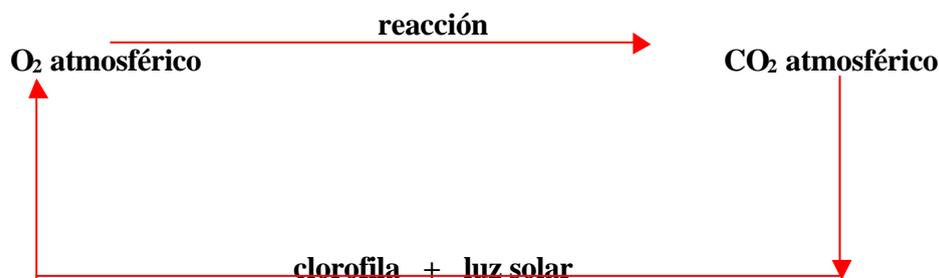
La composición aproximada que se acaba de exponer es la correspondiente al nivel del mar; en las capas altas de la atmósfera la composición varía; en las capas altas de la atmósfera existen menos moléculas, de todos los gases, que en las capas bajas, variando la composición del aire. Cuando nos encontramos en un lugar que esté a 4.000 ó a 5.000 metros sobre el nivel del mar, vulgarmente se dice que “falta oxígeno” y es cierto que en las alturas hay menos cantidad de oxígeno que en las zonas bajas pero, aunque parezca paradójico, la proporción de oxígeno, que hay en esos aires, es superior en las zonas altas de la atmósfera que en las zonas bajas de la atmósfera, porque la proporción del  $N_2$  disminuye más que la proporción del  $O_2$ , ya que la molécula  $N \equiv N$ , debido al triple enlace, es muy pequeña y, por tanto, muy densa; también en las capas altas de la atmósfera disminuye la proporción del dióxido de carbono.

Lo que realmente ocurre en las capas altas de la atmósfera es que la presión atmosférica es pequeña, y disminuye el número (la cantidad) de moles de todos los gases; lógico es intuir que, en las alturas, la proporción de hidrógeno sea superior al 0'000004 % citado, por ser el gas más ligero de todos los gases atmosféricos.

El oxígeno es uno de los 2 gases activos de los gases atmosféricos, siendo imprescindible y básico para la vida humana y animal; a través de la sangre, el oxígeno pasa de los pulmones a los tejidos y, en los tejidos, oxida a los hidratos de carbono generando calor (energía). Por otro lado, el oxígeno es el elemento necesario para producir las combustiones, oxidaciones, descomposiciones orgánicas, etc..., que son procesos que normalmente están realizándose en el medio ambiente. Quiere decirse que el oxígeno del aire atmosférico está, de una forma continuada, reaccionando y transformándose, casi siempre, en el gas  $CO_2$  y en vapor de agua; dado que el oxígeno atmosférico está reaccionando de una forma continuada, debería de estar disminuyendo constantemente la proporción de oxígeno en la atmósfera, pero no es así; ¿como se repone el oxígeno atmosférico consumido?; se repone debido a las reacciones que efectúa uno de los gases que se producen al reaccionar el oxígeno, el gas  $CO_2$ , que es el otro gas activo de la atmósfera (**el hidrógeno también es activo, pero su actividad es prácticamente nula por encontrarse en cantidades pequeñísimas**); en efecto, el dióxido de carbono, catalizado por la luz solar, es absorbido por la clorofila de los vegetales y, en el interior de la clorofila de los vegetales, reacciona de varias maneras, por ejemplo así:



Obsérvese que, con reacciones como la (1), retorna a la atmósfera un número de moles de oxígeno igual al número de moles de  $CO_2$  que reaccionaron (6 moles de  $CO_2$  generan 6 moles de  $O_2$ ), y esto es lo mismo que decir que se realiza el ciclo que sigue:



(recuérdese que los catalizadores ayudan a facilitar la reacción, o sea a efectuarla más rápidamente; el

hecho de que la luz solar catalice a la reacción (1) no quiere decir que, con baja intensidad de luz solar, no se efectúe dicha reacción (1) porque también se efectúa, aunque lentamente, cosa que sucede en las zonas con baja intensidad de luz solar, como son las cercanas al polo Norte, por ejemplo en Finlandia).

No obstante, como parte del oxígeno atmosférico se transforma, al reaccionar, en moléculas de agua puede pensarse que, aunque se produzcan reacciones del tipo de la (1), exista pérdida del oxígeno atmosférico; sin embargo no es así, y no es así por las dos razones que siguen:

1°. Hay reacciones clorofílicas en las que el número de moles de oxígeno producidos supera al número de moles del gas  $\text{CO}_2$  que reaccionan; téngase en cuenta que la reacción (1) es una reacción muy simple, y que se efectúan otras reacciones, análogas a la (1) pero mucho más complejas, mediante las que se elaboran todos los azúcares, almidones, celulosas, etc..., del mundo vegetal.

2°. El gas  $\text{CO}_2$  existente en la atmósfera no se origina, solamente, por las oxidaciones, combustiones, etc... que genera el oxígeno atmosférico; también se origina por otras reacciones en las que no interviene el oxígeno atmosférico, como pueden ser descomposiciones orgánicas y, además, se produce el gas  $\text{CO}_2$  en cuantía tal que, siempre, la cantidad del gas  $\text{CO}_2$  producido es superior al gas  $\text{CO}_2$  consumido por los procesos clorofílicos; quiere decirse que la proporción del gas  $\text{CO}_2$  en la atmósfera debería de aumentar, pero no aumenta porque las aguas de las lluvias lo disuelven estableciéndose un equilibrio entre el gas  $\text{CO}_2$  y el agua (por supuesto líquida); el equilibrio es:



y el equilibrio (2) se alcanza cuando la proporción del gas  $\text{CO}_2$  en el aire atmosférico es, aproximadamente, del 0'05 % ; esta proporción que varía con la temperatura.

El nitrógeno atmosférico, por ser el nitrógeno un gas inerte, sirve para moderar la actividad del oxígeno; la proporción de nitrógeno existente en la atmósfera es la adecuada para que el oxígeno no “queme” a los compuestos orgánicos; por ejemplo, si un trozo de madera se introduce en un recipiente que contenga sólo oxígeno la madera arde inmediatamente, sin necesidad de iniciar la llama.

Los otros gases inertes de la atmósfera, que son los gases nobles, ayudan al nitrógeno en su efecto moderador pero, como sus proporciones son pequeñas, esa ayuda es de escasa importancia. Se estudian los gases nobles en el capítulo siguiente.

El aire atmosférico se licua como se explicó al estudiar el oxígeno, comprimiéndolo y enfriándolo; el aire líquido se utiliza en diversos procesos industriales en los que se necesite frío, especialmente en trabajos científicos pero, ojo, debido a las bajas temperaturas críticas de los componentes del aire, para que el aire se conserve líquido debe de mantenerse a temperaturas muy inferiores a  $-100^\circ \text{C}$ , y estas temperaturas exigen unos aislamientos caros; lo económico es emplear aire gaseoso (en lugar de aire líquido) a elevada presión que, al expansionarse, también genera temperaturas muy bajas; también se puede usar el aire a altas presiones cuando se necesite un producto que contenga gran cantidad de oxígeno en reducidos volúmenes (**un litro de aire líquido, no aire a presión sino aire líquido, contiene varios moles de oxígeno; cerca de 10 moles**); no obstante, la principal utilidad del aire líquido es como materia prima para obtener oxígeno, nitrógeno y la mayor parte de los gases nobles.

## GASES NOBLES

Los gases nobles están incluidos en lo que se denomina grupo cero del sistema periódico; se relacionan sus nombres, fórmulas y pesos atómicos aproximados:

nombre	fórmula	peso atómico
helio	He	4
neón	Ne	20
argón	A (ó Ar)	40
kriptón	Kr	84
xenón	Xe	131'5
radón	Rn	222

Los gases nobles son, por supuesto, gases a la temperatura ambiente y se llaman nobles porque no reaccionan con elemento alguno; no reaccionan porque tienen unas estructuras electrónicas estables, ya que sus átomos cuentan con capas internas y externas de electrones completas (sus átomos ni aceptan ni ceden electrones); lógicamente tampoco reaccionan entre sí, siendo sus moléculas monoatómicas.

Para licuar los gases nobles es necesario someterlos a presiones muy elevadas y a temperaturas muy bajas; por ejemplo, el argón es líquido a  $-150^{\circ}\text{C}$  y a 50 atmósferas de presión.

Aunque el helio existe libre en el aire atmosférico, su proporción es tan pequeña que, normalmente, de donde se obtiene el helio es del gas natural, que suele contener helio; de un 3 % a un 4 % en peso, del gas natural, suele ser helio; el helio se separa muy fácilmente del gas natural porque, al licuar el gas natural, el único elemento que queda en estado gaseoso es el helio.

Aún cuando el gas natural suele transportarse gaseoso, mediante gaseoductos, en numerosas ocasiones también se transporta licuado y, entonces, cuando se licua, se separa y se obtiene el helio.

El hecho de que el gas natural contenga helio no ha sido explicado mediante razonamientos convincentes; el gas natural se estudia en la Química Orgánica.

El neón, el argón, el kriptón y el xenón también existen libres en el aire atmosférico, y se obtienen por destilación fraccionada del aire líquido, al mismo tiempo que el oxígeno y que el nitrógeno; el más abundante de ellos es el argón, cuya proporción llega al 1'3 % del peso total del aire atmosférico; los otros tres, juntos, no llegan al 0'002 % del peso total del aire atmosférico, siendo la proporción del xenón la más pequeña de los tres.

El radón se obtiene al descomponerse elementos radiactivos.

## APLICACIONES DE LOS GASES NOBLES

**Helio.** El helio, cuyo peso atómico (y molecular) es 4, o sea que es un gas muy ligero, se utiliza para

llenar globos; es más adecuado para llenar globos el helio que el hidrógeno, porque el hidrógeno es inflamable y el helio no.

También se emplea el helio para reemplazar al nitrógeno en los ambientes respiratorios en los que el nitrógeno pudiera ser peligroso; por ejemplo, cuando se desea generar un aire artificial para operaciones submarinas, es más conveniente formarlo mezclando oxígeno con helio, por una razón muy simple: el helio es menos soluble que el nitrógeno; en efecto, utilizando aire normal en la operación submarina que, por supuesto, es aire normal a presión relativamente alta, el nitrógeno, al ser respirado el aire, pasa a los pulmones y se disuelve en la sangre (el helio no se disolvería en la sangre); posteriormente, cuando se concluye la operación submarina y la presión vuelve a ser la atmosférica, **el nitrógeno a la presión atmosférica es menos soluble en la sangre que cuando la presión era alta (la presión era alta en las profundidades del agua)** y, al ser menos soluble en la sangre, pasa del estado de soluto al estado gaseoso formando gotas de nitrógeno que se quedan en la sangre, produciendo notables decaimientos dolorosos en todo el cuerpo humano; estos malestares no ocurren con el helio, y no ocurren porque el helio es muy poco soluble en el agua y, lógicamente, también es muy poco soluble en la sangre.

**Neón.** Del neón se aprovecha su, relativamente, alta conductividad eléctrica para llenar el recinto interior de lámparas luminosas y de anuncios luminosos. Los anuncios pueden adquirir distintas coloraciones cuando se añade, al neón, argón o vapor de mercurio en cantidades variables; por supuesto, el color del anuncio también depende del color del vidrio que lo conforma.

**Argón.** El argón puede utilizarse, en lugar del nitrógeno, para llenar el recinto interior de las bombillas de incandescencia; el filamento, por ejemplo de wolframio, de estas bombillas, tiene mayor duración cuando el recinto interior de la bombilla está lleno de argón que cuando está lleno de nitrógeno; sin embargo, el nitrógeno es mucho más barato que el argón.

El uso principal del argón, por tener características muy parecidas al neón, es para llenar el recinto interior de los tubos luminosos; los tubos fluorescentes suelen contener, en su interior, una mezcla de argón y de vapor de mercurio; dado el uso tan generalizado de los tubos fluorescentes, puede deducirse que el argón está ampliamente difundido (explotado).

**Kriptón y Xenón.** Como son muy escasos, estos dos gases no tienen utilidades prácticas importantes.

**Radón.** Del radón son aprovechadas sus propiedades radioactivas para utilizarlo en radioterapia, por ejemplo en la cura de los tumores. El radón no existe entre los gases atmosféricos, y se genera al desintegrarse el radio.

Es curioso que, a pesar de su elevado peso atómico, el radón sea un gas; pero es así, es un gas.

## CARBONO Y SILICIO

El carbono y el silicio son elementos que pertenecen al grupo IV B del sistema periódico, por lo que sus átomos cuentan con 4 electrones en sus niveles externos.

La fórmula del carbono es C, y su peso atómico es 12 ; la fórmula del silicio es Si, y su peso atómico aproximado es 28.

El punto de fusión del carbono es elevadísimo, del orden de bs 3.500° C; el del silicio es de unos 1.500° C.

Los átomos del carbono y del silicio pueden reaccionar perdiendo los 4 electrones de su capa externa, y también captando 4 electrones; captan 4 electrones cuando forman los compuestos:



y “dan” 4 electrones cuando forman estos otros compuestos:



en los compuestos (1) la valencia del carbono, y también la del silicio, “parece que es”  $-4$  ; en los compuestos (2), la valencia del carbono y del silicio es  $+4$  ; el carbono también puede combinarse con la valencia  $+2$  (monóxido de carbono, CO), pero el silicio no. Sin embargo, es incorrecto decir que en las fórmulas (1) la valencia del carbono, o la del silicio, sea  $-4$ , porque el enlace entre los átomos es covalente; por eso se puso entrecomillas lo de “parece que es”.

Es extraordinariamente importante la tendencia que tienen los átomos del carbono (y en mucha menor cuantía los del silicio) a unirse entre sí mediante enlaces covalentes, porque consecuencia de esa tendencia es la existencia **de más de un millón de compuestos diferentes** y con tan sólo 6 elementos distintos; estos compuestos son estudiados en la Química Orgánica, pero exponamos la fórmula desarrollada de uno de ellos, el etano:



en la que cada línea representa a 2 electrones; la fórmula (3) puede simplificarse así:



Obsérvese que si en el compuesto  $\text{CH}_4$ , que es el metano, la valencia del carbono fuera  $-4$ , en el etano la valencia del carbono sería  $-3$ , cosa que es absurda y que ratifica el que el carbono (y también el silicio) **cundo está unido a elementos electropositivos, como es el hidrógeno**, su unión sea covalente, careciendo de distribuciones electrónicas que originen polaridades de relativa cuantía ; en estos compuestos, ni el hidrógeno es electropositivo ni el carbono es electronegativo, ya que los dos son neutros y unidos por enlaces covalentes. Sin embargo, y aún cuando sea cierto lo que se acaba de explicar, los electrones externos están ligeramente más próximos a los núcleos de los átomos del carbono que a los núcleos de los átomos del hidrógeno, y este concepto, que en los compuestos simples citados carece de importancia, en compuestos más complejos origina “tendencias” (la “tendencia” quiere decir

que un grupo, ajeno a la molécula y que se va a unir a ella, tiende a colocarse en un lugar determinado de la molécula), concepto que se estudia al analizar la Química Orgánica.

## CARBONO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

Puro, en el diamante y en el grafito.

Es el principal componente de los denominados carbones naturales, que son:

**turba, con el 60 % de carbono**  
**lignito, con el 70 % de carbono**  
**hulla, con el 80 % de carbono y**  
**antracita, con el 90 % de carbono**

(los porcentajes citados son aproximados; se han “redondeado” para recordarlos mejor).

Combinado se encuentra el carbono en los petróleos, en los gases naturales, en los carbonatos y en todos los organismos vivos (animales ó vegetales). Los carbonatos más abundantes en la Naturaleza son la caliza,  $\text{CO}_3\text{Ca}$ , y la magnesita ó giobertita,  $\text{CO}_3\text{Mg}$ .

## APLICACIONES DEL CARBONO Y DE SUS COMPUESTOS

El diamante es la sustancia más dura que se conoce, por lo que se puede utilizar como “punta” en las herramientas de corte; sin embargo, dado su valor, solamente se utilizan en las herramientas de corte los diamantes grises o negros, no apreciados en joyería. El uso principal del diamante es en joyería, transparente o con ligeras tonalidades (amarilla, rosada, azulada, etc...). Los cristales del diamante tienen la forma de octaedros (sistema regular).

El grafito es una forma alotrópica del diamante; cuando 2 sustancias están constituidas por los mismos elementos, pero tienen distintas propiedades físicas y químicas, se dice que son alotrópicas; el grafito también es carbono puro, como el diamante, pero es blando y negro; esto es debido a que, en el grafito, los átomos de carbono no están unidos originando cristales, sino originando láminas; láminas paralelas entre sí; las láminas están formadas por grupos de hexágonos planos, y en cada uno de los vértices de cada hexágono hay un átomo de carbono.

El grafito tiene las propiedades de ser buen conductor eléctrico, y de ser resistente al calor y a los reactivos químicos; debido a esas propiedades se emplea para hacer electrodos destinados a los hornos eléctricos, electrodos en general, crisoles, etc... También se utiliza como lubricante porque, por su

estructura laminar, las láminas se deslizan muy fácilmente unas entre las otras; puede emplearse como lubricante el grafito sólo, y también mezclado con algún aceite. Las barras de los lápices de escribir están formadas por una mezcla de grafito y de arcilla.

Los carbones naturales se utilizan como combustibles, excepto la hulla porque contiene unos compuestos muy valiosos; **la hulla no se quema sino que se destila.**

La hulla se usa para fabricar cok. El cok, ó coque, se obtiene al destilar la hulla y, de esta destilación se obtienen, además, valiosos subproductos, como el gas de hulla y el alquitrán de hulla.

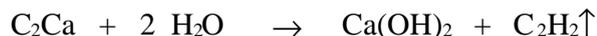
El sulfuro de carbono,  $S_2C$ , se emplea como disolvente; por el hecho de disolver al azufre, al fósforo, al iodo, etc..., el sulfuro de carbono es empleado en muchos procesos industriales. Dado que es venenoso, también se utiliza el sulfuro de carbono para matar parásitos. Este compuesto, y otros compuestos que se van a citar, pueden analizarse tanto al estudiar el azufre como al estudiar el carbono; se suelen analizar al estudiar el elemento de su molécula que sea más abundante en la Naturaleza, que en el caso del sulfuro de carbono es el carbono.

El carbonato cálcico,  $CO_3Ca$ , se utiliza para obtener cal,  $CaO$ , y en la industria del cemento. En general, los carbonatos se pueden utilizar para obtener el óxido de su metal porque, al calentarlos, suelen descomponerse así:



El bicarbonato sódico,  $CO_3HNa$ , que es el carbonato ácido de sodio, se emplea domésticamente como antiácido; facilita las digestiones humanas.

El carburo cálcico,  $C_2Ca$ , se utiliza para fabricar gas acetileno, porque con el agua reacciona de esta forma:



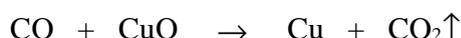
siendo el gas desprendido,  $C_2H_2$ , cuya fórmula desarrollada es  $H-C=C-H$ , el acetileno que, a través de tuberías, se conduce gaseoso a sus depósitos de almacenamiento.

La cianamida cálcica,  $CN_2Ca$ , se usa para fabricar amoníaco, mediante el procedimiento denominado de la cianamida.

Los cianuros de sodio y de potasio,  $CNNa$  y  $CNK$ , se emplean para nitrurar aceros, aplicándoles el tratamiento denominado nitruración; también se emplean para producir nitrilos y otros compuestos químicos orgánicos.

El carburo de silicio,  $CSi$ , que es un compuesto muy duro denominado comercialmente **carborundo**, se utiliza para fabricar piedras de afilar, de moler, de pulir, etc...

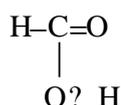
El monóxido de carbono,  $CO$ , se emplea en la industria como reductor, porque a temperaturas elevadas reacciona según se indica:



Si el monóxido de carbono reaccionara con el agua, lo haría así:



obteniéndose el ácido fórmico, cuya fórmula desarrollada es:



pero no reacciona con el agua; quiere decirse que el monóxido de carbono no es el anhídrido fórmico; sin embargo, el monóxido de carbono puede transformarse en formiatos, porque con algunos hidróxidos, en determinadas condiciones, reacciona de la forma que sigue:



y lo que ha resultado es el formiato sódico.

El dióxido de carbono, o anhídrido carbónico,  $\text{CO}_2$ , se utiliza como gas de las bebidas gaseosas. **También se emplea para fabricar bicarbonato sódico,  $\text{CO}_3\text{HNa}$ , y para fabricar carbonato sódico,  $\text{CO}_3\text{Na}_2$** ; los carbonatos se analizan al estudiar el metal incluido en su fórmula molecular.

Por último, existe una amplísima gama de aplicaciones de los compuestos del carbono en los que los átomos del carbono están enlazados entre sí. Estos compuestos son estudiados en la Química Orgánica; los más sencillos son los hidrocarburos.

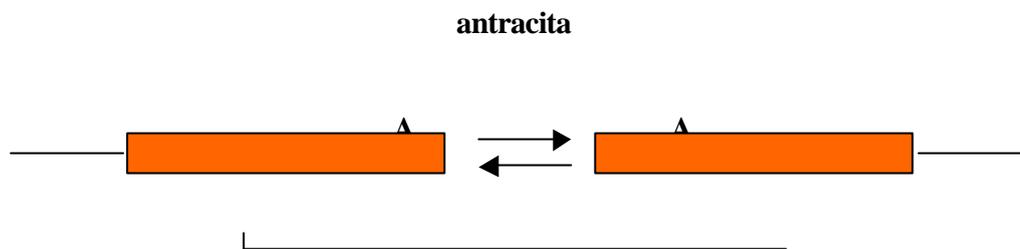
## OBTENCIÓN DE LAS SUSTANCIAS CITADAS

**Diamante.** El diamante existe libre en la Naturaleza; quitándole las tierras y aplicándole procesos de lavados se separan los diamantes. Se ha intentado obtener diamantes en los laboratorios, pero sin resultado positivo.

**Grafito.** El grafito se encuentra libre en la Naturaleza y en cantidades importantes.

No obstante, puede obtenerse a partir de la antracita pulverizada, o a partir del coque pulverizado; para ello, se introduce la antracita, o el coque, en un horno eléctrico como el que indica este esquema:





en el que los electrodos A son precisamente de grafito; si se hace pasar, a través de la masa de antracita, una corriente eléctrica alterna de alto voltaje, se alcanza una temperatura muy elevada; a esa temperatura muy elevada las impurezas de la antracita pasan al estado gaseoso, quedando en el horno solamente el carbono y, además, transformado en grafito muy puro y blando. El proceso se puede acelerar con un catalizador, por ejemplo con una pequeña cantidad de óxido férrico o de arena, que se separan fácilmente del grafito porque, igual que las impurezas, pasan al estado gaseoso; aclaremos que la temperatura muy elevada es del orden de los  $3.500^{\circ}\text{C}$  o sea, aproximadamente casi la temperatura de fusión del grafito y, a esa temperatura, tanto las impurezas como el catalizador se vaporizan; no importa que estos catalizadores se vaporicen y desaparezcan, porque son baratos.

Los electrodos A no llegan a fundirse, aunque la temperatura tan elevada “roce” a su punto de fusión; cuando toda la antracita se ha transformado en grafito, se sacan los electrodos A del horno, se extrae el grafito y se vuelven a introducir en el horno los electrodos A y más cantidad de antracita (o de coque, si trabajáramos con coque), para iniciar otra vez la elaboración del nuevo grafito.

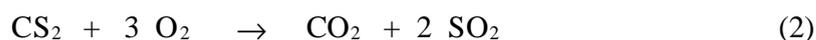
**Carbones naturales.** Existen libres en la Naturaleza; solamente se necesita, para purificarlos, quitarles las tierras (limpiarlos).

**Hulla.** La hulla, después de quitarle las tierras (limpiarla), **no se utiliza normalmente** como combustible porque, además de carbono, contiene unos compuestos de gran interés industrial; los compuestos de la hulla se separan, entre sí, destilando la hulla. La destilación de la hulla se analiza en la Química Orgánica.

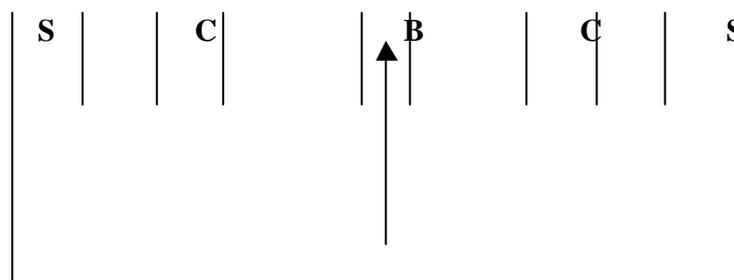
**S<sub>2</sub>C.** El sulfuro de carbono se obtiene por unión directa del azufre y del carbono (coque), en un horno eléctrico de altos voltajes a temperaturas muy elevadas; **el carbono tiene la propiedad de unirse a muchos elementos cuando las temperaturas son muy elevadas**; la reacción, que es endotérmica, es:

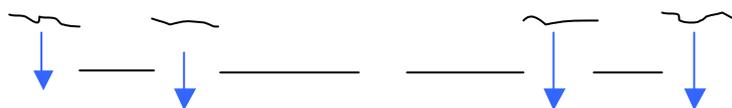


y el horno en el que efectúa el proceso tiene que adecuarse para intentar evitar la entrada de aire, porque el sulfuro de carbono reacciona con el oxígeno del aire así:



El horno utilizado, en esquema, puede ser de la forma que sigue:





**CS<sub>2</sub> + gases interiores del horno**



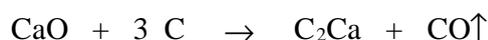
y se opera como se describe a continuación; por las entradas *S* se introduce el azufre molido; cuando el horno está ocupado, en su zona baja, por azufre, se introduce el coque molido por las entradas *C* y en cuantía tal que, aproximadamente, el número de moles del coque sea la mitad que el número de moles del azufre, ya que esa es la proporción de mezcla que “exige” la reacción (1); una vez lleno el recinto del horno, se hacen saltar arcos eléctricos entre los electrodos *A*, que son de grafito; el azufre funde enseguida y, a las altas temperaturas que originan los arcos eléctricos, se produce la reacción (1); es inevitable que también se produzca la reacción (2), por mucho hermetismo que se intente conseguir en el proceso, pero como al producirse la reacción (2) cada molécula de CS<sub>2</sub> reacciona con 3 moléculas de O<sub>2</sub> y, además, es pequeña la cantidad de oxígeno que hay en el horno, la propia reacción (2) se “encarga” (**al eliminar 3 moléculas de O<sub>2</sub> cada vez que se realice**) de mantener la proporción de oxígeno del interior del horno en unos niveles aceptables para que no reaccione gran cantidad de CS<sub>2</sub>; se consigue un elevado hermetismo en el recinto del horno si las entradas *C* y *S* están taponadas con carbón.

De todas formas, el CS<sub>2</sub> generado y que sale por la boca *B*, siempre irá acompañado de N<sub>2</sub>, de CO<sub>2</sub> y de SO<sub>2</sub> pero, enfriando estos gases, se obtiene CS<sub>2</sub> puro, porque es el gas que antes se licua de todos los gases que salen del horno.

**CO<sub>3</sub>Ca.** Todos los carbonatos, y por supuesto el cálcico, suelen existir libres en la Naturaleza. Las rocas de carbonato cálcico se manipulan tal y como se extraen de su cantera; quiere decirse que no es necesaria la operación de eliminar las tierras; **según su destino, las rocas de carbonato cálcico pueden ser directamente trituradas y molidas (que es lo que se hace cuando son utilizadas por las fábricas del cemento) o pueden ser trabajadas a partir de sus bloques o rocas (que es lo que se hace cuando son utilizadas para elaborar placas de mármol).**

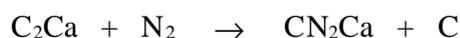
**CO<sub>3</sub>HNa.** El análisis de la obtención del bicarbonato sódico se explica al estudiar el sodio.

**C<sub>2</sub>Ca.** El proceso de la obtención del carburo cálcico fue expuesto al analizar la obtención del amoníaco por el procedimiento llamado de la cianamida; no obstante, lo repetimos y lo ampliamos; **a unos 3.000° C se genera la reacción:**

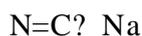


es decir, mezclando cal y coque e introduciéndolos en un horno eléctrico de arcos voltaicos, al saltar los arcos, se produce carburo cálcico líquido que, al sacarlo del horno y enfriarlo, se solidifica. El proceso debe de realizarse de una forma continuada para ahorrar energía calorífica; por ejemplo, si las materias primas se introducen en el horno cuando el horno está caliente, el conjunto horno-materias primas puede adquirir temperaturas del orden de los  $500^{\circ}\text{C}$ , y es notable el ahorro energético que existe si se inicia el trabajo a  $500^{\circ}\text{C}$ , en lugar de iniciarlo a la temperatura ambiente ; se obtiene aún mayor ahorro energético si el carburo cálcico producido se enfría mediante una corriente de aire y ese aire, que lógicamente se calentará, se hace pasar a través de las materias primas antes de introducirlas en el horno (las materias primas se calentarán) ; con materias primas calientes y horno caliente puede iniciarse la elaboración del nuevo carburo cálcico a unos  $900^{\circ}\text{C}$  ó a unos  $1.000^{\circ}\text{C}$ , en lugar de a los  $500^{\circ}\text{C}$  que se citaron antes.

**CN<sub>2</sub>Ca.** La cianamida cálcica se produce, como ya se expuso al estudiar la obtención del amoníaco por el procedimiento denominado de la cianamida, mediante la reacción:



**CNNa y CNK.** El cianuro sódico tiene la fórmula desarrollada:



y la cianamida cálcica tiene esta otra fórmula desarrollada:



y como el grupo cianuro,  $\text{CN}^-$ , está incluido en la molécula de la cianamida cálcica, es lógico pensar que el cianuro sódico, y también el potásico, pueda obtenerse a partir de la cianamida cálcica, que es un compuesto relativamente barato; en efecto, fundiendo una mezcla de cianamida cálcica y de carbonato sódico (ó potásico), y añadiendo carbono molido a la mezcla fundida, se obtiene el cianuro; la reacción (mezclando el mismo número de moles de cada uno de los 3 reaccionantes) es:



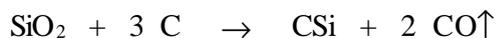
y, aunque la reacción no se efectúe totalmente, el cianuro se separa con facilidad del carbonato cálcico y de los reaccionantes que no hayan reaccionado, porque el cianuro es muy soluble en el agua. **Aclaremos al estudiante que el átomo de carbono, en la reacción (4), desplaza al átomo del calcio de la fórmula (3), pudiendo quedar el átomo de carbono unido al resto de la molécula de la cianamida así:**



y los dos átomos del sodio del carbonato “rompen” a estas últimas moléculas por la mitad, formándose dos moléculas del cianuro sódico; lo que se acaba de explicar es un razonamiento teórico, y se basa el razonamiento teórico en la inestabilidad de las moléculas que conforman el equilibrio (5).

**CSi.** Puede obtenerse el carburo de silicio (ó siliciuro de carbono) mezclando carbono con silicio, ya que reaccionan entre sí a muy altas temperaturas, pero es más económico partir de la sílice (que es la

arena y que es barata) y del carbono, los dos pulverizados; en un horno eléctrico, y a unos 2.000° C, reaccionan de esta forma:

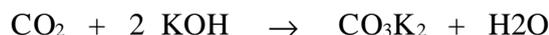


extrayéndose el carburo de silicio, sólido, del fondo del horno. El esquema de este horno eléctrico (y de casi todos los hornos eléctricos) es análogo al esquema que se expuso cuando se explicó la obtención del grafito a partir de la antracita.

**CO.** Haciendo pasar anhídrido carbónico a través de carbono calentado hasta adquirir color rojo, se obtiene monóxido de carbono; la reacción es:



y la mezcla gaseosa resultante debe de hacerse burbujear a través de una solución acuosa de hidróxido sódico, ó de hidróxido potásico, para que, si parte del gas  $\text{CO}_2$  no ha reaccionado, lo haga así:

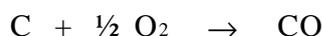


con lo que el gas que sale de la solución será  $\text{CO}$  puro (el gas  $\text{CO}$  no reacciona con el  $\text{KOH}$ ) y se conduce a sus depósitos de almacenamiento.

El monóxido de carbono es un gas incoloro, inodoro e insípido, y esto lo hace sumamente peligroso porque es venenoso, ya que inutiliza la hemoglobina de la sangre al reaccionar con ella formando un compuesto denominado carboxi-hemoglobina ; en efecto, como es un gas incoloro, inodoro e insípido se respira sin darnos cuenta y, en el caso de que se produzcan combustiones incompletas (tubos de escape de los vehículos automóviles, estufas, etc...), lo respiramos sin darnos cuenta y puede producir el envenenamiento ; se conoce por el nombre de combustión incompleta a una combustión no total ; si arde carbono en el aire la combustión total es:



y es total porque todo el carbono ha ardido al máximo; la combustión incompleta es:



**y es incompleta porque el carbono no ha ardido al máximo**, ya que puede seguir ardiendo según esta otra reacción:

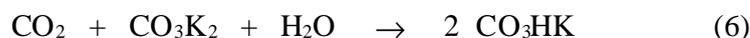


**CO<sub>2</sub>.** El anhídrido carbónico puede obtenerse directamente o como subproducto. Directamente se obtiene quemando carbono con exceso de aire; la reacción es:



produciéndose una mezcla de gases en la que, además del nitrógeno y del oxígeno, hay gas  $\text{CO}$  (siempre se produce algo de  $\text{CO}$ ) ; si esta mezcla de gases se hace burbujear a través de una solución acuosa de carbonato sódico (ó de carbonato potásico), el dióxido de carbono es el único gas que se

“queda” en la solución al reaccionar así:

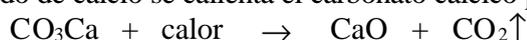


Posteriormente, calentando la solución acuosa del bicarbonato potásico, la reacción (6) se invierte, es decir se efectúa esta otra reacción:



consiguiéndose  $\text{CO}_2$  puro y recuperándose la solución acuosa del carbonato potásico.

Como subproducto se obtiene el gas  $\text{CO}_2$  al elaborar los óxidos metálicos a partir de sus carbonatos; por ejemplo, para obtener óxido de calcio se calienta el carbonato cálcico produciéndose la reacción:

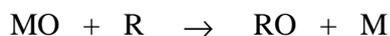


y desprendiéndose el gas  $\text{CO}_2$  mezclado con otros gases; este gas  $\text{CO}_2$  puede purificarse como se acaba de decir: pasando la mezcla de los gases a través de una solución acuosa de carbonato potásico, ó de carbonato sódico.

En general, cuando un metal se obtiene a partir de su carbonato el proceso es siempre análogo; primeramente se tuesta el carbonato, descomponiéndose así:



(se ha designado por M a cualquier metal) y, posteriormente, se reduce el óxido mediante reacciones como esta:



en la que R es un reductor cualquiera (carbono, hidrógeno, aluminio,...). Pero, sea cual sea el proceso, el gas  $\text{CO}_2$  siempre se genera como subproducto.

**Últimamente se está aprovechando, industrialmente, al gas  $\text{CO}_2$  originado en las fermentaciones;** el concepto de las fermentaciones será comprendido correctamente cuando sea estudiado en la Química Orgánica; por ejemplo, en la industria vinícola la glucosa de la uva, al fermentar, experimenta la siguiente transformación:



produciéndose alcohol etílico,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , y gas  $\text{CO}_2$ ; el gas  $\text{CO}_2$  puede envasarse y venderse, **pero el proceso es sumamente económico si el gas  $\text{CO}_2$  es aprovechado por la misma industria que lo elabora, como ocurre en las industrias cerveceras;** en efecto, el gas  $\text{CO}_2$  originado durante la fermentación de la malta cerveceras, es almacenado, purificado y comprimido para ser utilizado por la misma industria cerveceras, ya que es el gas, **así comprimido**, que hay que añadir y que tiene que contener la cerveza para que, al consumirla, sea efervescente.

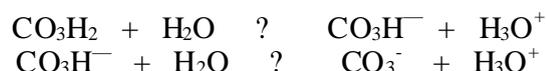
Comprimiendo el gas  $\text{CO}_2$  se licua a la temperatura ambiente. El gas  $\text{CO}_2$  se transporta comprimido y licuado; se transporta envasado en tubos y también en cisternas.

**Hidrocarburos.** Se encuentran libres en la Naturaleza ; existen hidrocarburos en los petróleos, en las hullas, en los gases naturales, etc... Como se dijo, su estudio se realiza en la Química Orgánica.

Por último, digamos que el ácido carbónico,  $\text{CO}_3\text{H}_2$ , es un ácido muy débil. Haciendo burbujear gas anhídrido carbónico, a través de agua, se produce la reacción:



y el ácido se ioniza según los equilibrios que siguen:



siendo las constantes de ionización de estos equilibrios del orden de  $10^{-7}$  y  $10^{-10}$ , respectivamente; quiere decirse que las dos ionizaciones son muy débiles.

Las sales de los “dos” ácidos, mejor dicho los carbonatos y los bicarbonatos, son poco solubles en el agua; son solubles los carbonatos y los bicarbonatos de los metales alcalinos y los del ión amonio; en general, son más solubles los bicarbonatos que los carbonatos.

## SILICIO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASI:

Combinado con el oxígeno formando el óxido  $\text{SiO}_2$ . Cuando el  $\text{SiO}_2$  es puro, sus minerales se denominan cuarzos; se denominan arenas, o **sílices**, los minerales en los que el  $\text{SiO}_2$  está mezclado con otras sustancias que lo impurifican.

Es muy importante la cantidad de silicio que existe en la Naturaleza en forma de silicatos complejos; la mayoría de las rocas contienen silicio; el feldespato, el asbesto, la mica, etc..., son silicatos complejos; por ejemplo, la molécula del feldespato tiene la fórmula:



es decir, es el tri-silicato de potasio y de aluminio.

El silicio no existe libre en la Naturaleza **pero, después del oxígeno, es el elemento que más abunda en la Naturaleza.**

## APLICACIONES DEL SILICIO Y DE SUS COMPUESTOS

El silicio se utiliza aleado; sus aleaciones son resistentes a los ácidos.

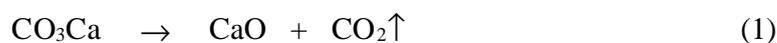
Algunas variedades del cuarzo, como la amatista y el ópalo, son muy apreciadas en joyería. Los cuarzos también pueden utilizarse para obtener un vidrio de gran calidad y que tiene un coeficiente de dilatación muy pequeño; **las vasijas hechas con este tipo de vidrio, si se calientan al rojo y se sumergen después en agua, no se rompen.**

Las arenas se emplean como materias primas en varios procesos industriales, por ejemplo en la fabricación de los vidrios; la fabricación de los vidrios se analiza seguidamente, al estudiar los silicatos.

**Los silicatos se utilizan para fabricar vidrios.** El proceso de la fabricación de los vidrios es muy sencillo, ya que consiste en mezclar unas materias primas, que ya han sido limpiadas, trituradas y dosificadas (pesadas), introducir esa mezcla de materias primas en un horno y calentar la mezcla hasta fundirla ; el horno se calienta mediante quemadores de combustibles diversos, como fuel-oil, o gasóleo, o propano, o gas natural, etc...

La mezcla fundida se vierte en unas máquinas que contienen los moldes que le dan al vidrio la forma de botellas, o tarros, o vasos, etc..., cuando el vidrio se emplea en fabricar estos objetos; para fabricar cristales planos de vidrio, la mezcla fundida se vierte en unas mesas horizontales, en las que se extiende la mezcla ocupando la totalidad de la superficie de cada mesa horizontal ; se vierte en las mesas horizontales la cantidad de mezcla fundida necesaria para conseguir la altura que se desee, de acuerdo con el espesor del vidrio que se quiera elaborar. Pero, ojo, se han citado solamente los métodos industriales de obtener objetos de vidrio, es decir botellas, vasos, frascos, etc..., o láminas planas ; no obstante, hay otros objetos de vidrio muy especiales que se analizan más adelante, al estudiar el cuarzo.

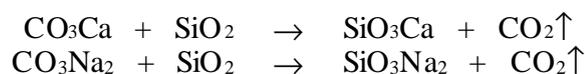
Existe una variedad enorme de clases de vidrios, ya que son varias las materias primas que se pueden utilizar para elaborarlos y, lo que es más importante, en proporciones muy diversas. El vidrio más simple se consigue a partir de la sílice, mezclándola con caliza y con carbonato sódico ; limpias y trituradas las 3 materias primas citadas, se dosifican, o sea se pesan, **para introducir en el horno las cantidades de cada materia prima necesarias para obtener la clase de vidrio que se desee**; posteriormente, se introduce la mezcla de materias primas en el horno y, debido al calor existente en el horno, la caliza se descompone así:



y el carbonato sódico así:



y los 3 óxidos,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{CaO}$ , fundidos, reaccionan entre sí formando silicatos complejos; por ejemplo  $6 \text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO}$ , siendo esta una forma de expresar que la molécula compleja está integrada por 6 moléculas de sílice, 1 molécula de óxido de sodio y 1 molécula de óxido de calcio ; bien, pues el vidrio acabado de citar es el vidrio de ventanas más común; obsérvese lo importante que es la dosificación ya que, para el ejemplo de vidrio expuesto, tienen que unirse exactamente por cada 6 moles de  $\text{SiO}_2$ , 1 mol de  $\text{Na}_2\text{O}$  y 1 mol de  $\text{CaO}$  ; las descomposiciones (1) y (2) también se efectúan uniéndose la sílice a los carbonatos metálicos, o sea:



y, después, nueva cantidad de sílice reacciona con los silicatos simples para formar los silicatos complejos.

Si el vidrio se enfría rápidamente puede ser quebradizo (**porque se generan tensiones, o torsiones, internas al solidificarse unas moléculas antes que las otras**), y si se enfría lentamente parte de sus compuestos (parte, no todos) cristalizan y el vidrio se vuelve opaco. Industrialmente, el enfriamiento suele ser rápido, por lo que el vidrio que se obtiene de sus hornos de fusión suele ser quebradizo ; se corrige este defecto introduciendo, los objetos de vidrio procedentes de los hornos de fusión, en otros hornos, **denominados hornos de recocido**, en donde se someten los objetos de vidrio a una temperatura ligeramente inferior a la que se necesita para que el vidrio comience a ablandarse y, a esa temperatura, se eliminan las tensiones, o torsiones, internas generadas al solidificarse unas moléculas antes que las otras ya que, repetimos, esas tensiones internas eran las causantes de que el vidrio fuera quebradizo; después del recocido los vidrios dejan de ser quebradizos aunque, por supuesto, no totalmente; los vidrios siempre son rompibles (“quebrables”).

Los distintos colores de los distintos tipos de vidrios se consiguen añadiendo, a la materia prima, óxidos metálicos; por ejemplo, los óxidos del hierro originan vidrios verdes, los óxidos del cobre generan vidrios azules, etc...

Para que el alumno tenga una idea de la enorme variedad de vidrios que pueden producirse mezclando materias primas diversas, se expone un ejemplo de la composición de un tipo de vidrio:

**80 % de SiO<sub>2</sub>**  
**4 % de Na<sub>2</sub>O**  
**0'4 % de CaO**  
**0'6 % de K<sub>2</sub>O**  
**12 % de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**  
**3 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

bien, pues variando las proporciones de los mismos óxidos relacionados, resultan otros tipos de vidrios con cualidades físicas distintas al citado.

El silicato natural más utilizado para fabricar los vidrios es el feldespato. **También los vidrios usados** (o sea botellas usadas, que se **trituran** en la misma industria en la que se fabrican los objetos de vidrio) son materias primas frecuentes en las fábricas de vidrios que, por otro lado, cuentan con una importante ventaja: como los vidrios usados funden a temperaturas inferiores a las que funden las materias primas naturales, tienen los vidrios usados la propiedad de servir de fundentes (de ayudar a que la fusión se efectúe más rápidamente).

El ácido silícico parcialmente deshidratado (denominado, cuando está parcialmente deshidratado, gel de sílice) se emplea como secante (o sea, que seca) ; también como absorbente de determinados vapores.

El silicato sódico se usa para hacer incombustible algunos cuerpos combustibles, como los tejidos o las

maderas; también se usa como material de relleno.

El tetracloruro de silicio se utiliza como materia prima en algunas industrias; también para producir cortinas de humo.

## OBTENCIÓN DE LAS SUSTANCIAS CITADAS

**Si.** El silicio debe de obtenerse a partir de su compuesto más barato,  $\text{SiO}_2$ , o sea reduciendo las arenas ó sílices. Pueden reducirse las arenas con carbono a altas temperaturas, efectuándose reacciones como la que sigue:



consiguiéndose el silicio fundido; el silicio funde a unos  $1.500^\circ \text{C}$ .

Si a la mezcla de arena y de carbono se le añade óxido férrico pulverizado, a altas temperaturas se originan reacciones como esta:



produciéndose una aleación, también fundida, de hierro y de silicio que se denomina **ferro-silicio**.

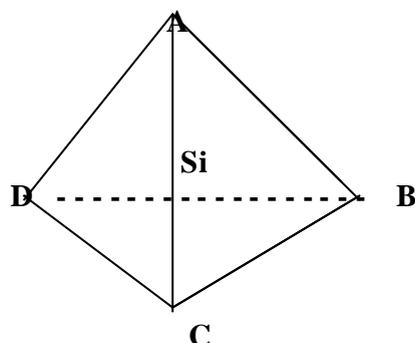
Tanto en la reducción (1) como en la reducción (2), las impurezas que acompañan a las sílices reaccionan o se volatilizan; si reaccionan se separan fácilmente por formar escorias que flotan sobre el silicio fundido, ó sobre el ferro-silicio fundido; en la escoria es posible que existan algunos silicatos, y se crean esos silicatos porque parte de la sílice reacciona **combinándose, en lugar de reduciéndose que es lo que ocurre en las reacciones (1) y (2)**.

**Cuarzos.** Los cuarzos utilizados en joyería se preparan limpiando y lavando los cuarzos naturales; posteriormente, por supuesto, se tallan para darles la forma de la joya que se desee elaborar.

Los cuarzos utilizados para fabricar vasijas y objetos de vidrio artesanales, después de limpiarlos y de lavarlos, se funden en hornos a unos  $1.700^\circ \text{C}$ . Una vez fundido el cuarzo, se vierte en moldes donde adquiere, al solidificarse, la figura que se desee; los objetos de vidrios especiales, o artesanales, se suelen fabricar utilizando cuarzo como materia prima, aunque también pueden fabricarse a partir de las mismas materias primas con las que se elaboran los vidrios industriales; se fabrican los objetos de vidrios especiales fundiendo (como se ha dicho) los cuarzos, o las materias primas de que se trate, en un horno de reducidas dimensiones; después, el vidrio fundido se vierte en unos moldes que reproducen la figura que se quiera fabricar y con un tubo de acero, **que los vidrieros llaman caña**, se obliga, soplando a través del tubo, a que el vidrio fundido ocupe todos los lugares, o rincones, del molde para que la figura que se trata de elaborar quede completa en todas sus formas y dimensiones; quiere decirse que, soplando con la caña, el vidrio fundido es fácilmente conducido a donde queramos por ser muy fluido.

**Arenas.** Las arenas no hay que obtenerlas porque existen libres y abundantes en la Naturaleza; solamente hay que limpiarlas. Es interesante resaltar la diferencia que hay entre la sílice,  $\text{SiO}_2$ , y el

anhídrido carbónico,  $\text{CO}_2$ , a pesar de que el silicio y el carbono están “juntos” en la tabla periódica. La sílice es sólida y el anhídrido carbónico es un gas; la sílice es sólida porque todos sus átomos de silicio están enlazados, entre sí, mediante átomos de oxígeno, como indica el esquema que sigue:



es decir, el átomo de silicio ocupa el centro de un tetraedro, y los átomos de oxígeno ocupan los vértices de ese tetraedro, A, B, C y D ; la cara ABC también es la cara de otro tetraedro exactamente igual que el del esquema; lo mismo ocurre con las caras DBC, ADB y ADC ; quiere decirse que todo el cristal de la sílice es como una masa compacta de moléculas  $\text{SiO}_2$  enlazadas entre sí, sin que haya moléculas de  $\text{SiO}_2$  libres. El alumno pudiera pensar que los átomos de oxígeno y de silicio, no están en la misma relación que en la molécula  $\text{SiO}_2$ , o sea 2 átomos de oxígeno por cada átomo de silicio; parece como si hubiera mayor cantidad de átomos del oxígeno; se va a demostrar que la relación es correcta y que es la misma que la de la molécula, o sea la de 2 átomos de O por cada átomo de Si ; observando el tetraedro anterior, 1 átomo de silicio está unido a 4 átomos de oxígeno pero, como cada átomo de oxígeno (A, B, C ó D) está unido a otro átomo de silicio, al átomo de Si del tetraedro del esquema le “corresponderá” la mitad de 4 átomos de oxígeno, o sea 2 átomos de oxígeno, que es lo que exige la relación de la molécula  $\text{SiO}_2$ .

Se ha expuesto que, en el caso de la molécula  $\text{SiO}_2$ , cada átomo Si está unido a 4 átomos O ; bien, pues en el caso del bióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ , sus moléculas son independientes unas de las otras y por eso es un gas.

**Silicatos.** Los silicatos no es necesario obtenerlos, porque existen libres y abundantes en la Naturaleza; solamente hay que limpiarlos y triturarlos.

**$\text{SiO}_4\text{H}_4$ .** La sílice,  $\text{SiO}_2$ , no es el anhídrido del ácido silícico, porque no reacciona con el agua para producir el ácido; sin embargo, el dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ , sí es el anhídrido del ácido carbónico, ya que al reaccionar con el agua produce  $\text{CO}_3\text{H}_2$ .

Se ha indicado como fórmula del ácido silícico al compuesto  $\text{SiO}_4\text{H}_4$  porque es el único ácido que se puede elaborar y que existe; no obstante, hay unos determinados silicatos cuyos ácidos no pueden obtenerse; existen sales del ácido  $\text{SiO}_3\text{H}_2$  pero este ácido no existe; dado que, teóricamente, hay más de un ácido silícico, se hace necesario utilizar los prefijos habituales para distinguirlos; son estos:

$\text{SiO}_3\text{H}_2$	ácido metasilícico
$\text{SiO}_4\text{H}_4$	ácido ortosilícico
$\text{Si}_2\text{O}_7\text{H}_6$	ácido piroxilícico

(los prefijos meta, orto y piro que distinguen a estos tres ácidos serán repetidos, y aclarados, en diversas ocasiones durante la descripción del texto).

Además también existen sales del teórico ácido:



y a este último ácido se le denomina tri-silícico, y al ácido piro-silícico se le suele llamar di-silícico en lugar de piro-silícico.

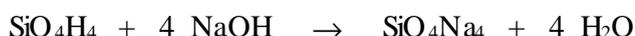
Insistimos: esta última relación de ácidos no debe confundir al estudiante; el único ácido que existe es el ortosilícico.

El ácido ortosilícico puede conseguirse tratando los silicatos naturales con un ácido; por ejemplo si la mica triturada se vierte en una solución acuosa de ácido clorhídrico se producen reacciones como la que sigue:

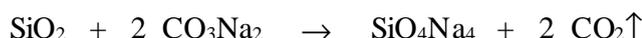


precipitándose el ácido ortosilícico; el gel de sílice se obtiene deshidratando este ácido, y se deshidrata simplemente calentándolo.

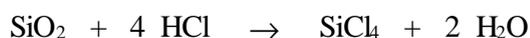
**SiO<sub>4</sub>Na<sub>4</sub>.** El ortosilicato sódico puede obtenerse vertiendo ácido ortosilícico en una solución acuosa de hidróxido sódico; como la reacción es:



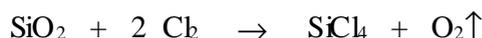
por cada mol de ácido ortosilícico la solución acuosa ha de contener 4 moles de hidróxido sódico.; no obstante, es más económico obtener el ortosilicato sódico fundiendo la arena (que es muy barata) con carbonato sódico, de acuerdo con esta otra reacción:



**Cl<sub>4</sub>Si.** El tetracloruro de silicio puede generarse haciendo reaccionar sílice con ácido clorhídrico; en determinadas condiciones reaccionan así:



pero existe el inconveniente de que el tetracloruro de silicio reacciona muy fácilmente con el agua; debido a ello, es mejor partir del gas cloro que, haciéndolo pasar a través de sílice calentada, reacciona de esta forma:



Si se calienta el SiCl<sub>4</sub> (que es líquido a las temperaturas ambientales) en el aire, sus vapores reaccionan con el vapor de agua del medio ambiente así:



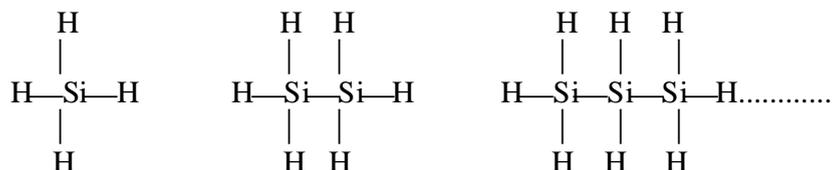
creándose un humo denso del ácido ortosilícico, porque los vapores del ácido ortosilícico se unen entre sí, formando grupos moleculares y generando “nieblas”.

Es interesante indicar aquí que las soluciones acuosas del ácido fluorhídrico se utilizan abundantemente para grabar los vidrios, porque el  $\text{HF}_2$  “ataca” a los vidrios al reaccionar muy fácilmente con los silicatos; las reacciones son del tipo de la que sigue:



y el tetrafluoruro de silicio, como es un gas, pasa a la atmósfera; el fluoruro sódico producido se elimina lavando el objeto de vidrio grabado.

Por último digamos que el silicio, igual que el carbono, también forma hidruros análogos a los hidrocarburos saturados, pero más inestables. **Se denominan silanos.** Sus fórmulas desarrolladas son:



y simplificadas son:

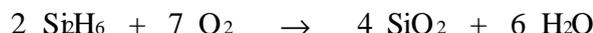


y tienen, respectivamente, las denominaciones:

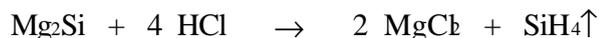
monosilano, disilano, trisilano,....

No obstante, no se alcanzan cadenas largas; **el de cadena más larga conocido es el hexasilano,  $\text{Si}_6\text{H}_{14}$** ; no se alcanzan cadenas largas porque el enlace Si-Si es relativamente débil, por lo que es fácil intuir que no existan los silenos, con enlaces Si = Si, ni los silinos, con enlaces Si = Si.

Los silanos son sustancias incoloras y volátiles que arden espontáneamente en el aire, por ejemplo:



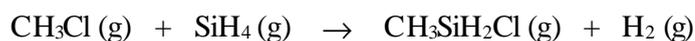
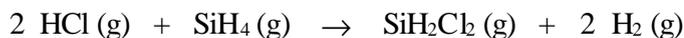
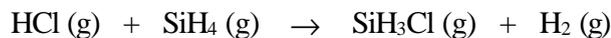
Dada la debilidad del enlace Si-Si, el silano más importante (por ser el más estable) es el monosilano, que puede obtenerse por unión directa del silicio y del hidrógeno, aunque usualmente se obtiene mediante un proceso más económico, que consiste en hacer reaccionar un siliciuro con una solución acuosa del ácido clorhídrico; un ejemplo de esta reacción puede ser:



separándose fácilmente el monosilano por ser gaseoso en las condiciones normales.

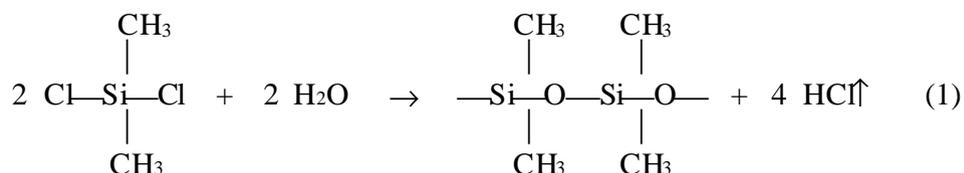
En determinadas condiciones, el monosilano reacciona con el cloruro de hidrógeno, y también con los

cloruros del metano, efectuándose reacciones como estas:

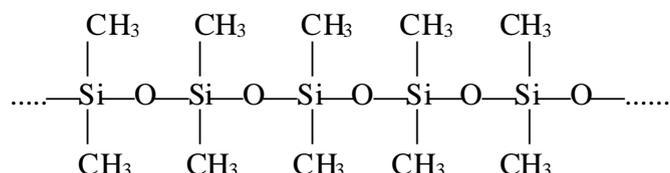


separándose el compuesto halogenado del monosilano al comprimir los gases resultantes, porque el compuesto halogenado del monosilano es el gas que primeramente se licua.

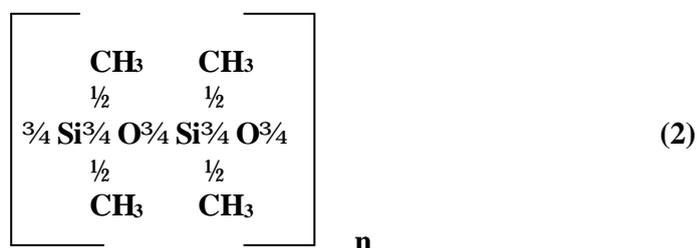
Bien, pues estamos a un “paso” de definir el importante producto denominado **SILICONA** (o mejor siliconas, en plural, porque hay varias) muy utilizado en cirugía plástica. En efecto, por hidrólisis del  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  se verifica la reacción:



que no acaba aquí, ya que la hidrólisis prosigue, hidrolizándose gran número de moléculas del derivado del monosilano, **que se enlazan unas a otras mediante los enlaces “libres” del producto de la reacción (1) ; el producto final es:**



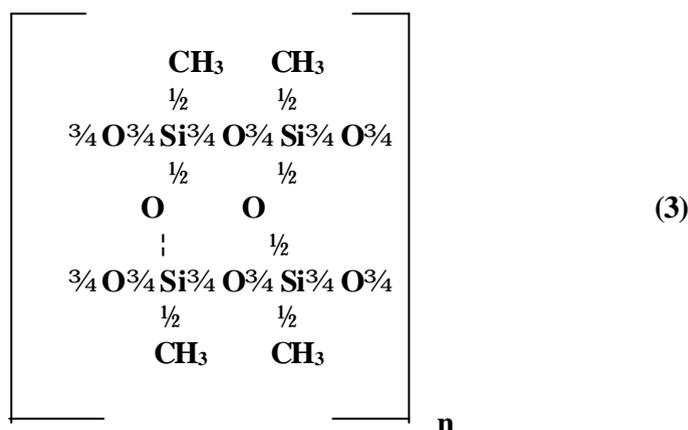
continuando la molécula a la derecha y a la izquierda, por los enlaces “libres”; lo que se ha conseguido es una macromolécula cuya fórmula simplificada es:



y el “subíndice” **n** quiere decir que se repiten **n** veces (un número elevado de veces) los átomos introducidos dentro de los corchetes; lo que realmente se ha efectuado es una polimerización y, además, una polimerización por condensación; los conceptos de polimerización y de polimerización por condensación se estudian ampliamente (y entonces se comprenderán mejor) en la Química Orgánica.

El compuesto (2) es una silicona.

Obtengamos otra silicona; por hidrólisis del tricloro-metil-monosilano,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ , y mediante una reacción análoga a la (1), se consigue el compuesto cuya fórmula simplificada es:



Quiere decirse que cuando varían los átomos de la molécula a hidrolizar (molécula que siempre es un derivado del monosilano), se obtienen siliconas distintas.

Las siliconas no se combinan con el agua, son químicamente inertes, son aislantes eléctricos y, además, algunas son buenos lubricantes a bajas temperaturas; dadas las cualidades citadas, las siliconas se emplean como lubricantes de equipos que han de trabajar en zonas cercanas a los polos y como aislantes, independientemente de su utilización en cirugía plástica. Además se siguen y continúan investigando más aplicaciones y utilidades de las siliconas, por ejemplo como pegamento de los materiales cerámicos.

Lógico es intuir que, según el grado de hidrólisis de la reacción (1) o, lo que es lo mismo, según el valor de  $n$  de las fórmulas (2) y (3), las siliconas producidas sean distintas; si el valor de  $n$  es alto (por supuesto partiendo del mismo derivado del monosilano) la silicona resultante es más compacta (más densa) que si el valor de  $n$  es pequeño.

## GRUPO I A

El grupo I A está integrado, además de por el hidrógeno, por los metales denominados alcalinos; se denominan alcalinos porque, al mezclarlos con el agua, reaccionan así:



produciéndose un álcali, que es lo mismo que una base.

Son 6 los metales alcalinos; se relacionan sus nombres, símbolos y pesos atómicos aproximados:

nombre	símbolo	peso atómico
<b>litio</b>	<b>Li</b>	<b>7</b>
<b>sodio</b>	<b>Na</b>	<b>23</b>
<b>potasio</b>	<b>K</b>	<b>39</b>
<b>rubidio</b>	<b>Rb</b>	<b>85'5</b>
<b>cesio</b>	<b>Cs</b>	<b>133</b>
<b>francio</b>	<b>Fr</b>	<b>233</b>

Los metales alcalinos no se encuentran libres en la Naturaleza, ya que reaccionan con casi todos los elementos no metálicos; son metales blandos y la densidad de los 3 primeros (litio, sodio y potasio) es inferior a la del agua, siendo la densidad de los otros 3 muy poco superior a la del agua. Abundan bastante en la Naturaleza los compuestos del sodio y del potasio; los compuestos de los otros 4 metales, no abundan en la Naturaleza.

Dado que son metales blandos, pueden ser cortados fácilmente con un cuchillo; las superficies recién cortadas tienen un color plata brillante que rápidamente se oscurece en el aire por efectuarse la reacción:

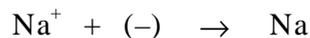


aunque sólo superficialmente; quiere decirse que la reacción no prosigue en el interior del metal, porque solamente se oxida su superficie exterior.

Como se sabe, los metales alcalinos tienen un sólo electrón en su capa externa, electrón que pierden fácilmente según la reacción:



resultando un ión muy estable; la reducción del ión, es decir la reacción:



no es fácil de realizar; se consigue la reducción del ión aportando la energía de un tratamiento electrolítico.

Se relacionan algunas características de estos metales:

1. Funden a bajas temperaturas; el cesio, a la temperatura de 30° C está fundido; el rubidio a 40° C está fundido.
2. Las propiedades físicas del francio, y debido a que rápidamente se descompone por ser

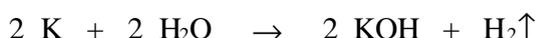
radiactivo, son desconocidas.

3. Se combinan con el hidrógeno así:



**formando hidruros; no ácidos como por ejemplo el HCl, sino hidruros;** el enlace del ácido HCl posibilita su ionización al disolverlo en el agua, pero el enlace del hidruro HRb es covalente “puro” compartiendo, cada átomo, su electrón externo con el del otro átomo y, por este motivo, el hidruro HRb no se ioniza al disolverlo en el agua, ni en ningún otro solvente.

4. Se combinan con el agua, como ya se ha dicho, así:



formando unos hidróxidos que son muy solubles en el agua; estos hidróxidos, en solución acuosa, están ionizados según la reacción que sigue:



en la que se ha incluido como reaccionante a la molécula del agua para expresar que la solución es acuosa; dado que la ionización (1) es prácticamente total, la solución acuosa de estos hidróxidos es muy alcalina, que es lo mismo que decir que es muy básica, y lo mismo que decir que son bases “fuertes”.

5. La mayoría de las sales de los metales alcalinos son muy solubles en el agua.

**Se relacionan, a continuación, una serie de propiedades energéticas ó termodinámicas de los metales alcalinos:**

1ª. Dado que son algo volátiles, es fácil realizar directamente la reacción:

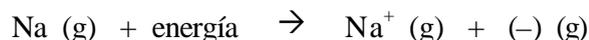


Bien, pues la variación que se produce en la entalpía, al efectuarse la reacción anterior, es:

$$? H_{\text{vap}} = 40 \text{ a } 20 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

dependiendo su valor del metal de que se trate; se ha puesto la cifra mayor antes que la menor porque es la que corresponde al litio, que es el primer metal en la relación de los metales alcalinos; la cifra menor corresponde al cesio; la cifra del francio es desconocida.

2ª. La reacción:

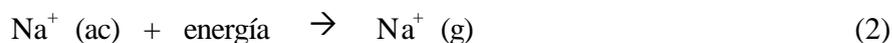


implica la transformación de un átomo gaseoso en un ión gaseoso; para que se produzca esta transformación es necesario aportar al reaccionante una cantidad de energía que se denomina energía de ionización, y que es de alrededor de las

$$100 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

variable, por supuesto, de un metal a otro. El litio es el metal alcalino que necesita más energía para ser ionizado porque, como su electrón exterior está muy cerca del núcleo, **para separar a ese electrón tan cercano a su núcleo hace falta gran cantidad de energía**; cuanto más alejado esté un electrón de su núcleo más fácil es separarlo de él, y menor será la energía que se necesite para efectuar su separación (su ionización).

3ª. Para realizar el “paso” de un ión en solución acuosa a ión gaseoso, se necesita una cantidad de energía que se denomina energía de gasificación del ión acuoso; es la energía necesaria para que se genere la reacción:



siendo la reacción (2) una reacción que no es posible de efectuar en la práctica; no es posible, prácticamente, transformar un ión  $\text{Na}^+ (\text{ac})$  en un ión  $\text{Na}^+ (\text{g})$ , porque al aportar energía (calor) a la solución acuosa del ión  $\text{Na}^+ (\text{ac})$  lo que sucede es que se evapora el agua y al evaporarse el agua desaparece la solución acuosa; el “paso”:



sí es posible de realizar en la práctica, por ejemplo gasificando cloruro sódico líquido o (fundido).

Algunos científicos denominan, a la energía de gasificación del ión acuoso, energía de deshidratación, por interpretar que la reacción (2) pudiera expresarse así:



o sea, como si al ión en solución acuosa se le separara una molécula de agua para convertirlo en ión-gas ; dado que una molécula de una sustancia se dice que está hidratada cuando se une a moléculas del agua, por ejemplo:



estimamos que denominar energía de deshidratación a la que se necesita para que se efectúe la reacción (2) pudiera parecer incorrecto.

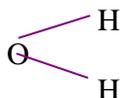
Bien, pues la variación que se produce en la entalpía al realizarse la reacción (2), considerando cualquier metal alcalino, se calcula indirectamente como se explicará más adelante porque, como se dijo, la reacción (2) no se puede efectuar en la práctica; sus valores son:

$$\Delta H_{\text{gas}} = 120 \text{ a } 60 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3)$$

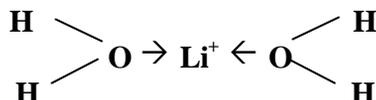
dependiendo estos valores del metal de que se trate; como el ión  $\text{Li}^+$  es el que cuenta con mayor valor de la relación

$$\frac{\text{carga}}{\text{masa}}$$

(la carga eléctrica es la misma en todos los iones de los metales alcalinos, pero la masa menor es la del litio), el ión  $\text{Li}^+$  en solución acuosa será el que esté más unido a las moléculas del agua; recuérdese que los átomos de las moléculas del agua adoptan posiciones como la que sigue:



formando 2 polos: el negativo por la zona donde está el átomo del oxígeno y el positivo por la zona donde están los átomos del hidrógeno; pues bien, la unión del ión  $\text{Li}^+$  a las moléculas del agua tiene que originarse así:



atrayendo el ión  $\text{Li}^+$  a los átomos de oxígeno de las moléculas del agua; dado que la relación:

$$\frac{\text{carga}}{\text{masa}}$$

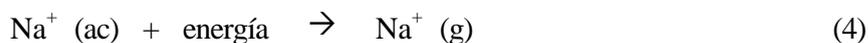
del ión  $\text{Li}^+$  es mayor que la relación

$$\frac{\text{carga}}{\text{masa}}$$

de los iones de los otros metales alcalinos, el ión  $\text{Li}^+$  será el que esté rodeado de más moléculas del agua y, además, más “pegado” a ellas (por ser el que tiene mayor carga por unidad de masa).

Volvamos a la expresión (3); se indica la cifra mayor antes que la cifra menor porque la cifra mayor corresponde al litio, que es el primer metal en la relación de los metales alcalinos; la cifra menor es la del cesio.

La energía que se necesita para realizar la reacción:

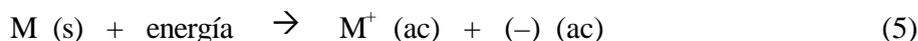


es inferior a la que se necesita para realizar esta otra reacción:

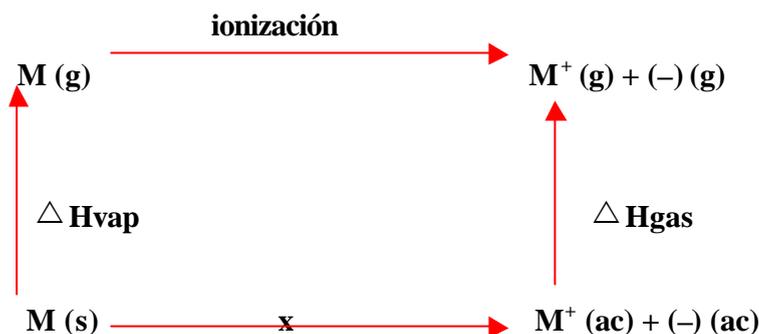


y es lógico que así sea si se tiene en cuenta que, en la reacción (4), el sodio en la solución acuosa ya está ionizado; no obstante, las cifras de estas dos energías no son muy distintas.

4ª. Designando por la letra M a uno cualquiera de los metales alcalinos, analicemos la reacción:



La variación que se efectúa en la entalpía al generarse la reacción (5) está relacionada, con las otras variaciones de las entalpías, según expresa el esquema que sigue:



deduciéndose, para la variación de la entalpía de la reacción (5), designada por una  $x$  en el esquema, el valor:

$$x = \Delta H_{\text{vap}} + \text{H de ionización} - \Delta H_{\text{gas}} \quad (6)$$

Ahora pensemos un momento; si el valor de  $x$  es pequeño, la reacción (5) se originará con más facilidad que si es grande; en efecto, un valor de  $x$  grande quiere decir que la energía que se necesita para que se efectúe la reacción es grande; el valor de  $x$  en los metales alcalinos es pequeño; es del orden de las

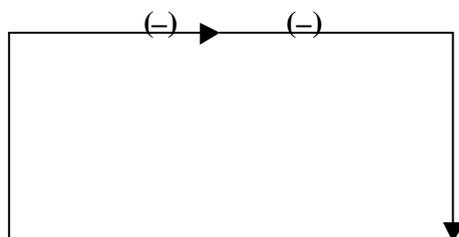
$$40 ? 50 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

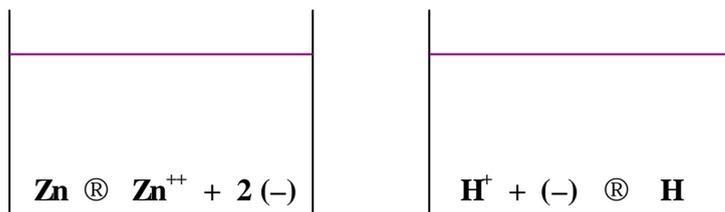
y, debido a ello, los metales alcalinos se oxidan con facilidad o, lo que es lo mismo, son buenos reductores.

La expresión (6) nos permite averiguar la cifra de la  $\Delta H_{\text{gas}}$ , cuya reacción, como antes se dijo, no hay posibilidad de generar en la práctica; lógicamente se calcula así:

$$\Delta H_{\text{gas}} = \Delta H_{\text{vap}} + \text{H de ionización} - x$$

5ª. En los estudios de Electroquímica se analizan los potenciales estándares de distintos elementos ; la tabla de los potenciales estándares aislados de reducción está confeccionada sobre la base de que el potencial estándar aislado del hidrógeno sea igual a cero; los potenciales estándares aislados que, en la citada tabla, están por encima del potencial estándar del hidrógeno corresponden a elementos que oxidan al estándar aislado del hidrógeno, cuando forman una pila galvánica con él, es decir, si se forma una pila galvánica como la que indica este esquema:



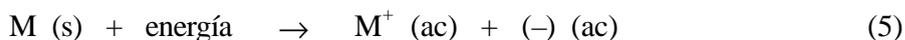


se oxida el cinc, y por eso el cinc es reductor ; el cinc reduce al ión hidrógeno transformándolo en hidrógeno atómico.

Los potenciales estándares aislados de reducción de los metales alcalinos tienen un valor alto, del orden **de - 3 voltios**, que es lo mismo que decir que son muy buenos reductores y que reducen al hidrógeno del agua según reacciones como la que sigue, ya citada:



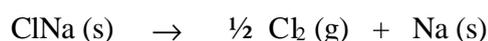
siendo este concepto similar al expuesto antes sobre la energía necesaria para que se produjera la reacción (5), que repetimos:



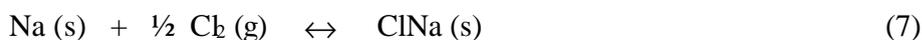
Fíjense en la similitud de la reacción (5) con esta otra reacción:



Vamos a estudiar **ahora algunas características energéticas ó termodinámicas de los halogenuros de los metales alcalinos**. Los halogenuros de los metales alcalinos son muy estables; la descomposición:



prácticamente no existe; en efecto, consideremos el equilibrio:



del que se conoce el valor de la energía libre estándar de formación del cloruro sódico a 25° C, que es:

$$\Delta G^0 = - 92 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Recordemos, de conceptos de la Termodinámica Química, que la relación entre la energía libre estándar de formación y la constante de equilibrio a la presión atmosférica, para 1 mol, es:

$$\Delta G_0 = - R \cdot T \cdot \ln K_p$$

de donde se deduce:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G^0}{R \cdot T}} \quad (8)$$

Por otro lado, el valor de la constante  $K_p$  aplicado al equilibrio (7) es:

$$K_p = \frac{1}{\sqrt{P_{Cl_2}}}$$

porque los otros dos componentes del equilibrio son sólidos; quiere decirse que la fórmula (8) puede expresarse así:

$$\frac{1}{\sqrt{P_{Cl_2}}} = e^{-\frac{\Delta G^0}{R \cdot T}}$$

y como  $T = 298 \text{ K}$  y  $R$ , en calorías, es igual a  $1'9872 \text{ calorías} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , al sustituir valores en la anterior expresión se tiene:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{P_{Cl_2}}} &= e^{-\frac{-92.000}{1'9872 \cdot 298}} = 10^{\frac{92.000}{1'9872 \cdot 298 \cdot \ln 10}} = & (9) \\ &= 10^{\frac{92.000}{1.362}} \sim 10^{67'2} \end{aligned}$$

de donde:

$$P_{Cl_2} \sim 10^{135} \text{ atmósferas}$$

( se explica la operación (9); sea, por ejemplo, esta igualdad:

$$e^5 = 10^x$$

de la que, al aplicarle logaritmos neperianos, resulta:

$$5 = x \cdot \ln 10$$

de donde:

$$x = \frac{5}{\ln 10}$$

y, por lo tanto:

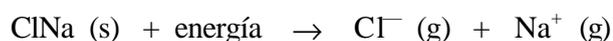
$$e^5 = 10^x = 10^{\frac{5}{\ln 10}}$$

Quiere decirse que, dada la pequeñísima presión del gas del cloro, prácticamente no existe la disociación:



luego el cloruro sódico es extremadamente estable; lo mismo sucede con el resto de los halogenuros de los metales alcalinos, que son extremadamente estables.

El enlace iónico de los halogenuros alcalinos, es un enlace muy fuerte, ya que se necesita una gran cantidad de energía para “romper” y disociar un mol, del correspondiente sólido, en sus iones gaseosos; más claro, dada la reacción:



la variación que se produce en la entalpía al efectuarse la reacción es:

$$\Delta H \cong 190 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

y esta variación de la entalpía, para el resto de los halogenuros alcalinos, está comprendida entre 140 y 240 Kcal. · mol<sup>-1</sup>.

Empecemos a estudiar cada uno de los metales alcalinos por separado.

## **LITIO**

### **SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:**

Combinado en diversos minerales que, normalmente, tienen fórmulas complejas y de los que, como no son muy importantes, omitimos sus nombres y sus composiciones.

### **APLICACIONES DEL LITIO Y DE SUS COMPUESTOS**

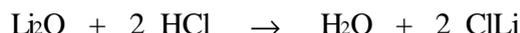
El litio se utiliza aleado con el aluminio; la resistencia a la tracción de la aleación aluminio-litio es superior a la resistencia a la tracción del aluminio puro.

El bromuro de litio se usa en medicina, como sedante.

Otros compuestos del litio, como el fluoruro de litio, se utilizan en la industria del vidrio; para dar al vidrio determinadas calidades (no tonalidades).

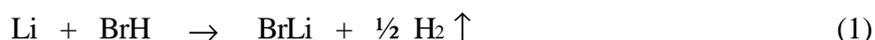
## OBTENCIÓN DE LAS SUSTANCIAS CITADAS

**Li.** El litio se obtiene exactamente igual que el sodio, cuya obtención se analiza más adelante. Para ello, hay que preparar antes el cloruro de litio, y una forma de prepararlo es tostar los minerales que contienen litio y tratar el óxido de litio, conseguido al tostar sus minerales, con una solución acuosa de ácido clorhídrico; la reacción es:

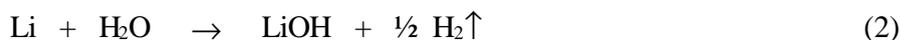


de la que separa el cloruro de litio, de los otros cloruros que se generen, por cristalización fraccionada; posteriormente, y a partir del cloruro de litio, mediante un tratamiento exacto al que se va a explicar para obtener el sodio a partir del cloruro de sodio, se obtiene el litio.

**BrLi.** El bromuro de litio puede obtenerse vertiendo litio en una solución acuosa de ácido bromhídrico; la reacción es:



efectuándose también la reacción:



aunque enseguida se realiza esta otra reacción:

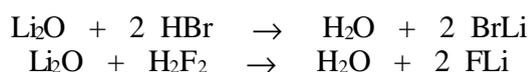


pero, como al sumar las reacciones (2) y (3) resulta la reacción (1), la reacción (1) es la única que en definitiva se produce.

También puede obtenerse el bromuro de litio por unión directa del bromo y del litio, en determinadas condiciones.

**FLi.** El fluoruro de litio (y otras sales del litio) se obtiene de forma análoga a como se ha explicado que se obtiene el bromuro de litio aunque, por supuesto, empleando ácido fluorhídrico en lugar del ácido bromhídrico.

También pueden obtenerse estos halogenuros del litio tratando, los óxidos generados al tostar los minerales que contienen litio, con soluciones acuosas de los ácidos bromhídrico ó fluorhídrico, según las reacciones:



pero como el ácido HCl es un ácido muy barato, es más económico utilizar como materia prima al litio producido a partir del cloruro de litio, en lugar de utilizar al óxido de litio.

## SODIO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

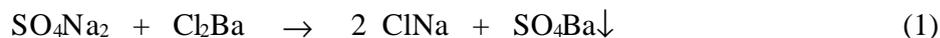
En el agua del mar, y en grandes cantidades, formando el compuesto cloruro sódico. También contienen cloruro sódico algunos yacimientos sólidos existentes sobre la corteza terrestre, como los de Cardona en Cataluña (España).

El sodio, y también el potasio, se encuentra combinado en los compuestos químicos de muchas rocas, como por ejemplo los feldespatos; si se desintegran esas rocas, los compuestos del sodio, como son solubles en el agua, son arrastrados por las aguas de las lluvias y, a través de los ríos, van a los mares; esto no quiere decir que la cantidad de sodio de los mares esté aumentando constantemente, ya que la cuantía del sodio que reciben a través de los ríos es insignificante al compararla con la cuantía del sodio contenido en los océanos; además, el hombre está extrayendo cloruro sódico, continuamente, de las aguas de los mares.

Se citan algunos minerales importantes cuyas moléculas contienen sodio:

**borax,  $B_4O_7Na_2$**   
**nitro de Chile,  $NO_3Na$**   
**tenardita,  $SO_4Na_2$**   
**trona,  $CO_3Na_2$  y  $CO_3HNa$ ....**

Se ha dicho que los ríos conducen sodio a los mares, y en los mares el sodio está combinado como cloruro sódico; si, por ejemplo, las aguas de las lluvias disuelven tenardita,  $SO_4Na_2$ , los iones que se generan son el ión  $SO_4^-$  y el ión  $Na^+$  pero, al mismo tiempo, las aguas de las lluvias disuelven a cloruros (los cloruros suelen ser muy solubles en el agua) y, en un momento determinado, que puede ocurrir en los mismos ríos ó en los mares, al encontrarse las sales sódicas disueltas junto a los cloruros disueltos se efectúan reacciones del tipo de la que sigue:



precipitándose los iones negativos que estaban unidos al sodio; no está suficientemente aclarado cuando y donde se originan reacciones como la (1), pero la realidad es que la sal sódica fundamental de los mares y de los océanos es el cloruro.

## APLICACIONES DEL SODIO Y DE SUS COMPUESTOS

El sodio, tanto en la industria como en los laboratorios químicos, es utilizado como reductor. También se utiliza como refrigerante en los motores de combustión interna y en los reactores nucleares; en estos últimos equipos la misión del sodio es transmitir el calor, y el sodio transmite muy bien el calor cuando está fundido (o sea, en estado líquido). Por último, es muy empleado el sodio para elaborar numerosos

compuestos y numerosas sales sódicas.

El cloruro sódico es un componente indispensable para los alimentos; el cloruro sódico, denominado vulgarmente sal común, es empleado en grandes cantidades para conservar carnes y pescados; también se utiliza el cloruro sódico para fabricar determinados e importantes compuestos y elementos, que son los siguientes: ácido clorhídrico, hidróxido sódico, cloro, sodio e hidrógeno.

El fluoruro sódico se utiliza como insecticida.

El bromuro sódico se usa en medicina, como sedante.

El yoduro sódico tiene las mismas utilidades que el bromuro sódico.

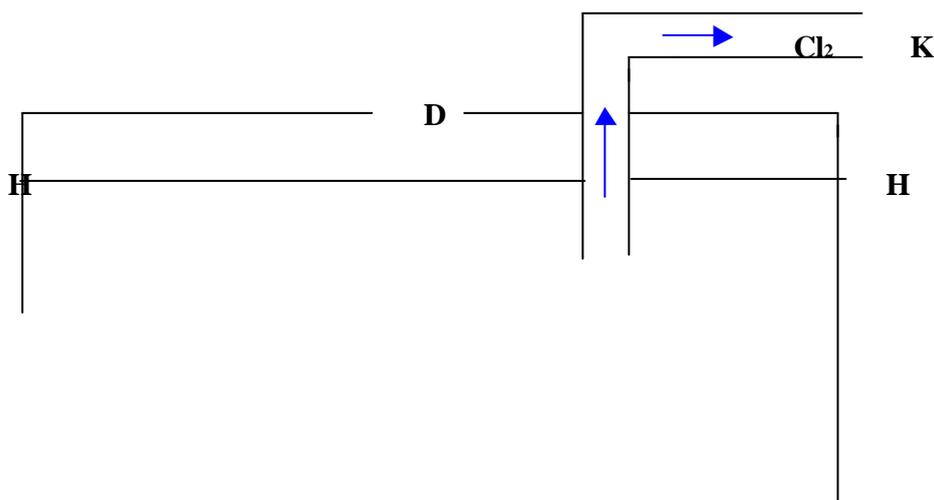
El hidróxido sódico, también denominado **sosa cáustica**, se usa en la industria como neutralizante; por ejemplo para neutralizar los ácidos contenidos en los aceites comestibles. También se usa el NaOH en otras numerosas fabricaciones: jabones, detergentes, refinerías de petróleos, papeleras, lejías, fermentación de aceitunas, etc...

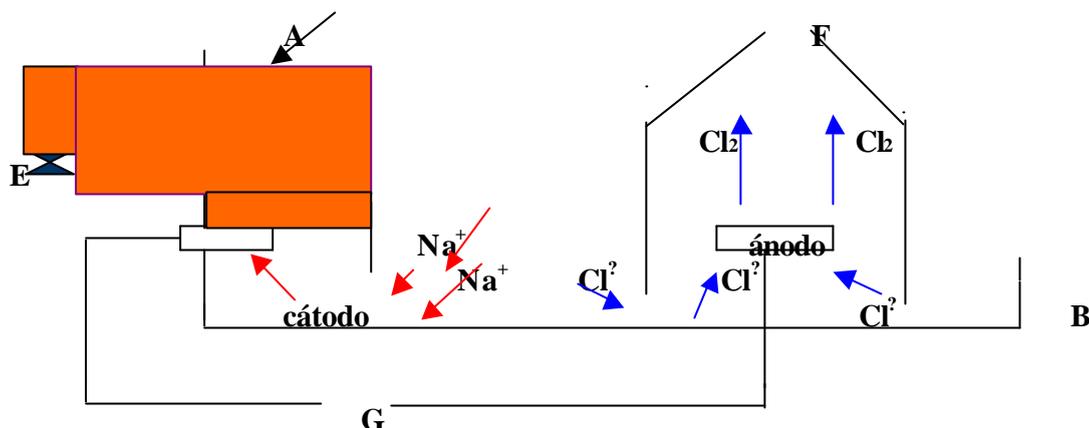
El carbonato sódico se utiliza en la fabricación de vidrios; también tiene otras aplicaciones industriales: fabricas de jabones, detergentes, depuración de aguas duras, en la industria del papel, etc... Al carbonato sódico se le suele denominar **sosa Solvay**.

El bicarbonato sódico se emplea en medicina, como antiácido. Además, también tiene análogas aplicaciones industriales que el carbonato sódico.

## OBTENCIÓN DE LAS SUSTANCIAS ANTERIORES

**Na.** La forma más económica de obtener el sodio es aplicando un tratamiento electrolítico a su cloruro fundido; como el punto de fusión del metal es inferior al punto de fusión de su cloruro, el metal se obtendrá a temperaturas superiores a las de su punto de fusión, es decir fundido; posteriormente, para solidificarlo, y dado que el sodio se oxida rápidamente, hay que efectuar la solidificación en una atmósfera inerte ó sumergiéndolo en un aceite mineral. La electrólisis se realiza en cubas como la que indica el esquema que sigue:

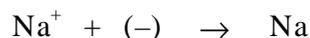




La cuba, B, contiene cloruro sódico fundido (que se introduce, así fundido, por la abertura D) hasta el nivel H-H ; el cloruro sódico fundido está ionizado así:



El generador de corriente eléctrica continua, G, está conectado a un cátodo, por ejemplo de acero, que por ser negativo atrae a los iones  $\text{Na}^+$ , reduciéndolos según la reacción:



y el sodio fundido, como es menos denso que el cloruro sódico fundido, se acumula en la zona A, señalada coloreada en el esquema; a través de la válvula E se extrae el sodio vertiéndolo, por ejemplo, en un aceite lubricante (aceite mineral) que esté a la temperatura ambiente; al entrar en contacto el sodio fundido con el aceite lubricante, se solidifica el sodio (por supuesto, el sodio fundido no se puede verter en agua, porque reacciona con el agua).

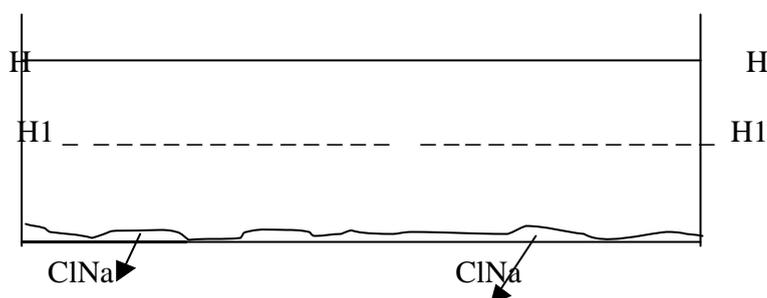
El ánodo, que es de carbono para que no reaccione con el cloro, por ser positivo atrae a los iones  $\text{Cl}^-$ , oxidándolos según la reacción:



y el gas  $\text{Cl}_2$  formado es recogido por la campana F y, a través de la tubería K, se conduce a unos recipientes en los que se almacena gas cloro prácticamente puro; **quiere decirse que, además del sodio, al aplicar un tratamiento electrolítico al cloruro sódico fundido, también obtenemos cloro.**

La abertura D tiene dos fines: mantener la presión siempre igual a la atmosférica cuando el nivel H-H baje, y reponer a la cuba B de cloruro sódico fundido cuando quede poca cantidad de él en el recipiente B.

**ClNa.** El cloruro sódico se obtiene evaporando el agua del mar; el agua del mar contiene alrededor de un 2'8 % (en peso) de cloruro sódico. Aún cuando en el agua del mar haya otras sales, como el cloruro sódico es la sal más abundante será la que primero se sature, y precipite, al someter las aguas de los mares a un proceso de evaporación; las aguas de los mares se evaporan en grandes balsas que, en esquema, son así:



siendo H? H el nivel inicial de las aguas; la evaporación de las aguas se efectúa muy simplemente: por la acción del Sol y de los vientos marinos; cuando el nivel del agua de la balsa desciende a la cota, por ejemplo, H1? H1, comienza a precipitar ClNa que, como ya se ha expuesto, es la sal más abundante; el proceso de evaporación continúa, y continúa precipitándose más sal sódica pero, al mismo tiempo, el agua de la balsa cada vez se concentra más de las otras sales marinas, por lo que el proceso hay que interrumpirlo cuando exista la posibilidad de que precipite otra sal que no sea ClNa; el momento de la interrupción de la evaporación no se decide analizando las aguas; se decide experimentalmente y lo deciden expertos en salinas (a las balsas en las que se evaporan las aguas de los mares se las conoce por el nombre de salinas), que saben perfectamente por su aspecto físico cuando hay que retirar las aguas “madres” (los salineros llaman aguas madres a las aguas que producen la sal, como si las engendraran y fueran las “madres” de la sal) y cuando se puede recoger la sal. No es habitual que se aprovechen las aguas madres, a pesar de que son ricas en algunos elementos, por ejemplo en bromo; lo normal es que sean llevadas a otras balsas o, incluso, despreciadas. Los espacios ocupados por las grandes balsas acabadas de describir son enormes, de miles de metros cuadrados.

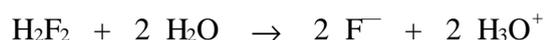
**FNa.** El fluoruro sódico puede obtenerse a partir de soluciones acuosas del ácido fluorhídrico y del hidróxido sódico, es decir según la reacción:



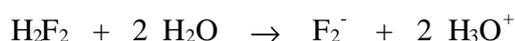
También puede obtenerse a partir del carbonato sódico en lugar del hidróxido sódico; la reacción sería entonces esta otra:



La fórmula real del ácido fluorhídrico es  $\text{H}_2\text{F}_2$ , pero cuando su temperatura se eleva a más de  $90^\circ \text{C}$  su fórmula es HF. No obstante, y a pesar de que en las condiciones ambientales la fórmula del ácido fluorhídrico sea  $\text{H}_2\text{F}_2$ , al disolverlo en el agua se ioniza así:



y nunca así:



siendo esta la razón de que la molécula del fluoruro sódico sea FNa, en lugar de  $\text{F}_2\text{Na}_2$  (aclaremos, sin embargo, al estudiante que existe el fluoruro ácido de sodio, cuya fórmula es  $\text{F}_2\text{HNa}$ ).

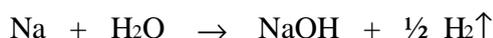
Admitiendo para el ácido fluorhídrico disuelto en el agua la fórmula HF, obsérvese que, en la reacción

(1), hay que mezclar el mismo número de moles de HF que de NaOH, pero en la reacción (2) el número de moles de HF tiene que ser el doble que el número de moles de  $\text{CO}_3\text{Na}$ .

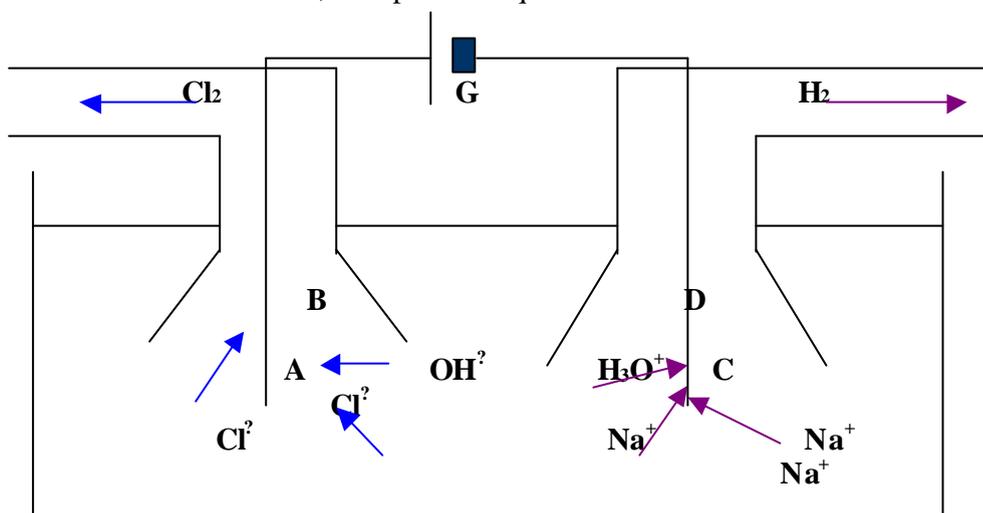
**BrNa.** El bromuro sódico se obtiene por el mismo procedimiento que el fluoruro sódico; por supuesto, con ácido bromhídrico en lugar del ácido fluorhídrico.

**INa.** Se obtiene el ioduro sódico exactamente igual que los dos halogenuros anteriores.

**NaOH.** El sodio con el agua reacciona así:



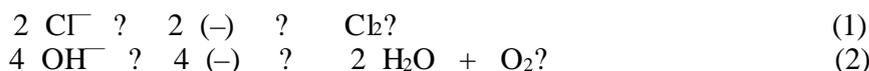
y el sodio y el agua están juntos cuando sometemos a un tratamiento electrolítico una solución acuosa de cloruro sódico; en efecto, hagamos pasar una corriente eléctrica continua por una cuba que contenga una solución acuosa de cloruro sódico; se expone el esquema de la cuba:



El generador de corriente eléctrica, G, cuyo polo positivo es el alargado y el negativo es el corto y ancho, se conecta a los electrodos A (que adquiere carga positiva) y C (que adquiere carga negativa). En la solución, además de los iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Na}^+$ , existen los iones procedentes de la auto-ionización del agua, o sea los iones procedentes del equilibrio:



El electrodo A, por ser positivo, atrae a los iones negativos, neutralizándolos de acuerdo con las siguientes reacciones:

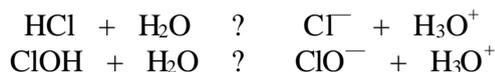


aunque, como hay muchos más iones  $\text{Cl}^-$  que iones  $\text{OH}^-$ , prácticamente la única reacción que se origina es la reacción (1); la reacción (2) se realiza muy pocas veces.

Es cierto que el gas  $\text{Cl}_2$  reacciona con el agua así:

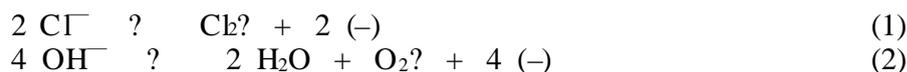


y los productos de esta reacción del gas  $\text{Cl}_2$  también se ionizan según:

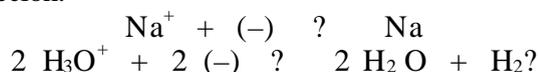


y estos últimos iones también son neutralizados (el ión  $\text{ClO}^-$  al neutralizarse origina los gases  $\text{Cl}_2$  y  $\text{O}_2$ ), pero ello no constituye inconveniente alguno porque la solución se satura enseguida del gas  $\text{Cl}_2$  (el gas  $\text{Cl}_2$  es poco soluble en el agua) y, entonces, al saturarse la solución del gas  $\text{Cl}_2$ , el gas  $\text{Cl}_2$  burbujea por el electrodo A, recogiéndolo la campana B para ser conducido a unos depósitos en los que se almacena; **EL GAS  $\text{Cl}_2$  ASÍ CONSEGUIDO ES CASI PURO.**

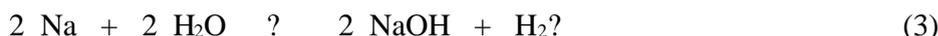
Fíjese el alumno en que las reacciones (1) y (2) son reacciones de oxidación, porque pueden exponerse así:



El electrodo C, por ser negativo, atrae a los iones positivos, neutralizándolos de acuerdo con las siguientes reacciones de reducción:



pero el sodio, en contacto con el agua, reacciona:

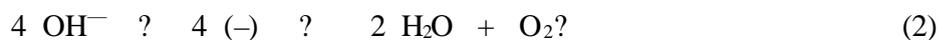


desprendiéndose gas hidrógeno que, recogido por la campana D, se conduce a unos depósitos en los que se almacena.

De acuerdo con la reacción (3), si la electrólisis continúa hasta agotar todo el  $\text{ClNa}$ , la solución se convertirá en una solución acuosa de  $\text{NaOH}$ ; pero, ojo, es muy importante saber cuando tenemos que suspender el tratamiento electrolítico, y esto se sabe porque cuando en la solución sólo hay  $\text{NaOH}$ , como está ionizado de esta forma:



el ión  $\text{Na}^+$  se seguirá neutralizando en el electrodo C del esquema, pero el ión  $\text{OH}^-$  se neutralizará en el electrodo A originándose solamente la reacción (2), que se repite:



y desprendiéndose oxígeno en ese electrodo en lugar del gas cloro; **quiere decirse que cuando el gas**

cloro que recoge la campana B contenga una proporción de oxígeno anormalmente alta, se ha concluido el proceso.

Por consiguiente, aplicando un tratamiento electrolítico a la solución acuosa del ClNa se generan 3 importantes sustancias químicas: cloro, hidrógeno e hidróxido sódico.

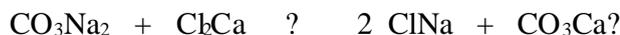
**Aclaración:** el NaOH puede obtenerse vertiendo sodio en agua:



pero el sodio es más caro que el cloruro sódico y, por eso, para producir NaOH es más económico aplicar el tratamiento electrolítico que acaba de analizarse.

Recuérdese, al hidróxido sódico vulgarmente se le conoce por el nombre de **sosa cáustica**; al carbonato sódico, cuya obtención se explica a continuación, se le conoce por el nombre de **sosa Solvay**.

**CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>**. El carbonato sódico se obtiene a partir del carbonato más barato que existe, que es el carbonato cálcico, CO<sub>3</sub>Ca ; para obtener carbonato sódico, partiendo del carbonato cálcico, pudiera pensarse que lo adecuado era hacer reaccionar al carbonato cálcico con una solución acuosa de una sal sódica, pero esa reacción no es posible porque el carbonato cálcico es muy poco soluble en el agua y, por tanto, mucho menos soluble que el carbonato sódico; la reacción “contraria” si es posible, es decir reacciones como esta:



El proceso que hay que seguir para obtener carbonato sódico es, primeramente, descomponer mediante calor el carbonato cálcico para generar el gas CO<sub>2</sub> ; la reacción es:



con lo que, por otro lado, se consigue además un producto que cuenta con aplicaciones diversas: el óxido de calcio, CaO, también denominado **cal viva**; no obstante, en el proceso que se está analizando la cal viva va a ser utilizada, cosa que se explicará más adelante.

El gas CO<sub>2</sub> desprendido mediante la reacción (1), se conduce y se hace pasar a través de una solución acuosa amoniacal; si la solución acuosa amoniacal es concentrada la reacción que se realiza es:



pero si la solución acuosa amoniacal es diluida la reacción es esta otra:



Mediante la reacción (2) se consigue una solución acuosa de carbonato amónico; mediante la reacción (3) se consigue una solución acuosa de bicarbonato amónico.

**El procedimiento que se está analizando se denomina método Solvay de obtención del**

**carbonato sódico y del bicarbonato sódico.** El científico belga **Solvay** descubrió un hecho que es fundamental para que su proceso de obtención de los carbonatos del sodio fuera factible: que los carbonatos sódicos (carbonato y bicarbonato) son poco solubles en las soluciones acuosas de las sales amoniacales. En efecto, al verter cloruro sódico en cualquiera de las soluciones obtenidas mediante las reacciones (2) ó (3), ocurre esto:



precipitándose las sales sódicas; debido a que si se elabora el carbonato siempre contiene algo del bicarbonato y, al revés, si se elabora el bicarbonato siempre contiene algo del carbonato, en el caso de que se necesite un producto puro, es necesario un posterior tratamiento que se analizará al estudiar el bicarbonato sódico (**el carbonato sódico puro se produce a partir del bicarbonato sódico puro, simplemente calentando el bicarbonato; la reacción mediante la que desaparece el bicarbonato es:**



Aún cuando parezca que el proceso ha concluido no es así, ya que se continúa para recuperar el amoníaco y volver a utilizarlo para volver a generar la reacción (2), ó la reacción (3); para ello disolvamos el producto obtenido al principio, CaO, en agua:



consiguiéndose hidróxido cálcico, también denominado **cal apagada**; seguidamente, mezclemos la solución de la cal apagada con cualquiera de las soluciones del cloruro amónico originadas por la reacción (4) ó por la reacción (5); se efectúa la reacción:



recuperándose el amoníaco al calentar la solución (es necesario calentar la solución porque el amoníaco es muy soluble en el agua); si el proceso de calentamiento es prolongado, llegará a precipitarse el cloruro cálcico.

No debe de confundir al estudiante el hecho que sigue: si se produce la reacción (2) se producirá la reacción (4), y si se produce la reacción (3) se producirá la reacción (5), porque son dos procesos distintos; quiere decirse que la industria productiva está diseñada para generar la reacción (2) ó para generar la reacción (3), pero no las dos reacciones a la vez, y se efectúa una u otra reacción según cual sea la concentración de la solución acuosa amoniacal; de todas formas, como se dijo, siempre existirá algo de bicarbonato en el carbonato, y viceversa, pero esto será analizado más adelante; volvamos a la reacción (6); quedamos en que se recupera el amoníaco pero, además, se obtiene como subproducto cloruro cálcico, que está teniendo últimamente aplicaciones interesantes, por ejemplo para licuar el hielo de las carreteras, porque sus soluciones acuosas son líquidas a muy bajas temperaturas; también se utiliza el cloruro cálcico como desecante y como anticongelante.

**CO<sub>3</sub>HNa.** El carbonato ácido de sodio, o bicarbonato sódico, se obtiene por el método denominado Solvay que se acaba de describir al explicar la obtención del carbonato sódico.

Analicemos aquí como se pueden purificar uno y otro compuestos. Si el carbonato sódico contiene algo de bicarbonato sódico, al calentarlo se origina la reacción:



purificándose el carbonato sódico.

Si el bicarbonato sódico contiene algo de carbonato sódico, puede tratarse el bicarbonato con gas  $\text{CO}_2$  saturado de vapor de agua; el bicarbonato sódico se encuentra en el estado físico de polvos y si, a través de esos polvos, se hace pasar gas  $\text{CO}_2$  saturado de vapor de agua se origina la reacción:



purificándose el bicarbonato sódico, ya que desaparece el carbonato que lo impurificaba.

## **POTASIO**

### **SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:**

Además de en numerosas rocas (formando compuestos complejos), el potasio se encuentra en bastantes minerales. Los fundamentales son:

**salitre,  $\text{NO}_3\text{K}$   
silvina,  $\text{ClK}$  y  
carnalita,  $\text{ClK} \cdot \text{Cl}_2\text{Mg} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$**

Por otro lado, es frecuente que exista potasio en algunas sales del sodio, es decir, en algunos compuestos sódicos es frecuente que, el lugar que ocupan algunas moléculas del sodio esté ocupado por moléculas del potasio.

### **APLICACIONES DEL POTASIO Y DE SUS COMPUESTOS**

El potasio tiene unas propiedades análogas a las del sodio, pero se emplea casi exclusivamente como reductor, porque el sodio es más barato que el potasio; el sodio es más barato que el potasio porque el sodio es mucho más abundante, y es mucho más abundante porque lo contienen las aguas de los mares; el hecho de que las aguas de los mares contengan tantísimo  $\text{ClNa}$  es debido, probablemente, a que los mares y los océanos se generaron sobre enormes yacimientos de cloruro sódico, que fueron disueltos por las aguas.

El yoduro potásico se utiliza en medicina y en fotografía.

El hidróxido potásico se utiliza en la fabricación de detergentes. Al hidróxido potásico también se le

denomina **potasa cáustica**.

El carbonato potásico, también denominado **potasa**, se usa en las industrias del vidrio y en las industrias de los detergentes.

El nitrato potásico se emplea para fabricar pólvora y fuegos artificiales, pero su principal aplicación es como abono de las tierras.

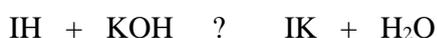
Las sales potásicas son importantes abonos de las tierras. Los abonos son sales solubles en el agua que contienen uno, o más, de estos tres elementos: nitrógeno, fósforo y potasio (**por supuesto, los elementos simples ? N<sub>2</sub>, P ó K? no son abonos; los abonos son sus sales, por ejemplo el nitrato potásico o el sulfato amónico**).

## OBTENCIÓN DE LAS MATERIAS CITADAS

**K.** El potasio se obtiene exactamente igual que el sodio (incluso el esquema explicativo de la obtención del sodio, vale para el potasio), aplicando un tratamiento electrolítico a su cloruro fundido. Se debe de adoptar como materia prima a la silvina o a la carnalita, y no al salitre porque el salitre tiene aplicación directa como abono y, además, habría que transformar al nitrato en cloruro; en el caso de la carnalita, al calentarla a 176° C funde su cloruro de magnesio, y del líquido se separa el ClK sólido y puro, porque el ClK funde a temperaturas superiores a los 176° C ; así se separan el cloruro potásico del cloruro magnésico.

Tanto a la silvina como a la carnalita, previamente, hay que hacerles una operación que es común para todos los procesos mediante los que un elemento se obtiene a partir de sus minerales; **se describe**; los minerales, cuando se extraen de sus yacimientos, siempre contienen tierras, que son impurezas; las tierras tienen que ser separadas aplicando al mineral cribados y lavados; posteriormente, esos mismos minerales pueden ser machacados y triturados; los minerales machacados y triturados han de volver a ser, otra vez, cribados y lavados, separando de ellos nuevas tierras, porque nunca se separan todas las tierras con la primera operación; quiere decirse que mediante procesos físicos los minerales se purifican.

**IK.** Se puede obtener exactamente igual que el ioduro sódico. La reacción en este caso sería:

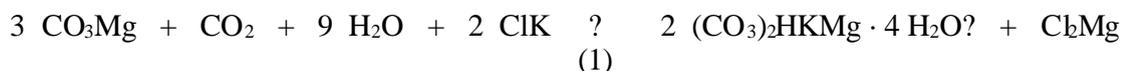


**KOH.** Se obtiene exactamente igual que el hidróxido sódico: aplicando un tratamiento electrolítico a una solución acuosa de cloruro potásico; **se obtendrán, igual que ocurre cuando se obtiene el hidróxido sódico, 3 productos: Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y una solución acuosa de hidróxido potásico.**

**CO<sub>3</sub>K<sub>2</sub>.** Para obtener el carbonato potásico no puede utilizarse el método Solvay, porque el carbonato potásico sí es soluble en las soluciones acuosas de las sales amoniacales.

Normalmente se elabora el carbonato potásico a partir del cloruro potásico y de un carbonato; el carbonato más adecuado es el de magnesio, CO<sub>3</sub>Mg, porque el potasio y el magnesio forman una sal

compuesta que facilita la operación; en efecto, si se mezclan soluciones acuosas de  $\text{ClK}$  y de  $\text{CO}_3\text{Mg}$ , que contengan por cada 2 moles de  $\text{ClK}$  3 moles de  $\text{CO}_3\text{Mg}$ , se calienta la solución resultante y se somete a presión junto con el gas  $\text{CO}_2$  se verifica la reacción:



y la sal doble hidratada producida (que se puede denominar carbonato de hidrógeno, de potasio y de magnesio, hidratado) precipita, por estar más concentrada que el  $\text{Cl}_2\text{Mg}$  y por ser menos soluble que el  $\text{Cl}_2\text{Mg}$ ; separando la citada sal doble, **posteriormente**, se disuelve esta sal doble en el agua y, aportándole calor, se efectúa esta otra reacción:



(precipita el carbonato magnésico por ser poco soluble en el agua) obteniéndose una solución acuosa de potasa; obsérvese que se recupera parte del carbonato de magnesio que se empleó como materia prima; **también obsérvese que, según la reacción (1), se obtiene una solución acuosa de  $\text{Cl}_2\text{Mg}$**  como subproducto, “pasando” el cloro del compuesto  $\text{ClK}$ , que es barato, al compuesto  $\text{Cl}_2\text{Mg}$  que tiene mayor valor que el compuesto  $\text{ClK}$ ; se pierde durante el proceso el gas  $\text{CO}_2$ , pero es un gas barato (aunque es posible recogerlo y recuperarlo).

**$\text{NO}_3\text{K}$ .** Dado que el nitrato potásico existe libre y abundante en la Naturaleza, no es necesario obtenerlo. Es el mineral llamado salitre.

**ABONOS.** Para formar los abonos complejos, que son los denominados abonos NPK (N, P y K son los símbolos del nitrógeno, del fósforo y del potasio), se emplean diversas sales potásicas; una de ellas es el nitrato potásico; otra, muy utilizada por ser muy soluble, es el cloruro potásico, que se puede obtener bastante puro mediante la operación que a continuación se expone: **después de depurar y triturar la silvina, se disuelve en agua a unos  $90^\circ \text{C}$ , hasta saturar al agua de  $\text{ClK}$ ; posteriormente, enfriando la solución acuosa por ejemplo a  $20^\circ \text{C}$  ó  $30^\circ \text{C}$ , se precipita el cloruro potásico prácticamente puro** pero, ojo, este cloruro potásico prácticamente puro es caro (a causa del tratamiento al que hay que someter la silvina para obtenerlo) y, debido a ello, no debe de utilizarse como abono; como abono se utiliza la silvina después de purificarla mediante procesos físicos.

El cloruro potásico prácticamente puro se emplea en elaborar sales comestibles bajas en sodio; el cloruro potásico tiene un sabor “muy salino” y al mezclarlo con sales que tengan un sabor “poco salino”, puede conseguirse el sabor de la sal común que es el cloruro sódico; las sales bajas en sodio están integradas por una mezcla de  $\text{ClNa}$ , de  $\text{ClK}$  y de otras sales no sódicas; las sales bajas en sodio son utilizadas por las personas hipertensas, o sea por las personas a las que perjudica la sal común,  $\text{ClNa}$ .

Los abonos son sales, o mezcla de sales, solubles en el agua, y deben ser solubles en el agua porque de esa forma, o sea **disueltas en las aguas de las lluvias**, se introducen en el interior de las tierras y las abonan; quiere decirse que abonan (ó aportan) a las tierras los compuestos que les faltan para convertirlas en productivas, es decir en fértiles; algunas tierras son deficientes en nitrógeno, otras tierras son deficientes en fósforo, otras tierras son deficientes en potasio, otras tierras son deficientes en dos de esos elementos y, por último, otras tierras son deficientes en los tres elementos; bien, pues a las tierras se les abona (ó aporta) **LA SAL SOLUBLE** del elemento, o de los elementos, de los que sea deficiente

para hacerlas fértiles; por consiguiente, existe un importante número de abonos distintos.

Acabemos el estudio del potasio exponiendo una de las reacciones de la pólvora, cuando se quema; la pólvora se fabrica mezclando nitrato potásico con azufre y con carbono; cuando la pólvora arde su reacción fundamental es:



y los gases desprendidos generan expansión (explosión); se ha dicho “reacción fundamental” porque no es la única reacción, ya que también se efectúan otras reacciones, por ejemplo el nitrato potásico también puede reaccionar con el carbono (incluso el oxígeno del aire es posible que reaccione, aunque no necesariamente porque la pólvora puede explosionar sin oxígeno); quiere decirse que de la pólvora se conocen sus reaccionantes y se conocen sus productos, pero no están suficientemente concretadas todas sus reacciones excepto, por supuesto, la fundamental, que es la citada; por lo que respecta a los productos, los gases que se originan, al explosionar la pólvora, son principalmente  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{N}_2$ , y el humo denso que acompaña a esos gases son sales; la mayoría de esas sales son  $\text{SO}_4\text{K}_2$  y  $\text{CO}_3\text{K}_2$ , aunque también se desprenden otras sales, como por ejemplo  $\text{K}_2\text{S}$ ; las sales son las generadoras del característico olor de los humos de la pólvora quemada.

## RUBIDIO

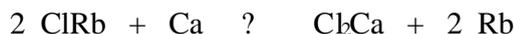
### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

En pequeñas cantidades en algunos minerales, por ejemplo en la carnalita.

### APLICACIONES DEL RUBIDIO Y DE SUS COMPUESTOS

El rubidio es muy escaso y, por tanto, caro; por este motivo carece de utilidades prácticas; no obstante, a veces se emplea por su propiedad de emitir fácilmente electrones al ser expuesto a la luz; por esta propiedad se usa el rubidio para construir células fotoeléctricas.

Las sales del rubidio únicamente se utilizan para obtener rubidio; por ejemplo, calentando el cloruro de rubidio con calcio, los dos pulverizados, se produce la reacción:



separándose fácilmente el rubidio, de los otros componentes de la reacción, porque el rubidio funde a unos  $40^\circ \text{ C}$ ; pero, ¿cómo se obtiene el cloruro de rubidio?; muy simplemente: vertiendo los minerales que contengan rubidio en una solución acuosa de ácido clorhídrico y, haciendo uso de las características físicas de cada uno de los cloruros formados, se separa el cloruro de rubidio (por supuesto, el proceso de separación del cloruro de rubidio varía según cuales sean los cloruros contenidos en la solución acuosa resultante).

Es posible obtener rubidio puro aplicando un tratamiento electrolítico a su cloruro fundido, pero en cubas pequeñas y en laboratorios; industrialmente no es económico producir rubidio, porque la instalación resultaría cara debido a las pequeñas cantidades de cloruro de rubidio a tratar. Como se dijo, el rubidio es muy escaso.

## CESIO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

El cesio, normalmente, se encuentra donde se encuentre el rubidio. Tiene las mismas aplicaciones y las mismas formas de obtención que el rubidio; también es un metal muy escaso; dado lo anterior, **todo lo dicho para el rubidio es válido para el cesio.**

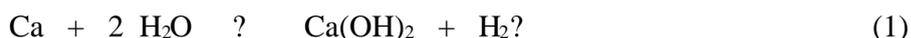
Puede intuirse que lo habitual es que el rubidio purificado siempre contenga algo de cesio, y que el cesio purificado siempre contenga algo de rubidio.

## FRANCIO

El francio es un metal radiactivo, que es lo mismo que decir que no es estable; se produce cuando se desintegra el actinio; sus propiedades radiactivas no son aprovechadas en la práctica, porque existen otros elementos radiactivos más abundantes y más baratos que el francio.

## GRUPO II A

El grupo II A está integrado por los metales denominados alcalino-térreos; esta denominación procede de su reacción con el agua ya que, al verterlos en el agua, reaccionan así:



originándose un álcali ó base.

Son 6 los metales alcalino-térreos; se relacionan sus nombres, símbolos y pesos atómicos aproximados:

nombre	símbolo	peso atómico
--------	---------	--------------

<b>berilio</b>	<b>Be</b>	<b>9</b>
<b>magnesio</b>	<b>Mg</b>	<b>24</b>
<b>calcio</b>	<b>Ca</b>	<b>40</b>
<b>estroncio</b>	<b>Sr</b>	<b>87'5</b>
<b>bario</b>	<b>Ba</b>	<b>137</b>
<b>radio</b>	<b>Ra</b>	<b>226</b>

Aunque los 6 metales están incluidos (en este texto) dentro del grupo que se ha denominado metales alcalino-térreos, los verdaderos metales alcalino-térreos son el calcio, el estroncio y el bario, porque son los únicos que cuentan con propiedades químicas análogas a las de los metales alcalinos; el berilio y el magnesio tienen algunas propiedades químicas que difieren notablemente de las propiedades químicas de los metales alcalinos; el radio es radiactivo, que es lo mismo que decir que es inestable, ya que se descompone porque emite radiaciones.

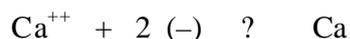
De los 6 metales, el calcio es el que más abunda en la Naturaleza, seguido del magnesio y del bario.

Los metales alcalino-térreos no se encuentran libres en la Naturaleza, ya que reaccionan con gran número de elementos no metálicos; son metales de dureza moderada y su densidad, variable por supuesto de un metal a otro, es aproximadamente el doble que la del agua.

Como se sabe, los metales alcalino-térreos tienen dos electrones en su capa externa; estos electrones los pierden con facilidad según la reacción:



resultando un ión bastante estable, porque no es fácil su reducción, o sea no es fácil realizar esta otra reacción:



y, para realizarla, es necesario aportar la energía que conlleva un tratamiento electrolítico, aunque solamente se puede aplicar el proceso electrolítico cuando el ión se encuentra en un medio (en un ambiente) líquido.

Se relacionan algunas características de los metales del grupo II A:

1. Su temperatura de fusión es relativamente alta; se aproxima a los 1.000° C ; el berilio funde a más de 1.000° C ; el magnesio es la excepción, porque funde a una temperatura algo superior a los 600° C.
2. Las propiedades físicas del radio, debido a que se descompone fácilmente, no son conocidas con exactitud.
3. Se combinan con el agua, de acuerdo con reacciones como la (1), formando unos hidróxidos que son poco solubles en el agua, hecho que contrasta con la gran solubilidad de los hidróxidos de los metales alcalinos **(con muchas sales sucede lo mismo, que son muy solubles las de los metales alcalinos y son poco solubles las sales de los metales alcalino-térreos)**; los hidróxidos de los metales alcalino-térreos, al disolverlos en el agua, se ionizan así:



y, como son poco solubles, el número de moléculas disueltas es pequeño, pero con una particularidad y es que, **prácticamente, la totalidad de las moléculas disueltas están ionizadas**; no obstante, a pesar de que la ionización de las moléculas disueltas sea total, el número de iones  $\text{OH}^-$  originados mediante la reacción (2) es pequeño, por ser pequeño el número de moléculas disueltas; sin embargo, a los hidróxidos de los metales alcalino-térreos se les suelen considerar como bases “fuertes” porque reaccionan muy bien con los ácidos.

En la reacción (2), expuesta para el calcio pero que es válida para cualquier otro metal alcalino-térreo, como en la solución no existen prácticamente moléculas  $\text{Ca(OH)}_2$ , sin ionizar, no puede establecerse un equilibrio porque no se efectúa la reacción “contraria”, o sea la reacción:



por lo que, para soluciones saturadas, con parte del soluto en estado sólido en el fondo del recipiente que contiene a la solución, la relación entre las concentraciones de los iones se consigue mediante productos de solubilidad; los análisis de los estudios de los Equilibrios Iónicos explican que **la fórmula de los productos de solubilidad únicamente puede ser aplicada a las soluciones saturadas**; pues bien, el producto de solubilidad de la reacción (2) es del orden de  $10^{-4}$  (o sea pequeño, cosa lógica porque hay pocas moléculas disueltas) para el calcio, para el estroncio y para el bario; para el berilio y para el magnesio es más pequeño aún, porque es del orden de  $10^{-20}$  y  $10^{-10}$ , respectivamente; quiere decirse que, para la reacción (2) y siempre que la solución esté saturada, se verifica la igualdad (se exponen cifras aproximadas):

$$[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 10^{-4} \quad (3)$$

y como por cada ión  $\text{Ca}^{++}$  que se forme se forman, al mismo tiempo, dos iones  $\text{OH}^-$ , la concentración  $[\text{OH}^-]$  será igual al doble de la concentración  $[\text{Ca}^{++}]$ , o sea:

$$[\text{OH}^-] = 2 \cdot [\text{Ca}^{++}]$$

y al despejar, en esta última igualdad, la concentración  $[\text{Ca}^{++}]$  y sustituir su valor en la igualdad (3) se tiene:

$$\frac{[\text{OH}^-]}{2} \cdot [\text{OH}^-]^2 = 10^{-4}$$

de donde:

$$[\text{OH}^-] = 5,8 \cdot 10^{-2} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

Este mismo cálculo, pero para el magnesio (seguimos con cifras aproximadas), concluiría con la ecuación:

$$\frac{[\text{OH}^-]}{2} \cdot [\text{OH}^-]^2 = 10^{-10}$$

de donde:

$$[\text{OH}^-] = 5.8 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

resultando una concentración del ión  $\text{OH}^-$  mucho más pequeña que la que origina el hidróxido cálcico; **realmente los hidróxidos del magnesio y del berilio son poco alcalinos** (poco básicos); incluso el hidróxido de berilio es anfótero, pudiendo reaccionar con las bases “fuertes”; esta última propiedad del berilio “lo aleja” aún más de las características químicas de los metales alcalinos.

Se relacionan, a continuación, una serie **de propiedades energéticas o termodinámicas** de los metales alcalino-térreos; es evidente que las propiedades energéticas que se van a analizar, y las que se analizaron al estudiar los metales alcalinos, pueden exponerse y estudiarse para la totalidad de los grupos del sistema periódico; no obstante, para que el alumno no “se líe” con excesivas cifras, no se estudiarán las propiedades energéticas de los elementos de los restantes grupos del sistema periódico, excepto algunas del grupo III B ; comenzamos con la relación de propiedades:

1. Designando por M a cualquier metal alcalino-térreo, la reacción:



implica una variación de la entalpía del siguiente orden:

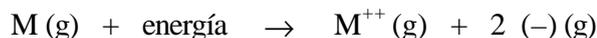
$$\Delta H_{\text{vapor.}} = 80 \text{ ó } 40 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2)$$

siendo 80 la variación de la entalpía del berilio y 40, aproximadamente, el valor de la variación de la entalpía de los demás metales, excluyendo la entalpía del radio que, como se dijo, por su inestabilidad es difícil concretar sus propiedades.

Para que se produzca la reacción (1) es necesario primeramente fundir y después elevar la temperatura hasta el punto de ebullición; quiere decirse que la expresión (2) es la suma de las entalpías de fusión y de vaporización.

Las cifras (2) miden la fortaleza del enlace metálico; mientras mayor sea la variación que se origina en la entalpía al producirse reacciones como la (1), mayor será la energía necesaria para romper el enlace metálico del sólido, convirtiéndolo en gas, y más fuerte será, por tanto, el enlace metálico.

2. La reacción que sigue:

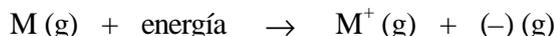


implica el paso del átomo gaseoso al ión gaseoso; para ello es necesario aportar una cantidad de energía que se denomina energía de ionización y que es de alrededor de las

$$500 \text{ ? } 400 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$$

variable, por supuesto, de un metal a otro; el berilio, con más de 600 Kcal.  $\cdot$  mol<sup>-1</sup> de energía de ionización, es el que necesita más cantidad de energía para ser ionizado, cosa que se explica porque sus electrones exteriores están muy cerca del núcleo y es difícil “despegarlos” del núcleo.

Pero, ojo, los metales alcalino-térreos admiten dos energías de ionización; en efecto, es posible la reacción:



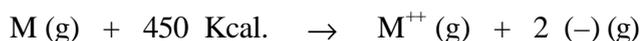
denominándose a la energía necesaria, para originar esta última reacción, **primera energía de ionización**; la anterior reacción será, por tanto, **la energía total de ionización**; el valor de la primera energía de ionización es de unas

$$150 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

mucho más pequeña que la energía total de ionización; este concepto puede interpretarse de la forma que a continuación se explica (las cifras que se van a utilizar son aproximadas); la reacción de la primera ionización es:



y la reacción de la ionización total es:

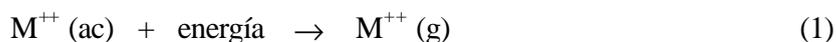


luego la reacción de la segunda ionización sería:

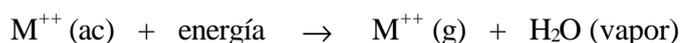


Obsérvese que el primer electrón “necesita” para desprenderse  $150 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , y el segundo electrón “necesita” para desprenderse  $300 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; quiere decirse que el primer electrón se desprende más fácilmente que el segundo electrón, lo que puede inducir a pensar que el ión  $M^+$ , en estado gaseoso, sea estable porque para convertirlo en el ión  $M^{++}$ , también en estado gaseoso, se requiere una cantidad importante de energía; no obstante, en soluciones acuosas solamente existe el ión  $M^{++}$ .

**3.** El “paso” de un ión en solución acuosa a ión gaseoso, para lo que es necesaria la denominada energía de gasificación del ión acuoso, **implica una reacción que no es posible de realizar en la práctica; es:**



y a este cambio energético, igual que se dijo al estudiar los metales alcalinos, **algunos científicos lo denominan energía de hidratación**, porque admiten que la reacción (1) se puede exponer así:



Pues bien, la variación que se produce en la entalpía al realizarse la reacción (1) se calcula indirectamente; como se explica más adelante; es:

$$\Delta H_{\text{gas.}} = 500 ? 300 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2)$$

dependiendo su valor del metal de que se trate; dado que el mayor valor de la relación

$$\frac{\text{carga}}{\text{masa}}$$

corresponde al ión  $\text{Be}^{++}$ , este ión  $\text{Be}^{++}$  será el que esté más unido a las moléculas del agua y será, por tanto, el que necesite más energía para ser gasificado; debido a ello, en la expresión (2) las cifras están expuestas de mayor a menor, para que coincida su ordenación con el mismo orden que tienen los metales alcalino-térreos en la tabla periódica.

Fíjense (y recuérdese) en que para la reacción:



se han indicado variaciones de las entalpías comprendidas entre las  $500 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  y las  $300 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , y para esta otra reacción:

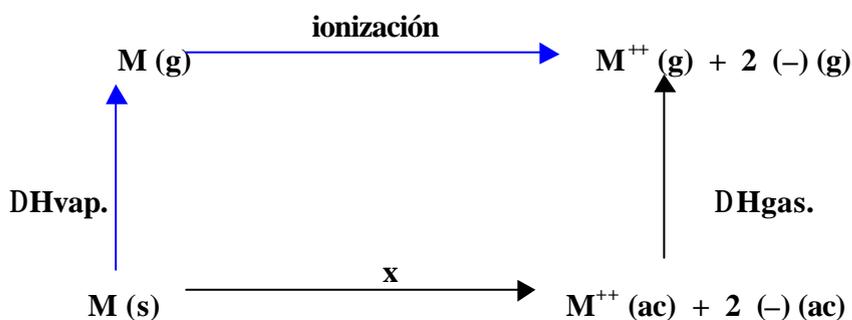


las variaciones de las entalpías son del orden de las  $450 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

4. Analicemos la reacción:



La variación que se efectúa en la entalpía al generarse la reacción (1) está relacionada, con otras variaciones de las entalpías, según expresa el esquema que



deduciéndose, para la variación de la entalpía de la reacción (1), designada por  $x$  en el esquema, el valor:

$$x = \Delta H_{\text{vap.}} + \text{entalpía de ionización} ? \Delta H_{\text{gas.}}$$

pero, ojo y muy importante, esta última expresión es la que sirve para calcular la  $\Delta H_{\text{gas.}}$ , y su valor es:

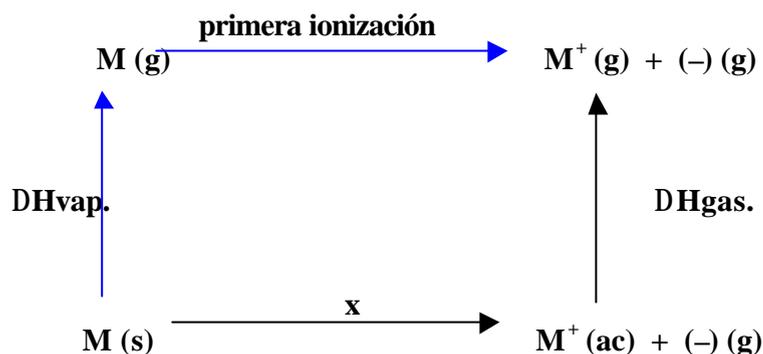
$$\Delta H_{\text{gas.}} = \Delta H_{\text{vap.}} + \text{entalpía de ionización} ? x$$

Supongamos que ya está calculada la  $\Delta H_{\text{gas.}}$  y deduzcamos  $x$  en el caso concreto del calcio:

$$x = 42 + 414 ? 395 = 61 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2)$$

valor que, por ser relativamente pequeño, permite afirmar que la reacción (1) se realiza con bastante facilidad; esto es lo mismo que decir que los metales alcalino-térreos son buenos reductores porque se oxidan con facilidad.

Hagamos el mismo cálculo pero suponiendo que se efectúa solamente la primera ionización, con lo que el gráfico anterior se convertiría en este otro gráfico:



Deduzcamos el valor de  $x$  también para el calcio; como el calcio es el tercer elemento del grupo II A, la variación  $\Delta H_{gas.}$  del último gráfico acabado de exponer "puede suponerse" análoga a la del potasio, es decir igual a la variación que se produce en la entalpía al efectuarse la reacción:



Uno de los motivos de escoger el ión  $K^+$  es porque el ión  $Ca^+$  en solución acuosa no existe, y otro de los motivos es porque el potasio también es el tercer elemento, aunque del grupo I A; de hecho, los tamaños de los átomos del calcio y del potasio son muy parecidos, porque sus pesos atómicos son 39 (el del potasio) y 40 (el del calcio); bien, admitamos la suposición expuesta, o sea supongamos que la variación de la entalpía,  $\Delta H_{gas.}$ , en el último gráfico, sea igual a  $76 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , que es la variación que se origina en la entalpía al gasificarse el ión potasio acuoso; resulta para  $x$  el valor:

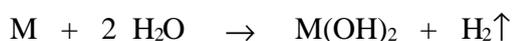
$$x = 42 + 140 + 76 = 258 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

que es mucho mayor que el anterior valor de  $x$ ,  $61 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; esto quiere decir que se necesita más energía para producir la reacción:



que para producir la reacción (1), luego la reacción (3) no puede efectuarse, y los metales alcalino-térreos en solución acuosa se oxidarán siempre totalmente, hasta adquirir la valencia  $+2$ .

5. Los potenciales estándares de reducción aislados, de los metales alcalino-térreos, son del **orden de ? 3 voltios**, excepto el del berilio y el del magnesio, que son del orden de ? 2 voltios, siendo por tanto buenos reductores; reducen al hidrógeno del agua así:

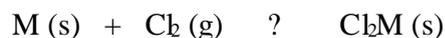


Obsérvese que los potenciales estándares del calcio, del estroncio y del bario tienen valores análogos a los de los metales alcalinos, y los potenciales estándares del berilio y del magnesio no, **siendo esta otra de las propiedades físico-químicas que excluyen al berilio y al magnesio del calificativo de alcalino-térreos.**

Estudiemos, a continuación, **algunas características termodinámicas de los halogenuros (y de otras sales)** de los metales alcalino-térreos; todos los metales se combinan directamente con los halógenos, resultando compuestos estables en los que la descomposición:



prácticamente no existe, igual que ocurre con los metales alcalinos; en efecto, designando por M a cualquiera de los metales alcalino-térreos, se sabe que en el equilibrio:



el valor de la energía libre estándar de formación del cloruro, a 25° C, es:

$$\Delta G_0 = ? \quad 80 \quad \text{a} \quad ? \quad 90 \quad \text{Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$$

por lo que, aplicando el mismo cálculo que se aplicó para los metales alcalinos, se deduce la constante de equilibrio que sigue:

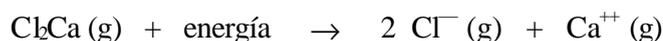
$$K_p = \frac{1}{P_{\text{Cl}_2}} = e^{-\frac{-\Delta G^0}{R \cdot T}} = e^{\frac{80.000}{1'9872 \cdot 298}} = 10^{\frac{80.000}{1'9872 \cdot 298 \cdot \ln 10}} \cong 10^{56'7}$$

de donde:

$$P_{\text{Cl}_2} \cong 10^{-57} \text{ atmósferas}$$

o sea un valor de la presión del gas cloro, igual que ocurre con los metales alcalinos, muy pequeño; conclusión: son halogenuros muy estables.

Los enlaces iónicos de los halogenuros de los metales alcalino-térreos son enlaces fuertes, por lo que la energía necesaria para efectuar la reacción:



es grande (igual que sucede con los metales alcalinos).

Con el cloruro de berilio ocurre un hecho relevante, y es que es soluble en algunos solventes orgánicos; aclaremos porqué es relevante este hecho; los átomos de las moléculas orgánicas están unidos mediante enlaces covalentes, y eso implica que la distribución de sus cargas eléctricas suele ser uniforme; esa uniformidad en la distribución de las cargas eléctricas dificulta la ionización de un soluto ionizable (**cuando el solvente sea, repetimos, una sustancia orgánica**), y si un soluto ionizable no se ioniza al disolverlo,

en un solvente cualquiera, se disuelve en menor cantidad que si se ionizara. Sin embargo, si el solvente es el agua, cuya molécula, por ser dipolar, tiene una zona con carga positiva y otra zona con carga negativa, o sea así:

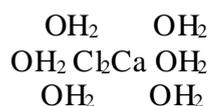


al disolver en el agua un soluto ionizable que, por supuesto, también es dipolar, por ejemplo el cloruro cálcico, la distribución dipolar de las moléculas del agua favorece la ionización del cloruro cálcico, porque la zona positiva de la molécula del agua atrae a la zona negativa de la molécula del cloruro, y también la zona negativa de la molécula del agua atrae a la zona positiva de la molécula del cloruro, con lo que se produce el efecto que sigue:



(las flechas indican que, tanto los átomos del cloro como el átomo del calcio, son atraídos por las moléculas del agua) y, consecuencia de ese efecto, se separan con facilidad los átomos del cloruro cálcico transformándose en iones; si el solvente, en lugar de ser el agua, fuera una sustancia orgánica, esa atracción (que ayuda a la “rotura” de la molécula) expresada por las fórmulas (1) no existe, y el soluto se disuelve con más dificultad.

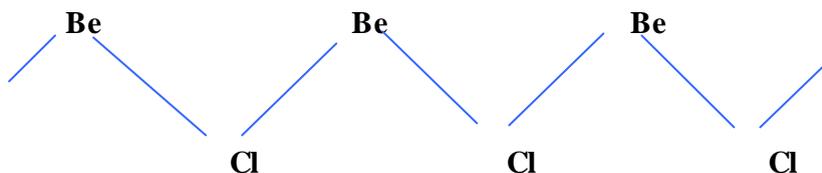
(Independientemente del hecho de que un soluto sea más o menos soluble en determinados solventes, POR CURIOSIDAD, vamos a suponer que al disolver el cloruro cálcico en el agua no se ionizara, permaneciendo las moléculas con sus dos cargas, la positiva y la negativa; de ocurrir esto, las moléculas del cloruro cálcico se rodearían, por su zona positiva de las cargas negativas procedentes del agua y por su zona negativa de las cargas positivas también procedentes del agua; por ejemplo si el cloruro cálcico al disolverlo en el agua no se ionizara, las moléculas del cloruro cálcico estarían rodeadas de moléculas del agua como indica el esquema:



quedando cada molécula de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  como “apresada” por las moléculas del solvente, cosa que no ocurre porque las moléculas del  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  se ionizan).

Repetimos, las moléculas ionizables se disuelven muy bien cuando encuentran facilidades para transformarse en iones y, por eso, no es corriente que una molécula ionizable se disuelva bien en un solvente orgánico, porque los compuestos orgánicos no facilitan la ionización, pero el cloruro de berilio sí se disuelve en algunos de esos solventes orgánicos y, además, sin formar iones; este hecho induce a pensar que las moléculas del cloruro de berilio están enlazadas entre sí, adoptando estructuras como la que sigue:





o sea estructuras no polares por lo que, al no contener polos, las moléculas del cloruro de berilio se introducen fácilmente entre algunas (sólo algunas) moléculas orgánicas.

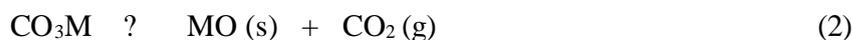
Los fluoruros de los metales alcalino-térreos son poco solubles en el agua; sus productos de solubilidad son del orden de  $10^{-5}$  a  $10^{-10}$ ; los otros halogenuros de los metales alcalino-térreos son muy solubles en el agua.

Los sulfatos, los carbonatos y los cromatos de los metales del grupo II A, igual que los fluoruros, tienen productos de solubilidad del orden de  $10^{-5}$  a  $10^{-10}$ ; también son poco solubles en el agua.

Al calentar los carbonatos de los metales del grupo II A se descomponen según la reacción:



y si se realizara la descomposición en un recipiente cerrado, para que sea posible aumentar la presión del gas  $\text{CO}_2$ , aumentando la presión del gas  $\text{CO}_2$  puede llegar a establecerse el siguiente equilibrio:

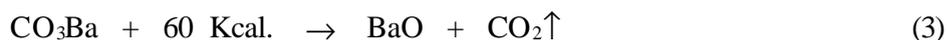


pues bien, cuando la presión del gas  $\text{CO}_2$  es igual a 1 atmósfera, en el caso del magnesio, el equilibrio (2) se desplaza en este sentido  $\rightarrow$  si la temperatura del sistema (**o sea de los componentes del equilibrio (2)**) se eleva a unos  $500^\circ \text{C}$ ; sin embargo, en el caso del calcio, es necesario elevar la temperatura del sistema hasta los  $1.000^\circ \text{C}$  para que el equilibrio (2) pueda desplazarse en este mismo sentido  $\rightarrow$ ; esto quiere decir que como hace falta más temperatura para descomponer el  $\text{CO}_3\text{Ca}$  que para descomponer el  $\text{CO}_3\text{Mg}$ , es más estable el  $\text{CO}_3\text{Ca}$  que el  $\text{CO}_3\text{Mg}$ ; el  $\text{CO}_3\text{Ba}$  es el carbonato más estable de todos los carbonatos de los metales alcalino-térreos, ya que la temperatura necesaria para descomponerlo, en las mismas condiciones acabadas de exponer, es de unos  $1.400^\circ \text{C}$ .

Comparando esta reacción:

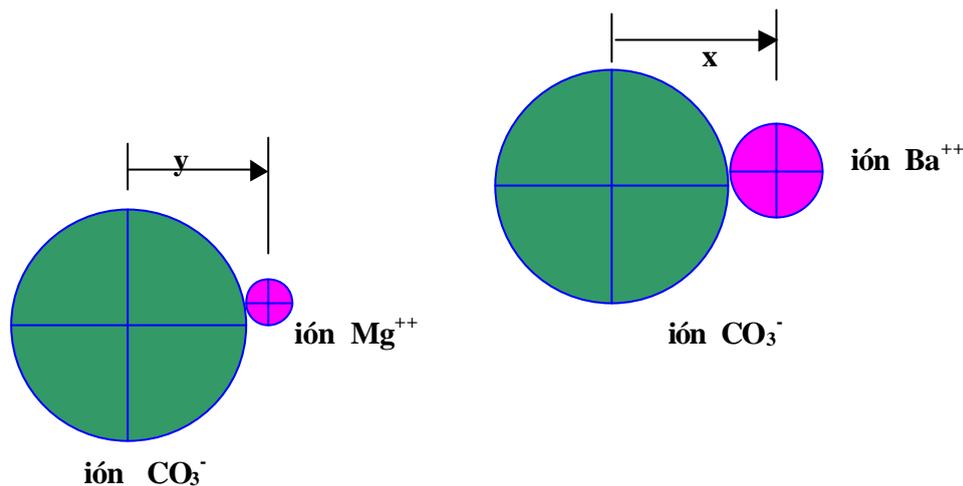


con esta otra reacción:



puede deducirse que la energía que une a la red cristalina del  $\text{CO}_3\text{Ba}$  es superior a la energía que une a la red cristalina del  $\text{CO}_3\text{Mg}$ , porque se necesita más aportación energética para descomponer y “romper” la red del  $\text{CO}_3\text{Ba}$  que para descomponer y “romper” la red del  $\text{CO}_3\text{Mg}$ ; fíjense en que, en general, cuanto mayor sea el tamaño atómico del metal, mayor es la energía que se necesita para descomponer su carbonato (y el carbonato será más estable).

Razonemos unos “curiosos” conceptos; vamos a hablar ahora de iones, **y esto quiere decir que lo que se va a razonar no tiene relación alguna con las reacciones (3)**; el ión carbonato, por estar integrado por cuatro átomos, tiene un tamaño muy superior al ión del metal y debido a ello los carbonatos de magnesio y de bario tendrían, esquemáticamente, unos tamaños aproximados como:



en los que las distancias  $x$  e  $y$  son, aproximadamente, las sumas de los “supuestos” radios de las “supuestas” esferas “suponiendo” que los iones sean esféricos, concepto que no es totalmente cierto pero que es válido para el análisis que se está realizando.

Obsérvese que, aunque la distancia  $x$  sea superior a la distancia  $y$ , la diferencia entre  $x$  e  $y$  no es grande, porque la mayor parte de las dos distancias pertenecen al “radio” del ión negativo; no obstante, al ser la distancia  $x$  ligeramente superior a la distancia  $y$ , será más fácil separar al ión  $Ba^{++}$  (del ión  $CO_3^-$ ) que separar al ión  $Mg^{++}$  (también de su ión  $CO_3^-$ ) y, en efecto, así ocurre en la realidad, porque la variación que experimenta la entalpía al disolver en el agua el carbonato de bario, ionizándose de esta manera:

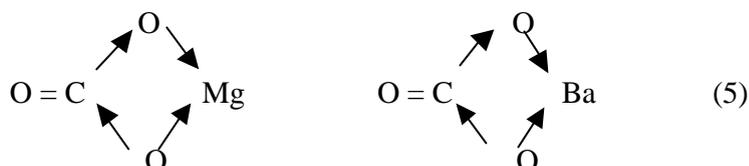


es más pequeña que la variación que experimenta la entalpía al disolver en el agua el carbonato de magnesio, ionizándose así:



Lo que se acaba de decir parece que está “en contra” de las reacciones (3) ya que, según las reacciones (3), la variación que se produce en la entalpía al descomponer el carbonato de bario es mayor que la variación que se produce en la entalpía al descomponer el carbonato de magnesio; sin embargo no existe contradicción porque son dos descomposiciones distintas: en las reacciones (3) se generan óxidos y en las reacciones (4) son iones los que se generan.

Analícemos ahora los óxidos; para ello partiremos de las fórmulas desarrolladas que siguen:



que pueden admitirse como estructuras de enlace de los carbonatos; debido a que el átomo Mg es más pequeño que el átomo Ba, el núcleo del átomo Mg estará más cerca, de los núcleos de los átomos de oxígeno a los que está unido, que el núcleo del átomo Ba; por consiguiente, el óxido MgO tiene que ser más estable que el óxido BaO porque en el óxido MgO sus dos átomos están más “pegados”; si el óxido MgO es más estable que el óxido BaO, el calor desprendido al formarse el óxido MgO tiene que ser mayor que el calor desprendido al formarse el óxido BaO (recuérdese que lo más estable es lo que tiende a formarse, y que los productos de menor entalpía son los más estables); bien, pues lo que se acaba de razonar es cumplido en la práctica, porque las reacciones de formación de los dos óxidos son:

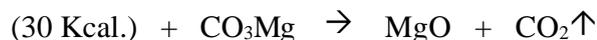


es decir, los dos óxidos MgO y BaO son estables porque tienden a formarse, y tienden a formarse porque, ellos, los óxidos, tienen menor entalpía que los reaccionantes, siendo más estable el óxido MgO que el óxido BaO, ya que la disminución que se produce en la entalpía al formarse el óxido MgO es mayor que la disminución que se produce en la entalpía al formarse el óxido BaO (pero, ojo, tenga el estudiante en cuenta que estos razonamientos muchas veces “fallan”, ya que en Química no siempre las tendencias son lógicas).

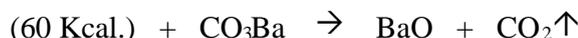
Volvamos a las reacciones (3); si el óxido MgO es más estable que el óxido BaO, de las estructuras de enlace (5), que repetimos:



puede intuirse que es más fácil que se “rompa” la molécula  $\text{CO}_3\text{Mg}$ , según la línea m-m, que el que se “rompa” la molécula  $\text{CO}_3\text{Ba}$ , según la línea p-p; recuérdese, se repite otra vez, que lo más estable es lo que tiende a formarse; quiere decirse que se necesitará menos energía para efectuar la reacción:



que para efectuar esta otra reacción:



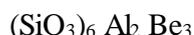
llegándose a la conclusión de que las variaciones de las entalpías, al descomponerse los carbonatos de los metales alcalino-térreos generando óxidos, siguen unas tendencias, en sus cifras, “contrarias” a las que siguen las variaciones de las entalpías al disolverse en el agua esos mismos carbonatos generando iones.

Las otras sales de los metales alcalino-térreos, como pueden ser los sulfatos, los cromatos, etc..., admiten razonamientos energéticos o termodinámicos análogos a los expuestos para los carbonatos, según se descompongan formando óxidos o según se descompongan formando iones.

## BERILIO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

Casi únicamente en el mineral **berilo**, que es un silicato de aluminio y de berilio de fórmula:



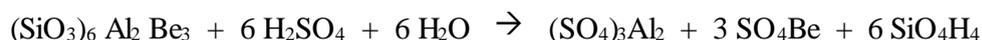
### APLICACIONES DEL BERILIO Y DE SUS COMPUESTOS

El berilio se utiliza para preparar aleaciones especiales; sus aleaciones tienen propiedades muy diversas, según las proporciones del berilio.

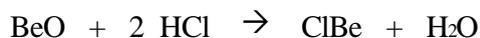
El óxido de berilio se usa como material refractario, por su elevado punto de fusión.

### OBTENCIÓN DE LAS SUSTANCIAS CITADAS

**Be.** Se obtiene, por supuesto, del berilo. El mineral, después de ser purificado, puede ser tratado con una solución acuosa de ácido sulfúrico diluido, produciéndose la reacción:



y calentando la solución, a temperaturas superiores a los 1.000° C, se descomponen todos los productos quedando, en el fondo del recipiente que contenía a la solución, una mezcla de los óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeO}$  y  $\text{SiO}_2$ ; dado que los óxidos de silicio y de aluminio a unos 2.000° C están fundidos, si la mezcla de los tres óxidos se calienta a 2.500° C puede separarse el óxido de berilio (aunque con algunas impurezas) porque a 2.500° C el óxido de berilio es sólido; el óxido de berilio funde a unos 2.700° C; posteriormente, el óxido de berilio, enfriado a la temperatura ambiente, se disuelve en una solución acuosa de HCl según la reacción:



y calentando la solución resultante, hasta el punto de fusión del cloruro de berilio, desaparece el agua y se obtiene el cloruro de berilio fundido y, además, ionizado; bien, pues sometiendo el cloruro de berilio fundido a un tratamiento electrolítico obtenemos el berilio; dado que el cloruro de berilio suele estar mezclado con otros cloruros, el voltaje ha de regularse para que se neutralice sólo el berilio en el electrodo negativo; el tratamiento electrolítico es análogo al que se explicó cuando se analizó la obtención del sodio a partir de su cloruro fundido, porque el berilio fundido también es menos denso que el cloruro de berilio fundido, y se mantiene en el nivel superior del líquido. Incluso el esquema del tratamiento electrolítico del cloruro sódico sirve para comprender el tratamiento electrolítico del cloruro de berilio.

**BeO.** Al analizar la obtención del berilio se acaba de explicar la manera de obtener el óxido de berilio; aún cuando contenga impurezas el óxido de berilio así obtenido, es válido como material refractario; en efecto, se dijo que se calentaba la mezcla de los óxidos a  $2.500^\circ \text{C}$ , y que el óxido de berilio continuaba en estado sólido; ese sólido contiene impurezas, pero es sólido a  $2.500^\circ \text{C}$ , y un sólido que sea sólido a  $2.500^\circ \text{C}$  es un buen material refractario.

## MAGNESIO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

En muchos minerales; se relacionan algunos de ellos:

**magnesita ó giobertita,  $\text{CO}_3\text{Mg}$**   
**talco,  $(\text{SiO}_3)_4 \text{H}_2 \text{Mg}_3$**   
**asbesto ó amianto,  $(\text{SiO}_3)_4 \text{Ca Mg}_3$**   
**olivino ó peridoto,  $\text{SiO}_4\text{Mg}_2$**   
**carnalita,  $\text{ClK} \cdot \text{Cl}_2\text{Mg} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$**   
**serpentina,  $\text{Si}_2\text{O}_7\text{Mg}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ...**

También se encuentra el magnesio en las aguas de los mares y en algunos yacimientos subterráneos, en forma de cloruro de magnesio o de sulfato de magnesio.

## APLICACIONES DEL MAGNESIO Y DE SUS COMPUESTOS

El magnesio se usa, fundamentalmente, para obtener aleaciones ligeras (de poca densidad). También se emplea en pirotecnia y para producir señales luminosas (o focos luminosos), ya que el magnesio arde fácilmente al ser calentado en el aire originando una luz intensa y muy blanca.

El óxido de magnesio se usa como material refractario, por su elevado punto de fusión.

El hidróxido de magnesio se emplea en medicina para combatir la acidez gástrica y, también, como

laxante.

El carbonato de magnesio se usa para elaborar polvos dentífricos y pastas dentífricas.

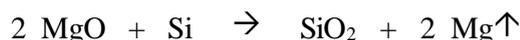
El asbesto ó amianto tiene una utilidad práctica directa muy importante: elaboración de piezas de fibrocemento (tubos, placas y piezas de figuras diversas) extensamente difundidas entre las obras de la construcción, aunque últimamente están siendo restringidas porque, en las factorías en las que se elaboran las piezas de fibrocemento, al respirar sus operarios de una forma continuada el amianto, genera en sus pulmones una grave enfermedad que se denomina *asbestosis*; las piezas de fibrocemento se elaboran mezclando amianto, cemento y agua; la proporción entre el amianto y el cemento es variable, de alrededor de un 10 % a un 20 % de amianto y de un 90 % a un 80 % de cemento; el amianto les confiere a las piezas resistencia a la tracción y el cemento les confiere a las piezas resistencia a la compresión, por lo que la proporción de amianto es del orden del 20 % cuando la pieza elaborada tiene que estar sometida a tracciones elevadas, por ejemplo tuberías de agua a elevada presión. Es importante saber que al mezclar amianto y cemento con el agua el que reacciona con el agua es el cemento; el amianto es inerte al agua. Los principales yacimientos de amianto se encuentran en el norte de América, en el sur de África y en Rusia.

## OBTENCIÓN DE CADA UNA DE LAS 5 MATERIAS CITADAS

**Mg.** El método más simple de obtener el magnesio es calentando la giobertita, con lo que se produce la reacción:



y el óxido generado, después de concluida la reacción (1), se reduce con carbono. Últimamente se está reduciendo al óxido de magnesio con ferro-silicio; la reacción se efectúa a poco más de 1.100° C; el hierro no interviene en la reducción, sólo el silicio; la reacción es:



y los vapores del magnesio son conducidos a un enfriador condensándose, posteriormente, en un recipiente; así se consigue un magnesio de gran pureza; es más adecuado reducir al óxido de magnesio con ferro-silicio que con silicio porque, a poco más de 1.100° C, los átomos de silicio fluyen mejor entre los átomos del hierro que entre los átomos del mismo silicio; tanto el hierro como el silicio, puros, funden a cerca de 1.500° C y a esas temperaturas comienzan a fluir, pero el silicio del ferro-silicio fluye a poco más de 1.100° C. El proceso tiene que ser realizado en atmósfera inerte para que el magnesio no se oxide con el oxígeno del aire.

Aún cuando el óxido de magnesio también puede prepararse (y a partir del óxido de magnesio obtener el magnesio) tostando otros minerales del magnesio, además de la giobertita, en los últimos años se está consiguiendo magnesio, y además barato, de las aguas del mar ; de las aguas del mar (y también de algunos yacimientos subterráneos) se obtiene primeramente el cloruro de magnesio, que se separa de las demás sales que lo acompañan mediante complicados procesos físicos; el cloruro de magnesio así obtenido contiene algunas impurezas, pero no constituyen inconveniente alguno sino al contrario, porque normalmente las impurezas ayudan a bajar el punto de fusión del cloruro de magnesio; fundiendo este

cloruro de magnesio y aplicándole un tratamiento electrolítico, regulando el voltaje del tratamiento electrolítico para que se neutralice solamente el magnesio en el electrodo negativo, se obtiene el magnesio; el tratamiento, igual que sucede con el berilio, es análogo al estudiado para obtener el sodio a partir de su cloruro fundido, porque el magnesio fundido también es menos denso que su cloruro fundido, manteniéndose en el nivel superior del líquido.

**MgO.** El óxido de magnesio se obtiene, como se ha dicho, descomponiendo mediante calor la giobertita; también se obtiene descomponiendo mediante calor otros minerales del magnesio, por ejemplo calentando el olivino ó peridoto:

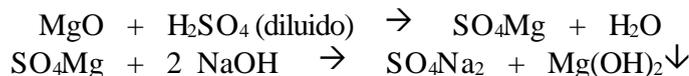


separándose el MgO porque se mantiene sólido a muy altas temperaturas.

**Mg(OH)<sub>2</sub>.** El hidróxido de magnesio pudiera obtenerse haciendo reaccionar MgO con H<sub>2</sub>O ; la reacción sería:



pero existe el inconveniente de que, tanto el MgO como el Mg(OH)<sub>2</sub>, son muy poco solubles en el agua; debido a esto, el método usual de obtención del hidróxido de magnesio es el que indican las reacciones:



es decir, primero se obtiene el sulfato magnésico y, después, a la solución acuosa del sulfato magnésico se le añade hidróxido sódico; el hidróxido magnésico precipita al fondo del recipiente que contiene a la solución, por ser muy poco soluble en el agua.

**CO<sub>3</sub>Mg.** Como se encuentra libre en la Naturaleza, no es necesario obtener el carbonato de magnesio; es el mineral llamado giobertita ó magnesita que, además, es abundante.

**(SiO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> Ca Mg.** Por su abundancia, tampoco es necesario obtener el asbesto ó amianto; se indicaron antes, incluso, las zonas de La Tierra donde están sus mayores yacimientos.

## CALCIO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

El calcio es un elemento abundante; se relacionan sus principales minerales:

**carbonato cálcico, CO<sub>3</sub>Ca**  
**yeso, SO<sub>4</sub>Ca · 2 H<sub>2</sub>O**  
**fluorita ó espato flúor, F<sub>2</sub>Ca**  
**apatito, F<sub>2</sub>Ca · 3 (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>**

### fosforita, $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3\dots$

Aclaremos que el carbonato cálcico se encuentra en la Naturaleza formando diversos tipos de minerales: piedra caliza, mármol, en las modalidades cristalinas denominadas calcita y aragonito, estalactitas y estalagmitas, espato de Islandia, etc...

También existen compuestos del calcio en las aguas de los mares, siendo este calcio el “causante” de los caparazones que tienen algunos animales marinos.

## APLICACIONES DEL CALCIO Y DE SUS COMPUESTOS

El calcio se emplea aleado con plomo, para endurecer al plomo, y también en usos industriales varios, principalmente como reductor.

El carbonato cálcico, en su estructura más abundante y económica, que es cuando constituye las piedras calizas, se utiliza para fabricar vidrios y cementos ; en su estructura marmórea se emplea como ornamento en la edificación. También se utiliza la piedra caliza para obtener cal. Las otras modalidades cristalinas del  $\text{CO}_3\text{Ca}$  carecen de aplicaciones industriales destacables; incluso pueden ser intocables, como es el caso de las estalactitas y de las estalagmitas, que se encuentran en grutas constituyendo unos notables atractivos turísticos.

El óxido cálcico se emplea para elaborar soluciones alcalinas, para fabricar carburo cálcico y en varios procesos industriales (vidrios, depuración de aguas, neutralizante, etc...). También tiene los mismos usos que el hidróxido cálcico.

El hidróxido cálcico se utiliza para elaborar diversos materiales empleados en la construcción.

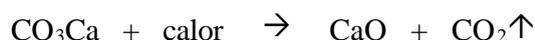
El yeso cocido, cuya fórmula es  $(\text{SO}_4\text{Ca})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ó  $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ), es utilizado en la construcción, y también en cirugía para endurecer los vendajes y para fijar roturas óseas ; **es la escayola.**

El bisulfito cálcico se emplea en las industrias de fabricación de las pastas del papel.

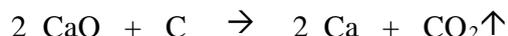
El carburo cálcico se usa para fabricar acetileno; también para fabricar cianamida cálcica.

## OBTENCIÓN DE CADA UNA DE LAS MATERIAS ANTERIORES

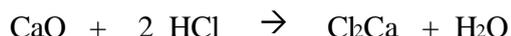
**Ca.** Para obtener el calcio deberemos partir de su compuesto más abundante que es el carbonato cálcico y que, al calentarlo, se descompone así:



Una vez obtenido el  $\text{CaO}$  puede reducirse con carbono pero, como el calcio es un metal muy activo, la reducción, que es esta:



tendría que realizarse en una atmósfera inerte, para que no se oxide el Ca; el conseguir la atmósfera inerte es relativamente caro y debido a ello es más económico el proceso que se describe seguidamente. En primer lugar se produce  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  vertiendo el CaO en una solución acuosa, y concentrada, de HCl que contenga doble número de moles de HCl que del CaO que se le vierte, con lo que se efectúa la reacción:



posteriormente se calientan los productos conseguidos evaporándose el agua y fundiéndose el cloruro cálcico y, finalmente, mediante electrólisis de la sal  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  fundida, se obtiene el Ca utilizando un procedimiento análogo al empleado para obtener el sodio a partir de su cloruro fundido, ya que el calcio fundido también es menos denso que el cloruro cálcico fundido (recuérdese que esto mismo se dijo al explicar la obtención del berilio y del magnesio).

**$\text{CO}_3\text{Ca}$ .** El carbonato cálcico no hace falta obtenerlo porque existe libre y abundante en la Naturaleza.

**CaO.** El óxido cálcico se obtiene como se ha indicado al analizar el proceso de obtención del calcio.

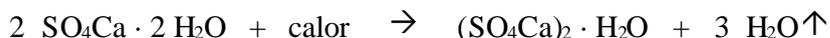
**$\text{Ca}(\text{OH})_2$ .** El hidróxido cálcico se obtiene, sencillamente, vertiendo óxido cálcico en agua; la reacción es:



desprendiéndose calor.

Al hidróxido cálcico se le suele denominar cal apagada; **al óxido cálcico se le denomina cal viva.**

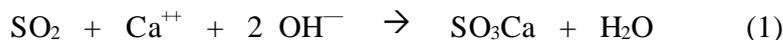
**$(\text{SO}_4\text{Ca})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .** El yeso cocido se obtiene calentando el yeso a una temperatura de  $110^\circ \text{C}$  ?  $120^\circ \text{C}$ ; se efectúa la reacción:



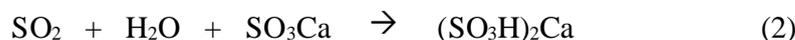
**$(\text{SO}_3\text{H})_2\text{Ca}$ .** El bisulfito cálcico se obtiene haciendo pasar gran cantidad del gas anhídrido sulfuroso,  $\text{SO}_2$ , a través de una suspensión acuosa de hidróxido cálcico; aclaremos que es esto de la suspensión acuosa; el hidróxido cálcico es poco soluble en el agua pero, mezclando exceso de hidróxido cálcico pulverizado con agua, aún cuando sean pocas las moléculas de hidróxido cálcico que estén disueltas en el agua, una apreciable cantidad del hidróxido cálcico queda suspendido en el suspensor (el suspensor es el agua); queda suspendido en forma de diminutas partículas y, cada partícula, está integrada por varias moléculas del hidróxido cálcico; a esta suspensión se la denomina **lechada de cal**; bien, pues las pocas moléculas disueltas, por el hecho de ser pocas moléculas, están diluidas y totalmente ionizadas así:



y al pasar el gas  $\text{SO}_2$ , a través de la suspensión, o sea de la lechada de cal, reacciona de esta forma.



y posteriormente así:



por eso se dijo, al iniciar la explicación de este proceso de obtención, que se hacía pasar gran cantidad de anhídrido sulfuroso para que, con gran cantidad de  $\text{SO}_2$ , se realice primero la reacción (1) y después la reacción (2).

Debido a que al efectuarse la reacción (1), desaparecen los iones  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{OH}^-$ , que es lo mismo que decir que desaparecen moléculas  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  disueltas, el agua disuelve más moléculas del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; en efecto, **la cal apagada está distribuida entre las moléculas disueltas (que son pocas) y las moléculas suspendidas (que son muchas), y si las moléculas disueltas desaparecen se genera la transformación:**



con lo que vuelven otra vez a efectuarse las reacciones (1) y (2), continuándose el proceso hasta que todo el hidróxido cálcico se haya convertido en bisulfito cálcico y, en ese momento, se deja de hacer pasar el gas  $\text{SO}_2$  a través de la solución (decimos ahora solución, en lugar de suspensión, porque el bisulfito cálcico sí es soluble en el agua).

**C<sub>2</sub>Ca.** El carburo cálcico se obtiene calentando cal viva y carbono en un horno eléctrico a unos 3.000° C; la reacción es:



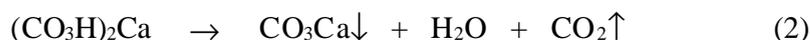
por lo que el número de moles de carbono debe de ser igual al triple del número de moles de cal; el carburo cálcico, debido a la alta temperatura del horno, se extrae líquido del horno y se solidifica al enfriarse. Al estudiar el  $\text{C}_2\text{Ca}$  entre los compuestos del carbono, se analizan los procesos mediante los que se consiguen ahorros energéticos.

Finalmente, y como curiosidad, se va a exponer de una forma somera como se originan las estalactitas y las estalagmitas. El agua de las lluvias disuelve al gas  $\text{CO}_2$  de la atmósfera, generándose una solución acuosa de  $\text{CO}_2$  que se introduce en las tierras; esta solución, al entrar en contacto con zonas calizas, reacciona estableciéndose el equilibrio:



pero como el bicarbonato cálcico sí es soluble en el agua (el carbonato no), el bicarbonato cálcico es “arrastrado”, disuelto, por las mismas aguas de las lluvias, fluyendo subterráneamente la solución acuosa de bicarbonato cálcico; dado que el bicarbonato cálcico desaparece, por ser “arrastrado” por las aguas de las lluvias, el equilibrio (1) se desplaza en este sentido  $\rightarrow$ , pudiéndose generar y disolver más cantidad de bicarbonato cálcico en las aguas de las lluvias que siguen, ~~en las aguas de las lluvias que siguen 10 minutos ó 15 minutos después de las primeras aguas, o sea que estamos hablando de un proceso continuo de lluvias;~~ cuando la solución acuosa de bicarbonato cálcico llega a una cavidad (o

caverna), y sale al exterior, libera el gas  $\text{CO}_2$  según la reacción:



y el gas  $\text{CO}_2$  pasa a la atmósfera precipitándose el  $\text{CO}_3\text{Ca}$ . Si la reacción (2) se realiza en la parte alta de la caverna, los precipitados se denominan estalactitas; si la reacción (2) se realiza en el suelo de la caverna, los precipitados se denominan estalagmitas.

## **ESTRONCIO**

### **SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:**

Prácticamente sólo se encuentra en los minerales:

**estroncianita,  $\text{CO}_3\text{Sr}$  y  
celestina,  $\text{SO}_4\text{Sr}$**

que, además, son poco abundantes.

### **APLICACIONES DEL ESTRONCIO Y DE SUS COMPUESTOS**

Debido a que el estroncio tiene unas propiedades muy análogas a las del calcio, como el calcio es abundante en la Naturaleza y el estroncio no, el estroncio carece de aplicaciones industriales; se utiliza siempre el calcio, que es mucho más barato, en lugar del estroncio.

Quiere decirse que el estroncio puede obtenerse de la estroncianita, exactamente igual que el calcio se obtiene de la caliza, pero si la caliza es mucho más abundante que la estroncianita, y el estroncio tiene propiedades análogas a las del calcio, lo práctico es obtener calcio (y utilizar calcio) en lugar de obtener estroncio.

## **BARIO**

### **SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:**

En los minerales que siguen:

**witherita,  $\text{CO}_3\text{Ba}$  y  
baritina,  $\text{SO}_4\text{Ba}$**

o sea, igual que el estroncio, sus sales son el carbonato y el sulfato; estos 2 minerales son más

abundantes que los del estroncio.

## APLICACIONES DEL BARIO Y DE SUS COMPUESTOS

**Ba.** El bario se emplea en aleaciones y en usos industriales diversos, fundamentalmente como reductor porque reacciona fácilmente con el oxígeno.

**SO<sub>4</sub>Ba.** El sulfato de bario se utiliza como carga, o relleno, de diversos productos industriales; también se utiliza en pinturas y en medicina.

## OBTENCIÓN DE LAS 2 SUSTANCIAS ANTERIORES

El bario se obtiene, a partir de su carbonato, witherita, exactamente igual que se obtiene el calcio a partir de la caliza.

El sulfato de bario no hace falta obtenerlo, porque existe libre en la Naturaleza; es el mineral baritina. No obstante, si se deseara obtenerlo a partir de la witherita, por ejemplo porque se carezca de baritina, se haría así:



o sea vertiendo la witherita, después de triturada y de purificada, en una solución acuosa y diluida de ácido sulfúrico; el sulfato de bario es muy poco soluble en el agua, cosa lógica porque si fuera soluble no existiría abundante en la Naturaleza; el sulfato de bario conseguido mediante la reacción (1) es muy puro y puede ser empleado en medicina.

Añadamos, finalmente, que el peróxido de bario, BaO<sub>2</sub>, que se usa para elaborar peróxido de hidrógeno, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se obtiene calentando el óxido de bario en el aire; la reacción es:



y se efectúa la reacción (2) porque el BaO tiene la propiedad de captar fácilmente átomos de oxígeno del aire. El BaO se obtiene calentando la witherita, así:



## RADIO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

No existen en la Naturaleza minerales del radio; existen minerales en los que óxidos del radio están mezclados con óxidos de otros metales, como la pechblenda o la carnotita; la pechblenda y la carnotita,

contienen óxidos del uranio (es frecuente confundir la carnotita con la carnalita; recuérdese que la carnalita está integrada por cloruros del potasio y del magnesio).

## APLICACIONES Y OBTENCIÓN DEL RADIO

El radio es extraordinariamente radiactivo, lo que implica que sea muy inestable, aunque podría obtenerse por electrólisis de su cloruro fundido ; no obstante, es más económico en la práctica hacer uso de las propiedades radiactivas de otros elementos más estables que el radio, como por ejemplo el radón que, por otro lado, es uno de los elementos que se obtienen al desintegrarse el radio.

## GRUPO III A

El grupo III A está integrado por un gran número de metales, pero de ese elevado número de metales hay 4 que pueden considerarse como los fundamentales ó básicos; más adelante se relacionará la totalidad de los metales del grupo III A ; ahora sólo relacionamos los nombres, símbolos y pesos atómicos aproximados de esos 4 metales calificados como fundamentales ó básicos; son:

nombre	símbolo	peso atómico
escandio	Sc	45
ytrio	Y	89
lantano	La	139
actinio	Ac	227

Los 4 metales son muy escasos en la Naturaleza y carecen, debido a su escasez, de aplicaciones prácticas; no obstante, pueden obtenerse, igual que los metales alcalinos y que los metales alcalino-térreos, por electrólisis de sus cloruros fundidos.

En la tabla periódica, y por supuesto dentro del grupo III A, al lantano le siguen otros 14 metales que integran un grupo de metales llamados **lantánidos**; tanto el lantano como esos otros 14 metales tienen unas propiedades físicas y químicas extraordinariamente parecidas, por lo que es muy complicado aislar unos de los otros. Se denominan todos ellos con el nombre genérico de **tierras raras**; se relacionan sus nombres y sus símbolos:

cerio	Ce
praseodimio	Pr
neodimio	Nd
prometio	Pm
samario	Sm
europio	Eu

gadolinio Gd  
 terbio Tb  
 disprosio Dy  
 holmio Ho  
 erbio Er  
 tulio Tm  
 yterbio Yb  
 lutecio Lu

Al actinio le ocurre exactamente igual que al lantano, es decir que, en la tabla periódica y por supuesto dentro del grupo III A, le siguen otros 14 metales que integran un grupo de metales llamados **actínidos**; tanto el actinio como esos otros 14 metales tienen unas propiedades físicas y químicas muy parecidas, por lo que es muy complicado aislar unos de los otros. Se denominan todos ellos con el nombre genérico de **segundas tierras raras**; se relacionan sus nombres y sus símbolos:

torio Th  
 protactinio Pa  
 uranio U  
 neptunio Np  
 plutonio Pu  
 americio Am  
 curio Cm  
 berkelio Bk  
 californio Cf  
 einsteinio Es  
 fermio Fm  
 mendelevio Md  
 nobelio No  
 lawrencio Lw

Tanto las tierras raras, como las segundas tierras raras y, en general, todos los elementos del grupo III A, se encuentran en muy variados minerales y, además, muy escasos en la Naturaleza y por eso se denominan tierras “raras”. Lo del calificativo “raras” es porque son muy escasos, y lo de “tierras” es porque, realmente, las tierras de los campos están integradas por compuestos químicos complejos cuyas moléculas contienen metales, como el aluminio, el calcio, el sodio, el potasio,... y no es normal que las tierras contengan a los metales del grupo III A (**por no ser normal es por lo que se llaman “raras”**).

De todos los metales del grupo III A, los únicos importantes en la práctica son el cerio, el torio y el uranio; serán los únicos que estudiemos aunque al final, someramente, se exponga una aplicación del americio.

## CERIO

**SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:**

Principalmente en el mineral **monacita**, que es un fosfato complejo de cerio, de torio y de otros elementos.

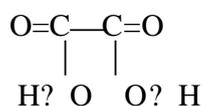
## APLICACIONES DEL CERIO Y DE SUS COMPUESTOS

El cerio se utiliza para elaborar unas aleaciones denominadas pirofóricas; son las piedras de los encendedores (relacione el alumno la palabra cerio con la palabra cerilla). También se utiliza en la industria del vidrio.

El sulfato de cerio se utiliza como oxidante.

## OBTENCIÓN DE LAS 2 MATERIAS CITADAS

**Ce.** Los elementos de las tierras raras se obtienen, como se ha dicho, mediante procedimientos muy complejos ; son procedimientos de laboratorio, realizados en pequeñas instalaciones, porque por la escasez de estos elementos no es rentable su obtención a escala industrial. Expondremos un ligero análisis de cómo puede obtenerse el cerio; la monacita, después de triturada y de purificada, se disuelve en una solución acuosa de ácido clorhídrico concentrado, obteniéndose cloruros de varios metales, todos ellos muy solubles en el agua; tratando la solución de los cloruros con ácido oxálico se consiguen oxalatos de esos varios metales, pero ahora ya las solubilidades de los oxalatos varían de unos metales a otros por lo que, mediante cristalización fraccionada y en determinadas condiciones, puede separarse el oxalato del cerio. Aclaremos que el ácido oxálico es el ácido etandioico, cuya fórmula desarrollada es:



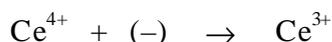
y la simplificada es  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ .

Aún cuando existen sales cerosas, con valencia + 3, y sales céricas, con valencia + 4, las más normales son las céricas ; supóngase que el oxalato obtenido es el cérico; su fórmula simplificada es  $(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Ce}$  ; si el oxalato cérico se calienta, se descompone así:



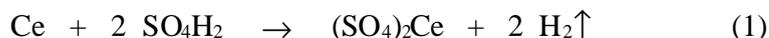
pero, ojo, el procedimiento es bastante más complejo de como se ha explicado ; lo que se ha explicado es una ligera idea teórica del proceso a seguir ; los límites del texto impiden profundizar más.

**(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce.** El sulfato cérico es oxidante porque, él, se reduce fácilmente a sulfato ceroso, de acuerdo con esta reacción electrónica:



Puede obtenerse el sulfato cérico vertiendo exceso del cerio en una solución acuosa de ácido sulfúrico

diluido; la reacción es:



y, cuando todo el ácido sulfúrico ha reaccionado, se retira el cerio sobrante del fondo del recipiente consiguiéndose una solución acuosa de sulfato cérico y así, en solución acuosa, es como se emplea el sulfato cérico al utilizarlo para oxidar. La reacción (1) ha de efectuarse en determinadas condiciones, para que no se produzca sulfato ceroso (algunos científicos lo denominan cerioso, en lugar de ceroso).

## TORIO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

En el mineral **monacita**, junto al cerio y otros metales.

En el mineral **torita**,  $\text{SiO}_4\text{Th}$ , aunque la fórmula real de la torita es más complicada, porque el ortosilicato de torio está unido a otras sales muy complejas.

## APLICACIONES DEL TORIO Y DE SUS COMPUESTOS

El torio, aleado con el wolframio, se utilizaba para fabricar filamentos de lámparas eléctricas de incandescencia, pero se ha dejado de utilizar **porque el valor del torio ha subido mucho últimamente, por ser un importante reactivo nuclear**; es un metal radiactivo muy estimable, ya que su vida media es larga, es decir, emite sus radiaciones tan lentamente que apenas se altera durante años, pudiendo considerarse como muy estable.

“Bombardeando” al torio con neutrones es posible generar uranio.

Dado el valor del torio, es lógico pensar que sus sales carezcan de utilidad práctica.

## OBTENCIÓN DEL TORIO

Se obtiene el torio, igual que el cerio, de la monacita; el proceso de obtención es el que se indicó para la obtención del cerio que, como entonces se dijo, es muy complejo; solamente se explicó una idea somera y teórica de la forma de realizar el proceso.

También puede obtenerse el torio de la torita, después de purificarla y de triturlarla, disolviéndola en la solución acuosa de un ácido y sometiendo, la solución acuosa resultante, a un tratamiento tan complejo como cuando se parte de la monacita como materia prima.

Digamos, por último, que el torio suele estar combinado con la valencia + 4, y con esta valencia es como se encuentra combinado en la torita.

## URANIO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

En los minerales que siguen:

**pechblenda, que contiene óxidos del uranio**  
**carnotita,  $V_2O_5 \cdot 2 UO_3 \cdot K_2O \cdot 3 H_2O$**

y en otros minerales menos abundantes.

## APLICACIONES DEL URANIO Y DE SUS COMPUESTOS

El uranio se utiliza para producir energía nuclear

Dado el elevado valor del uranio, sus sales carecen de utilidad práctica destacable.

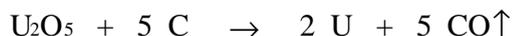
## OBTENCIÓN DEL URANIO

La pechblenda contiene una mezcla de óxidos del uranio aunque, lógicamente, con impurezas. Los óxidos del uranio son:

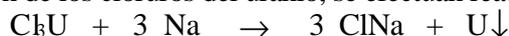
**$U_2O_3$**   
 **$UO_2$**   
 **$U_2O_5$  y**  
 **$UO_3$**

es decir que el uranio se combina con las valencias + 3, + 4, + 5 y + 6.

La pechblenda triturada puede reducirse con carbono triturado, en un horno eléctrico, reaccionando los óxidos del uranio por ejemplo:



pero es mejor disolver la pechblenda, después de triturada y de purificada (esto de triturar y de purificar es un tratamiento habitual que se realiza con todos los minerales; por supuesto, también se realiza antes de intentar reducir a la pechblenda en un horno eléctrico), en una solución acuosa de ácido clorhídrico consiguiéndose cloruros del uranio; se dijo que es mejor porque, por este procedimiento, es más fácil separar las impurezas que siempre contiene el mineral; posteriormente, si se vierte exceso de un metal alcalino triturado, en la solución de los cloruros del uranio, se efectúan reacciones como:



precipitándose, en determinadas condiciones, el uranio prácticamente puro; **observe el alumno que el Na actúa como reductor, oxidándose él**; otra observación: el exceso del Na es para que parte del sodio reaccione con el agua; el emplear exceso de sodio carece de importancia desde el punto de vista económico, ~~porque el sodio es uno de los metales más baratos.~~

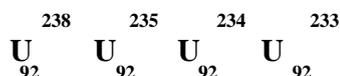
Si el uranio se obtiene de la carnotita (insisto, no confundir con la carnalita), y debido a que la carnotita contiene vanadio, es más adecuado el tratamiento (después de purificar y de triturar) del horno eléctrico, reduciendo la carnotita con carbono triturado; en efecto, si la temperatura del horno es de unos 1.200° C, el potasio “se va” con los gases desprendidos al efectuarse la reducción, el vanadio es sólido a esa temperatura (el vanadio funde a más de 1.700° C) pero el uranio es líquido, por lo que pueden separarse fácilmente los 2 elementos; quiere decirse que este proceso sirve para obtener, al mismo tiempo, uranio y vanadio.

Por último, se va a explicar someramente en que consiste la fisión nuclear, que es el origen de la energía nuclear. Los núcleos de los átomos del uranio, al ser “bombardeados” con neutrones, tienen la propiedad de poder romperse (de poder fisionarse), por ejemplo según reacciones como:



y mediante esta reacción un átomo de uranio cuyo peso atómico sea igual a 236, se parte generando 2 átomos, uno de peso atómico 95 (molibdeno) y otro de peso atómico 139 (lantano), más 2 neutrones; estos 2 neutrones inciden en otros 2 núcleos de átomos del uranio, partiéndolos y volviéndose a producir, **Y AHORA 2 VECES**, la reacción (1), con lo que se originarán 4 neutrones que inciden en otros 4 núcleos del uranio, y así sucesivamente; esto es lo que se denomina **reacción en cadena**; pero lo más importante de todo esto es que cada vez que se efectúa la reacción (1) hay una pérdida de masa que se transforma en energía; cuando desaparecen pequeñas cantidades de masa, por transformarse en energía, la energía que se origina es enorme, aunque las masas que desaparezcan sean muy pequeñas; **esta es la denominada energía nuclear**, es decir la energía producida al romperse núcleos y desaparecer (por “culpa” de la rotura de los núcleos) masas.

El uranio tiene 92 electrones alrededor de su núcleo, por lo que tendrá 92 protones en el núcleo; el número de neutrones contenidos en el núcleo del uranio es variable, siendo varios los isótopos del uranio; en la Química Nuclear se distinguen los isótopos del uranio de la forma siguiente:



o sea el número atómico como subíndice y, a modo de exponente, el peso atómico; por ejemplo, el primero de los uranios expuestos, que tiene un peso atómico igual a 238, contiene en su núcleo 92 protones luego su número de neutrones es:

$$238 - 92 = 146 \text{ neutrones}$$

Completemos este estudio relacionando isótopos del torio:



Se han indicado, tanto para el uranio como para el torio, algunos de sus isótopos habituales, pero existen otros más, cosa lógica dada la facilidad que tienen estos elementos para emitir y para aceptar partículas radiactivas.

### Apéndice al grupo III A

Aún cuando sólo se han analizado 3 metales del grupo III A, el cerio, el torio y el uranio, últimamente están teniendo aplicaciones muy interesantes pequeñas cantidades de otros metales del mismo grupo III A; por supuesto tienen que ser pequeñas cantidades porque los metales son muy escasos.

Por ejemplo el americio (concretamente el americio? 241), por el hecho de emitir radiaciones gamma, lo emplean las modernas embotelladoras de cerveza para separar las botellas vacías a la salida de la embotelladora; los rayos gamma no pasan a través de las botellas llenas de cerveza pero sí pasan a través de las botellas vacías y, cuando una botella sale de la embotelladora vacía, los rayos gamma atraviesan la botella vacía e inciden en un receptor que, instantáneamente, al recibir la radiación, actúa y expulsa a la botella vacía. Es ventajoso el hecho de que el americio? 241 tenga una vida media larga, superior a los 20 años.

## GRUPO IV A

El grupo IV A lo integran tres metales; se relacionan sus nombres, símbolos y pesos atómicos aproximados:

<b>titanio</b>	<b>Ti</b>	<b>48</b>
<b>zirconio</b>	<b>Zr</b>	<b>91</b>
<b>hafnio</b>	<b>Hf</b>	<b>178'5</b>

conociéndose al grupo por el nombre de **la familia del titanio**; el titanio y el zirconio se utilizan para fabricar aceros especiales; al hafnio, como más adelante se expone, suele considerársele como una impureza del zirconio.

Los átomos de estos tres metales tienen 4 electrones en su capa externa, y lo normal es que se combinen perdiendo esos 4 electrones, por lo que su valencia más habitual es + 4, aunque también se combinan con otras valencias.

## TITANIO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

Su mineral más común es la **ilmenita**,  $\text{TiO}_3\text{Fe}$ .

Es frecuente y curioso que el titanio reemplace al silicio en algunos minerales; más claro: en algunos minerales del silicio, cuyas moléculas son silicatos complejos, algunas de sus moléculas en lugar de átomos del silicio contienen átomos del titanio.

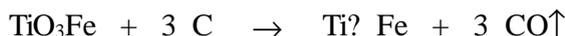
### APLICACIONES DEL TITANIO Y DE SUS COMPUESTOS

El titanio se utiliza para fabricar aceros especiales, de gran resistencia y tenacidad; se denominan ferro-titanios.

El dióxido de titanio se emplea en la fabricación de pinturas.

### OBTENCIÓN DE LAS MATERIAS CITADAS

**Ferro-titanio.** Dado que el titanio, puro, carece de aplicaciones prácticas, va a analizarse como se obtiene la aleación de hierro y de titanio; lógicamente partiremos de la ilmenita que, después de triturarla y de purificarla, puede reducirse con carbono triturado en un horno eléctrico ; la reacción es:



y al ferro-titanio obtenido (que a la temperatura del horno está en estado líquido) se le añade la cantidad de hierro necesaria para que la proporción del hierro sea la que corresponda al tipo de acero aleado que se desee fabricar; las propiedades físicas de las aleaciones  $\text{Ti? Fe}$  dependen de las proporciones en las que intervengan uno y otro metal; la aleación obtenida directamente de la ilmenita, sin añadirle hierro, es poco densa y se utiliza en la industria aeronáutica.

**TiO<sub>2</sub>.** El dióxido de titanio puede obtenerse también a partir de la ilmenita, aprovechando el hecho de que el ácido clorhídrico reacciona mejor con el hierro que con el titanio; en efecto, EN DETERMINADAS CONDICIONES, si la ilmenita triturada y purificada se vierte en una solución acuosa de ácido clorhídrico se efectúa la reacción:



y, mediante calor, se evapora el agua y se volatiliza el cloruro de hierro, quedando en el fondo del recipiente el dióxido de titanio bastante puro.

Obsérvese que, si se quisiera obtener titanio puro, se conseguiría reduciendo su óxido.

Por último digamos que los titanatos son bastante estables; la ilmenita es el titanato ferroso, teniendo en ella el titanio valencia + 4. No obstante, existen algunos compuestos en los que el titanio tiene valencia + 3, y estos compuestos suelen ser reductores enérgicos, oxidándose fácilmente su titanio según la reacción electrónica que sigue:



## ZIRCONIO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

En los minerales que siguen:

**circón,  $\text{SiO}_4\text{Zr}$  y  
circonia,  $\text{ZrO}_2$**

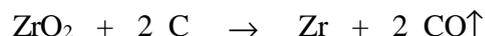
### APLICACIONES DEL ZIRCONIO Y DE SUS COMPUESTOS

El zirconio se utiliza para fabricar aceros especiales.

El dióxido de zirconio se emplea como material refractario, ya que funde a cerca de 3.000° C.

### OBTENCIÓN DE LAS 2 MATERIAS CITADAS

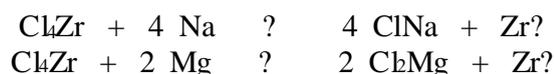
. El zirconio puede obtenerse reduciendo la circonia, con carbono a altas temperaturas, en un horno eléctrico; la reacción es:



Sin embargo, interesa obtener el zirconio a partir del circón porque, además de ser más abundante que la circonia, la circonia tiene utilidad práctica directa como material refractario. Si el circón, triturado y purificado, se funde en un horno eléctrico con carbono triturado, se obtiene una mezcla fundida de carburo de zirconio, de carburo de silicio (**fíjense en que el carbono, a altas temperaturas, se une directamente a gran número de elementos**), de otros carburos procedentes de las impurezas y de carbono **sólido**, ya que es necesario que exista exceso de carbono para que la reacción sea total; posteriormente, a través de la mezcla de los carburos fundidos y del carbono **sólido**, y en determinadas condiciones, se hace pasar gas cloro; el gas cloro desplaza al carbono de los carburos, transformando los carburos fundidos en cloruros en estado gaseoso; la separación de unos cloruros de los otros cloruros es compleja y hay que realizarla en unas condiciones muy especiales; una de las condiciones, que es utilizada para separar el cloruro de silicio, es que el cloruro de silicio reacciona con el agua así:



por lo que pasando la mezcla de los cloruros gaseosos a través de agua se efectúa la reacción (1); pero dejemos las condiciones que, como se ha indicado, son complejas y supongamos que tenemos separado el cloruro de zirconio; del cloruro de zirconio se obtiene el zirconio reduciéndolo con un metal alcalino o con un metal alcalino-térreo pero, ojo, no en soluciones acuosas porque los metales alcalinos (y también los alcalino-térreos) reaccionarían con el agua; las reacciones tienen que efectuarse entre los reaccionantes fundidos; se exponen dos ejemplos de reacciones:



separándose el zirconio por ser sólido a la temperatura a la cual se realiza la reacción; el zirconio funde a cerca de 2.000° C.

**ZrO<sub>2</sub>**. Existe libre en la Naturaleza, por lo que no es necesario obtenerlo

Por último, digamos que el zirconio, igual que el titanio, aún cuando su valencia habitual sea + 4, también se combina con la valencia + 3.

## HAFNIO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

Fundamentalmente en los minerales del zirconio; a veces, esos minerales contienen hasta un 30 % de hafnio.

### APLICACIONES DEL HAFNIO Y DE SUS COMPUESTOS

Carece de aplicaciones prácticas.

Al hafnio puede considerársele como una impureza del zirconio, y los minerales de zirconio que tienen poco hafnio son más valiosos que los que tienen mucho hafnio, ya que la separación del hafnio es muy laboriosa; como las propiedades químicas del hafnio son muy parecidas a las del zirconio, la separación de los dos metales es muy compleja, y hay que hacerla mediante una complicada cristalización fraccionada; mediante una costosa cristalización fraccionada.

## GRUPO V A

El grupo V A lo forman 3 metales; se relacionan sus nombres, símbolos y pesos atómicos aproximados:

<b>vanadio</b>	<b>V</b>	<b>51</b>
<b>niobio</b>	<b>Nb</b>	<b>93</b>
<b>tántalo</b>	<b>Ta</b>	<b>181</b>

conociéndose al grupo por el nombre de la **familia del vanadio**; los 3 metales se utilizan para fabricar aceros especiales, aunque el niobio es tan escaso que prácticamente carece de aplicaciones.

Es de destacar la alta temperatura de fusión del tántalo; unos 3.000° C.

Se combinan los elementos de “esta familia” con muy variadas valencias, todas positivas, pero la más normal es + 5, o sea perdiendo sus átomos los 5 electrones de la capa externa.

Es característico de los elementos de la familia del vanadio el que, a altas temperaturas, son relativamente activos, pudiéndose combinar con el carbono, con el oxígeno y **con el nitrógeno**.

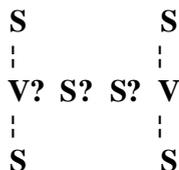
## VANADIO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

En los minerales que siguen:

**vanadinita,  $(VO_4)_2Pb_3 \cdot Cl_2Pb$**   
**carnotita,  $V_2O_5 \cdot 2 UO_3 \cdot K_2O \cdot 3 H_2O$**   
**patronita,  $S_3V$**

En la patronita la valencia del vanadio es + 5, aunque parezca que es + 6 ; puede intuirse que, para que la valencia del vanadio en la patronita sea + 5, su fórmula desarrollada tenga que ser:



por lo que la fórmula simplificada de la molécula será  $V_2S_6$ , en lugar de  $VS_3$ .

## APLICACIONES DEL VANADIO Y DE SUS COMPUESTOS

El vanadio se utiliza aleado con el acero; los aceros “al vanadio” son muy resistentes a la tracción.

El pentóxido de vanadio se emplea como catalizador; también son catalizadores algunas sales derivadas del pentóxido de vanadio, o sea los vanadatos.

## OBTENCIÓN DE LAS MATERIAS CITADAS

V. El vanadio se obtiene de sus minerales, después de purificarlos, tostándolos con exceso de aire; de esta forma se consigue el  $V_2O_5$  si el mineral es la patronita, pero si el mineral es la vanadinita lo que se produce es una mezcla de óxidos del vanadio y del plomo; posteriormente los óxidos (tanto si se parte de la patronita como si se parte de la vanadinita) se reducen con carbono en hornos eléctricos; caso de haber partido de la vanadinita, a la temperatura de unos  $1.000^\circ C$ , el vanadio, sólido, queda flotando sobre el plomo, líquido, separándose fácilmente el vanadio.

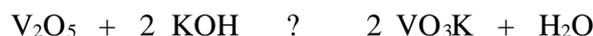
Debido a que a altas temperaturas, como ya se ha dicho, el vanadio puede combinarse con el carbono (además de, también, poder combinarse con el oxígeno y **con el nitrógeno**), el vanadio obtenido como se ha descrito no es puro, por contener algo de carburo de vanadio; no obstante, a pesar de sus impurezas, los aceros aleados con ese vanadio algo impuro tienen las cualidades exigidas para su uso: alta resistencia a la tracción. También el óxido del vanadio puede reducirse con el aluminio, pero la aluminotermia es más cara que la reducción con el carbono y, como el producto conseguido reduciendo con carbono es válido, lo económico es reducir con carbono.

Por supuesto, también se obtiene el vanadio utilizando como materia prima a la carnotita; el tratamiento de la carnotita se analizó al estudiar el uranio.

**$V_2O_5$ .** El pentóxido de vanadio se obtiene al tostar los minerales del vanadio (como acaba de explicarse); si de la tostación resulta una mezcla del pentóxido de vanadio y de otros óxidos metálicos, pueden separarse con relativa facilidad realizando un tratamiento de solidificación fraccionada; a continuación se aclara qué es eso de la solidificación fraccionada; se eleva la temperatura del conjunto de los óxidos hasta fundirlos; después se enfría la mezcla líquida y se separa el óxido que primeramente se solidifique; se sigue enfriando y se separa el siguiente óxido que siga al anterior en su punto de solidificación, y así continuamos hasta que toda la mezcla se solidifique; los óxidos conseguidos como se acaba de narrar no son puros, porque siempre retienen a otros óxidos (queremos decir que cuando solidifica un óxido siempre se solidifica con él algo de otro óxido, aunque aún no se haya llegado a la temperatura de solidificación de este último óxido); no obstante, la purificación de todos los óxidos puede conseguirse repitiendo varias veces el proceso de la fundición y de la solidificación; por ejemplo si el primer óxido solidificado contiene un 10 % de otro óxido, al volverlo a fundir y al volverlo a solidificar ese 10 % se reduce a un 5 % (es un ejemplo), y repitiendo varias veces el proceso de la fundición y de la solidificación se llega a conseguir la purificación de ese primer óxido; de la misma forma se purifican todos los óxidos y, por el hecho de repetir varias veces las fundiciones y las solidificaciones, es por lo que

a este método de purificación se le denomina fraccionado (**proceso fraccionado es todo aquel proceso que se efectúa fraccionadamente, o sea repitiéndolo varias veces**).

El vanadio se combina con las valencias + 2, + 3, + 4 y + 5, pero los únicos compuestos importantes son aquellos en los que el vanadio está combinado con la valencia + 5, como es el caso del pentóxido  $V_2O_5$ . Vertiendo el pentóxido de vanadio en soluciones acuosas de bases “fuertes”, reacciona por ejemplo así:



generándose los vanadatos pero, ojo, hay 3 tipos de vanadatos, porque hay 3 ácidos vanádicos; son estos:

**$VO_3H$  que es el ácido metavanádico**  
 **$VO_4H_3$  que es el ácido ortovanádico**  
 **$V_2O_7H_4$  que es el ácido pirovanádico**

en los que, como siempre, el prefijo meta se utiliza para designar al ácido cuya molécula tiene menos átomos de hidrógeno por cada átomo de vanadio, y el prefijo orto se utiliza para designar al ácido cuya molécula tiene más átomos de hidrógeno por cada átomo de vanadio; en la molécula del ácido pirovanádico, por cada átomo de vanadio, hay 2 átomos de hidrógeno; el prefijo piro distingue al ácido cuya molécula es la suma de las moléculas del “meta” y del “orto”, es decir, si se suman los átomos de las moléculas de los ácidos “meta” y “orto” se obtiene la molécula “piro”.

La distinción de los variados tipos de ácidos mediante los prefijos “meta”, “orto” y “piro” se está repitiendo con frecuencia; se hace intencionadamente porque, dada su importancia, interesa que el alumno no lo olvide.

## NIOBIO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

En un mineral que es una mezcla del niobato ferroso y del tantalato ferroso cuya fórmula simple es:



y en el que las proporciones de niobato y de tantalato son variables; si predomina el niobato el mineral se llama **niobita**, pero si predomina el tantalato el mineral se llama **tantalita**; son muy pequeñas las cantidades que existen en la Naturaleza de niobita.

Puede recordarse fácilmente la fórmula (1) por su semejanza con el ácido nítrico,  $NO_3H$ , y con los nitratos; el nitrato ferroso es  $(NO_3)_2Fe$ .

## APLICACIONES DEL NIOBIO Y DE SUS COMPUESTOS

Debido a que las cantidades que hay de niobita en la Naturaleza son muy pequeñas, tanto el niobio como sus compuestos no suelen emplearse en la práctica, por lo que aquí acabamos su estudio.

Digamos solamente que, combinado, su valencia normal es  $+5$ , y esta es la valencia que tiene en la niobita (niobato ferroso).

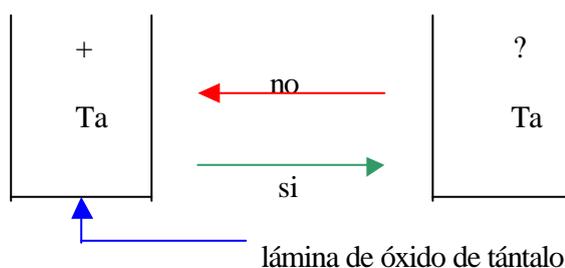
## TÁNTALO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

en el mineral denominado **tantalita**, descrito al estudiar el niobio; la tantalita es notablemente más abundante que la niobita.

## APLICACIONES DEL TÁNTALO Y DE SUS COMPUESTOS

El tántalo tiene la propiedad de que, a través de él, deja pasar a la corriente eléctrica cuando actúa de cátodo (negativo) en un proceso electrolítico, pero no deja pasar a la corriente eléctrica cuando actúa de ánodo (positivo), y no la deja pasar porque el ánodo se recubre de una finísima lámina de óxido, y el óxido de tántalo es aislante eléctrico impidiendo, de acuerdo con el esquema:



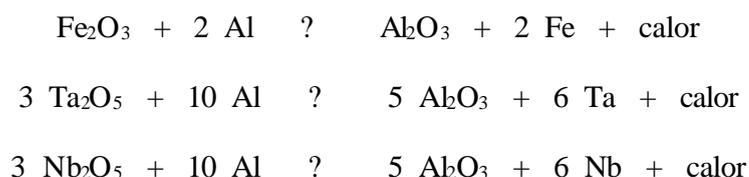
que la corriente pase según la flecha no, pero que sí pase según la flecha si; por este hecho, el tántalo recubierto de una finísima película de su óxido se emplea como rectificador de las corrientes eléctricas alternas; también se utiliza el tántalo aleado con el acero, fundamentalmente para fabricar herramientas de cirugía.

El carburo de tántalo, CTa, por su gran dureza incluso a altas temperaturas, se usa para fabricar herramientas de corte que mecanicen los aceros (herramientas de los tornos, de las fresadoras, de los cepillos, etc...).

Algunos tantalatos se utilizan como catalizadores; también para elaborar vidrios ópticos.

## OBTENCIÓN DE LAS MATERIAS CITADAS

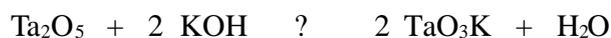
**Ta.** A partir del mineral se obtiene el óxido, de la misma forma que se explicó para el vanadio; como los minerales del tántalo siempre contienen niobio, lo que se obtiene es una mezcla de óxidos del tántalo, del niobio y del hierro; posteriormente, los óxidos se reducen en un horno eléctrico, utilizando como reductor al aluminio; cuando el reductor es el aluminio, al proceso se le denomina aluminotermia, porque se efectúa desprendiéndose gran cantidad de calor (termia es sinónimo de calor) ; las reacciones son:



puediéndose alcanzar temperaturas del orden de los 2.600° C y, a esas temperaturas, tanto el óxido de aluminio, como el niobio y como el hierro se encuentran fundidos y “sobre” el tántalo sólido (encima del tántalo sólido); quiere decirse que el tántalo, como funde a casi 3.000° C, se queda en el fondo del horno eléctrico, por lo que es fácil separarlo del líquido que tiene encima. Al enfriar el tántalo no se consigue un sólido compacto, sino polvos del tántalo; para transformar el tántalo en un sólido compacto hay que **sinterizarlo**, que consiste en lo siguiente: calentarlo a altas presiones y, entonces, en esas condiciones, las partículas metálicas del tántalo, aunque su estado sea el sólido, se sueldan entre sí formando una masa homogénea y compacta.

**CTa.** Como gran parte de los carburos, el carburo de tántalo se obtiene por unión directa del carbono pulverizado y del tántalo en el estado de polvos, antes de ser sinterizado, a altas temperaturas, por ejemplo en un horno eléctrico. El proceso tiene que ser realizado en atmósfera inerte, por ejemplo en el interior del gas helio, para que no se oxide el carbono.

**TaO<sub>3</sub>K.** Aunque el tántalo, como el vanadio y como el niobio, se combina con las valencias + 2, + 3, + 4 y + 5, sólo tienen utilidad práctica los compuestos en los que el tántalo está combinado con la valencia + 5 ; sus sales se llaman tantalatos y se obtienen, igual que los vanadatos, vertiendo el óxido del tántalo en una solución acuosa de una base “fuerte”; reacciona así:



pero como el óxido de tántalo siempre contiene óxido de niobio, además de óxido férrico, también se generarán niobato potásico y ferrato potásico; sin embargo, al ser más abundante el óxido de tántalo que el óxido de niobio, la solución resultante estará más concentrada en tantalato que en niobato y, al “forzar” la precipitación, las sales que antes precipitan son el tantalato potásico y el ferrato potásico que se separan, entre sí, mediante un tratamiento de cristalización fraccionada.

## GRUPO VI A

El grupo VI A lo forman 3 metales de los que, a continuación, se relacionan sus nombres, símbolos y pesos atómicos aproximados:

<b>chromo</b>	<b>Cr</b>	<b>52</b>
<b>molibdeno</b>	<b>Mo</b>	<b>96</b>
<b>wolframio</b>	<b>W</b>	<b>184</b>

conociéndose al grupo por el nombre de **la familia del cromo**.

Los 3 metales son de gran resistencia y dureza, y se utilizan aleados con el hierro para obtener aceros especiales; también se utilizan puros, o sea sin alearlos con el hierro.

Es de destacar la alta temperatura de fusión del wolframio: unos  $3.400^{\circ}\text{C}$ . El wolframio, que también se denomina **tungsteno**, es el elemento menos volátil de todo el sistema periódico; su punto de ebullición es de unos  $5.700^{\circ}\text{C}$ .

Los elementos de la familia del cromo tienden a formar ácidos de moléculas muy complejas; cada molécula de sus ácidos puede contener varios átomos del elemento; por este motivo no se analizarán minuciosamente los ácidos de la familia del cromo.

## CROMO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

En los minerales que siguen:

**cromita,  $(\text{CrO}_2)_2\text{Fe}$  y  
crocoita,  $\text{CrO}_4\text{Pb}$**

siendo la cromita mucho más abundante que la crocoita.

## APLICACIONES DEL CROMO Y DE SUS COMPUESTOS

El cromo se utiliza aleado para fabricar aceros de gran dureza y de gran resistencia; también para elaborar aceros inoxidables; los aceros “al cromo” se usan para fabricar cajas de seguridad, blindajes, cuchillos, herramientas de corte, etc...

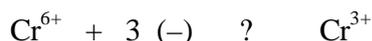
El cromo puro se emplea como recubrimiento protector y embellecedor pero, dado que la película de

chromo puede tener poros, el objeto a recubrir debe de recubrirse, antes, con una película de cobre.

El óxido crómico,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , se utiliza como pigmento (pintura).

Algunos cromatos, como el de plomo, el de bario, etc..., se usan como pigmentos (pinturas).

El dicromato potásico,  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ , es muy empleado como oxidante; se reduce normalmente así:



## OBTENCIÓN DE LAS SUSTANCIAS CITADAS

**Cr.** En la Naturaleza abunda la cromita, que es el cromito ferroso,  $(\text{CrO}_2)_2\text{Fe}$ ; reduciendo este mineral, después de purificarlo, en un horno eléctrico se obtiene una aleación de hierro y de cromo; la reducción con carbono no es completa; el reductor más adecuado es el aluminio (como se ha dicho, a la reducción con el aluminio se la denomina aluminotermia) y sus reacciones:



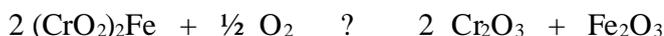
se efectúan desprendiendo gran cantidad de calor.

A las temperaturas que se alcanzan con el proceso aluminotérmico, unos  $3.000^\circ \text{C}$ , todos los productos (hierro, cromo y óxido de aluminio) están fundidos y el óxido de aluminio, por ser menos denso, queda flotando sobre la mezcla de los dos metales, separándose fácilmente el citado óxido; de esa forma se obtiene una aleación de hierro y de cromo a la que es posible adicionar los elementos, fundidos, necesarios para obtener la aleación especial que se desee elaborar.

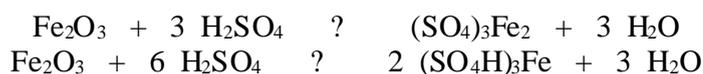
Dado que el proceso de separación del hierro y del cromo es laborioso, interesa emplear la cromita para producir aceros especiales, e incluso aceros inoxidable, y para obtener cromo puro es mejor emplear la crocoita; esto no quiere decir que la crocoita no pueda emplearse para obtener aceros especiales, ya que de hecho se emplea; lo que se quiere decir es que para obtener cromo puro lo económico es partir de la crocoita. De la crocoita, también aplicándole un tratamiento aluminotérmico, se consigue una mezcla fundida de sus dos metales, cromo y plomo, y enfriando la mezcla fundida a unos  $400^\circ \text{C}$  el cromo, sólido, queda flotando sobre el plomo líquido, ya que el plomo funde a  $327,5^\circ \text{C}$ , separándose fácilmente los dos metales.

También puede obtenerse cromo puro a partir del óxido crómico,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , reduciéndolo mediante el tratamiento de la aluminotermia; la forma de obtener el óxido crómico se analiza a continuación.

**$\text{Cr}_2\text{O}_3$ .** El óxido crómico puede obtenerse de la cromita; veamos como se obtiene; después de purificar el mineral, al tostar la cromita se efectúa la reacción que sigue:



obteniéndose una mezcla de dos óxidos; el óxido crómico se separa, de la mezcla de los dos óxidos, porque es “resistente” a los ácidos; quiere decirse que si la mezcla de los dos óxidos, que generalmente se encuentra en el estado de polvos, se vierte en una solución acuosa de ácido sulfúrico, se originan las reacciones:



quedando en el fondo del recipiente el óxido crómico sólido y puro.

Aclaración: partiendo de la cromita se acaba de obtener el óxido crómico, y partiendo del óxido crómico se puede obtener el cromo puro, pero fíjense en que este proceso de obtención del cromo puro es más caro que el proceso de obtención del cromo puro empleando la crocoita, y es más caro, sencillamente, porque este proceso se realiza en 3 fases: tostación, reacción con un ácido y aluminotermia; y partiendo de la crocoita sólo se necesita la última de estas 3 fases acabadas de citar para producir el cromo puro: aluminotermia.

**CrO<sub>4</sub>Pb y CrO<sub>4</sub>Ba.** En el óxido crómico, el cromo tiene valencia + 3; en los cromatos, el cromo tiene valencia + 6; aunque el cromo se combina con las valencias + 2, + 3 y + 6, solamente los compuestos de valencias + 3 y + 6 son importantes; sus sales se denominan cromitos y cromatos, respectivamente.

Aparentemente parece que existe una irregularidad en las nomenclaturas; la irregularidad aparente es que las sales del óxido crómico se denominan cromitos en lugar de cromatos; un cromito es, por ejemplo, CrO<sub>2</sub>Na, aunque su ácido no tiene la fórmula CrO<sub>2</sub>H, sino la fórmula CrO<sub>3</sub>H<sub>3</sub> que es el ácido cromoso y que puede descomponerse así:



generando óxido crómico, en lugar de anhídrido cromoso, y se llama óxido crómico porque no se combina con el agua formando ácido cromoso; **si se combinara con el agua se denominaría anhídrido cromoso.**

El cromato de plomo se encuentra libre en la Naturaleza; es el mineral crocoita. No obstante, como se obtiene igual que el cromato de bario, se va a explicar como se obtienen los dos; los dos cromatos son insolubles en el agua; preparemos antes un cromato soluble en el agua a partir del Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; por supuesto, al óxido crómico hay que oxidarlo, pasándolo de su valencia que es + 3, a la valencia + 6; se oxida muy fácilmente porque calentándolo en el aire y en contacto con una sal que contenga, por ejemplo sodio, se efectúa la oxidación, transformándose el Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en CrO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>; quiere decirse que si calentamos en el aire una mezcla de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> se origina la reacción que sigue:



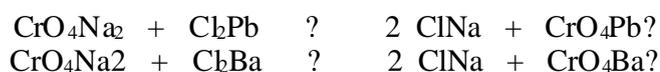
(posiblemente, el calificativo **crómico** del óxido crómico se deba a que, a partir de él, se obtienen los cromatos)

También puede obtenerse el cromato sódico si partimos de la cromita, por supuesto purificada y triturada, calentándola en el aire mezclada con el mismo carbonato citado; la reacción ahora es:



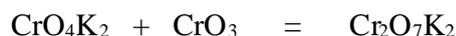
y al disolver en el agua la masa producida por esta última reacción, precipita el óxido férrico y se obtiene una solución acuosa de cromato sódico.

Bien, pues tanto el cromato de plomo como el cromato de bario pueden obtenerse a partir de una solución acuosa del cromato de sodio; en efecto, mezclando esta solución con otra solución acuosa de una sal soluble de plomo, ó con otra solución acuosa de una sal soluble de bario, como pueden ser los respectivos cloruros, obtenemos los cromatos de bario y de plomo; las reacciones son:



precipitándose en una solución el cromato de plomo, y en la otra solución el cromato de bario.

**Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>K<sub>2</sub>**. La valencia del cromo en el dicromato potásico es + 6, igual que en el cromato; si efectuamos esta suma:



resulta el dicromato, o sea que la fórmula de la molécula del dicromato se deduce de la fórmula de la molécula del cromato, sumándole la molécula del óxido CrO<sub>3</sub>.

Para obtener el dicromato potásico es lógico pensar que debemos partir del cromato potásico; el cromato potásico se obtiene exactamente igual que el cromato sódico, cuya obtención acaba de ser analizada, por supuesto utilizando carbonato potásico en lugar de carbonato sódico. Dado que la molécula del dicromato tiene, por cada átomo de cromo, menos “cantidad” de potasio que la molécula del cromato, será necesario “quitarle” potasio al cromato para conseguir el dicromato, y esto se hace adicionando al cromato un compuesto que reaccione bien con el potasio, como es el ácido sulfúrico; en efecto, si mezclamos una solución acuosa de cromato potásico con una solución acuosa **de ácido sulfúrico diluido**, en cantidades tales que el número de moles del cromato sea el doble que el número de moles del ácido sulfúrico, **en determinadas condiciones se efectúa la reacción:**



y las dos sales producidas se separan por cristalización fraccionada; la cristalización fraccionada se realiza evaporando el agua de la solución hasta que la solución se sature de una de las dos sales y, como las solubilidades de las dos sales son distintas, una sal cristaliza antes que la otra que es lo mismo que decir que una sal precipita antes que la otra, pero se dice “cristaliza” porque las dos sales precipitan en forma de cristales; el calificativo de “fraccionada” es debido a que, para efectuar una perfecta separación, hay que volver a disolver en agua, por separado, cada uno de los dos tipos de cristales, y volver a saturar y volver a cristalizar pero, además, varias veces; por eso se califica como “fraccionada” a la cristalización, porque no es una sola cristalización simple, única, sino que es una cristalización realizada por “etapas” ó por “fracciones”.

## MOLIBDENO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

En los minerales:

**molibdenita,  $S_2Mo$  y  
wulfenita,  $MoO_4Pb$**

### APLICACIONES DEL MOLIBDENO Y DE SUS COMPUESTOS

El molibdeno se utiliza aleado con el acero, con el que forma los denominados aceros rápidos, de gran ductilidad y de gran resistencia. También se utiliza, puro, para hacer filamentos de lámparas eléctricas de incandescencia.

El molibdato de plomo,  $MoO_4Pb$ , se usa como pigmento.

El óxido molíbdico,  $MoO_3$ , se emplea como catalizador en la hidrogenación de diversos compuestos orgánicos.

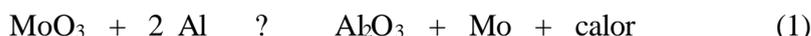
### OBTENCIÓN DE LAS 3 MATERIAS ANTERIORES

**Mo.** Se obtiene de la molibdenita, que es su mineral más abundante.

Como siempre se tratan los sulfuros, después de triturar y de purificar el mineral, el sulfuro se tuesta; la reacción de tostación es:



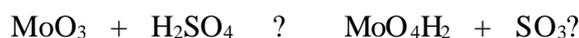
Una vez obtenido el óxido molíbdico hay que reducirlo; igual que ocurre con el óxido del cromo, el carbono no es un reductor adecuado para reducir al óxido de molibdeno; se necesita un reductor más “fuerte”, como es el aluminio; la reacción de reducción, que se efectúa en hornos eléctricos, es:



desprendiéndose gran cantidad de calor y produciéndose una mezcla fundida de óxido de aluminio y de molibdeno; ya se dijo que este proceso se denomina aluminotermia; de la mezcla fundida generada mediante la reacción (1), como el óxido de aluminio es menos denso que el molibdeno, es fácil extraer el molibdeno del fondo del horno.

**$MoO_4Pb$ .** El molibdeno forma compuestos con las valencias +4, +5 y +6, pero de todos ellos los más importantes son los de valencia +6, por ser los que tienen mayor utilidad práctica.

En el molibdato plumboso,  $\text{MoO}_4\text{Pb}$ , el molibdeno tiene valencia + 6. Como se encuentra libre en la Naturaleza, ya que es el mineral wulfenita, no es necesario obtenerlo. Caso de no disponer de wulfenita puede obtenerse de la molibdenita, después de tostada; en efecto, después de tostar la molibdenita, tratando al óxido originado con un ácido “fuerte”, se practican reacciones como:



y, posteriormente, el ácido molíbdico generado se hace reaccionar con una solución acuosa de cloruro plumboso,  $\text{Cl}_2\text{Pb}$ , precipitándose y separándose el molibdato plumboso; la reacción es:



En realidad los molibdatos suelen tener fórmulas bastante complejas pero, para facilitar a los alumnos su estudio, hemos preferido exponer fórmulas sencillas.

**MoO<sub>3</sub>**. El óxido molíbdico también puede ser denominado anhídrido molíbdico porque, aunque no reaccione con el agua, reacciona con soluciones acuosas básicas produciendo molibdatos. Se obtiene el óxido molíbdico a partir de la molibdenita, como se explicó al analizar la obtención del molibdeno.

## WOLFRAMIO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

En el **mineral wolframita**, que es un wolframato complejo de hierro y de manganeso, y en el **mineral scheelita**,  $\text{WO}_4\text{Ca}$  ; o sea que los dos minerales son wolframatos.

**Al wolframio también se le denomina tungsteno.**

### APLICACIONES DEL WOLFRAMIO Y DE SUS COMPUESTOS

El wolframio puro se emplea para fabricar filamentos de lámparas eléctricas de incandescencia, debido a su cualidad de que, incluso al rojo “blanco”, carece de presión de vapor, permaneciendo constante la masa de metal del filamento durante un tiempo indefinido; también se utiliza para construir contactos eléctricos, bujías, etc...; forma con el acero una aleación que conserva su dureza aunque el acero se encuentre al rojo “oscuro” y, por esta propiedad, los aceros “al wolframio” son muy empleados para fabricar herramientas de corte para los taladros, los tornos, los cepillos, etc...

El carburo de wolframio, CW, por su excepcional dureza, se usa para elaborar puntas cortantes; de CW es el filo cortante de las herramientas de corte (sólo la punta ó filo de la herramienta, no la

herramienta entera) de, por ejemplo, los tornos o los cepillos. El carburo de wolframio es una de las puntas de corte denominadas wídias; vulgarmente se denomina wídia a toda punta cortante de excepcional dureza; por ejemplo, a las puntas cortantes del carburo de tántalo, CTa, los operarios mecánicos las denominan wídias.

Si la herramienta, en esquema, es así:



y solamente la punta señalada con la flecha A es del material vulgarmente llamado wídia.

## OBTENCIÓN DE LAS SUSTANCIAS CITADAS

**W.** El wolframio puede obtenerse tanto de la wolframita como de la scheelita. Si, después de triturar y de purificar el mineral, se tuesta, en el caso de la scheelita obtendríamos óxido de wolframio mezclado con óxido del calcio, pero en el caso de la wolframita lo que se obtendría sería una mezcla de los óxidos de wolframio, de hierro y de manganeso; dado que el óxido de calcio es fácil de separar, porque es soluble en el agua y el óxido de wolframio no lo es (en las condiciones ambientales), parece lógico que se prefiera como materia prima a la scheelita, en lugar de a la wolframita pero resulta que la wolframita es más abundante que la scheelita; analicemos la obtención del wolframio a partir de la wolframita; quedamos en que se producía una mezcla de los óxidos de wolframio, de hierro y de manganeso; en principio, la separación de estos óxidos puede parecer laboriosa y costosa, pero no lo es porque los compuestos del wolframio tienen dos propiedades que permiten abaratar su obtención, y que son las que siguen:

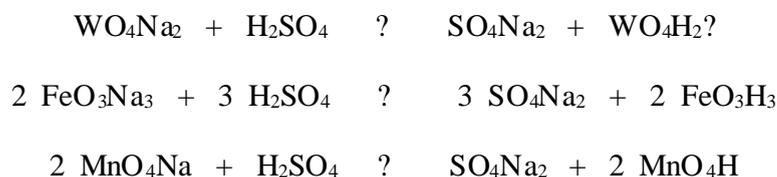
a) **el wolframato sódico,  $WO_4Na_2$ , es muy soluble en el agua**

b) **el ácido wolfrámico,  $WO_4H_2$ , precipita en solución acuosa ácida**

(en los compuestos del wolframio el metal puede estar combinado con todas estas valencias: + 2, + 3, + 4, + 5 y + 6 ; no obstante, ningún compuesto del wolframio tiene aplicaciones prácticas, excepto los wolframatos que, por otro lado, ~~su principal utilidad es para elaborar el wolframio~~).

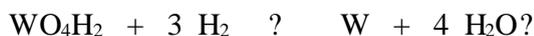
De las propiedades citadas se deduce que para obtener el wolframio interesa que todos los componentes de la wolframita se transformen en sus sales sódicas; si la tostación de la wolframita se efectúa mezclándola con una sal sódica, en determinadas condiciones se consigue que todos los componentes de la wolframita se transformen en sus sales sódicas; por ejemplo tostando la wolframita con carbonato sódico que es una sal barata, y con exceso de aire, todos los metales son oxidados y al máximo; quiere decirse que se obtienen wolframato sódico, ferrato sódico y permanganato sódico; posteriormente disolvamos las sales en el agua y, finalmente, tratemos la solución acuosa resultante con **exceso** de una solución acuosa del ácido sulfúrico diluido; como el ácido sulfúrico está diluido, se

producen reacciones como estas:



precipitándose únicamente el ácido wolfrámico porque la solución es ácida, ya que el proceso se realizó con **exceso** de ácido sulfúrico. Los demás productos son solubles en la solución acuosa del ácido sulfúrico.

El ácido precipitado se reduce en un horno eléctrico con un reductor; en este proceso el reductor más adecuado es el hidrógeno; la reacción de reducción es:



obteniéndose el wolframio en forma de polvos por lo que será necesario **sinterizarlo**, es decir someterlo a altas presiones y a altas temperaturas, con lo que se consigue que se “suelden” las partículas pulverulentas metálicas, generándose una masa homogénea y compacta que es muy dúctil; el wolframio puede estirarse y elaborar con él hilos de tan sólo 0'01 milímetros de diámetro.

**CW.** El carburo de wolframio se obtiene, como gran parte de los carburos, haciendo reaccionar a altas temperaturas y en un horno eléctrico polvos de carbono con polvos de wolframio (polvos de wolframio antes de ser sinterizado) pero, ojo, en atmósfera inerte para que no se oxide el carbono; la mejor atmósfera es la de un gas noble, por ejemplo el gas helio; el carburo de wolframio que se extrae del horno está en el estado físico de polvos, por lo que también será necesario **sinterizarlo** (igual que se ha expuesto para el wolframio).

## GRUPO VII A

El grupo VII A está integrado por tres metales; se relacionan sus nombres, símbolos y pesos atómicos aproximados:

manganeso	Mn	55
tecnecio	Tc	99
renio	Re	186

conociéndose al grupo por el nombre de **la familia del manganeso**; el tecnecio es muy escaso y prácticamente se desconocen sus características físicas.

Es de destacar la elevada temperatura de fusión del renio, que es de unos  $3.100^{\circ}\text{C}$ ; el manganeso funde a poco más de  $1.000^{\circ}\text{C}$ .

Los átomos de estos elementos tienen 7 electrones en su capa externa; cuando los elementos se combinan lo hacen perdiendo electrones, siendo sus valencias más normales + 2, + 3, + 4, + 6 y + 7.

## **MANGANESO**

### **SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:**

En estos minerales:

**pirolusita,  $\text{MnO}_2$**   
**braunita,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$**   
**manganita,  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$**   
**blenda de manganeso,  $\text{SMn}$ , etc...**

Se encuentra también el manganeso en muchos minerales del hierro, como la wolframita, que acaba de citarse al estudiar el wolframio.

### **APLICACIONES DEL MANGANESO Y DE SUS COMPUESTOS**

El manganeso se emplea aleado con el acero; se obtienen así los denominados ferro-manganesos, cuya dureza es extraordinaria y, debido a su dureza, se utilizan para fabricar las “mandíbulas” de las máquinas de triturar rocas, las placas con las que se recubre el interior de los molinos de bolas, las bolas de los molinos de bolas, las cajas de seguridad, etc...

También se usa el manganeso, aleado con cobre y con níquel, para fabricar la denominada **manganina** (no confundir con la manganita, que es uno de los minerales del manganeso) que tiene la propiedad de que su resistencia eléctrica apenas varía con la temperatura; la manganina se utiliza en los equipos de medidas eléctricas.

El dióxido de manganeso,  $\text{MnO}_2$ , tiene usos diversos: decolorar vidrios, elaborar pilas secas, etc...

Los permanganatos son muy utilizados como oxidantes; son muy buenos oxidantes.

### **FORMAS DE OBTENER LAS 3 MATERIAS CITADAS**

**Mn.** Dado que los óxidos del manganeso existen libres en la Naturaleza, lógicamente el manganeso se obtendrá de sus óxidos, después de purificarlos y de triturarlos. Los óxidos hay que reducirlos; como el

carbono es un reductor “poco energético”, y para reducir los óxidos del manganeso es necesario un reductor “energético”, los óxidos del manganeso suelen reducirse con aluminio, aunque el aluminio sea más caro que el carbono; se sabe que la reducción con el aluminio, denominada aluminotermia, desprende gran cantidad de calor, por lo que sólo se precisa iniciar la reacción mediante llama (o mediante el calor que genera un horno eléctrico); la reacción es:



y, cuando todo el óxido del manganeso ha reaccionado, se obtiene una masa fundida en la que en su zona inferior está el manganeso; el óxido de aluminio y el aluminio (el proceso se realiza con exceso de aluminio), también fundidos, por ser menos densos que el manganeso, “flotan” sobre el manganeso, separándose fácilmente ambos líquidos.

Los ferro-manganesos pueden obtenerse, directamente, reduciendo minerales de hierro que contengan manganeso, como la wolframita ; “gracias al hierro” de la wolframita, **en este caso sí es posible la reducción de los óxidos con carbono, en un alto horno ordinario o en un horno eléctrico.**

**MnO<sub>2</sub>**. El dióxido de manganeso no hace falta obtenerlo, ya que se encuentra libre en la Naturaleza; es el mineral llamado **pirolusita**. Añadamos aquí que el manganeso se combina con las valencias + 2, + 3, + 4, + 6 y + 7; los compuestos más importantes son los de valencias + 6 y + 7, que se denominan manganatos y permanganatos respectivamente.

**MnO<sub>4</sub>K**. Esta es la fórmula del permanganato potásico, teniendo en él el manganeso valencia + 7; en el manganato potásico la valencia del manganeso es + 6, y su fórmula es MnO<sub>4</sub>K<sub>2</sub>. El ácido mangánico no ha sido posible obtenerlo, y el ácido permangánico se deshidrata fácilmente así:



por lo que los ácidos carecen de importancia alguna; las sales son las importantes.

Al tostar un óxido de manganeso en contacto con una sal, aunque exista abundancia de oxígeno, lo que se obtiene normalmente es un manganato, no un permanganato; por ejemplo, si tostamos pirolusita pulverizada con carbonato sódico también pulverizado, se produce la reacción:



siendo necesario, para que la reacción se verifique completamente, añadir a la mezcla inicial una sal oxidante que coopere a realizar la oxidación total del manganeso, por ejemplo nitrato sódico, NO<sub>3</sub>Na, con lo que también se desprenderían óxidos del nitrógeno. Recuérdese que cuando se explicó la obtención del wolframio a partir de la wolframita, se dijo que todos los metales se oxidaban al máximo y que el manganeso se oxidaba a permanganato, que es la máxima oxidación del elemento manganeso; la realidad es que también se genera, en este tratamiento de la wolframita, manganato sódico, pero este hecho no altera el análisis que entonces se redactó, porque el manganato sódico no reacciona con el ácido sulfúrico por una razón muy simple: el ácido mangánico “no existe”; el manganato sódico se queda disuelto en la solución. **Hemos preferido hacer esta aclaración ahora en lugar de entonces para que resultara más fácil, en el anterior estudio, la explicación de la obtención del wolframio.**

Por supuesto, el manganato potásico,  $\text{MnO}_4\text{K}_2$ , se obtiene exactamente igual que el manganato sódico, empleando las sales potásicas en lugar de las sales sódicas.

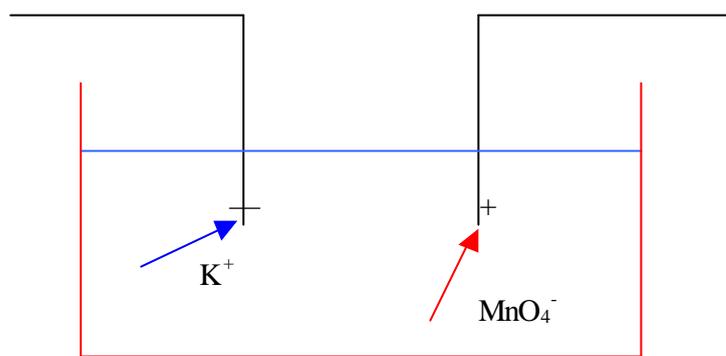
Los manganatos tienen la propiedad de que, en determinadas condiciones, se hidrolizan **parcialmente** así:



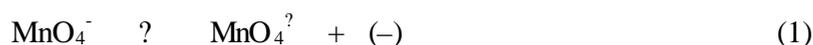
obteniéndose permanganato potásico; no obstante, la transformación del manganato en permanganato o, lo que es mismo, la transformación del ión  $\text{MnO}_4^-$  en el ión  $\text{MnO}_4^{2-}$ , o sea la transformación:



se puede realizar totalmente si se hace pasar una corriente eléctrica continua a través del manganato potásico fundido ya que, en unas condiciones determinadas, y como indica el esquema que sigue:



se produce en el electrodo positivo esta reacción:



y en el electrodo negativo esta otra reacción:



El potasio, por ser menos denso que el permanganato potásico, va a la parte alta del recipiente, separándose fácilmente ambos líquidos. Tenga en cuenta el alumno que, por cada mol de iones del manganato oxidado tiene que reducirse un mol de iones del potasio, ya que ha de existir igualdad en el número de electrones de las reacciones (1) y (2); sin embargo, como la cantidad inicial de iones  $\text{K}^+$  es doble que la cantidad inicial de iones  $\text{MnO}_4^-$ , el número de moles de iones  $\text{K}^+$  sin reducir será igual al número de moles de los iones  $\text{MnO}_4^{2-}$  generados; por esto es por lo que la mezcla final está integrada por potasio y por permanganato potásico y, además, al finalizar la electrólisis, el número de moles del potasio coincide con el número de moles del permanganato potásico.

Los permanganatos, al oxidar, se reducen, pero unas veces se reducen al ión  $\text{Mn}^{4+}$  y otras veces se reducen al ión  $\text{Mn}^{++}$ ; normalmente, en soluciones alcalinas se reducen a  $\text{Mn}^{+++}$  y en soluciones ácidas

se reducen a  $Mn^{++}$ .

Digamos, por último y como curiosidad, que el anhídrido permangánico,  $Mn_2O_7$ , es volátil aunque, dado su elevado peso molecular, no puede elevarse mucho en el medio ambiente; además de volátil también es muy inestable, pudiendo explotar a  $70^\circ C$ . También puede efectuarse una violenta explosión si se añade ácido sulfúrico a un permanganato. **Lo que ocurre en los dos casos son descomposiciones instantáneas (violentas), y esas descomposiciones se realizan sólo cuando el manganeso está combinado con la valencia + 7.**

## TECNECIO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

Asociado a algunos minerales en cantidades pequeñísimas.

### APLICACIONES DEL TECNECIO Y DE SUS COMPUESTOS

Carece de aplicaciones prácticas, con lo que damos por concluido su estudio; carece de aplicaciones prácticas debido a su escasez y a que no posee propiedades destacables.

## RENIO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

Asociado a algunos minerales, generalmente formando óxidos.

### APLICACIONES DEL RENIO Y DE SUS COMPUESTOS

La única aplicación importante del renio es como catalizador en algunos procesos de la Química Orgánica.

### FORMAS DE OBTENER EL RENIO

Cuando el renio está combinado, lo hace habitualmente con las valencias + 4, + 6 y + 7, luego sus

óxidos normales son  $\text{ReO}_2$ ,  $\text{ReO}_3$  y  $\text{Re}_2\text{O}_7$ . El renio puede obtenerse de estos óxidos de forma análoga a como se obtiene el manganeso de sus óxidos, o sea mediante el tratamiento denominado aluminotermia; antes de aplicar la aluminotermia a los óxidos del renio, es necesario separarlos de los otros compuestos a los que están unidos (separarlos total ó parcialmente), variando el proceso de separación según cuales sean esos otros compuestos mezclados con los óxidos del renio.

Concluida la aluminotermia, puede ser fácil separar el renio, de la mezcla fundida, si los componentes de la mezcla tienen muy distintos puntos de solidificación, pero no sigamos porque son muy variables los componentes de la mezcla.

## GRUPO I B

El grupo I B está integrado por sólo 3 metales; se relacionan sus nombres, símbolos y pesos atómicos aproximados:

cobre	Cu	63'5
plata	Ag	108
oro	Au	197

Los átomos de estos 3 metales tienen un electrón en su capa externa, pero no lo pierden fácilmente y, como consecuencia de ello, son metales estables, encontrándose libres en la Naturaleza; recuérdese que los átomos de los metales alcalinos, también con un sólo electrón en su capa externa, son inestables perdiendo su electrón exterior fácilmente; la explicación de estos dos comportamientos tan diferentes es sencilla: **los átomos de los metales del grupo I B tienen un volumen mucho más pequeño que los átomos de los metales alcalinos**, y dado que su volumen es muy pequeño, el electrón exterior está muy cerca del núcleo; quiere decirse que es grande la atracción que el núcleo ejerce sobre el electrón exterior en el caso de los metales del grupo I B, y al ser grande la atracción por estar el electrón muy cerca del núcleo, la fuerte atracción impide que el citado electrón exterior abandone con facilidad al átomo. Cuando los volúmenes de los átomos son muy pequeños, sus electrones están muy compactados, muy juntos y, debido a tener unas estructuras electrónicas muy compactas, la densidad de los metales del grupo I B es alta. La densidad de los metales alcalinos, recuérdese, es de alrededor de 1.

Funden, los 3 metales, a unos  $1.000^\circ\text{C}$ .

Se combinan, los 3 metales, con la valencia +1 cuando pierden su electrón exterior; sin embargo, el cobre puede perder dos electrones, por lo que también se combina con la valencia +2, y el oro puede perder tres electrones existiendo combinado con la valencia +3.

En general, las sales de los metales del grupo I B son poco solubles en el agua y sus hidróxidos son bases "débiles".

Los 3 metales tienen tendencia a formar iones complejos; se citan tres ejemplos de esos iones complejos:



en los que las cargas eléctricas, en los 3 ejemplos, están distribuidas así:



## COBRE

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

Además de libre, el cobre se encuentra combinado en diversos minerales; se relacionan los más importantes:

**cuprita,  $\text{Cu}_2\text{O}$**   
**calcopirita,  $\text{S}_2\text{CuFe}$**   
**calcosina,  $\text{SCu}_2$**   
**malaquita,  $\text{CO}_3\text{Cu} \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$**   
**azurita,  $2 \text{CO}_3\text{Cu} \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2\text{...}$**

En la cuprita y en la calcosina la valencia del cobre es +1, y en los demás minerales citados la valencia del cobre es +2. En efecto, y como se dijo antes, el cobre se combina con las dos valencias que siguen:

$\text{Cu}^+$     compuestos cuprosos  
 $\text{Cu}^{++}$     compuestos cúpricos

## APLICACIONES DEL COBRE Y DE SUS COMPUESTOS

El cobre prácticamente puro se emplea, fundamentalmente, como conductor eléctrico y para generar aleaciones; de sus aleaciones, las más importantes **son el bronce (cobre + estaño) y el latón (cobre + cinc)**. Por su estabilidad (el cobre es muy resistente a la corrosión), también se utiliza el cobre prácticamente puro para fabricar equipos industriales diversos, como cocedores de la malta cervecera (**aunque últimamente se están construyendo estos cocedores con acero inoxidable**), calderas, alambiques, intercambiadores de calor, concentradores, en forma de planchas para recubrimientos, etc... Otra aplicación del cobre es para fabricar monedas; en las monedas el cobre suele estar aleado; las monedas antiguas eran de cobre casi puro.

Regla nemotécnica. Es frecuente confundir los componentes del bronce y del latón, que son aleaciones de múltiples usos en la práctica; para no confundirlas se aconseja la “regla nemotécnica” que sigue:

**bronce = cues (cobre + estaño)**  
**latón = coci (cobre + cinc)**

El hidróxido cúprico,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , se utiliza para elaborar dos importantes reactivos: el reactivo Schweitzer y el licor de Fehling. También se usa como insecticida.

El sulfato cúprico,  $\text{SO}_4\text{Cu}$ , se emplea en electroquímica; también para depurar aguas, para destruir hongos, etc...

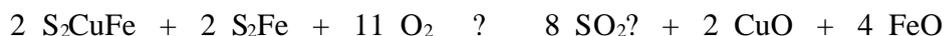
## OBTENCIÓN DE CADA UNA DE LAS 3 MATERIAS ANTERIORES

**Cu.** Como el cobre se encuentra libre en la Naturaleza puede obtenerse de sus menas, después de separar la ganga; se denomina “mena” a un elemento (ó a un mineral) con impurezas y la “ganga” son esas impurezas; se separa la ganga de la mena purificando la mena por procedimientos físicos, igual que se explicó al estudiar la obtención del potasio (entonces, al estudiar el potasio, a la “ganga” se la denominó tierras; “ganga” y tierras son la misma cosa).

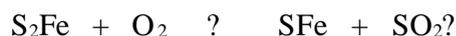
No obstante, el cobre que existe libre en la Naturaleza es insuficiente para abastecer a su demanda mundial; por consiguiente, hay que obtenerlo también de sus compuestos; si se parte de la cuprita, o de la malaquita, o de la azurita, puede utilizarse el método de disolver al mineral en una solución acuosa de ácido sulfúrico diluido, efectuándose reacciones como:



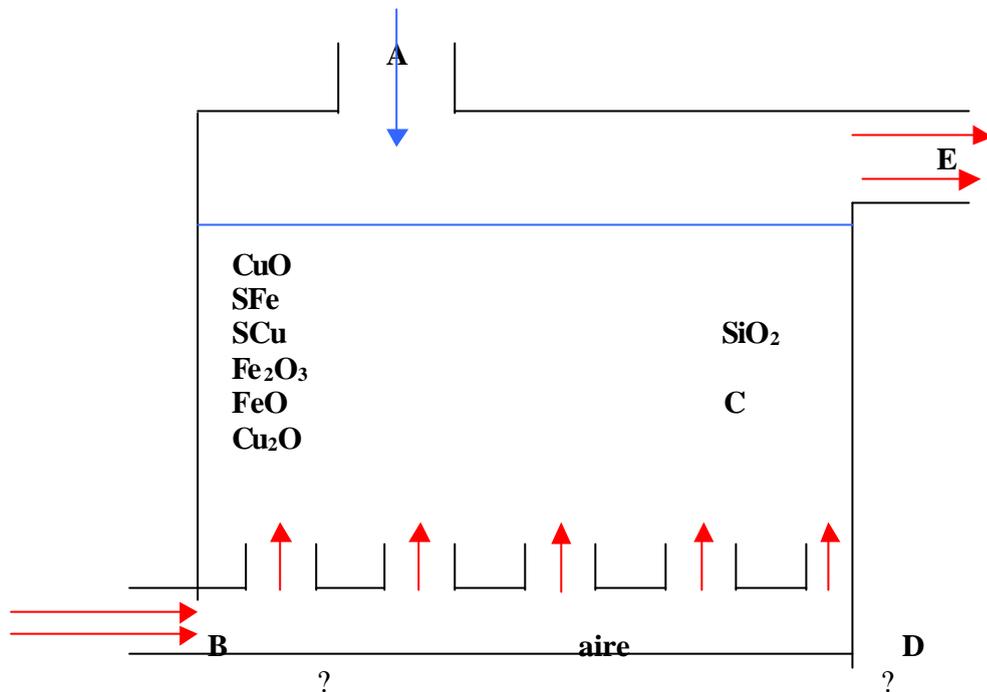
y someter la solución conseguida a un proceso electrolítico; pero no es esta la forma más habitual de obtener el cobre; la forma más habitual de obtener el cobre es aplicando un determinado tratamiento (que ahora se explicará) a su mineral más abundante, que por ser el más abundante es el mineral más barato, conociéndose a este mineral por el nombre de piritas cupríferas, que son unas mezclas de pirita y de calcopirita (podría obtenerse el cobre a partir de la calcopirita, pero ocurre que la calcopirita, sóla, no existe, ya que los yacimientos de calcopirita siempre contienen piritas y esos yacimientos de pirita y de calcopirita son los que se denominan yacimientos de piritas cupríferas); se describe el proceso; después de triturar la mena, se tuesta, produciéndose reacciones “como esta”:



y se ha entrecomillado “como esta” porque, además de los óxidos  $\text{CuO}$  y  $\text{FeO}$ , también se forman los óxidos  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; el gas  $\text{SO}_2$  se conduce, se recoge y se aprovecha para fabricar el ácido sulfúrico; la temperatura de la tostación no debe de ser muy alta, para que no se fundan los óxidos del hierro y del cobre, pero sí lo suficientemente alta para que la tostación se realice casi totalmente, consiguiéndose una masa sólida, aunque triturada, que contiene algunos sulfuros parcialmente tostados, por ejemplo tostados según la reacción:

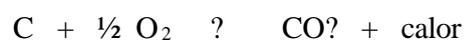


La masa sólida y triturada se introduce, finalmente, **en un aparato denominado convertidor** que, en esquema, es:



Por la abertura A se introduce la masa triturada del mineral “no totalmente” tostado, y también se añaden carbono y arena (sílice); en el esquema se indican los principales compuestos que hay dentro del convertidor: a la izquierda están relacionados los compuestos procedentes de la pirita cuprífera “no totalmente tostada”, y a la derecha los añadidos para realizar la “conversión”, carbono y arena.

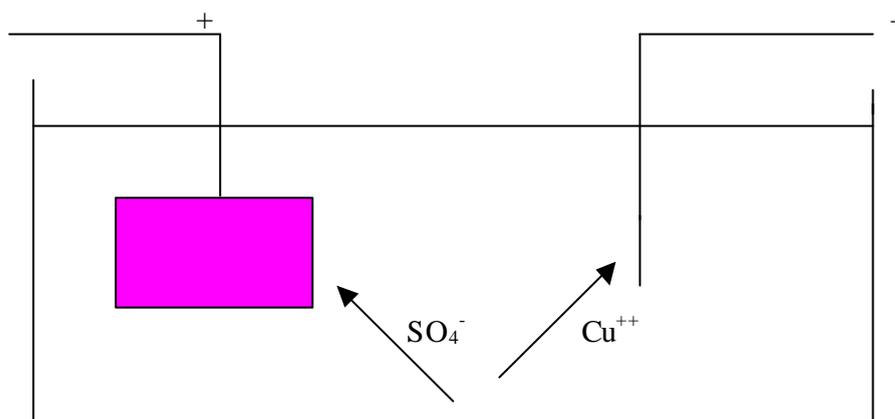
Inicialmente, por la zona B se insufla calor, mediante llama, para que en el interior del convertidor se forme un magma líquido; posteriormente se sustituye la llama por una corriente de aire, ya que las reacciones, por ser exotérmicas, mantienen líquido (fundido) el contenido del convertidor. Entre otras, se efectúan las reacciones que siguen:



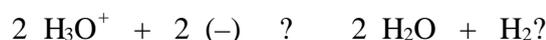
reduciéndose solamente el cobre que, a la temperatura de trabajo del convertidor, que es algo superior a

los 1.000° C, se encuentra fundido; el hierro, combinado como óxido ferroso ó como óxido férrico no se reduce con el carbono (o con el gas CO) a hierro metal, y no se reduce porque la temperatura supera a los 1.000° C; los óxidos del hierro sólo se reducen con carbono a unos 700° C, y este concepto (que es muy importante) se expone al estudiar la reducción de los óxidos del hierro en sus “altos hornos”; a la temperatura de 1.000° C lo que hacen los óxidos del hierro es unirse a la sílice originando silicatos ferrosos y férricos fundidos que, por ser menos densos que el cobre fundido, se elevan a la zona alta del convertidor **formando un líquido que se denomina escoria.**

Cuando el proceso concluye, el convertidor se hace girar alrededor del eje D, para vaciar la escoria a través de la boca E y separarla del cobre. El cobre puede también extraerse por la misma boca E, o por una abertura inferior; el cobre que se consigue mediante los convertidores tiene una pureza de un 97 % ? 98 %, y se denomina **cobre blister.** El cobre blister carece de utilidad práctica debido a sus impurezas; hay que purificarlo; se purifica el cobre blister mediante electrólisis, transformándolo en cobre puro. Se explica someramente el proceso de esa purificación electrolítica. Hagamos pasar una corriente eléctrica continua por una cuba que, en esquema, sea así:



y que contiene una solución acuosa de una mezcla de sulfato cúprico y de ácido sulfúrico; el ánodo positivo, indicado en el esquema mediante un rectángulo coloreado, es precisamente el cobre blister; el cátodo, negativo, es de grafito; el ión  $\text{Cu}^{++}$  se neutraliza en el cátodo depositándose, en el cátodo, cobre puro, que se separa del grafito simplemente “sacándolo”, porque no se queda “pegado” al grafito; también se neutralizan en el cátodo iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ , según la reacción:



desprendiéndose el gas hidrógeno, que debe de recogerse porque es un gas caro.

Por lo que respecta al ánodo, el ión  $\text{SO}_4^-$ , al ser neutralizado o sin ser neutralizado, puede reaccionar directamente con el cobre del cobre blister, generando sulfato cúprico (o cuproso) que se disuelve en la solución, y también el ión  $\text{SO}_4^-$  puede neutralizarse y descomponerse así:



y, después, la molécula  $\text{SO}_3$  puede reaccionar así:



pero el ácido sulfúrico, producido mediante la reacción (2), con el cobre del cobre blister origina sulfato cúprico (o cuproso) según:



con lo que en el ánodo se desprende una mezcla de los gases  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , o sea agua porque si sumamos las reacciones (1), (2) y (3) se tiene.



o lo que es lo mismo:



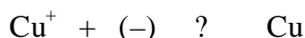
y los dos gases que “se van” forman exactamente una molécula de agua.

¿Porqué reacciona el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con el cobre del cobre blister y no reacciona con el cobre del cátodo?; se aclara esta pregunta si se tiene en cuenta una regla general de la Química: **las moléculas acabadas de formar son más activas que las moléculas ya formadas, y las moléculas acabadas de formar están precisamente junto al ánodo.** No obstante, hay que realizar el proceso en determinadas condiciones, y regulando el voltaje de la corriente eléctrica, para que el cobre efectúe las transformaciones:

**cobre blister ? sulfato cúprico (o cuproso) ? cobre cátodo**

Cuando ha desaparecido todo el cobre blister quedan, en el fondo del recipiente en el que se efectúa la electrólisis, las impurezas que contenía el cobre blister ; **esas impurezas se denominan barros anódicos y, algunas veces, son valiosas por contener plata y oro.**

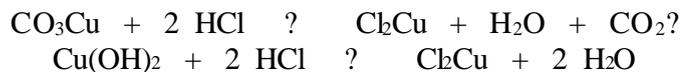
Se ha indicado, y 3 veces, “o cuproso”; lo normal es que se genere el sulfato cúprico, por ser más estable que el sulfato cuproso, pero en absoluto se puede descartar la posibilidad de que se genere algo de sulfato cuproso,  $\text{SO}_4\text{Cu}_2$ , cuyos iones cuprosos se neutralizarían en el cátodo, igual que los cúpricos, así:



**$\text{Cu}(\text{OH})_2$ .** El hidróxido cúprico, como es poco soluble en el agua, se obtiene tratando una solución acuosa de una sal cúprica soluble con una base “fuerte”; por ejemplo:



¿Y como se obtiene la solución acuosa del cloruro cúprico?, muy fácil, disolviendo en una solución acuosa de  $\text{HCl}$  cualquier mineral cúprico, triturado y purificado, por ejemplo la malaquita o la azurita, generándose reacciones como:



El hidróxido cúprico, aunque sea poco soluble en el agua, sí se disuelve en una solución acuosa amoniacal de acuerdo con la reacción:

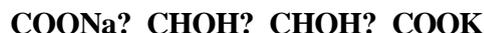


formándose un ión complejo; bien, **pues a esta solución se la conoce por el nombre de reactivo Schweitzer**; una de las propiedades del reactivo Schweitzer es que disuelve a la celulosa, concepto que se repite en la Química Orgánica.

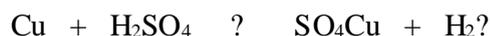
Otro reactivo importante es el denominado licor de Fehling; se origina el licor de Fehling **disolviendo el hidróxido cúprico en una solución acuosa alcalina de tartrato de sodio y de potasio, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>NaK**, y en esta solución acuosa alcalina sí se disuelve bien el hidróxido cúprico; el licor de Fehling se usa para medir la cantidad de glucosa existente en la orina y en la sangre. Los tartratos, que se analizan en la Química Orgánica, son las sales del ácido tartárico; no se llaman tartaratos, sino tartratos; el ácido tartárico tiene la fórmula semidesarrollada:



y el tartrato de sodio y de potasio:



**SO<sub>4</sub>Cu**. El sulfato cúprico se obtiene de muy diversas maneras; siempre a partir de una solución acuosa de ácido sulfúrico diluido; exponemos 3 reacciones de obtención del sulfato cúprico:

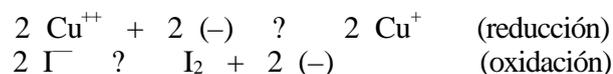


que se realizan todas con exceso de cobre, o del compuesto del cobre, para que reaccione la totalidad del ácido sulfúrico; la solución acuosa del sulfato cúprico se separa fácilmente del cobre o del compuesto del cobre que no hayan reaccionado, porque estos últimos se quedan depositados en el fondo del recipiente que contiene a la solución.

**Suele afirmarse, y se afirma, que lo estable es lo que tiende a formarse**; los compuestos que existen libres en la Naturaleza, como ya están formados, tendieron en su día a formarse y por eso son estables; en el caso de los iones  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}^{++}$ , puede intuirse que el más estable sea el ión cúprico; sin embargo, algunas veces el ión  $\text{Cu}^{++}$  se reduce fácilmente al ión  $\text{Cu}^+$ ; por ejemplo al mezclar soluciones acuosas de sulfato cúprico y de ioduro potásico se efectúa la reacción:



y el ión cúprico se transforma en ioduro cuproso que, como es poco soluble en el agua, precipita; en esta última reacción se originan los siguientes cambios electrónicos:



Acabemos el estudio del cobre exponiendo que, como se dijo al principio del capítulo, tanto las sales cúpricas como las sales cuprosas suelen ser poco solubles en el agua, pero suelen ser solubles en algunas soluciones acuosas por la tendencia que tienen a formar iones complejos; antes se citó un ejemplo de esa tendencia al analizar el reactivo de Schweizer.

## PLATA

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

Además de libre, la plata se encuentra combinada con el azufre en las llamadas piritas cupríferas que, dadas las enormes cantidades que hay en la Naturaleza de estas piritas, constituyen una importante materia prima para la obtención de la plata.

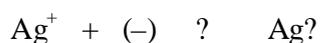
De sus minerales, los dos minerales más corrientes son:

**argentita,  $\text{SAg}_2$  y  
cerargirita,  $\text{ClAg}$**

### APLICACIONES DE LA PLATA Y DE SUS COMPUESTOS

La plata es un metal caro por lo que, a pesar de sus buenas cualidades, por ejemplo como conductor eléctrico, casi únicamente se emplea como metal decorativo y en joyería; también se emplea para recubrir objetos de metales baratos (por ejemplo objetos de cobre) con una finísima lámina de plata, que es lo que se denomina “baño de plata” y que se realiza exactamente igual que se realizan los “baños de oro”; al estudiar el oro se analizarán los “baños de oro” y todo lo que se exponga, entonces, para los “baños de oro”, es válido para los “baños de plata”.

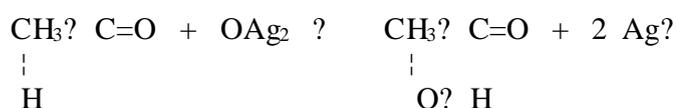
De los compuestos de la plata únicamente tiene aplicaciones importantes el nitrato de plata,  $\text{NO}_3\text{Ag}$ , utilizado en medicina, en la industria fotográfica y para fabricar espejos. Dada la extensa difusión de los espejos, se va a explicar como se fabrican a partir de la plata; los espejos se fabrican depositándose una finísima película de plata sobre vidrios planos, y la plata se deposita reduciéndola de sus compuestos; la materia prima más habitual es una solución acuosa de nitrato de plata, y la reducción de la plata implica la reacción electrónica:



siendo diversos los reductores que se emplean para efectuar la reducción de la plata; quiere decirse que existen varios reductores; como ejemplo se va a citar un proceso mediante el que se consigue la reducción de la plata, pero recuerde el alumno que no es el único proceso, ya que hay más procesos; a la solución acuosa de nitrato de plata se le añade una solución acuosa amoniacal muy diluida, con lo que se produce la reacción (no reacciona todo el nitrato de plata):



y, posteriormente, si se añade etanal a la solución acuosa de nitrato de plata (recuérdese que no reacciona todo el nitrato de plata) y de nitrato amónico, el óxido de plata, que es un óxido activo, oxida al etanal así:

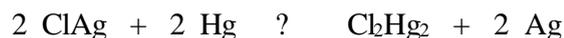


reduciéndose la plata del óxido de plata a plata metal, que precipita al fondo del recinto que contiene a la solución; si en el fondo de ese recinto hay colocado un vidrio plano, la plata se deposita (y queda “pegada” al vidrio) sobre el vidrio elaborándose el espejo; **un detalle curioso e importante es que la plata se fija al vidrio porque el vidrio recibe a la plata atomizada; si la plata se depositara en forma de partículas, no quedaría fijada al vidrio, incluso aunque la plata estuviera pulverizada no se fijaría al vidrio.**

## OBTENCIÓN DE LAS 2 MATERIAS CITADAS

**Ag.** Para purificar la plata que se encuentre libre en la Naturaleza, puede utilizarse un método que es caro para otros metales pero que, dado el valor de la plata, no es caro cuando se aplica a la plata; el método se denomina de amalgamación. Consiste el método en triturar las menas purificadas y, después, al mezclar las menas con mercurio; **se genera una amalgama de plata y de mercurio**; posteriormente, el líquido, que es la amalgama, se separa del sólido y se introduce en un recipiente donde, mediante calor, se evapora el mercurio, que se condensa y se vuelve a utilizar (aunque siempre se pierde algo de mercurio); la plata se queda en el fondo del recipiente, en el que se calentó la amalgama, prácticamente pura.

También puede aplicarse **el método de la amalgamación** a menas que contengan cloruro de plata (cerargirita); el proceso es análogo; se trituran las menas purificadas y, después, se agitan en un recipiente con **exceso** de mercurio; se produce la reacción:

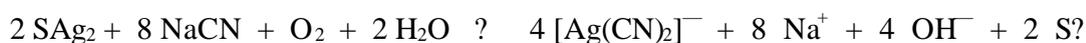
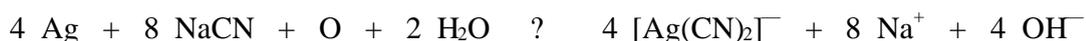


y la plata originada se amalgama con el **exceso** de mercurio; la amalgama, como es muy densa, se deposita en el fondo del recipiente, por lo que es fácil su extracción y, posteriormente, se le aplica a la amalgama el calentamiento que se dijo antes.

En este proceso la “pérdida” del metal mercurio es importante al transformarse en cloruro mercurioso,

$\text{Cl}_2\text{Hg}_2$ , aunque en la práctica no es pérdida porque el cloruro mercurioso tiene aplicación directa, como se expondrá al estudiarlo.

Otro proceso utilizado para obtener la plata (y también el oro) se basa en aprovechar su facilidad para generar, con el ión cianuro,  $\text{CN}^-$ , el ión compuesto  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ; en efecto, los yacimientos que contienen plata, o cloruro de plata, o sulfuro de plata, después de trituradas y de purificadas las menas, de cada uno de esos 3 yacimientos, si se vierten las menas en una solución acuosa de cianuro sódico reaccionan así:



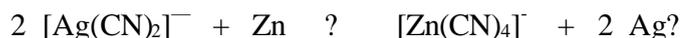
Aclaremos que la primera reacción es la que se genera con menas de plata, la segunda reacción con menas de cloruro de plata y la tercera reacción con menas de sulfuro de plata, siendo muy difícil de encontrar yacimientos que contengan 2 de estas menas juntas; en la primera y en la tercera reacción, hay que hacer burbujear aire a través de la solución para que exista el oxígeno suficiente que las reacciones necesitan; en la primera reacción el oxígeno oxida a la plata según:



y en la tercera reacción el oxígeno oxida al azufre según:



Se finaliza cada uno de los 3 procesos, vertiendo cinc pulverizado en cada una de las 3 soluciones de los iones argento-cianuros, y en determinadas condiciones se efectúa el siguiente “cambio” de ión complejo:



precipitándose la plata, aunque con una condición importante: por cada mol de cinc vertido en la solución (entendiendo por solución solamente una de las 3 soluciones) tiene que contener, la solución, dos moles (o más) de iones argento-cianuros, con objeto de que todo el cinc reaccione y el precipitado sea sólo de plata.

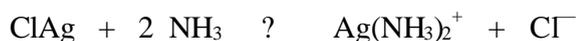
**Otra fuente importante de obtención de la plata es el cobre blister.** En efecto, se dijo que existe plata en algunas piritas cupríferas (y, a veces, también oro); cuando de estas piritas se obtiene el cobre blister, casi toda la plata de las piritas se mantiene en el cobre blister, en forma de plata, sin combinar; pues bien, del cobre blister, sometiéndolo a un tratamiento electrolítico, se obtiene cobre prácticamente puro, y su plata se queda entre los barros anódicos, que son los barros depositados debajo del ánodo después de desaparecer el cobre blister; “atacando” esos barros anódicos con reactivos que no “ataquen” a la plata, se consigue separar la plata; el tipo de reactivo a emplear varía según cuales sean las materias que acompañen a la plata.

**NO<sub>3</sub>Ag.** El nitrato de plata se obtiene tratando cualquier sal de plata con ácido nítrico, NO<sub>3</sub>H ; también se puede partir de la plata sin combinar, ya que con el ácido nítrico diluido reacciona así:



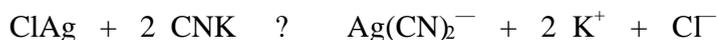
pero no interesa efectuar esta última reacción porque la plata es cara.

Las sales de la plata que, excepto el nitrato, no se citan porque carecen de aplicaciones prácticas, tienen un comportamiento químico análogo a las sales del cobre, incluida la formación de iones complejos ó compuestos, con una única diferencia que es que la plata, como ya se dijo, solamente se combina con la valencia +1. Por el hecho de formar iones complejos, igual que ocurre con el cobre y también con el oro, algunas sales de plata, que son insolubles en el agua, son solubles en soluciones acuosas que contengan aquellas sustancias con las que la plata pueda formar los citados iones complejos; por ejemplo, el cloruro de plata es muy poco soluble en el agua, pero sí es soluble en una solución acuosa amoniacal, por efectuarse la reacción:



en la que hay que tener en cuenta que el amoníaco, aunque sea muy soluble en el agua, se ioniza muy poco; casi todas las moléculas de amoníaco disueltas en el agua están en su forma molecular NH<sub>3</sub>, o sea no ionizadas, concepto que hace posible la formación del ión complejo citado en la última reacción.

También, y por idéntico motivo, el cloruro de plata es soluble en una solución acuosa de cianuro potásico (ó sódico), siendo entonces la reacción:



## ORO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

Como se sabe, el oro se encuentra libre en la Naturaleza, en forma de pepitas o en filones; los filones son como unas “venas” incrustadas en las rocas, por ejemplo en rocas de cuarzo.

También contienen oro algunos sulfuros naturales de hierro y de cobre, o sea las piritas cupríferas.

Su único mineral es la **silvanita**, **Te<sub>2</sub>AuAg**, que es el telururo de oro y de plata.

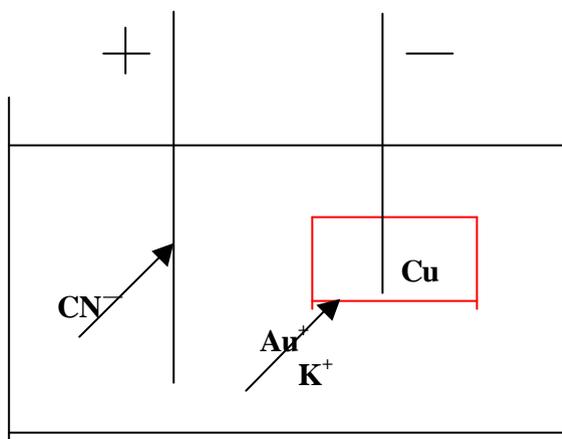
### APLICACIONES DEL ORO Y DE SUS COMPUESTOS

El oro, dado su elevado precio, generalmente solamente se utiliza en joyería y en decoración.

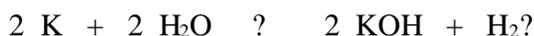
También se usa en forma de lingotes, como tesoros públicos ó privados. Hace años los lingotes de oro constituían un tesoro de los Bancos Estatales, con el que respaldaban las emisiones de papel-moneda.

Puro o aleado se empleaba el oro para hacer monedas, utilidad que creemos ha desaparecido. La pureza del oro se mide en unas unidades que se denominan quilates; **el oro puro es el de 24 quilates**.

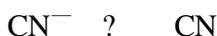
Por último, otra utilidad del oro es para recubrir objetos elaborados con otros metales, que es lo que vulgarmente se conoce por el nombre de “baño de oro”; por ejemplo, un objeto de cobre se conecta al electrodo negativo de un generador de corriente eléctrica continua, después de ser introducido el objeto de cobre en una solución acuosa de auro-cianuro potásico, según expone este esquema:



y haciendo que la tensión de la corriente eléctrica tenga el valor adecuado para que tienda a neutralizarse el ión  $\text{Au}^+$ , el objeto de cobre se recubre de una fina película de oro; es lógico que algunos iones  $\text{K}^+$  también se neutralicen, pero reaccionan así:



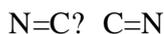
¿y que ocurre con el ión  $\text{CN}^-$ ?, pues ocurre, primeramente, esto:



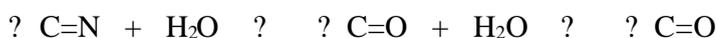
y después:



resultando un compuesto que se denomina **cianógeno**, cuya fórmula desarrollada es:



o sea el etano-dinitrilo; los nitrilos, como se explica en la Química Orgánica, pueden reaccionar con el agua generando amidas y, posteriormente, las amidas pueden reaccionar también con el agua produciendo sales amónicas de ácidos, o sea así:





pero se evitan, estas últimas reacciones, si el tratamiento electrolítico se realiza a una temperatura lo suficientemente alta como para que el cianógeno pase al estado de vapor, que interesa recoger mediante una campana situada sobre el electrodo positivo del anterior esquema. **La palabra cianógeno quiere decir “generador de cianuros”; el cianógeno es útil para producir cianuros.**

De las sales del oro, las únicas que tienen aplicaciones prácticas son las sales complejas que forma el metal con el ión  $\text{CN}^-$ :

**auro-cianuro potásico,  $\text{Au}(\text{CN})_2\text{K}$**

**auri-cianuro potásico,  $\text{Au}(\text{CN})_4\text{K}$**

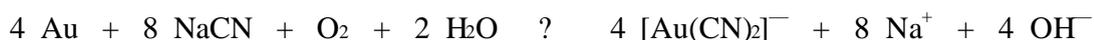
y, tanto las sales potásicas como las sódicas, se utilizan para dar “baños de oro” a objetos de otros metales.

## OBTENCIÓN DE LAS 2 MATERIAS CITADAS

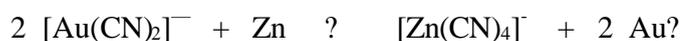
**Au.** Cuando el oro se encuentra en forma de pepitas, su obtención es fácil: lavados y separaciones gravimétricas haciendo uso de la elevada densidad del metal; consiste la separación gravimétrica en que los gránulos más pesados, que son los del oro, se separan de los gránulos menos pesados.

Cuando el oro está en forma de filones, se pulveriza la roca y, al material pulverizado, se le aplica el mismo método de amalgamación que se analizó al estudiar la plata.

También puede obtenerse el oro, igual que la plata, aprovechando la facilidad que tiene para formar iones complejos con el ión  $\text{CN}^-$ ; de las 3 reacciones que se citaron al analizar la plata, como el oro no existe en la Naturaleza formando sal con el cloro o sal con el azufre, para el caso del oro sólo es posible de efectuar una de aquellas 3 reacciones; esta:



y a la solución resultante, igual que se explicó para la plata, se la añade cinc pulverizado efectuándose, en determinadas condiciones, el siguiente “cambio” de ión complejo:

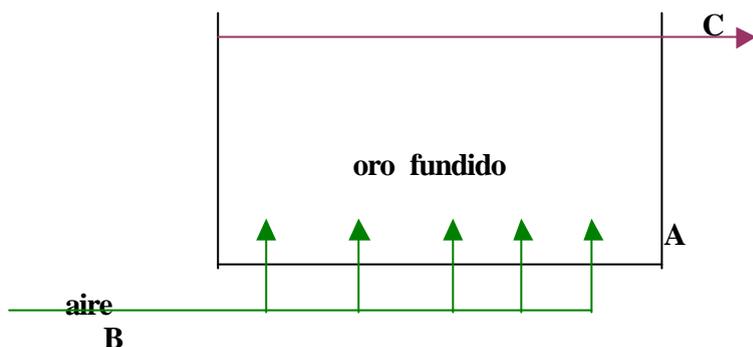


precipitándose el oro prácticamente puro; todo lo que se dijo para la plata, como el hacer burbujear aire o como que exista defecto de cinc, vale para el oro.

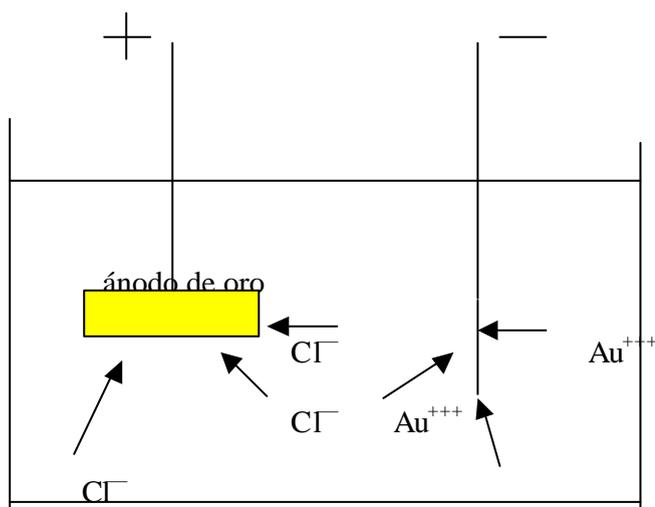
También, como la plata, puede obtenerse el oro de los barras anódicos depositados durante la refinación del cobre blister; esos barras anódicos suelen contener plata y, algunas veces, oro. Caso de que contengan oro es lógico intuir que, como el oro es más caro que la plata, se prefiera separar el oro (aunque sea en detrimento de la plata) y el oro se separa de la plata “atacando” los dos metales (por supuesto después de disolver las impurezas existentes en los barras anódicos, como se dijo al estudiar la

plata) con ácido nítrico, que se combina con la plata, transformándola en nitrato de plata, y no se combina con el oro.

A continuación se explica un proceso mediante el que se puede conseguir oro puro y, en este proceso, se indica otra forma de separar el oro de la plata. Para obtener oro puro de 24 quilates se suele utilizar un horno que, en esquema, es así:



Es decir, en la cuba A se funde el oro; mediante el conducto B se insufla en la cuba A una corriente de aire a alta presión; entonces, todos los metales que están unidos al oro se oxidan en contacto con el aire, excepto la plata; los óxidos de los metales que estaban impurificando al oro van a la parte superior del líquido, y se separan (se extraen) por una abertura existente en la zona C. Pero, ojo, el oro aún puede contener algo de plata; el oro con algo de plata es útil en joyería, pero si se deseara purificarlo totalmente se separa la plata (**del oro**) mediante un procedimiento electrolítico en el que se hace uso de la propiedad de que el cloruro de plata es insoluble en el agua, y que los cloruros del oro son solubles en el agua; los cloruros del oro son el  $\text{ClAu}$  y el  $\text{Cl}_3\text{Au}$ ; la cuba electrolítica, esquematizada, es:



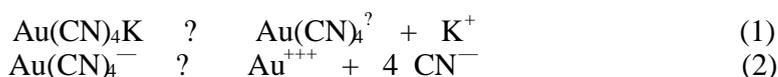
siendo el ánodo el oro con algo de plata; la cuba contiene una solución acuosa de cloruro aúrico y de ácido clorhídrico; el oro se deposita puro en el cátodo; el cátodo es de oro puro; aún cuando el voltaje de la corriente eléctrica se regule para que sólo se deposite el oro, algunos iones de hidrógeno se neutralizarán transformándose en el gas  $H_2$  que pasa a la atmósfera o se recoge; aunque el  $H_2$  sea un gas caro, como es pequeña la cantidad que de él se produce, lo habitual es dejar que pase a la atmósfera y no recogerlo. El cloro, al neutralizarse en el ánodo, reacciona con el oro y con la plata del mismo ánodo; el cloruro de oro, que suele ser aúrico, se disuelve en la solución, pero el cloruro de plata, por ser insoluble, se “queda” depositado en el ánodo; el proceso continúa hasta que todo el ánodo esté constituido solamente por cloruro de plata y, en ese momento, todo el oro del ánodo ha pasado al cátodo.

**$Au(CN)_2K$  y  $Au(CN)_4K$ .** Los auro-cianuros y los auri-cianuros (de sodio ó de potasio) se obtienen tratando los cianuros (de sodio ó de potasio) con soluciones acuosas de sales del oro; las reacciones son:



y precipitan los complejos del oro al concentrar las soluciones, porque son menos solubles en el agua que el cloruro potásico (o que el cloruro sódico).

Los auri-cianuros (y análogamente los auro-cianuros) se ionizan en el agua así:



o sea en dos fases; en las 2 reacciones se establecen equilibrios; para efectuar “baños de oro” se somete la solución acuosa que contiene a los equilibrios (1) y (2), a un tratamiento electrolítico y, entonces, al desaparecer los iones  $Au^{+++}$  (y también los iones  $CN^-$ ), el equilibrio (2) se desplaza en este sentido ? , lo que implica desaparición de iones  $Au(CN)_4^-$ , por la que también el equilibrio (1) se desplazará en este mismo sentido ? , ionizándose nuevas moléculas de auri-cianuro potásico. El proceso concluye cuando el objeto ha sido recubierto por una lámina de oro, y se deduce el valor del “baño” mediante tiempos; un tiempo largo implica una lámina de oro de mayor grosor que si el tiempo es corto; el precio del “baño de oro” lo decide el tiempo al que ha estado sometido el objeto al tratamiento electrolítico, cuando se trate de objetos iguales del mismo tamaño porque, lógicamente, el tamaño del objeto también influye en el precio del “baño”; quiere decirse con todo esto que, una misma cantidad de auri-cianuro, puede servir para realizar varios “baños” y, cuando el auri-cianuro se agota, se repone la cuba con más cantidad de auri-cianuro.

No obstante, lo dicho anteriormente sobre precios de “baños” es más correcto aplicarlo a los “baños de plata”, ~~porque los objetos que han de recibir un “baño de oro” suelen ser objetos pequeños, como anillos o pulseras y, en estos casos, parece más correcto pesar el objeto antes y después del baño, mediante una balanza de precisión, calculándose exactamente el peso del oro aplicado al objeto.~~

## GRUPO II B

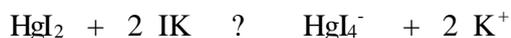
Está integrado el grupo II B por 3 metales de los que se relacionan sus nombres, símbolos y pesos atómicos aproximados:

cinc	Zn	65'5
cadmio	Cd	112'5
mercurio	Hg	200'5

El mercurio es el único metal líquido a la temperatura ambiente, y es un metal muy poco activo existiendo libre en la Naturaleza; sin embargo, el cinc y el cadmio son relativamente activos y no existen libres en la Naturaleza.

Los 3 metales se combinan con la valencia + 2 ; sus iones son  $Zn^{++}$ ,  $Cd^{++}$  y  $Hg^{++}$  ; pero el mercurio también se combina con la valencia + 1 y entonces sus sales se denominan **mercuriosas**; el ión es  $Hg_2^{++}$ . Las sales del ión  $Hg^{++}$  se denominan **mercúricas**.

Los 3 metales tienen gran tendencia a formar iones complejos, igual que los metales del grupo I B. Debido a la propiedad de originar iones complejos, algunas sales de estos 3 metales, que sean **poco solubles** en el agua, son solubles en soluciones acuosas que contengan aquellos compuestos con los que el metal puede formar ión complejo; por ejemplo, el ioduro mercúrico es insoluble en el agua, pero es soluble en una solución acuosa de ioduro potásico por reaccionar así:



generándose el ión complejo  $HgI_4^-$ .

## CINC

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

En los minerales que siguen:

**blenda,  $SZn$**   
**smithsonita,  $CO_3Zn$**   
**cincita,  $ZnO$**   
**calamina,  $SiO_4Zn_2 \cdot H_2O$  y**  
**franklinita, que es un óxido complejo**

### APLICACIONES DEL CINC Y DE SUS COMPUESTOS

El cinc se utiliza en grandes cantidades para galvanizar los aceros; el proceso de la galvanización consiste en sumergir al acero, después de eliminarle sus impurezas superficiales, en cinc fundido (el cinc funde a unos 400° C), con lo que el acero queda recubierto por una lámina de cinc que evita la corrosión del acero. Aunque el cinc sea un metal relativamente activo, su superficie exterior, al oxidarse en el aire, se transforma en una finísima película de óxido de cinc, ZnO, que protege al resto del Zn e impide que prosiga su oxidación. También se utiliza el cinc para hacer techados, canalones, etc...; por último, también se emplea el cinc aleado, estando muy difundido el uso de la aleación denominada latón, que es cinc aleado con cobre (recuérdese, latón = “coci”).

El óxido de cinc se emplea para fabricar pinturas y también en medicina, como antiséptico.

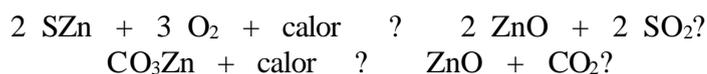
El cloruro de cinc, mezclado con celulosa, forma una gelatina que se puede moldear; con esa gelatina se elaboran objetos diversos. También se utiliza el cloruro de cinc como fundente en las soldaduras eléctricas y, algunas veces, como deshidratante en algunos procesos industriales orgánicos.

El sulfato de cinc se usa como mordiente, en los teñidos de los tejidos.

El sulfuro de cinc se emplea para elaborar pinturas

## OBTENCIÓN DE LAS MATERIAS ANTERIORES

**Zn.** Para obtener el cinc primeramente hay que obtener el óxido de cinc, excepto cuando el cinc se obtenga de la cincita, porque la cincita es precisamente el ZnO. El mineral purificado se tuesta, produciéndose reacciones como las que siguen:

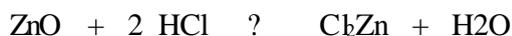


y, posteriormente, el óxido de cinc se reduce con carbono a elevadas temperaturas; la reacción es:



y se ha colocado una flecha junto al símbolo del cinc porque a la temperatura de la reacción el cinc se vaporiza pero, pasando el conjunto de los gases a través de un enfriador, se condensa solamente el cinc y bastante puro; si el cinc así producido aún contuviera algunas impurezas, puede ser redestilado para purificarlo; redestilar quiere decir volver a calentar, volver a vaporizar y volver a condensar.

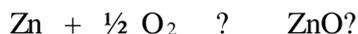
Un cinc muy puro se consigue disolviendo el óxido de cinc en una solución acuosa de ácido clorhídrico, con lo que se efectúa la reacción:



y, sometiendo la solución resultante a un tratamiento electrolítico, se deposita cinc puro en el electrodo

negativo.

**ZnO.** El óxido de cinc se obtiene como se ha explicado al estudiar la obtención del cinc. Si se desea obtener óxido de cinc muy puro, para medicina, hay que partir del cinc puro, calentándolo hasta conseguir transformarlo en vapores de cinc y, por último, los vapores de cinc con el oxígeno del aire y en determinadas condiciones reaccionan así:



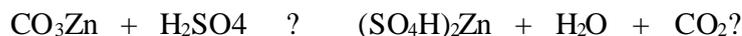
depositándose, al enfriar, un óxido de cinc muy puro.

**Cl<sub>2</sub>Zn.** El cloruro de cinc se obtiene, lógicamente, disolviendo cinc (y también óxido de cinc) en una solución acuosa de ácido clorhídrico.

**SO<sub>4</sub>Zn.** Para conseguir el sulfato de cinc no es necesario partir del cinc, ya que también pueden utilizarse sus minerales (después de triturados y de purificados); por ejemplo, tratando la smithsonita con una solución acuosa de ácido sulfúrico diluido se efectúa la reacción:



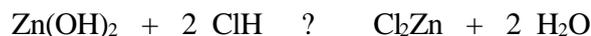
y el ácido sulfúrico tiene que estar diluido porque si estuviera concentrado la reacción sería esta otra:



ya que cuando el ácido sulfúrico está concentrado sólo se ioniza uno de sus 2 átomos de hidrógeno, y lo que se ha producido en la última reacción es el sulfato ácido de cinc, también llamado bisulfato de cinc.

**SZn.** No es necesario producir sulfuro de cinc porque el que existe libre en la Naturaleza, que es el mineral llamado blenda, es suficiente para abastecer la demanda de su mercado.

Digamos, finalmente, que el hidróxido del cinc es anfótero (ó anfiprótico), pudiendo reaccionar así:



y también así:



Las sales obtenidas mediante reacciones como la (1) se denominan cincatos;  $\text{ZnO}_2\text{K}_2$  es la fórmula del cincato de potasio.

## CADMIO

**SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:**

En los minerales del cinc, aunque en pequeñas proporciones.

Existe un mineral del cadmio, pero es poco abundante: **la greenockita, SCd.**

## APLICACIONES DEL CADMIO Y DE SUS COMPUESTOS

El cadmio se usa para fabricar aleaciones de bajo punto de fusión. El cadmio tiene la propiedad de absorber neutrones (de “quedarse” sus núcleos atómicos con los neutrones) y, debido a esa propiedad, el cadmio en forma de barras o de láminas se emplea en los reactores nucleares para, al absorber y retener los neutrones (“**quedarse” con los neutrones**), regular los procesos de la fisión nuclear (rotura de núcleos).

El sulfuro de cadmio se utiliza para fabricar pinturas.

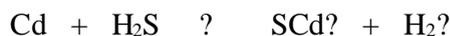
## OBTENCIÓN DE LAS 2 SUSTANCIAS ANTERIORES

**Cd.** Dado que la greenockita es un mineral muy escaso, el cadmio suele obtenerse de los minerales del cinc, al mismo tiempo que se obtiene el cinc.

El cadmio se separa del cinc fácilmente ya que, como es más volátil que el cinc, los primeros vapores que se producen, al entrar en ebullición el cinc fundido, son de cadmio; esto ocurre a unos 700° C ? 800° C.

Cuando el cinc se obtiene sometiendo a un tratamiento electrolítico el cloruro de cinc y, por supuesto, siempre que el cloruro de cinc contenga cloruro de cadmio, la separación es más fácil aún, porque el proceso electrolítico puede regularse para que se deposite sólo el cinc (se neutralizan los dos, el cinc y el cadmio), quedando el cadmio en los Barros anódicos, de los que se separa simplemente calentándolos.

**SCd.** Para obtener un sulfuro de cadmio económico debe de emplearse como materia prima al cadmio inservible, que es barato; por ejemplo, emplear las piezas de cadmio usadas en los reactores nucleares que, cuando no admiten más neutrones, quedan inservibles para regular los procesos nucleares; como el cadmio es relativamente activo, desplaza al hidrógeno de una solución acuosa de ácido sulfhídrico según la reacción:



y el sulfuro de cadmio precipita porque es muy insoluble en el agua; como subproducto se origina gas hidrógeno, que se recoge y almacena porque es un gas caro.

## MERCURIO

## SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

Dado que es un metal muy noble, se encuentra libre, pero la mayor parte del mercurio que existe en la Naturaleza está formando el mineral:

**cinabrio, SHg**

## APLICACIONES DEL MERCURIO Y DE SUS COMPUESTOS

El mercurio es líquido desde la temperatura de  $-40^{\circ}\text{C}$  hasta la temperatura de  $350^{\circ}\text{C}$  (las cifras son aproximadas); debido a esta cualidad y a que es muy estable (muy noble), es indispensable como líquido indicativo de los barómetros, de los manómetros y, sobre todo, de los termómetros.

Los vapores de mercurio se utilizan para llenar el interior de las denominadas lámparas de mercurio, porque el vapor de mercurio es conductor de la corriente eléctrica.

Las aleaciones del mercurio con otros metales se denominan **amalgamas**; pues bien, el mercurio se emplea para purificar el oro (y también la plata) por el procedimiento denominado amalgamación, que consiste en mezclar, con mercurio, el oro impuro; el oro forma amalgama con el mercurio, y las impurezas no; las impurezas, como son sólidas, se separan fácilmente de la amalgama que es líquida; lo normal es que las impurezas floten en la zona superior de la amalgama; posteriormente, la amalgama se calienta en un recipiente y, entonces, el mercurio pasa al estado de vapor, recogándose el oro puro, sólido, del fondo del recipiente. El mercurio-vapor, al enfriarlo, se convierte en mercurio-líquido pudiéndose usar en posteriores amalgamaciones, aunque siempre se pierde algo de mercurio.

El cloruro mercurioso se utiliza en medicina; se denomina **calomelanos, así, en plural**.

El cloruro mercúrico es un veneno, pero en solución acuosa y muy diluido se usa como antiséptico; vulgarmente se conoce al cloruro mercúrico por el nombre **de sublimado corrosivo**.

El sulfuro mercúrico se emplea para fabricar pinturas artísticas, es decir pinturas caras; es el sulfuro metálico más insoluble en el agua; es el cinabrio.

El fulminato mercúrico,  $(\text{CON})_2\text{Hg}$ , es un fulminante y por eso se llama fulminato.

## OBTENCIÓN DE LAS MATERIAS CITADAS

**Hg.** Si el mercurio está libre en la Naturaleza, no hace falta obtenerlo; simplemente se recoge y se purifica; se purifica calentándolo hasta vaporizarlo.

No obstante, la mayor parte del mercurio existente en la Naturaleza se encuentra en el mineral cinabrio; si, después de purificar el cinabrio, se tuesta, se efectúa la reacción:



y al pasar los dos gases producidos por un enfriador, se condensa el mercurio.

El mercurio así obtenido puede contener impurezas, pero se eliminan las impurezas destilándolo; destilar es calentar, y calentando el mercurio se forman vapores de mercurio que, al enfriarlos, se transforman en mercurio líquido; las impurezas quedan en el fondo del recipiente en el que se realiza la destilación. En el caso de que una parte del mercurio generado mediante la reacción (1) se hubiera oxidado, al comenzar la destilación para eliminar sus impurezas, el óxido de mercurio se descompone así:



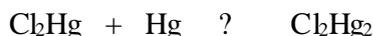
porque el óxido mercúrico se descompone muy fácilmente cuando se calienta ligeramente.

**Cl<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>.** Como se dijo, el ión de las sales mercuriosas es Hg<sub>2</sub><sup>++</sup>, y no Hg<sup>+</sup>.

Pudiera pensarse que los cloruros del mercurio se obtienen haciendo reaccionar al mercurio con el ácido clorhídrico, pero el mercurio es bastante “resistente” al ácido clorhídrico; no es ese el método de obtención de los cloruros; un método de obtención es la reacción directa de los dos elementos, porque el mercurio sí se une directamente con el cloro y se unen, en determinadas condiciones, según la reacción:

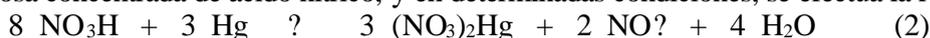


formando cloruro mercúrico; posteriormente, el cloruro mercúrico puede reaccionar con nueva cantidad de mercurio, también en determinadas condiciones, según esta otra reacción:



obteniéndose cloruro mercurioso.

No obstante lo anterior, el método más económico de obtener los cloruros del mercurio es partiendo de sus nitratos, porque el ácido nítrico si “ataca” bien al mercurio; en efecto, vertiendo mercurio en una solución acuosa concentrada de ácido nítrico, y en determinadas condiciones, se efectúa la reacción:



y vertiendo mercurio en una solución acuosa de ácido nítrico menos concentrada que la anterior, también en determinadas condiciones, se efectúa esta otra reacción:



Obsérvese que en la reacción (2) “hay mucho” ácido nítrico y se reduce el nitrógeno hasta la valencia + 2, cuando lo lógico es que si “hay mucho” ácido no debería ser necesario que sus átomos de nitrógeno se redujeran tanto; sin embargo, en la reacción (3) ocurre al revés, porque “hay poco” ácido y el nitrógeno se reduce sólo hasta la valencia + 4, **siendo lo lógico que “con poco ácido” sus átomos de nitrógeno se tuvieran que reducir más (en lugar de solamente hasta la valencia + 4)** porque, cuando una pequeña cantidad de ácido tiene que oxidar, que es lo mismo que decir que cuando pocas moléculas de ácido tienen que oxidar, cada molécula tiene que “esforzarse” más que cuando hay muchas moléculas de ácido y, consecuencia de ese mayor “esfuerzo”, se reduciría el nitrógeno a valencias más bajas. No obstante, las reacciones son correctas y se explica la aparente anomalía porque en la reacción (2) el mercurio se oxida más, se oxida a mercúrico y, además, 2 moles de NO<sub>3</sub>H hacen este

“esfuerzo”:



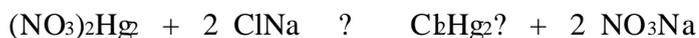
y en la reacción (3) el mercurio se oxida menos, se oxida a mercurioso y, además, 2 moles de  $\text{NO}_3\text{H}$  hacen este otro “esfuerzo”:



Es lógico que para que suceda lo acabado de explicar las reacciones han de realizarse en determinadas condiciones, y se efectúan totalmente si las proporciones molares son las indicadas en las reacciones (2) y (3), es decir, en la reacción (2) por cada 8 moles de ácido tienen que existir 3 moles de mercurio, y en la reacción (3) por cada 4 moles de ácido tienen que existir 2 moles de mercurio (o sea, en este último caso doble número de moles de ácido que de moles de mercurio).

(Al exponer “en determinadas condiciones” se simplifica la redacción del texto porque, téngase en cuenta que una de las condiciones puede ser que la temperatura sea de  $20^\circ \text{C}$ , o que sea de  $50^\circ \text{C}$ , o que sea de  $70^\circ \text{C}$ ; otra de las condiciones puede ser que la solución tenga un 20 % de ácido, o que tenga un 50 %, o que tenga un 80 %, etc...; quiere decirse que citando cifras como las que se acaban de indicar, lo único que se consigue es complicar las explicaciones inútilmente, porque el alumno nunca las retendrá en la memoria; por eso la expresión “en determinadas condiciones” se considera la más adecuada para la labor docente que persigue esta obra).

Bien, pues a partir de las soluciones acuosas de los nitratos se obtienen los cloruros, haciendo reaccionar los nitratos con soluciones acuosas de cloruro sódico; el nitrato mercurioso reacciona así:



y el nitrato mercúrico así:



Precipitan los dos cloruros del mercurio porque, en primer lugar, el cloruro mercurioso es insoluble en el agua y, en segundo lugar, el cloruro mercúrico, aunque sea soluble en el agua, es menos soluble que el nitrato sódico por lo que, evaporando el agua de la solución obtenida mediante la reacción (4), quien primero precipita es el cloruro mercúrico; también puede hacerse otra cosa, que además es mejor, y es evaporar todo el agua de la solución obtenida mediante la reacción (4) hasta que queden, en el fondo del recipiente, las dos sales sólidas mezcladas; si las 2 sales mezcladas se calientan, el  $\text{Cl}_2\text{Hg}$  sublima, es decir pasa al estado de vapor, pudiendo recogerse puro en un recinto que lo enfríe; **por el hecho de sublimar es por lo que, vulgarmente, se conoce al  $\text{Cl}_2\text{Hg}$  por el nombre de sublimado corrosivo.**

$\text{Cl}_2\text{Hg}$ . La obtención del cloruro mercúrico ha sido analizada al estudiar la obtención del cloruro mercurioso.

$\text{SHg}$ . No hace falta obtenerlo porque existe libre en la Naturaleza; es el cinabrio.

$(\text{CNO})_2\text{Hg}$ . Veamos, primeramente, como puede ser la fórmula desarrollada del fulminato mercúrico;

los átomos de carbono, nitrógeno, oxígeno e hidrógeno, un átomo de cada elemento, pueden enlazarse formando hasta 3 ácidos isómeros, o sea con la misma fórmula simplificada pero con distinta fórmula desarrollada; son los que siguen:

**ácido cianico**            **H? O? C=N**

**ácido isocianico**        **H? N=C=O**

**ácido fulmínico**        **H? O? N=C**

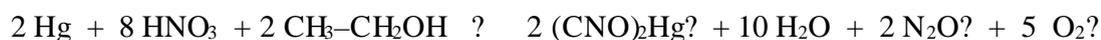
fíjense en que el átomo de carbono del ácido fulmínico está unido al resto de la molécula mediante un doble enlace (igual que sucede en el gas CO), y en los otros dos ácidos el átomo de carbono tiene 4 enlaces.

Aclaradas las fórmulas desarrolladas de los ácidos cianico, isocianico y fulmínico, exponamos la fórmula desarrollada del fulminato mercúrico; es:

**C=N? O? Hg? O? N=C**

El procedimiento que hay que seguir para obtener el fulminato mercúrico es muy anormal; no es posible deducirlo por razonamientos más ó menos lógicos; es lógico pensar que se necesiten mercurio y ácido nítrico, **pero también se necesita una tercera materia que es impensable: el alcohol etílico.** Aclaremos un concepto que frecuentemente no se indica en los libros de texto y que puede originar confusiones: cuando se expresa que el mercurio se disuelve en el ácido nítrico quiere decirse que el mercurio “desaparece” al verterlo en el ácido nítrico y, aunque parezca lo mismo, si se dice que el cloruro sódico se disuelve en el agua también, en efecto, el cloruro sódico sólido desaparece, pero no se combina ya que, si calentamos su solución y evaporamos el agua, se recupera la totalidad del cloruro sódico, sólido, que se disolvió; para el caso del mercurio, y para no crear confusiones, lo adecuado es decir que el mercurio se disuelve y se combina al verterlo en una solución acuosa de ácido nítrico (y también al verterlo en ácido nítrico puro), según reacciones análogas a las acabadas de analizar al explicar la obtención de los cloruros del mercurio.

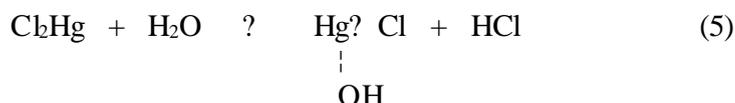
Bien pues, aclarado lo anterior, al verter mercurio y alcohol etílico en una solución acuosa de ácido nítrico, en determinadas condiciones precipita el fulminato mercúrico; una de las reacciones que se efectúan puede ser:



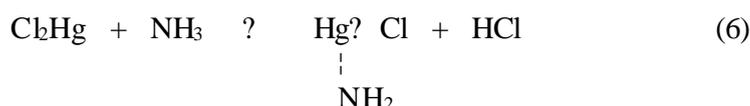
y se ha dicho “puede ser” porque no están totalmente esclarecidas las reacciones que se generan.

Por último se exponen características químicas de los compuestos del mercurio; existe el óxido mercurioso, Hg<sub>2</sub>O, y también el óxido mercúrico, HgO, **pero no existen los hidróxidos.**

Algunas sales del mercurio en determinadas condiciones se hidrolizan, que es lo mismo que decir que reaccionan con el agua así:



y también en determinadas condiciones algunas sales del mercurio se amonolizan, o sea que reaccionan con el amoníaco así:



Así como al hecho de producirse la reacción (5) se conoce por el nombre de hidrólisis, al hecho de producirse la reacción (6) se conoce por el nombre de amonólisis.

## GRUPO III B

Cinco metales conforman el grupo III B; se relacionan sus nombres, símbolos y pesos atómicos aproximados:

boro	B	11
aluminio	Al	27
galio	Ga	70
indio	In	115
talio	Tl	204

Ninguno de los 5 metales se encuentran libres en la Naturaleza, ya que son relativamente activos; por lo que respecta a la abundancia existen notables contrastes: **el aluminio es el metal más abundante de la corteza terrestre**, pero el galio, el indio y el talio son muy raros.

Excepto el boro, son metales relativamente blandos; al boro, realmente, puede considerársele como un elemento semi-metálico, ya que sus características químicas son más parecidas a las del silicio que a las del aluminio; por ejemplo, el boro forma claramente ácidos, como el ácido bórico,  $\text{BO}_3\text{H}_3$ , análogo al ácido silícico,  $\text{SiO}_4\text{H}_4$ , mientras que el aluminio lo que forma es un hidróxido,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , aunque sea anfótero y pueda transformarse en aluminatos cuando reaccione con bases “fuertes”.

Otra particularidad, ahora física, que distingue al boro de los otros 4 metales, es su elevado punto de fusión, que es de unos  $2.300^\circ\text{C}$ , mientras que el aluminio funde a unos  $600^\circ\text{C}$  y el galio, el indio y el

talio funden a temperaturas más bajas aún; el galio funde casi a las temperaturas ambientales, a unos 30° C.

Por lo que respecta a las propiedades energéticas ó termodinámicas diremos que la variación que experimenta la entalpía, al efectuarse la reacción:



es, para el boro:

$$\Delta H = 135 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

y para los otros 4 metales:

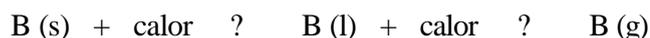
$$\Delta H = 70 \text{ ? } 40 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

indicándose la cifra mayor primero por ser la que corresponde al aluminio, ya que el aluminio es el primero en la relación de estos 4 metales del grupo III B.

Sabemos que estas variaciones de las entalpías, es decir  $\Delta H$  (gasificación), se calculan sumando las variaciones de las entalpías que siguen:

$$\Delta H (\text{fusión}) + \Delta H (\text{ebullición}) = \Delta H (\text{gasificación})$$

de donde puede intuirse que la variación de la entalpía de vaporización (ó gasificación) del boro es elevada porque tiene un punto de fusión bastante alto; esto es lo mismo que decir que los átomos del boro, en estado sólido, están más fuertemente unidos entre sí que los átomos de los otros metales del grupo III B (también en estado sólido) porque, para el caso del boro, hay que aportar notable cantidad de energía para realizar la operación:



Analícemos, seguidamente, las energías de ionización. Los átomos de los elementos del grupo III B tienen 3 electrones en su capa externa, luego tienen 3 energías de ionización; se exponen sus valores aproximados; para efectuar la reacción:



y dado que los electrones externos del boro están muy cerca de su núcleo, se necesita una cantidad de energía grande en el caso del boro, del orden de las 200 Kcal.  $\cdot \text{mol}^{-1}$ , y del orden de las 140 Kcal.  $\cdot \text{mol}^{-1}$  para el resto de los metales del grupo; esa diferencia de energías de ionización, entre el boro y los demás metales, también es notable al efectuarse la segunda ionización, es decir la energía necesaria para realizar la reacción:

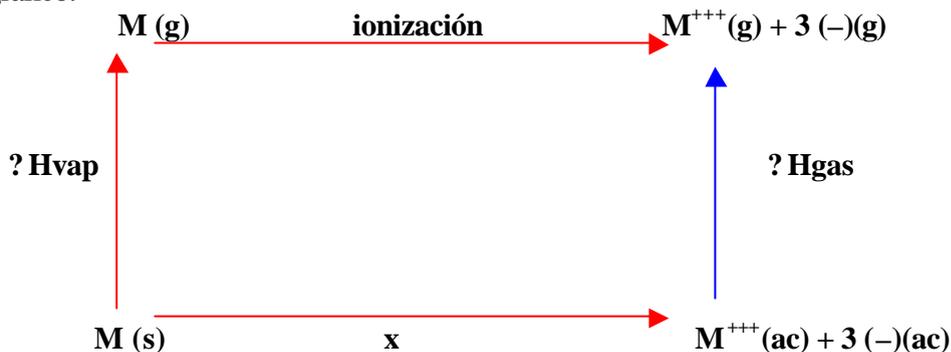


en el caso del boro es de unas 600 Kcal.  $\cdot \text{mol}^{-1}$  y en el caso de los otros elementos del grupo es de unas 400 Kcal.  $\cdot \text{mol}^{-1}$ ; pasemos a la energía de la ionización total, que es la de la reacción:

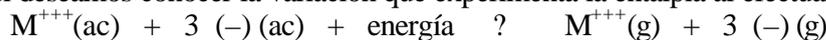


pues bien, para el caso del boro ahora casi se alcanzan las  $900 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; para los demás elementos del grupo no se alcanzan las  $700 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , como valor de la energía que hay que aportar para producir la ionización total del metal en estado gaseoso.

Si en este gráfico:



calculamos experimentalmente y en primer lugar el valor de  $x$  resulta que el valor de  $x$  es negativo; posteriormente, si deseamos conocer la variación que experimenta la entalpía al efectuarse la reacción:

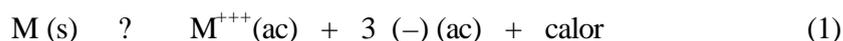


aplicando la expresión:

$$x = ?H_{\text{vap}} + ?H_{\text{ionización}} - ?H_{\text{gas}}$$

obtenemos que la  $?H_{\text{gas}}$  es del orden de las  $1.000 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  para cada uno de los metales del grupo III B, excepto para el boro que, como se dijo, no es realmente un metal.

**Volvamos al valor negativo de  $x$** ; eso quiere decir que la reacción de ionización:



se efectúa con desprendimiento de calor, hecho que implica tendencia a la ionización.

Observación importante: la reacción (1) no puede realizarse en la práctica en el caso del boro, porque el boro jamás se encuentra en el estado iónico  $B^{+++}(ac)$ ; cuando el boro está unido, por ejemplo, al cloro formando el cloruro de boro, no se ioniza en el agua así:



ni tampoco al fundirlo se ioniza: esto sucede porque el boro, como se ha repetido, no es realmente un metal, y su unión con el cloro **no** se efectúa mediante un enlace iónico, sino mediante un enlace covalente; debido a sus enlaces covalentes, el "ión"  $B^{+++}$  no está incluido en la escala de potenciales estándares de reducción; en la escala de potenciales estándares de reducción el aluminio tiene un valor cercano a  $? 2$  voltios, por lo que es un buen reductor, y los otros 3 metales tienen valores cercanos a los cero voltios.

El boro siempre está combinado con la valencia  $+3$ ; los otros elementos del grupo, aunque su valencia

normal sea + 3, también se combinan con las valencias + 1 y + 2.

## BORO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

Fundamentalmente en el **mineral bórax,  $B_4O_7Na_2$** ; en pequeñas cantidades existe en la Naturaleza el ácido bórico,  $BO_3H_3$ , disuelto en el agua; también hay minerales en los que el boro está combinado con el calcio y con el magnesio, pero son muy escasos.

### APLICACIONES DEL BORO Y DE SUS COMPUESTOS

El ácido bórico se emplea en medicina.

El bórax se utiliza en los laboratorios químicos y en diversas operaciones industriales: como fundente, en las industrias de los vidrios, como “ablandador” de las aguas duras, para fabricar esmaltes, etc...

### OBTENCIÓN DE LAS 2 MATERIAS CITADAS

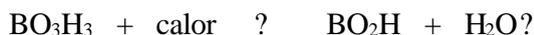
**$BO_3H_3$** . El ácido bórico existe disuelto en el agua de algunos manantiales, como los de Toscana (Italia), y puede obtenerse de su solución, evaporando las aguas mediante calor.

También se obtiene el ácido bórico a partir del bórax, de la misma forma que se obtienen gran parte de los ácidos a partir de sus sales: tratándolas con ácido sulfúrico, que es el ácido “fuerte” más barato; al disolver bórax en una solución acuosa de ácido sulfúrico diluido, y al concentrarse la solución resultante, precipita fácilmente el ácido bórico porque es poco soluble en el agua; la reacción es:



y un detalle importante es que la solución se concentra “sola”, sin necesidad de calentarla, porque cada mol de bórax reacciona con 5 moles de agua; no obstante algunas veces será necesario calentar para concentrar, dependiendo este calentamiento de las proporciones de sal y de ácido que se mezclen.

El ácido bórico es un sólido que, calentándolo, se descompone así:



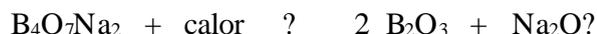
originándose el denominado ácido metabórico; si se sigue aplicando calor, al ácido metabórico, se produce esta otra descomposición:



generándose el ácido tetrabórico.

**B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>Na<sub>2</sub>**. El bórax, ó tetraborato sódico, no es necesario obtenerlo porque existe libre en la Naturaleza.

Obsérvese que no se ha citado al boro, y se ha hecho así porque apenas tiene aplicaciones prácticas; no obstante hay algunos industriales que lo utilizan porque tiene una extraordinaria dureza a altas temperaturas; si se deseara obtenerlo, tostado el bórax se descompone así:



y reduciendo el óxido bórico producido se obtiene el boro; el óxido bórico suele reducirse con magnesio; no se reduce con aluminio (aluminotermia) porque el boro y el aluminio se combinan formando un compuesto excepcionalmente impensable, AlB<sub>12</sub>. El boro genera compuestos muy complejos.

## ALUMINIO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

Combinado en gran número de minerales y de rocas; **recuérdese que el aluminio es el metal más abundante de la corteza terrestre**. Se relacionan algunos de sus minerales y de sus rocas:

**feldespato, Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>AlK**  
**mica, (SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>K**  
**caolín (ó arcilla), (SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Al<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O**  
**corindón “y” esmeril, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**  
**bauxita, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2 H<sub>2</sub>O**  
**criolita, F<sub>6</sub>AlNa<sub>3</sub>, etc...**

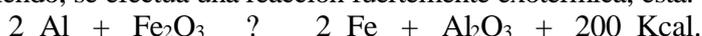
### APLICACIONES DEL ALUMINIO Y DE SUS COMPUESTOS

El aluminio tiene muy variadas aplicaciones; sus aleaciones, debido a su poca densidad, son muy utilizadas para elaborar piezas de todos los vehículos de transporte: automóviles, ferrocarriles, aviones y barcos; el aluminio puro se emplea como conductor eléctrico; son muchas más las aplicaciones del aluminio, de las que solamente enumeraremos las siguientes: piezas de cámaras fotográficas, marcos de ventanas, útiles de cocina, como “papel” de envolver, etc...; dado que el potencial estándar de reducción del aluminio es del orden de ? 2 voltios, pudiera pensarse que reacciona con el agua de esta manera:



y, en efecto, así es, pero el aluminio **se recubre enseguida de una delgadísima película de hidróxido de aluminio** que impide que la reacción prosiga al interior del metal y, por eso, puede emplearse el aluminio para hacer útiles de cocina, ventanas y otros objetos que puedan entrar en contacto con el agua y con el aire.

Se expone, por último, una importante aplicación industrial del aluminio; debido a su poder reductor, el aluminio es materia prima esencial para obtener muchos metales a partir de sus óxidos; por ejemplo, si en un crisol se mezclan polvos de aluminio y polvos de óxido de hierro, y se calienta la mezcla mediante una cinta de magnesio ardiendo, se efectúa una reacción fuertemente exotérmica; esta:



Quiere decirse que si se mezclan doble número de moles de Al que de moles de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , se producen doble número de moles de Fe que de moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  alcanzando la temperatura de los productos cifras del orden de los  $3.000^\circ \text{C}$  y el Fe, fundido, queda en el fondo del crisol por tener mayor densidad que el óxido de aluminio (que también se encuentra fundido), separándose fácilmente el hierro. Este proceso de obtención de metales partiendo de sus óxidos se **denomina aluminotermia (lo del vocablo “termia” se debe al calor desprendido)**.

El óxido de aluminio se emplea como material refractario, ya que funde a unos  $2.000^\circ \text{C}$ ; también se utiliza para obtener rubíes y zafiros sintéticos. Al citar las formas en las que se encuentra el aluminio en la Naturaleza, se dijo que una de ellas es:

### **corindón “y” esmeril, $\text{Al}_2\text{O}_3$**

Maticemos; el corindón es  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puro, y es un mineral casi tan duro como el diamante; el esmeril es  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con ligeras impurezas de óxido férrico; el rubí es  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con ligeras impurezas de aluminatos de hierro y de titanio; el zafiro es  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con ligeras impurezas de un compuesto de cromo; tanto el rubí como el zafiro son usados en joyería como “piedras” preciosas. Pues bien, fundiendo corindón con los mismos compuestos que contienen los rubíes naturales se consiguen rubíes sintéticos; de la misma forma, fundiendo corindón con los mismos compuestos que contienen los zafiros naturales se consiguen zafiros sintéticos; no obstante, tanto los rubíes sintéticos como los zafiros sintéticos, no alcanzan la calidad de los naturales.

El hidróxido de aluminio se usa en la industria textil como “mordiente”, y esto quiere decir que, cuando los tejidos se impregnan de hidróxido de aluminio, los tejidos “fijan” mejor a los colorantes (a los tintes); **también se usa para purificar las aguas.**

El cloruro de aluminio se utiliza como catalizador en algunos procesos industriales de los compuestos químicos orgánicos.

El sulfato de aluminio suele ser materia prima para obtener hidróxido de aluminio y, también, es una de las sustancias que contienen los denominados extintores de incendios de espuma.

Los cementos son sales complejas de silicio, de aluminio y de calcio.

## OBTENCIÓN DE CADA UNA DE LAS MATERIAS ANTERIORES

**Al.** Dado que la bauxita es abundante, el aluminio debe de obtenerse a partir de ella, aunque también puede obtenerse de la criolita; pudiera parecer lógico que la forma adecuada de obtener el aluminio sea reduciendo la bauxita con carbono, pero el aluminio que así se obtiene es muy impuro, **y el aluminio tiene la particularidad de ser difícil de purificar.**

A escalas industriales, el aluminio se obtiene mediante un proceso electrolítico, aplicando el proceso electrolítico a la bauxita, **mezclada con “algo” que ahora veremos qué es ese “algo”**. Para ello, como el aluminio es difícil de purificar, como ya se ha dicho, interesa purificar su óxido antes de someterlo al tratamiento electrolítico y se hace de la forma que sigue: se tritura la bauxita y, después de introducir la bauxita triturada en un recipiente que contenga una solución acuosa y concentrada de NaOH, se calienta; al realizar esta operación, el óxido de aluminio se disuelve y los otros óxidos que impurificaban a la bauxita no se disuelven; de estos otros óxidos, los más habituales son los óxidos del hierro; el óxido de aluminio se disuelve según la reacción:

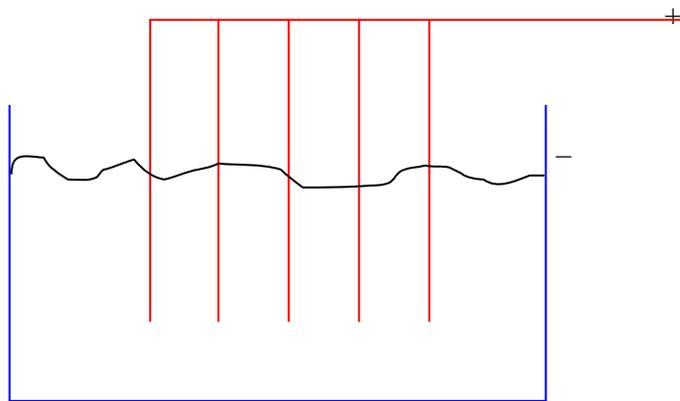


estando, normalmente, el hidróxido de aluminio unido a moléculas del agua, o sea hidratado; por la que respecta al  $\text{Na}_2\text{O}$ , originado por la anterior reacción, con el agua se combina así:



posteriormente, y después de separar los compuestos insolubles, se enfría la solución para que precipite el hidróxido de aluminio, ~~o sea que el hidróxido del aluminio es soluble en el agua solamente cuando la solución está calentada; el hidróxido del sodio generado mediante la última reacción no precipita por ser muy soluble en el agua.~~

El  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se consigue, y bastante puro, desecando mediante calor el hidróxido de aluminio. La electrólisis del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se efectúa en hornos de arco, actuando la cuba del horno de cátodo y los electrodos de ánodo, como indica el esquema:

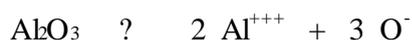


pero, ojo y muy importante, **no es el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  el único material que se introduce en el horno, porque**

**el óxido de aluminio, sólo, no se ioniza y, para que se ionice, hay que mezclarlo (mezclarlo con lo que antes se denominó “algo”) y es esa mezcla,** contenida dentro del horno, la que se funde haciendo saltar arcos eléctricos de elevado voltaje entre el cátodo y el ánodo, con lo que concretamos que la mezcla se funde eléctricamente. **Obsérvese que son necesarios 2 generadores de corriente eléctrica, uno de corriente eléctrica alterna para fundir y otro de corriente eléctrica continua para realizar el proceso electrolítico.**

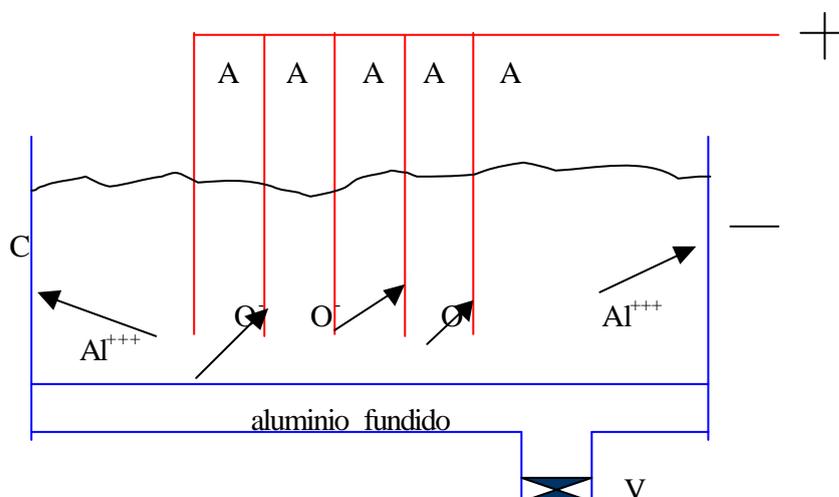
El óxido de aluminio es necesario mezclarlo con una sustancia que actúe de solvente; esta sustancia que actúa de solvente ejerce idéntica misión que ejerce el agua cuando, por ejemplo, se aplica un tratamiento electrolítico a una solución acuosa de cloruro sódico, en la que el agua es el solvente y el cloruro sódico es el compuesto ionizado; de todos los componentes existentes en la Naturaleza, el solvente más adecuado del óxido de aluminio es la criolita que, además, ejerce la misión de fundente, porque la mezcla de bauxita y de criolita funde a más bajas temperaturas que la bauxita sola.

Una vez fundida la mezcla de bauxita y de criolita (la criolita purificada, por supuesto), la bauxita en el solvente (que es la criolita) está ionizada así:



y el ión  $\text{Al}^{+++}$  se dirige al cátodo, neutralizándose, y el ión  $\text{O}^-$  se dirige al ánodo, también neutralizándose; a la temperatura de trabajo del horno, unos  $1.000^\circ \text{C}$ , el aluminio está fundido y se deposita en el fondo del horno porque, a  $1.000^\circ \text{C}$ , el aluminio fundido es más denso que la criolita fundida (cuando el proceso concluye no hay bauxita en el horno, sólo hay criolita), aunque en estado sólido y a la temperatura ambiente ocurre al revés, ya que la criolita es más densa que el aluminio.

La criolita, como se ha indicado, actúa de solvente y, debido a ello, está poco ionizada (prácticamente no está ionizada); sin embargo, es posible la formación de algunos iones  $\text{Na}^+$  y de algunos iones  $\text{F}^-$  que, al neutralizarse, el sodio fundido flotaría sobre la mezcla fundida, y el gas flúor escaparía a la atmósfera con el resto de los gases que se originan al efectuarse el tratamiento electrolítico; ahora se aclara cuales son esos gases; se expone otro esquema del horno:



La cuba C es el cátodo. El ánodo son los electrodos A. Los iones  $Al^{+++}$  van al cátodo y se neutralizan transformándose en aluminio fundido; ya se dijo que la temperatura de trabajo del horno es de unos  $1.000^{\circ}C$ . Los iones  $O^{-}$  van al ánodo y se neutralizan; dado que el ánodo suele ser de carbono, el carbono reacciona con el oxígeno neutralizado transformándose en el gas CO ó en el gas  $CO_2$ , que son los gases que abandonan al sistema y lo normal es que no se recojan estos gases. El aluminio fundido ocupa la zona baja del horno y, periódicamente, se extrae el aluminio fundido abriendo la válvula V, y vertiéndolo en moldes donde se solidifica; cuando se está extrayendo el aluminio fundido se suspende el tratamiento electrolítico y, al desaparecer el aluminio del horno, se vierte, sobre la criolita fundida, nueva cantidad de  $Al_2O_3$  que se funde con ayuda de nuevos arcos voltaicos del generador de corriente eléctrica alterna, y se reinicia el mismo proceso que se acaba de explicar: paso de corriente eléctrica continua, etc...

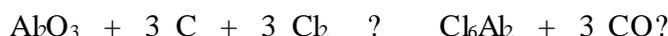
**$Al_2O_3$ .** La obtención del óxido del aluminio, a partir de la bauxita, ha sido explicada al analizar la obtención del aluminio; además, el óxido de aluminio existe libre y abundante en la Naturaleza; como se expuso, pueden obtenerse rubíes y zafiros artificiales fundiendo el óxido de aluminio con los compuestos reales que contienen los naturales, tanto los rubíes como los zafiros, consiguiéndose unos rubíes y unos zafiros químicamente idénticos a los naturales, aunque menos valiosos.

**$Al(OH)_3$ .** La elaboración del hidróxido de aluminio, a partir de la bauxita, también ha sido explicada al analizar la obtención del aluminio; no obstante, la forma más habitual de obtener  $Al(OH)_3$  es tratando el sulfato de aluminio con soluciones acuosas de bases “fuertes”; por ejemplo:



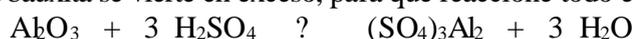
y precipita el hidróxido de aluminio por ser el compuesto más insoluble de todos los componentes de la solución.

**$Cl_3Al$ .** El cloruro de aluminio puede generarse por unión directa del cloro y del aluminio, pero es más económico, porque el aluminio es relativamente caro, producir el  $Cl_3Al$  haciendo pasar gas cloro a través de una mezcla de  $Al_2O_3$  y de C calentada; la reacción que se efectúa es:



**Quiere decirse que la molécula del cloruro de aluminio no es  $Cl_3Al$ , sino  $Cl_6Al_2$ .**

**$(SO_4)_3Al_2$ .** El sulfato de aluminio se obtiene lógicamente vertiendo bauxita en una solución acuosa de ácido sulfúrico diluido; la bauxita se vierte en exceso, para que reaccione todo el  $H_2SO_4$ ; la reacción es:



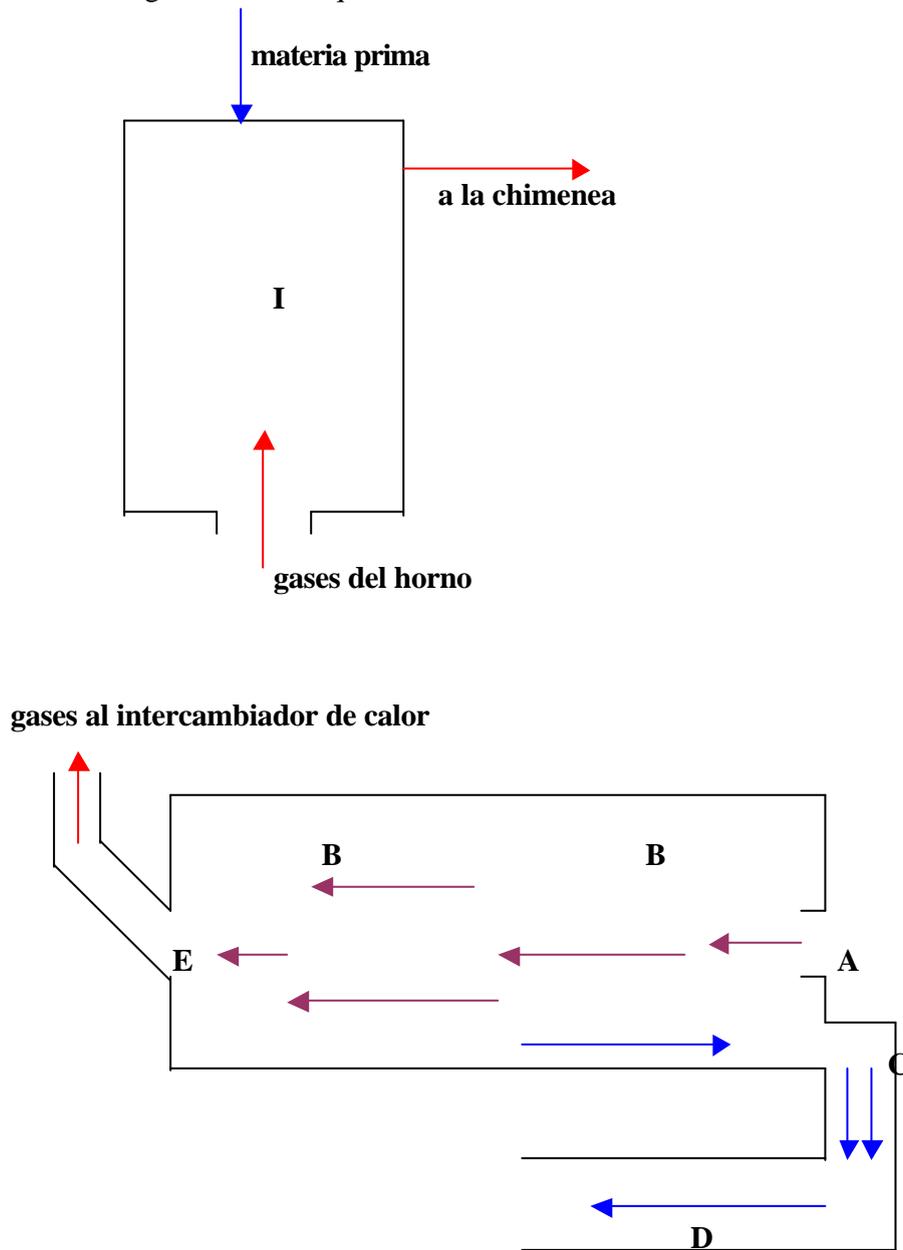
Siempre que empleemos bauxita, en cualquier proceso, previamente tiene que ser calentada para que pierda las dos moléculas de agua de su hidrato,  $Al_2O_3 \cdot 2 H_2O$ .

Si el ácido sulfúrico estuviera concentrado la reacción sería esta otra:



y lo que se produciría no sería el sulfato de aluminio; se produciría el bisulfato de aluminio, porque cuando el ácido sulfúrico está concentrado sólo se ioniza 1 de sus 2 átomos de hidrógeno.

**Cementos.** Los cementos se obtienen calentando a unos  $1.500^{\circ}\text{C}$  una mezcla pulverizada, de caliza y de arcilla; el calentamiento se realiza en hornos cilíndricos y giratorios; la caliza natural contiene, fundamentalmente, carbonato cálcico, aunque mezclado con muy variadas impurezas; la arcilla es una mezcla de silicatos muy compleja entre los que el más habitual es el denominado caolín,  $(\text{SiO}_4)_2\text{H}_2\text{Al}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; los hornos giratorios, en esquema, son así:



El horno, señalado en el esquema con la letra B, y que es más largo de lo parece que es en el esquema, porque su longitud “no cabe” en el papel, es un tubo de 3 ó 4 metros de diámetro de chapas de acero, protegidas las chapas de acero, interiormente, con ladrillos refractarios; la posición del horno es horizontal aunque ligeramente inclinada para que la materia prima, que entra por la “boca” situada en la zona E, al girar el horno B, se deslice y “ruede” a lo largo del horno hasta salir la materia prima por el otro extremo C, pasando al enfriador D; los hornos modernos llegan a tener longitudes de hasta 100 metros, e incluso más.

Las llamas producidas por el quemador A, después de recorrer la totalidad del horno, lógicamente se enfrían aunque parcialmente, por lo que esas llamas, al llegar a la zona E del horno, son gases calientes; el calor, de esos gases calientes, se suele emplear para calentar las materias primas en el recinto I, que se denomina intercambiador de calor, consiguiéndose que la materia prima que entra en el horno por la “boca” E lo haga a temperaturas del orden de los 500° C, que implica un importante ahorro energético porque ahorramos la energía que se necesita para calentar las materias primas desde la temperatura ambiente a los 500° C citados.

Son muy diversos los combustibles que se pueden quemar con el quemador A, siempre adaptando el quemador a cada tipo de combustible: fuel-oil, gas natural, carbón en polvo, etc...; la temperatura máxima que se alcanza dentro del horno es, como se ha dicho, de unos 1.500° C y a esa temperatura las calizas y las arcillas, en estado semi-viscoso, reaccionan y se aglomeran, obteniéndose a la salida del horno un producto que se denomina **clinker** y que, por el conducto C, pasa al enfriador D; el clinker es, fundamentalmente, una mezcla de silicatos de calcio y de aluminatos de calcio con algo de cal, de yeso y de otras sustancias; el clinker no tiene una composición determinada y concreta porque el producto, de los hornos giratorios elaboradores de los cementos, varía según la composición que tengan las materias primas que en ellos se introduzcan.

**El cemento se obtiene pulverizando el clinker en molinos de bolas** (los molinos de bolas son unos cilindros de chapas de acero protegidas las chapas de acero, en su interior, por placas de acero aleado con manganeso; los molinos se hacen girar con motores eléctricos, y tienen dentro de ellos unas bolas también de acero aleado con manganeso; al dar vueltas el molino las bolas chocan entre sí, y también chocan contra las paredes de acero al manganeso, pulverizando al material que se introduzca en los molinos, en nuestro caso al clinker; el acero aleado con manganeso posee una extraordinaria dureza) pero, antes de pulverizar el clinker, se mezcla el clinker con un pequeño porcentaje de yeso, del orden del 2 % al 3 %, dependiendo este porcentaje del yeso que ya contenga el clinker; la misión del yeso es retardar el fraguado del cemento; se aclara este concepto; el cemento, bien mezclado y amasado con agua y con áridos (arenas, gravas, etc...), se vierte en unos moldes, adquiriendo la mezcla de cemento, agua y áridos las figuras que le obligan a adoptar los moldes; a la mezcla generada por el cemento, el agua y los áridos se la denomina **hormigón**; el hormigón se endurece porque el cemento reacciona con el agua, hecho que los cementeros suelen expresar diciendo que el cemento es hidráulico; las reacciones de hidrólisis son muy complejas y no están totalmente esclarecidas y definidas, siendo la más comprensible la que sigue:



y los libros de texto didácticos suelen explicar que, al efectuarse la reacción (1), el hidróxido cálcico cristaliza uniendo entre sí a las partículas de silicato cálcico, y que el hidróxido de aluminio llena los

intersticios (los huecos) haciendo a la masa impermeable; quiere decirse que los silicatos cálcicos no reaccionarían con el agua, lo cual no es correcto.

En realidad la reacción (1) se genera pero, además del aluminato tricálcico, los cementos contienen silico-aluminatos cálcicos complejos que también son hidráulicos y que también reaccionan con el agua. Para demostrar esto, observe el estudiante la composición química media de un cemento, expresada en óxidos:

<b>CaO combinada</b>	<b>62'5 %</b>
<b>SiO<sub>2</sub> combinada</b>	<b>21 %</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> combinado</b>	<b>6'5 %</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> combinado</b>	<b>2'5 %</b>
<b>otros óxidos combinados</b>	<b>7'5 %</b>

y esta composición confirma que el óxido de aluminio, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, no es tan abundante como para considerar fundamental a la reacción (1).

Los cementeros suelen abreviar la composición química de los cementos exponiendo que están integrados por silicato tricálcico, SiO<sub>2</sub> · 3 CaO, silicato bicálcico, SiO<sub>2</sub> · 2 CaO, aluminato tricálcico, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3 CaO y aluminato ferrato tetracálcico, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 4 CaO, además de componentes secundarios como el yeso, la cal libre, la magnesia libre, etc... Pues bien, en 100 kilogramos de cemento hay de 40 a 50 kilogramos de silicato tricálcico, y sólo de 10 a 15 kilogramos de aluminato tricálcico, que corrobora lo dicho antes: **la reacción (1) no es tan fundamental; solamente es la más comprensible.**

Lo cierto es que la reacción (1), y las demás reacciones de hidrólisis, implican la formación de una masa sólida e impermeable que rodea a los áridos, y esa masa sólida e impermeable cuyo interior está ocupado por áridos es el **hormigón**; el proceso de endurecimiento del hormigón se conoce por el nombre de **fraguado**; fíjense en que decir endurecimiento del hormigón y decir endurecimiento del cemento es lo mismo, porque de las 3 materias que integran el hormigón la única que se endurece es el cemento, ya que los áridos no se endurecen; dado que, si el fraguado fuera rápido, podría endurecerse el hormigón antes de verterlo en los moldes (hecho que sería "fatal" porque se "estropearía el trabajo"), interesa retardar el fraguado, siendo esta la misión del yeso que se añade al clinker; sin el yeso, la masa formada por agua, cemento y áridos se podría endurecer dentro de las mismas máquinas en las que se realiza la mezcla, máquinas que se denominan hormigoneras; el yeso efectúa la misión de "anti-catalizador" de reacciones como la (1).

El endurecimiento de los hormigones se efectúa en 3 fases; en la primera fase, que dura de 1 a 3 días, el hormigón adquiere la consistencia y la dureza necesarias para poder ser liberado de los moldes que le dieron su figura (su forma); la segunda fase concluye a los 7, 8, 9 ó 10 días de haberse fabricado el hormigón, y en esta fase adquiere el hormigón la dureza y la resistencia necesarias para poder ser sometido al trabajo para el que fue fabricado y calculado; la tercera fase carece de fecha, porque el hormigón se está endureciendo siempre, durante un tiempo indefinido; quiere decirse que las reacciones de hidratación, como por ejemplo la (1), no se efectúan en su totalidad durante unos días sino que se están efectuando constantemente; se aclara este último concepto con unas cifras imaginarias: el 50 % del aluminato cálcico de un hormigón reacciona con el agua cuando ha transcurrido 1 día desde que se fabricó el hormigón (insistimos en que las cifras son imaginarias), otro 20 % del aluminato cálcico reacciona con el agua cuando han transcurrido 3 días desde que se fabricó el hormigón, y otro 20 %

reacciona con el agua cuando han transcurrido 10 días desde que se fabricó el hormigón ; obsérvese que, en ese momento, o sea cuando han transcurrido 10 días, el hormigón contiene un 10 % de aluminato cálcico que aún no ha reaccionado; pues bien, ese 10 % tarda en reaccionar años, y esto es lo mismo que decir que el hormigón se está endureciendo constantemente. Como se sabe, el hormigón se utiliza para hacer edificios, calles, muros, cimientos, puentes, pantanos, muelles de los puertos del mar, diques, etc... Cuando el hormigón contiene en si interior alambres o barras de acero se denomina **hormigón armado**.

Volvamos al cemento; se dijo que, además de silicatos y aluminatos cálcicos complejos, contiene yeso, cal y otras sustancias diversas, dependiendo la composición de esas sustancias diversas de la composición de las materias primas utilizadas para fabricar el clinker; analicemos la acción de la cal, que en el lenguaje de los cementeros se denomina cal libre porque no está unida ni al aluminio ni al silicio; la cal libre no está dispersada en moléculas, sino agrupada en diminutos gránulos que contienen, cada gránulo, cantidades variables y numerosas de moléculas; cuando el cemento se mezcla con el agua, si los gránulos de cal libre tienen la forma, por ejemplo, de esferas, reaccionan con el agua solamente las moléculas de cal que están en la superficie exterior de esas esferas, de acuerdo con la reacción:



pero las moléculas del interior de las esferas no reaccionan con el agua al principio, o sea cuando se realiza la mezcla para elaborar el hormigón; sin embargo, esas moléculas interiores pueden reaccionar con el agua posteriormente, después de transcurrido un largo plazo de tiempo; en el caso de que las esferas que forman las moléculas de cal libre tengan un tamaño grande, pueden tardar años en reaccionar totalmente; ¿qué ocurre en ese caso?, pues ocurre que cuando han transcurrido unos años se efectúa totalmente (o casi totalmente) la reacción (2), y como se produce un aumento de volumen, porque el volumen de la molécula  $\text{Ca(OH)}_2$  es superior al volumen de la molécula  $\text{CaO}$ , las moléculas de hidróxido cálcico que se han estado creando ejercen una fuerte presión sobre las moléculas que las rodean, pudiendo llegar, incluso, a desmoronar el hormigón. Lógicamente, el posible desmoronamiento del hormigón se evita moliendo finamente el clinker, para que sólo existan en el cemento gránulos muy pequeños de cal libre; mientras mayor sea el porcentaje de cal libre en el clinker, más finamente tiene que ser molido el clinker para que su cal libre reaccione pronto; el porcentaje de cal libre en los clínkeres puede llegar a ser hasta del 5 %; es evidente que el moler más finamente implica moler durante más tiempo porque, cuanto más tiempo esté el clinker sometido a la acción de los molinos de bolas, más pulverizado estará el cemento, pero también es evidente que haciendo trabajar durante más tiempo a los molinos de bolas se encarece el proceso de la molienda; no obstante, los cementos finamente pulverizados tienen una cotización superior a la cotización que tienen los cementos menos pulverizados, ya que los cementos finamente pulverizados reaccionan con el agua más rápidamente que los cementos menos pulverizados, tanto es así que los hormigones fabricados con cementos muy pulverizados pueden ser sometidos a esfuerzos a los 3 días de elaborarlos, en lugar de a los 7 días ó a los 10 días; pueden ser sometidos a esfuerzos a los 3 días porque reaccionan con el agua más rápidamente, y adquieren pronto las durezas y las resistencias para las que fueron calculados.

La “magnesia libre”,  $\text{MgO}$ , puede generar actuaciones análogas a las de la cal libre, pero la magnesia libre es poco frecuente en los cementos.

## GALIO, INDIO Y TALIO

Se citan los 3 elementos juntos porque, los 3, se encuentran en la Naturaleza en pequeñas cantidades; generalmente se encuentran unidos a sulfuros de otros metales.

Dada la escasez de estos 3 metales, sus aplicaciones prácticas son muy limitadas; el galio, como permanece líquido desde, aproximadamente, los 30° C hasta los 2.000° C, se utiliza como líquido indicador de los termómetros que han de medir altas temperaturas; el talio se utiliza en la industria del vidrio.

Los 3 metales suelen obtenerse como subproductos, al obtener otros metales más importantes por ser más abundantes; lo habitual es que sean subproductos de las industrias que fabriquen el aluminio, el cinc, el cadmio o el plomo.

El galio funde a unos 30° C, el indio funde a unos 150° C y el talio funde a unos 300° C; debido a esos puntos de fusión tan bajos, no es difícil separar y aislar los 3 metales de los demás componentes de los subproductos. También es fácil la separación entre ellos, si se encuentran juntos; por ejemplo si tenemos una mezcla de galio y de indio, al calentar la mezcla a 40° C se funde el galio y se separa del indio, que se encontrará en estado sólido.

## GRUPO IV B

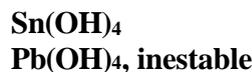
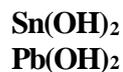
Se relacionan los nombres, símbolos y pesos atómicos aproximados de los 5 elementos que componen el grupo IV B:

<b>carbono</b>	<b>C</b>	<b>12</b>
<b>silicio</b>	<b>Si</b>	<b>28</b>
<b>germanio</b>	<b>Ge</b>	<b>72'5</b>
<b>estaño</b>	<b>Sn</b>	<b>119</b>
<b>plomo</b>	<b>Pb</b>	<b>207</b>

Tanto el carbono como el silicio, por su extraordinaria importancia, fueron estudiados en capítulos anteriores dedicados exclusivamente a ellos, por lo que este capítulo está dedicado al estudio del germanio, del estaño y del plomo, que además son los elementos metálicos del grupo; el carbono y el silicio no son metales.

Dado que los 3 metales tienen 4 electrones en su capa externa, tienden a perder 2 ó 4 electrones, por lo que se combinan con las valencias + 2 y + 4. Se relacionan sus hidróxidos:





Todos los hidróxidos son anfóteros, y cuando reaccionan con bases “fuertes” generan sales que se denominan así:

$\text{GeO}_2\text{Na}_2$ , germanito sódico que, por ser inestable, se oxida fácilmente convirtiéndose en germanato sódico.

$\text{GeO}_4\text{Na}_4$ , germanato sódico, aunque no es esta su verdadera fórmula, porque la reacción del hidróxido germánico con una base “fuerte” (hecho que también ocurre con los hidróxidos estánnico y plúmbico) es de la forma que sigue:



o sea, primeramente el ácido pierde una molécula de agua en presencia de la base “fuerte” y, después de perder la molécula de agua, reacciona con la base.

$\text{SnO}_2\text{Na}_2$ , estannito sódico

$\text{SnO}_3\text{Na}_2$ , estannato sódico

$\text{PbO}_2\text{Na}_2$ , plumbito sódico

$\text{PbO}_3\text{Na}_2$ , plumbato sódico que, por ser inestable, es un oxidante activo, reduciéndose el plumbato sódico a plumbito sódico.

A pesar de lo acabado de exponer, existen 2 estannatos y 2 plumbatos, hecho que será analizado al estudiarlos.

## GERMANIO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

Solamente en el mineral llamado **argirodita**,  $\text{S}_2\text{Ge} \cdot 4 \text{SAg}$ .

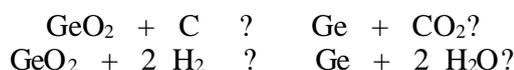
## APLICACIONES DEL GERMANIO Y DE SUS COMPUESTOS

Una aplicación destacable del germanio es como elemento constitutivo de los transistores; la misión del germanio en los transistores es aprovechar su propiedad de que amplía la intensidad de las corrientes eléctricas de intensidades pequeñísimas; el germanio tiene, también, la propiedad de poder ser rectificador de las corrientes eléctricas alternas y, debido a esa propiedad es utilizado, por ejemplo, en algunas instalaciones de radar como rectificador; su actuación como rectificador es análoga a la del tántalo, y todo lo que se explicó al estudiar la cualidad rectificadora del tántalo vale para el germanio.

Los compuestos del germanio, que pueden ser germanosos (valencia + 2) ó germánicos (valencia + 4), carecen de aplicaciones prácticas.

## OBTENCIÓN DEL GERMANIO

Se obtiene lógicamente de la argirodita que, después de triturada y de purificada, se tuesta a la temperatura a la cual se oxiden todos sus elementos excepto la plata (la separación de la plata no es complicada y se explica al final del capítulo), aunque es posible que algo (muy poco) de la plata se oxide. Posteriormente, el óxido germánico producido,  $\text{GeO}_2$ , se reduce con carbono, o con hidrógeno, a altas temperaturas; se exponen las dos reacciones de su reducción:



siendo preferible la reducción con carbono porque es más barato que el hidrógeno, aunque el hidrógeno sea mejor reductor que el carbono.

El germanio así producido puede contener algo de plata (no óxido de plata, sino plata); dado que los dos metales funden casi a la misma temperatura, unos  $1.000^\circ \text{C}$ , una forma de separarlos es fundir la mezcla y, al hacerlo, el germanio queda flotando sobre la pequeña cantidad de plata que pudiera contener, porque la densidad del germanio es, aproximadamente, la mitad que la de la plata.

Debido a que, por cada mol de germanio, la argirodita tiene 8 moles de plata, y dado el valor de la plata (aunque el germanio también es un metal valioso), el estudiante puede intuir que en el proceso de la tostación de la argirodita al germanio pueda calificársele como subproducto; quiere decirse que la argirodita debe de ser materia prima para conseguir su metal más abundante y valioso, que es la plata; la plata se purifica, y se separa, aplicando el tratamiento denominado amalgamación a la argirodita tostada (se ha dicho que, al tostar la argirodita, la plata no se oxida); este tratamiento se analiza al estudiar la plata y consiste en alear la plata con mercurio. Fíjense en que después de la amalgamación, aplicada a la argirodita tostada, el residuo que queda en el recipiente es germanio prácticamente puro.

## ESTAÑO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

El principal mineral del estaño es la casiterita,  $\text{SnO}_2$ ; hay estaño en otros minerales, pero las cantidades que existen de ellos en la Naturaleza son muy pequeñas comparadas con la cantidad que existe de casiterita,

## APLICACIONES DEL ESTAÑO Y DE SUS COMPUESTOS

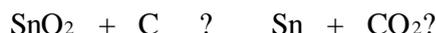
El estaño se utiliza como recubrimiento protector de chapas de acero de pequeño espesor, y así se obtiene lo que se denomina **hojalata**. También se emplea aleado; aleado con el cobre forma el bronce (recuérdese, bronce = cues); aleado con plomo y con antimonio, el estaño forma una aleación que sirve para elaborar los “tipos” (tacos impresores) usados por las imprentas pequeñas.

El metaestannato sódico,  $\text{SnO}_3\text{Na}_2$ , se usa para hacer incombustible al algodón; también se utiliza para mejorar las cualidades de la seda: aumento de peso y mejor presentación.

El cloruro estánnico,  $\text{Cl}_4\text{Sn}$ , se emplea para fijar los tintes de los tejidos, o sea como mordiente.

## OBTENCIÓN DE LAS MATERIAS CITADAS

**Sn.** El estaño se obtiene de la casiterita que, después de triturada y de purificada, se tuesta para oxidar los sulfuros que siempre están mezclados con la casiterita; obsérvese que la operación citada de obtener metales se repite con frecuencia; es importante tener en cuenta que una casiterita, por ejemplo de Bolivia, está mezclada con unos minerales distintos de los que contiene otra casiterita que sea, por ejemplo, de Alemania; quiere decirse que los procesos de purificación varían al variar el lugar de procedencia del mineral; en unas canteras, junto al óxido del estaño existen sulfuros del hierro que, después de la tostación, se transforman en óxidos del hierro; en otras canteras son óxidos del cobre los que se generan, o pueden ser óxidos del plomo; por consiguiente, la purificación del estaño varía según la cantera de la que proceda la casiterita e incluso, aunque la cantera sea la misma, también las impurezas que acompañan a la casiterita pueden variar de unas zonas a otras zonas de la misma cantera. No obstante, el proceso fundamental de obtención del estaño es idéntico sea cual sea la cantera; después de la tostación, la masa tostada se reduce con carbono en un horno a temperatura superior a la de fusión del estaño, produciéndose la reacción:



y como la temperatura del horno es superior a la de fusión del estaño, el estaño se recoge fundido del fondo del horno, del que se extrae por una abertura existente en el mismo fondo.

Sin embargo, el estaño así producido contiene impurezas; el estaño puede purificarse fundiéndolo, a una temperatura ligeramente superior a la de su punto de fusión; el hecho de que un metal pueda purificarse fundiéndolo ya se ha comentado, y se seguirá comentando en algunos capítulos del texto; en este capítulo se va a aclarar lo que realmente sucede, y los conceptos que se expongan en este capítulo son válidos para los otros capítulos en los que se cite el método de purificación fundiendo.

Empecemos matizando que, como los metales se alean, la purificación que se consigue fundiendo no es una buena purificación; es posible conseguir, como mucho, un 99'5 % del metal puro unido a un 0'5 % de impurezas, y es muy difícil de llegar al 99'9 % del metal puro. Vamos a suponer que el estaño a purificar contiene un 5 % de cobre y de plomo (los % siempre son en peso, mientras no se diga lo contrario), por lo que la mezcla contendrá un 95 % de estaño puro; calentemos la mezcla de estaño impuro hasta fundirla; posteriormente la enfriemos; pues bien, al enfriar, llega un momento en que parte de



solidifica ya que la temperatura  $T_2$  es inferior a su temperatura de fusión,  $T$ ; sigamos enfriando y, entonces, el sólido (que siempre es estaño) sigue la línea  $T_2-A$  y el líquido (que va perdiendo estaño, como se deduce de los porcentajes  $A-B$  en las abscisas) sigue la línea  $T-C$  hasta que se llega a la temperatura correspondiente al punto  $C$ ; si seguimos enfriando, el estaño se sitúa en el punto  $A$ , que es el correspondiente a la temperatura ambiente, y el sólido  $C$  (porque a la temperatura en la que está situado el punto  $C$  todo es sólido, y a este punto  $C$  se le denomina punto eutéctico) baja al punto  $E$ , que está también a la temperatura ambiente.

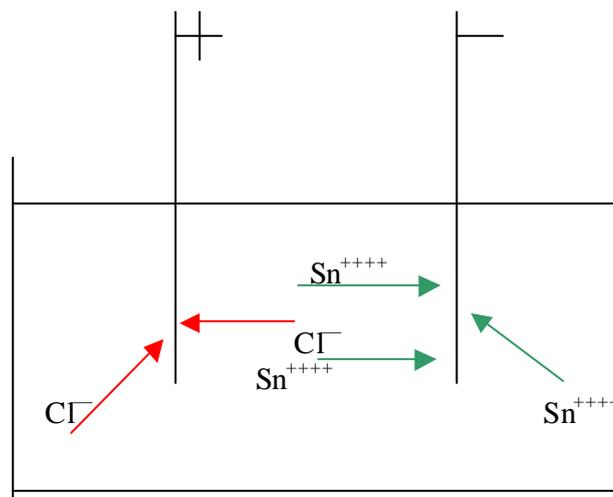
Lo normal es que la ~~mezcla~~ eutéctica esté integrada por estaño, plomo y cobre, y que esta mezcla tenga la posibilidad de ser tratada para separar los metales, pero lo que nos interesa es el estaño del punto  $A$ , que no es puro, ¿por qué no es estaño puro?, muy fácil, porque al solidificarse el estaño siempre “se queda” con una pequeña parte de sus impurezas, en nuestro ejemplo fundamentalmente con una pequeña parte del plomo.

Al proceso analizado no es incorrecto denominarlo **solidificación selectiva**, debido a que es análogo a la precipitación selectiva de las soluciones líquidas.

**Vamos “a por” el estaño prácticamente puro.** Para conseguir estaño prácticamente puro hay que disolver, la casiterita purificada (o el estaño no puro), en una solución acuosa de ácido clorhídrico (o de ácido sulfúrico), y aplicar un tratamiento electrolítico a la solución acuosa de los cloruros (o de los sulfatos) generados.

Lo económico es no aplicar el tratamiento electrolítico a la casiterita, aunque el tratamiento electrolítico que se va a explicar es idéntico al que se aplicaría si partiéramos de la casiterita como materia prima; se va a aplicar el tratamiento electrolítico a los envases de hojalata inservibles que, últimamente, son la materia prima más barata.

En primer lugar los envases de hojalata son prensados para disminuir su volumen; después se tratan con una solución acuosa de ácido clorhídrico, produciéndose cloruros de estaño y de hierro; al someter la solución conseguida a un proceso electrolítico, regulando la tensión de la corriente eléctrica para que se neutralice preferentemente el estaño, de acuerdo con el esquema:



el cloro se neutraliza en el electrodo positivo, que debe de recogerse mediante una campana, instalada sobre el electrodo, porque el cloro es un gas tóxico; en el electrodo negativo se obtiene estaño prácticamente puro, ya que la tensión eléctrica se regula para que no se neutralice el hierro.

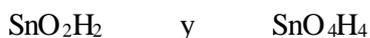
Antes de pasar al apartado siguiente es interesante exponer que el estaño, en estado sólido, está muy cristalizado; tanto es así que al doblar una barra de estaño, como friccionan y se rompen sus cristales, se oye un ruido parecido a un grito. Pero existe en el estaño otra característica más, y es que su sistema cristalino varía con la temperatura; a bajas temperaturas sus cristales son cúbicos, a temperaturas medias sus cristales son tetragonales y a temperaturas superiores a los 150° C sus cristales son ortorrómbicos; pero hay más todavía: a temperaturas muy bajas, por ejemplo a unos — 50° C, el estaño se desmorona convirtiéndose en polvo.

**SnO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>.** El metaestannato sódico se obtiene, lógicamente, haciendo reaccionar al ácido metaestánnico con hidróxido sódico; antes de explicar la reacción de formación del metaestannato sódico, analicemos características químicas del estaño.

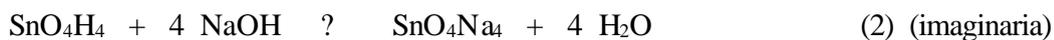
El estaño se combina con la valencia + 2 (estannoso) y con la valencia + 4 (estánnico); de estas dos combinaciones, por lo que se ha dicho hasta ahora y por lo que se dirá más adelante, la más habitual y, por tanto, la más estable es la estánnica, Sn<sup>++++</sup> ó Sn<sup>4+</sup>; los dos hidróxidos del estaño son:



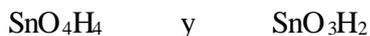
y, como son anfóteros, igual que los hidróxidos del germanio y que los hidróxidos del plomo, también pueden formularse así:



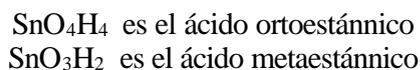
que al reaccionar con soluciones acuosas de bases “fuertes”, por ejemplo de NaOH, resulta:



siendo el producto de la reacción (1) el estannito sódico; el producto de la reacción (2) debería de ser el estannato sódico pero no es así porque, en teoría, hay dos ácidos estánnicos que son el SnO<sub>4</sub>H<sub>4</sub> y otro que resulta al restarle, a la molécula del SnO<sub>4</sub>H<sub>4</sub>, una molécula de agua; los dos teóricos ácidos estánnicos son:



y, cuando pueden existir 2 ácidos de un elemento positivo con la misma valencia, al ácido cuya molécula tenga menos átomos de hidrógeno se le distingue con el prefijo **meta**, y al ácido que tiene más átomos de hidrógeno con el prefijo **orto**, o sea:



Bien pues, así como con el plomo existen las 2 modalidades de ácidos, con el estaño sólo existe el

ácido metaestánnico; por eso se destacó antes lo de “en teoría” y lo de “teóricos”. Los ortoestannatos si existen y, debido a ello, es necesario citar al inexistente ácido ortoestánnico.

Lógicamente, la reacción de formación del metaestannato sódico es:



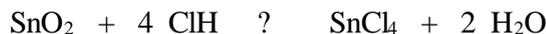
pero, ¿cómo producimos el ácido metaestánnico?; podría partirse del  $\text{SnO}_2$  si la factoría dedicada a obtener el estaño tuviera una sección destinada a fabricar el ácido metaestánnico, pero el ácido que así se consigue tiene muchas impurezas; por eso es mejor oxidar al estaño con un ácido oxidante, como es el ácido nítrico; la reacción es:



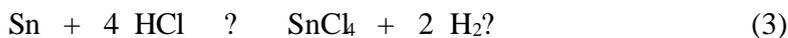
pero, en lugar de oxidar al estaño puro, es más económico oxidar al estaño de la hojalata, igual que se hace para producir  $\text{Cl}_4\text{Sn}$ ; aunque para producir el  $\text{Cl}_4\text{Sn}$  la hojalata hay que oxidarla con ácido clorhídrico, y para generar el ácido metaestánnico el estaño de la hojalata tiene que oxidarse con ácido nítrico; son dos procesos análogos, y lo que se explique a continuación para producir el  $\text{Cl}_4\text{Sn}$  es válido para la obtención del ácido metaestánnico a partir del ácido nítrico.

**¿Es cierto que se oxida el estaño?;** esta pregunta pudiera hacérsela algún alumno y la próxima reacción (3) demuestra que, efectivamente, el estaño se oxida y que el hidrógeno se reduce, pasando del ión  $\text{H}^+$  al átomo  $\text{H}$ ; a continuación se analiza la obtención del cloruro estánnico.

**$\text{Cl}_4\text{Sn}$ .** El cloruro estánnico puede obtenerse tratando el  $\text{SnO}_2$  con ácido clorhídrico, en el caso de que la factoría dedicada a obtener el estaño tuviera una sección destinada a fabricar cloruro estánnico; la reacción sería:



pero como este cloruro estánnico contendría muchas impurezas, es más adecuado (e incluso más económico) partir del estaño puro y ya utilizado; es decir, adoptar como materia prima a la hojalata; en efecto, los envases de hojalata prensados, para disminuir su volumen, y tratados con una solución acuosa de ácido clorhídrico reaccionan así:



Recuérdese que, lo acabado de explicar, es uno de los métodos de obtención del estaño que se expusieron antes; entonces, la solución de la reacción (3) se sometía a un proceso electrolítico; quiere decirse que si la solución no se somete al proceso electrolítico, se obtiene el cloruro estánnico, que se separa de los cloruros del hierro por precipitación selectiva; el hidrógeno generado mediante la reacción (3) debe de recogerse, porque el hidrógeno es un gas valioso.

Antes de concluir, se va a citar un ejemplo de unos compuestos característicos del estaño. Se sabe que, algunas veces, los átomos de oxígeno de un ácido pueden ser sustituidos por átomos de azufre, y que el nombre de estos ácidos (con azufre, en lugar de con oxígeno) es el mismo que el del ácido normal aunque con el prefijo *tio*; pues bien, además del ácido metaestánnico, que es:



existe el ácido tioestánnico, que es:



y se denomina, como se ha dicho, tioestánnico y no tiometastánnico, porque sólo hay uno; no existe el que pudiera denominarse ácido tioortoestánnico, ni siquiera existen los tioortoestannatos.

## PLOMO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

**Casi todo el plomo que se utiliza en las industrias** procede del mineral denominado **galena,  $\text{SPb}$** , que es abundante. Otros minerales del plomo son:

**cerusita,  $\text{CO}_3\text{Pb}$**   
**anglesita,  $\text{SO}_4\text{Pb}$ ...**

Fíjense en que el plomo, contrariamente a lo que ocurre con el estaño, suele estar combinado como plumboso,  $\text{Pb}^{++}$ , con valencia + 2 ; con valencia + 4, es decir plúmbico, el plomo se combina menos habitualmente y lo normal es que sea inestable.

### APLICACIONES DEL PLOMO Y DE SUS COMPUESTOS

El plomo se emplea para construir tuberías, para hacer planchas aislantes de la radioactividad, para revestir cables eléctricos, para hacer perdigones, etc... Aleado con estaño y con antimonio se utiliza para fabricar los tipos de imprenta, uso que también se dijo al exponer las aplicaciones del estaño; aleado con otros metales y en diversas proporciones tiene el plomo variadas aplicaciones prácticas.

El plomo tetraetilo,  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , se usa como antidetonante de las gasolinas, aunque parece que, en algunos países, va a dejar de usarse.

El óxido plúmbico,  $\text{PbO}_2$ , es el electrodo positivo de los acumuladores de plomo.

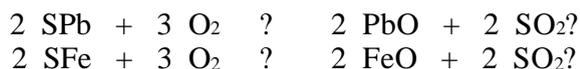
El  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (cuya composición más adelante se analizará), **denominado minio**, se emplea como pintura roja para evitar la corrosión de los aceros, y también en la industria del vidrio.

El  $\text{PbO}$  se usa para fabricar esmaltes y en la industria del vidrio.

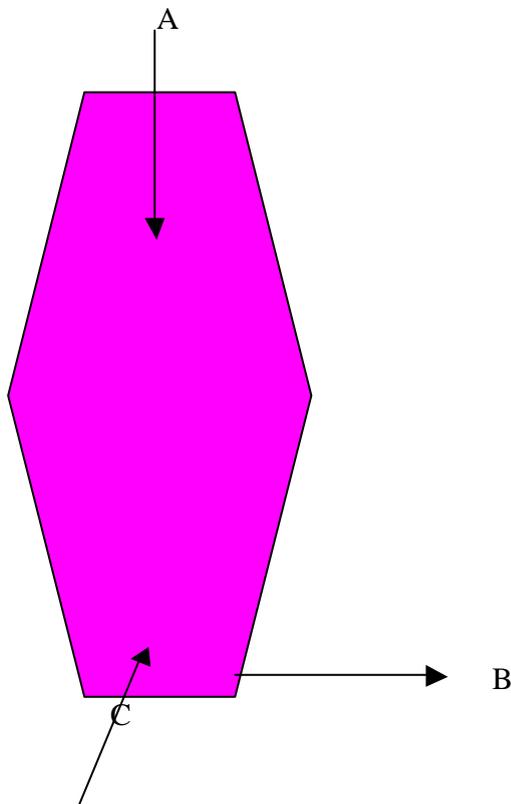
Algunas sales del plomo se utilizan como pinturas; son:  $\text{SO}_4\text{Pb}$ ,  $\text{CrO}_4\text{Pb}$  y un carbonato básico denominado **albayalde** cuya fórmula será aclarada más adelante.

## OBTENCIÓN DE LAS SUSTANCIAS CITADAS

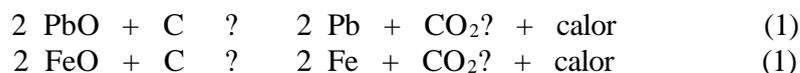
**Pb.** El plomo se obtiene de la galena; el mineral, después de triturado y de purificado, se tuesta para transformarlo en óxidos; según la cantera de la que se extraiga la galena, en el mineral tostado pueden existir distintos tipos de óxidos; por ejemplo es posible que se produzcan estas dos reacciones en la tostación:



Posteriormente, los óxidos tienen que ser reducidos, y se pueden reducir con el reductor más barato, que es el carbón; la reducción suele realizarse en unos hornos de notable altura que, en esquema, son así:



Por la “boca” A se introducen las materias primas, que son los óxidos y el carbón; por la zona baja, señalada con la flecha C, y mediante un quemador de un combustible líquido (gas-oil ó fuel-oil), se origina una llama que calienta al conjunto del sistema hasta que adquiera la temperatura necesaria para que la reducción comience; una vez alcanzada esa temperatura, y por la misma zona C, se apaga la llama y se insufla aire a presión, manteniéndose prácticamente la temperatura porque las reacciones que se producen son exotérmicas; las principales reacciones que se originan son:

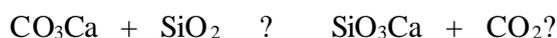


La cantidad de carbón que se introduce por la “boca” A es superior a la necesaria para efectuar las reacciones (1), por dos motivos: para asegurar la reducción total y para que se produzca esta otra reacción muy exotérmica:



siendo esta última reacción la que, con toda seguridad, se consiguen las temperaturas necesarias de trabajo del horno.

Pero, ojo, el mineral tostado suele contener impurezas y, según las impurezas que contenga, por la “boca” A habrá que introducir (mezclados con las materias primas) los compuestos adecuados para eliminar las impurezas; por ejemplo, si el mineral tostado contiene  $SiO_2$  se introducirá por la “boca” A caliza, para que se formen silicatos cálcicos según reacciones como:



generándose escorias.

Concluida la reducción, el plomo fundido se encuentra en el fondo del horno y se extrae por la abertura que indica la flecha B. El hierro, menos pesado que el plomo, queda encima del plomo, igual que la escoria. No obstante, el plomo así producido sigue conteniendo algunas impurezas, siendo la fundamental el hierro; si calentamos el plomo impuro y lo fundimos a más de  $330^\circ C$  y después lo enfiamos, se consigue un plomo más puro; quiere decirse que el plomo se purifica aplicándole el mismo tratamiento que para purificar el estaño se denominó solidificación selectiva.

También puede purificarse el plomo mediante un proceso electrolítico; por ejemplo, si vertemos el plomo impuro en una solución acuosa de ácido clorhídrico, se disuelve el plomo de acuerdo con la reacción:



desprendiéndose hidrógeno que se recoge por ser un subproducto valioso; después se hace pasar por la solución una corriente eléctrica continua y con el voltaje adecuado para que se neutralicen solamente los iones  $Pb^{++}$ , obteniéndose plomo puro en el electrodo negativo, y gas cloro en el electrodo positivo; obsérvese que los dos elementos del ácido clorhídrico se recuperan, ya que se recuperan los gases  $H_2$  y  $Cl_2$ .

**$Pb(C_2H_5)_4$ .** Se va a razonar como puede obtenerse el plomo tetraetilo; deberá partirse de un compuesto que contenga al radical etilo; deberemos partir del cloruro de etilo; en efecto, piénsese que el radical etilo,  $H_3C_2$ , cuya fórmula desarrollada es:



tiene que ser, lógicamente, materia prima para conseguir el plomo tetraetilo, y que el átomo que esté unido al enlace libre señalado con una flecha en la fórmula (1), debe de ser el átomo de un elemento que reaccione fácilmente, con objeto de que pueda quedar libre el grupo etilo fácilmente; un elemento que reacciona fácilmente y que es barato es el cloro, y esa es la razón de partir del cloruro de etilo; **¿con qué reacciona fácilmente el cloro?**; la contestación a la pregunta es fácil: con el sodio (o con cualquier otro metal alcalino, pero el sodio es el metal más barato); si hacemos reaccionar una mezcla de sodio y de plomo con cloruro de etilo, en determinadas condiciones, se efectúa lo que sigue:



separándose el plomo-tetraetilo (al enfriar) del ClNa y del Pb, porque en las condiciones ambientales el plomo-tetraetilo es líquido, y el cloruro de sodio y el plomo son sólidos; téngase en cuenta que la reacción se realiza en ausencia de agua, por lo que el cloruro de sodio no puede estar disuelto; obsérvese que una de las condiciones necesarias para que se produzca la anterior reacción, es que exista exceso de plomo con respecto al radical etilo siendo suficiente, para que exista ese exceso, con que el número de moles de plomo sea igual al número de moles de sodio. **Aunque parezca ilógico, la reacción:**



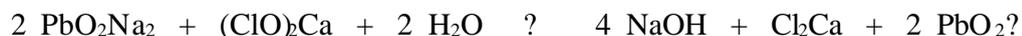
**no se efectúa en condición alguna.**

**PbO<sub>2</sub>.** El óxido plúmbico, PbO<sub>2</sub>, se obtiene oxidando el plomo de un plumbito; es su método de obtención más económico.

El plomo, igual que el estaño, se combina formando dos hidróxidos anfóteros: Pb(OH)<sub>2</sub> y Pb(OH)<sub>4</sub>; estos hidróxidos, al reaccionar como ácidos, adquieren las siguientes fórmulas y denominaciones:

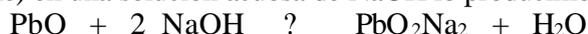


y sus sales se denominan, respectivamente, plumbitos, ortoplumbatos y metaplumbatos (el ácido plumboso suele contener moléculas de agua unidas a su molécula); decíamos que el PbO<sub>2</sub> se obtiene oxidando un plumbito; oxidemos el plumbito sódico, por ejemplo con una solución acuosa de hipoclorito cálcico, que es barato; la reacción es:



y el PbO<sub>2</sub>, por ser insoluble en el agua, precipita y se separa prácticamente puro.

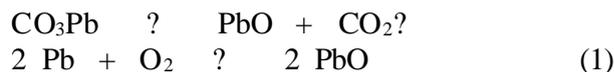
No obstante, primeramente hay que producir el plumbito sódico; disolviendo PbO (que seguidamente se analizará como se obtiene) en una solución acuosa de NaOH lo producimos; la reacción es:



**Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y PbO.** Dado que el minio, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, se obtiene tostado al óxido PbO, se van a explicar sus obtenciones conjuntamente.

Puede obtenerse el óxido plumboso, PbO, en una factoría dedicada a elaborar plomo, si la factoría cuenta con una sección destinada a obtenerlo, depurando el óxido de plomo que se genera al tostar la galena.

También se obtiene el PbO tostando la cerusita, o tostando plomo en el aire; las reacciones son:



ya que, recuérdese, los compuestos plumbosos son más estables que los plúmbicos; mediante la reacción (1) no es posible llegar a elaborar el PbO<sub>2</sub>.

Por otro lado, el PbO con el oxígeno del aire forma el equilibrio:



y, cuando la temperatura es de unos 500° C, el equilibrio se desplaza casi totalmente en este sentido ? porque, curiosamente, a esos 500° C el equilibrio desaparece y el sistema puede enfriarse y conseguirse Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> casi puro; también curiosamente, elevando la temperatura del Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a unos 600° C ó a unos 700° C, vuelve otra vez a establecerse el mismo equilibrio anterior; en realidad siempre el PbO contiene algo de Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, y siempre el Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> contiene algo de PbO.

Si la fórmula del minio, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, se expone así:



y observando las fórmulas (1) del estudio del PbO<sub>2</sub>, el minio resulta ser el ortoplumbato plumboso, siendo el primer átomo de plomo plúmbico, y los 2 últimos átomos del plomo plumbosos, de valencia + 2; sin embargo, si la fórmula del minio se expone de esta otra forma:



y también observando las mismas fórmulas (1) del estudio del PbO<sub>2</sub>, resultaría ser el plumbito plúmbico. Las dos denominaciones son válidas porque, en las dos, un átomo de plomo tiene valencia + 4 y dos átomos de plomo tienen valencia + 2.

**Al PbO se le conoce por el nombre de litargirio.**

**Sales.** Las sales del plomo suelen ser muy insolubles en el agua; por ejemplo el cromato plumboso, que se ioniza en el agua de acuerdo con la reacción:



tiene una constante de equilibrio o, mejor dicho, un producto de solubilidad igual a  $2 \cdot 10^{-16}$ ; en el caso del sulfato plumboso, su producto de solubilidad es del orden de  $10^{-8}$ ; dado lo anterior, puede intuirse que las sales del plomo se elaboren fácilmente mezclando, por ejemplo, una solución acuosa de un

cromato, ó de un sulfato, alcalino, que son muy solubles en el agua, con una solución acuosa de una sal de plomo soluble, como es el cloruro plumboso, que es soluble aunque sólo en agua caliente. Como ejercicio, exponga el alumno una reacción mediante la que se obtenga el cromato plumboso, y otra reacción mediante la que se obtenga el sulfato plumboso. El sulfato de plomo también puede obtenerse, lógicamente, purificando su mineral, que es la anglesita.

Por lo que respecta al **albayaide**, también muy insoluble en el agua y que también se obtiene a partir de sales solubles, digamos que su fórmula es  $(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2\text{Pb}_3$ ; obsérvese que la fórmula del albayaide es la suma de estas 3 fórmulas:



**Aclaración-** En el equilibrio (1) los iones por supuesto están disueltos en el agua, pero las moléculas no, por lo que su constante de equilibrio será:

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{++}] \cdot [\text{CrO}_4^-] = 2 \cdot 10^{-16}$$

y por eso se indicó que era mejor decir producto de solubilidad que decir constante de equilibrio. **Maticemos: el cromato plumboso es muy poco soluble en el agua, y las pocas moléculas disueltas están todas ionizadas.**

## GRUPO V B

El grupo V B está integrado por 5 elementos; se relacionan sus nombres, símbolos y pesos atómicos aproximados:

<b>nitrógeno</b>	<b>N</b>	<b>14</b>
<b>fósforo</b>	<b>P</b>	<b>31</b>
<b>arsénico</b>	<b>As</b>	<b>75</b>
<b>antimonio</b>	<b>Sb</b>	<b>122</b>
<b>bismuto</b>	<b>Bi</b>	<b>209</b>

De los 5 elementos citados, el nitrógeno ha sido estudiado en otro capítulo; se hizo así por la gran importancia que tienen el nitrógeno y sus compuestos, y también porque las características físicas y químicas del nitrógeno son muy diferentes de las características físicas y químicas de los otros 4 elementos del grupo; por ejemplo el nitrógeno es un gas y los otros 4 elementos son sólidos (aunque el fósforo se licua a poco más de 40° C); otro ejemplo: el nitrógeno es muy inerte y los otros 4 elementos son relativamente activos.

De los 4 elementos que se van a estudiar en este capítulo, el único metálico es el bismuto; el antimonio es casi metálico y los otros 2 elementos son no metálicos.

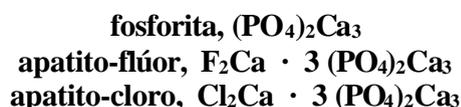
Dado que los átomos, de los 4 elementos, tienen 5 electrones en su capa externa, los átomos pueden combinarse perdiendo esos 5 electrones, y también adquiriendo 3 electrones (al adquirir 3 electrones la capa externa completaría 8 electrones); también pueden combinarse los átomos perdiendo 3 electrones, ya que una capa externa con 2 electrones es relativamente estable.

Si los átomos pierden 5 electrones, el elemento estará combinado con la valencia + 5 ; si los átomos adquieren 3 electrones, el elemento estará combinado con la valencia - 3 ; si los átomos pierden 3 electrones, el elemento estará combinado con la valencia + 3. Las valencias citadas son las más frecuentes en los compuestos de los elementos del grupo V B, aunque no son las únicas, como se comprobará al estudiarlos.

## **FÓSFORO**

### **SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:**

El fósforo, combinado como fosfato, es un elemento abundante en la Naturaleza; se relacionan sus 3 principales minerales:



### **APLICACIONES DEL FÓSFORO Y DE SUS COMPUESTOS**

El fósforo, mezclado con el azufre, se utiliza para fabricar cerillas. También se usa como elemento integrante de los compuestos con los que se elaboran los fuegos artificiales, para fabricar raticidas, en la aleación denominada bronce fosforoso, etc...

El ácido fosfórico se utiliza en las industrias de los abonos, en industrias químicas diversas y en medicina.

Los hipofosfitos (de sodio, de potasio, etc...) se emplean en medicina.

Los fosfatos (de sodio, de calcio, etc...) tienen aplicaciones varias: para purificar las aguas, en los cultivos de levaduras..., pero su aplicación fundamental es para fabricar abonos.

Los fosfitos se utilizan en medicina, fundamentalmente los de sodio; se dijo "los" porque hay 3 fosfitos de sodio que son  $\text{PO}_3\text{H}_2\text{Na}$ ,  $\text{PO}_3\text{HNa}_2$  y  $\text{PO}_3\text{Na}_3$ .

## OBTENCIÓN DE LAS SUSTANCIAS CITADAS

**P.** El fósforo puede obtenerse tanto de la fosforita como de los apatitos. Para obtenerlo de los apatitos es necesario separar, del fosfato cálcico, el fluoruro cálcico ó el cloruro cálcico lo cual se consigue, después de triturar y de purificar las rocas, haciendo uso de la propiedad de que los halogenuros alcalinos son más solubles en el agua que los fosfatos. No obstante, como la fosforita es abundante y no necesita ser sometida al tratamiento de la separación que requieren los apatitos, habitualmente se utiliza la fosforita para obtener el fósforo.

Después de triturar y de purificar el mineral, al calentar la fosforita se disocia así:

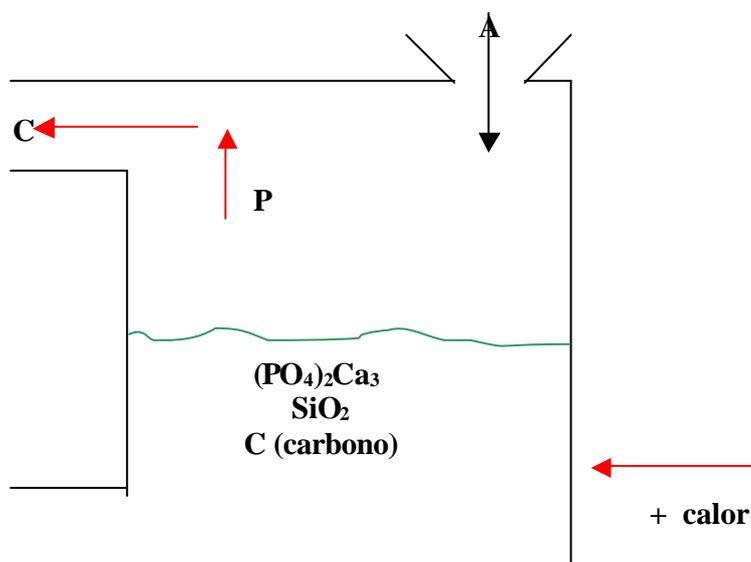


por lo que necesitaremos “algo” que se combine con el  $\text{CaO}$  ; el “algo” más barato que existe en la Naturaleza es la arena (ó sílice),  $\text{SiO}_2$ , que se combina con el  $\text{CaO}$ , los dos a temperaturas elevadas, de esta manera:



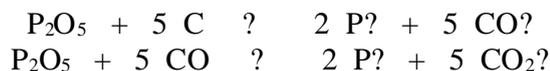
es decir formando silicato cálcico; en realidad se producen mezclas de varios silicatos cálcicos, pero se ha indicado solamente el más sencillo.

Para reducir el  $\text{P}_2\text{O}_5$  puede emplearse el reductor más económico, que es el carbón; quiere decirse que calentando una mezcla de fosforita, de sílice y de carbón en un horno como el que indica el esquema que sigue:



←  
B \_\_\_\_\_

en el que por A entran las materias primas, se producen las reacciones (1) y (2) y además estas otras 2 reacciones:



Algunas de las reacciones son exotérmicas, pero el calor que desprenden no es suficiente para mantener la temperatura necesaria para que se efectúen dentro del horno las reacciones citadas; enseguida se aclara como se calienta el horno.

A la temperatura del horno el fósforo se vaporiza (el fósforo a 300° C ya es vapor) y “escapa” por la salida C, junto con los gases CO, CO<sub>2</sub> y otros gases diversos; pasando la mezcla de esos gases a través de agua a la temperatura ambiente se solidifica el fósforo, aunque con algunas impurezas; dado que el fósforo funde a 44° C, si el fósforo con esas “algunas impurezas” se introduce en agua caliente, por ejemplo a 80° C, el fósforo se funde y las impurezas no; a continuación se separan las impurezas sólidas y, después, la mezcla líquida de agua y de fósforo se vierte sobre un lienzo (el lienzo deja pasar al agua pero no deja pasar al fósforo) consiguiéndose, sobre el lienzo, fósforo puro; también se puede hacer otra cosa, **que además es mejor**: si después de separar las impurezas se enfría la mezcla de agua y de fósforo, por ejemplo a 20° C, el fósforo se solidifica y se separa fácilmente del agua.

Por la zona inferior del horno, o sea por la salida B, se retira, en estado líquido, la escoria integrada fundamentalmente por silicatos cálcicos.

El proceso es más económico si es continuo, o sea, que las materias primas entren por A continuamente y que también los productos de sus reacciones salgan, de una forma continua, por B y por C. El calor habitualmente se origina haciendo saltar arcos eléctricos entre las materias primas introducidas en el horno.

El fósforo tiene una notable propiedad, y es que existe en dos formas alotrópicas muy diferenciadas: fósforo blanco y fósforo rojo.

**El fósforo blanco** es de un aspecto parecido a la cera (a la cera de las velas), y es el que se obtiene al condensar y solidificar los vapores del fósforo; el fósforo rojo se genera calentando el fósforo blanco en determinadas condiciones y en una atmósfera inerte; el fósforo rojo tiene el aspecto de polvos rojos; el fósforo blanco también se convierte en fósforo rojo cuando se expone a la luz, aunque muy lentamente.

**El fósforo rojo** es más denso que el fósforo blanco, y tienen los “dos fósforos” unos comportamientos físicos y químicos muy distintos; digamos, como ejemplos, los que siguen:

El fósforo blanco se oxida cuando se expone al aire atmosférico, y el rojo no.

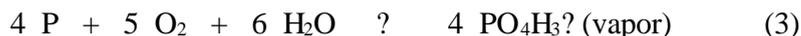
El fósforo blanco es venenoso, y el rojo no.

El fósforo blanco cuando se calienta funde a unos 44° C; el fósforo rojo no funde porque pasa directamente al estado de vapor, **o sea que sublima**.

**PO<sub>4</sub>H<sub>3</sub>**. Cuando el fósforo, tanto si es blanco como si es rojo, se quema en contacto con el aire, reacciona de esta forma:

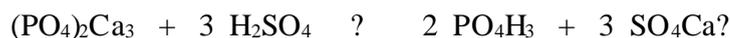


y, si el aire es húmedo, la reacción es esta otra:



generándose, al efectuarse la reacción (3), una intensa niebla; la niebla se origina porque el ácido fosfórico se aglomera en pequeñísimas partículas (casi moleculares), que se suspenden en la atmósfera; el fósforo blanco ha sido empleado en las guerras para formar cortinas de humo.

Aún cuando el ácido fosfórico pueda conseguirse haciendo reaccionar al óxido P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> con el agua, no es este el método más económico, porque el ácido fosfórico puede obtenerse directamente a partir de la fosforita; en efecto, la fosforita tratándola con una solución acuosa y diluida de ácido sulfúrico, y en determinadas condiciones, reacciona como sigue:



aunque, por supuesto, para obtener ácido fosfórico puro el método más correcto es añadir P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a un recipiente que contenga agua.

Antes de analizar la obtención de los demás compuestos del fósforo, interesa relacionar las distintas valencias con las que se combina el fósforo, ya que es uno de los elementos que tiene más variados e irregulares estados de combinación; se combina con las valencias + 1, + 3, + 4, + 5 y + 7 y, también, con las valencias ? 3 y ? 2; sus óxidos no son, como pudiera suponerse:



sino estos otros:



no existiendo ni el P<sub>2</sub>O ni el P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; además, experimentalmente se ha comprobado que las moléculas de los óxidos citados tienen unas fórmulas que es el doble de las que se han expuesto; sus fórmulas, según esos experimentos, son:



aunque, para facilitar las explicaciones, es más adecuado emplear las fórmulas (4).

**Por lo que respecta a la valencia ? 3 el fósforo se combina formando el compuesto PH<sub>3</sub>, denominado fosfamina y que volverá a citarse. Con valencia ? 2 el fósforo forma el compuesto P<sub>2</sub>H<sub>4</sub> que es poco importante.**

Pasemos a los ácidos, también llamados oxácidos; los que pudieran ser denominados como normales o regulares son:

ácido hipofosforoso,  $\text{PO}_2\text{H}_3$ , con valencia + 1  
 ácido fosforoso,  $\text{PO}_3\text{H}_3$ , con valencia + 3  
 ácido hipofosfórico,  $\text{P}_2\text{O}_6\text{H}_4$ , con valencia + 4  
 ácido fosfórico,  $\text{PO}_4\text{H}_3$ , con valencia + 5  
 ácido perfosfórico,  $\text{PO}_5\text{H}_3$ , con valencia + 7

El ácido hipofosforoso carece de anhídrido y, para obtenerlo, hay que partir de sus sales. El ácido perfosfórico (que tiene 2 fórmulas como se aclarará más adelante) no existe; sólo existen sus sales.

Excepto los 2 ácidos “hipo”, el hipofosforoso y el hipofosfórico (obsérvese que la fórmula lógica del ácido hipofosfórico debería ser  $\text{PO}_3\text{H}_2$ ), los demás ácidos tienen la “irregularidad” de contar con más de una fórmula ; se van a exponer.

Empecemos con el ácido fosforoso; si la reacción de su anhídrido con el agua fuera:



se obtendría el denominado ácido ortofosforoso; pero si la reacción del anhídrido con el agua fuera:

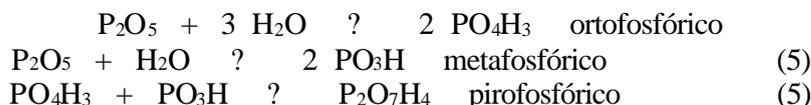


se obtendría el denominado ácido metafosforoso (siempre el prefijo meta se aplica al ácido cuya molécula contiene menos átomos de hidrógeno, y el prefijo orto se aplica al ácido cuya molécula contiene más átomos de hidrógeno); por otro lado, si se suman las fórmulas del ácido “orto” y del ácido “meta” se tiene:



que es el ácido pirofosforoso (siempre el prefijo piro se utiliza para designar al ácido cuya fórmula se consigue sumando las fórmulas de los ácidos “orto” y “meta”).

En el caso del ácido fosfórico, repitiendo lo expuesto para el ácido fosforoso, resultan los ácidos que siguen:



pero existe otro ácido “fosfórico” más, que se deduce de la suma de las moléculas:



y este último ácido, **como ya se “agotaron” las nomenclaturas, se denomina ácido trifosfórico**; todas las reacciones (5) son imaginarias, y son imaginarias porque los ácidos no pueden generarse mediante ellas; además, todos estos ácidos no se aíslan fácilmente; se pueden producir parcialmente calentando los ácidos “orto” (ojo, fosforoso ó fosfórico), como se indica más adelante.

Analicemos, por último, al ácido perfosfórico; de la reacción:

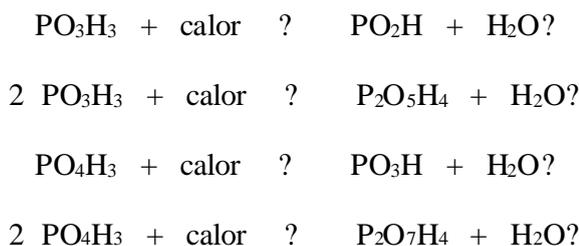


resulta el que podría ser el ácido ortoperfosfórico, pero se denomina **ácido permonofosfórico** porque el otro ácido, que pudiera obtenerse así:



**es el ácido perdifosfórico; los 2 ácidos “per” no existen; sólo existen sus sales;** las reacciones (6) y (7) son imaginarias porque, además de no existir los ácidos, no existe el óxido  $\text{P}_2\text{O}_7$ ; la mayor parte de las reacciones expuestas, como se ha estado indicando, son imaginarias y sólo sirven para que el alumno aprenda una forma de deducir las distintas fórmulas de los distintos ácidos, reales ó imaginarios. **Las sales de todos estos ácidos sí existen.**

~~Los únicos ácidos que pueden obtenerse a partir de sus anhídridos son el ácido hipofosfórico y los 2 ácidos “orto”, el ortofosforoso y el ortofosfórico;~~ mediante deshidratación, parte de los ácidos “orto” **(no totalmente, sino parte)**, fosforoso y fosfórico, pueden transformarse en ácidos “meta” y en ácidos “piro”, de acuerdo con reacciones como:



También, algunos de los ácidos cuyas reacciones de obtención se han calificado como “imaginarias”, es posible obtenerlos a partir de sus sales, vertiendo la sal en una solución acuosa y diluida de ácido sulfúrico.

Bien, pues a pesar del anormalmente elevado número de fórmulas de los ácidos del fósforo que se acaban de citar, aún hay algunas más, que no se exponen para evitar que el estudio resulte demasiado complejo.

**$\text{PO}_2\text{H}_2\text{Na}$ .** El hipofosfito sódico (y todos los hipofosfitos) no existe formando las moléculas  $\text{PO}_2\text{Na}_3$  ó  $\text{PO}_2\text{HN}_2$ , sino sólo esta:  $\text{PO}_2\text{H}_2\text{Na}$ ; quiere decirse que sólo reacciona un átomo de hidrógeno del ácido. **Parece como si el fósforo cuando su valencia es + 1 “pusiera” grandes impedimentos a la pérdida de 2 átomos de hidrógeno; tanto es así que no es posible la reacción:**

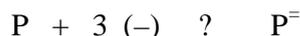


y probablemente no es posible porque el oxácido del fósforo con valencia + 1 “no puede perder” 2 átomos de hidrógeno.

El hipofosfito sódico no se obtiene a partir del óxido  $\text{P}_2\text{O}$ , porque el óxido  $\text{P}_2\text{O}$  no existe (como no existe el óxido  $\text{P}_2\text{O}$  tampoco se obtiene el ácido hipofosforoso a partir de él); para producir el

hipofosfito sódico, y también cualquier hipofosfito, lo que hay que hacer es oxidar al fósforo, pero no oxidándolo con oxígeno, porque oxidándolo con oxígeno habría que generarse el  $P_2O$ , cosa que no es posible porque el  $P_2O$  no existe; para oxidar al fósforo hasta la valencia + 1, o sea para oxidarlo muy poco, hay que al mismo tiempo reducirlo; en efecto, el fósforo puede oxidarse y reducirse, y se reduciría generando el compuesto llamado **fosfamina**,  $PH_3$ , que es un compuesto volátil y análogo al amoníaco.

La reducción del fósforo a fosfamina implica la reacción electrónica que sigue:



y como la oxidación del fósforo a hipofosfito implica esta otra reacción electrónica:

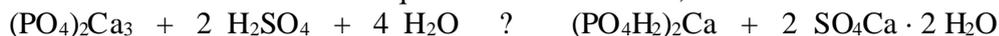


si conseguimos reducir y oxidar al fósforo (pero, ojo, sólo oxidarlo hasta que adopte la valencia + 1) podrían generarse, al mismo tiempo, fosfamina y un hipofosfito; este hecho sucede cuando se trata el fósforo con una solución acuosa de un hidróxido alcalino; en efecto, en determinadas condiciones el fósforo se oxida y se reduce según la reacción:

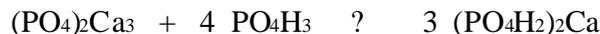


obteniéndose hipofosfito sódico y fosfamina; así pueden obtenerse todos los hipofosfitos; así se puede obtener la fosfamina.

**$(PO_4)_2Ca_3$ .** Los ortofosfatos se obtienen haciendo reaccionar el ácido ortofosfórico con hidróxidos metálicos. No obstante, el ortofosfato cálcico, que se suele llamar fosfato tricálcico, no es necesario obtenerlo porque existe libre y abundante en la Naturaleza (es el mineral llamado fosforita), y se utiliza como abono, sólo ó mezclado con una solución acuosa de ácido sulfúrico; en este último caso se mezclan doble número de moles del ácido sulfúrico que del fosfato tricálcico, efectuándose la reacción:



resultando un producto que, comercialmente, se denomina **superfosfato de cal** y que es un importante abono; también es un importante abono la mezcla del fosfato tricálcico (n moles) con el ácido ortofosfórico ( $4 \cdot n$  moles), realizándose la reacción:



y al producto que ha resultado se le llama, comercialmente, **superfosfato triple**.

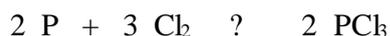
**Fosfitos.** Se generan los fosfitos a partir del ácido fosforoso, pero antes habrá que obtener este ácido. Su anhídrido,  $P_2O_3$ , puede producirse quemando fósforo con una cantidad de aire limitada, pero es difícil evitar que también se genere el  $P_2O_5$ ; la mezcla producida de  $P_2O_3$  y de  $P_2O_5$  podría tratarse con fósforo para, en determinadas condiciones, hacer que se efectúe la reacción:



con lo que se purificaría el anhídrido fosforoso; posteriormente mezclando el anhídrido fosforoso con

agua se produce el ácido fosforoso; en lugar de ácido fosforoso es más correcto llamarlo ácido ortofosforoso (recuérdese lo que se dijo antes de que los únicos ácidos del fósforo que pueden producirse a partir de sus anhídridos son el hipofosfórico y los 2 ácidos “orto”).

El proceso narrado para conseguir el ácido ortofosforoso es el que pudiera considerarse normal, pero existe un proceso más simple basado en la propiedad de que el fósforo reacciona directamente con los halógenos, de acuerdo con reacciones como:



obteniéndose halogenuros del fósforo en los que el fósforo tiene valencia + 3, la misma que tiene en el ácido ortofosforoso; posteriormente, si el halogenuro del fósforo se introduce en agua, en determinadas condiciones reacciona así:

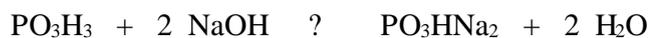


quedando en el recipiente, en el que se efectúa la reacción, ácido ortofosforoso en estado sólido, porque una de las condiciones es que, después de verter el  $\text{PCl}_3$  en el agua, se eleve la temperatura a más de  $150^\circ \text{C}$ ; a esta temperatura se desprende del recipiente una mezcla de vapores de agua y del  $\text{HCl}$  que, al enfriar esta mezcla, se transforma en una solución acuosa de  $\text{HCl}$ .

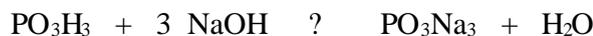
Por supuesto, los fosfitos se generan al reaccionar el ácido fosforoso con hidróxidos metálicos. El ácido fosforoso es un ácido débil y, por ser un ácido débil, de los 3 átomos de hidrógeno de su molécula es normal que tienda a reaccionar un sólo átomo, o sea que si reacciona el ácido fosforoso con poca cantidad del hidróxido metálico la reacción siempre es:



pero si la cantidad de  $\text{NaOH}$  es mayor, y dado que el hidróxido sódico es una base “fuerte”, la reacción podría ser:



e incluso esta otra:



no obstante, los fosfitos más utilizados en la práctica son los producidos mediante reacciones como la (8), o sea fosfitos ácidos; por tanto, los fosfitos empleados en medicina se consiguen haciendo reaccionar el ácido fosforoso con poca cantidad del hidróxido metálico.

Para respetar las denominaciones vulgares se acaban de llamar fosfitos a los que realmente son ortofosfitos; también el ácido fosforoso realmente es el ácido ortofosforoso.

## ARSÉNICO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

Se encuentra libre en la Naturaleza y también combinado, en diversos minerales; se relacionan algunos de sus minerales:

rejalgar,  $S_2As_2$   
 oropimente,  $S_3As_2$   
 mispíquel,  $SAsFe$   
 arsenolita,  $As_2O_3, \dots$

Al mispíquel se le conoce por el nombre de **pirita arsenical**, porque el arsénico sustituye a un átomo de azufre en la fórmula de la pirita,  $S_2Fe$ .

### APLICACIONES DEL ARSÉNICO Y DE SUS COMPUESTOS

El arsénico se utiliza en medicina, en cantidades muy pequeñas porque es venenoso. También se utiliza aleado con plomo para fabricar perdigones; si al plomo se le añade una pequeña cantidad de arsénico, los perdigones adquieren mayor dureza que si fueran de plomo puro.

El arseniato cálcico se emplea en agricultura, para exterminar insectos.

En general los arsenitos y los arseniatos, además de tener otros usos menos importantes, se utilizan para exterminar los insectos y los parásitos de los campos.

El anhídrido arsenioso se emplea para decolorar los vidrios.

### OBTENCIÓN DE LAS MATERIAS CITADAS

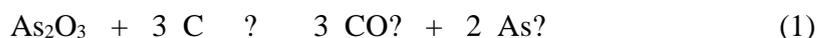
**As.** El arsénico se encuentra libre en la Naturaleza pero, como la cantidad que hay de arsénico libre es insuficiente para el consumo que de él existe, también se obtiene reduciendo la arsenolita; por otro lado, si se tuestan cualquiera de sus minerales (por supuesto, después de triturarlos y de purificarlos) se producen reacciones como la que sigue:



pero, ojo, la tostación hay que realizarla a una temperatura inferior a la temperatura a la cual sublima el  $As_2O_3$ , **porque el  $As_2O_3$  tiene la propiedad de sublimar**. El inconveniente de que sublime es solamente económico porque si sublima hay que instalar un equipo de condensación que encarece el proceso. En el caso de que el mineral que se tueste sea el mispíquel **siempre hay que sublimar**, porque como se genera óxido férrico, los 2 óxidos, el del hierro y el del arsénico, se separan aplicando el tratamiento de la sublimación.

El óxido de arsénico se reduce fácilmente con carbono; calentando una mezcla de óxido de arsénico y

de carbono, los 2 pulverizados, se efectúa la reacción:



y también:



porque el arsénico no funde, sino que se sublima; enfriando la mezcla de los gases originados mediante las reacciones (1), se condensa el arsénico prácticamente puro.

**(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>.** Las valencias positivas con las que combina el arsénico son +3 y +5; no obstante, existen algunos compuestos en los que el arsénico está combinado con la valencia +2, como ocurre en el realgar, As<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, pero combinado con el oxígeno, el arsénico sólo lo hace con las valencias +3 y +5, siendo estos sus óxidos:

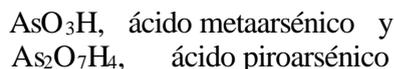


y estos sus ácidos:

**AsO<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, ácido ortoarsenioso** (también existe el AsO<sub>2</sub>H, que es el ácido metaarsenioso).

**AsO<sub>4</sub>H<sub>3</sub>, ácido arsénico** (normalmente denominado ácido ortoarsénico, como se indica más adelante).

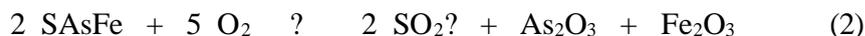
Aún cuando a los 2 óxidos del arsénico se les puedan llamar anhídridos, el único que realmente es anhídrido es el arsenioso, porque es el único que al reaccionar con el agua produce un ácido, el ácido arsenioso (orto ó meta), y al reaccionar con las bases produce arsenitos. El otro óxido, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, suele denominársele pentóxido de arsénico, aunque también se le puede llamar, como se ha dicho, anhídrido arsénico; al ácido AsO<sub>4</sub>H<sub>3</sub> no se le denomina ácido arsénico; se le llama ácido ortoarsénico porque, aunque no existen los ácidos que siguen:



sí pueden prepararse algunas de sus sales; quiere decirse que hay metaarseniato y piroarseniato, además de, por supuesto, ortoarseniato.

Bien, pues ya hemos definido todos los ácidos del arsénico; obsérvese que son muy pocos comparados con los ácidos del fósforo

Para obtener las sales del arsénico hay que obtener antes sus óxidos, ó sus ácidos. El anhídrido arsenioso existe libre en la Naturaleza, ya que es el mineral arsenolita; es posible producir anhídrido arsenioso al tostar arsénico en el aire, pero esto no debe de hacerse porque el arsénico es más caro que el anhídrido arsenioso; la manera más económica de producir anhídrido arsenioso es tostando cualquiera de sus minerales; por ejemplo, tostando el mispíquel pulverizado a una temperatura inferior a la temperatura a la cual sublima el As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se tiene:



y, de la mezcla de los óxidos producidos, se separa el óxido arsenioso porque tiene la propiedad de sublimar, es decir, al calentar la mezcla de los óxidos se originan vapores de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que, posteriormente,

al condensarlos se transforman en anhídrido arsenioso bastante puro.

También puede efectuarse, la misma reacción (2), a una temperatura superior a la temperatura a la cual sublima el  $\text{As}_2\text{O}_3$  y, entonces, la reacción sería:



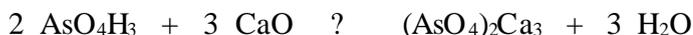
condensándose fácilmente el  $\text{As}_2\text{O}_3$  al enfriar los vapores desprendidos.

Por mucha cantidad de oxígeno que se emplee al tostar el arsénico, o uno de sus minerales, nunca se llega a producir  $\text{As}_2\text{O}_5$ ; siempre se produce  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Para obtener  $\text{As}_2\text{O}_5$ , pero no como tal  $\text{As}_2\text{O}_5$  sino su ácido, el ácido ortoarsénico que, por otro lado, es el realmente útil, hay que oxidar al  $\text{As}_2\text{O}_3$  con un oxidante “fuerte”, por ejemplo con una solución acuosa de ácido nítrico concentrado; la reacción es:

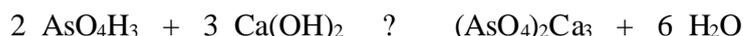


y se procede de la forma que sigue: cuando ha reaccionado todo el  $\text{As}_2\text{O}_3$  se concentra la solución (se concentra calentándola y evaporando el agua) y, al concentrarla, precipita el ácido ortoarsénico porque es poco soluble en el agua; recuérdese que el ácido nítrico es totalmente soluble en el agua en todas las proporciones.

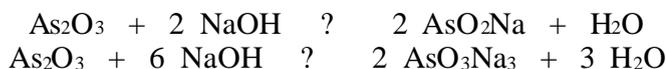
Vayamos con el ortoarseniato cálcico; se obtiene mezclando el ácido ortoarsénico con el hidróxido cálcico; también, por supuesto, mezclando el ácido ortoarsénico con el óxido cálcico, siendo en este último caso la reacción:



que se realiza fácilmente si reaccionan disueltos en el agua aunque, entonces, la reacción sería la que se dijo en primer lugar, o sea:



**$\text{AsO}_2\text{Na}$  y  $\text{AsO}_4\text{Na}_3$ .** A partir de los ácidos del arsénico se obtienen sus sales. También podemos partir de los anhídridos; por ejemplo tratando  $\text{As}_2\text{O}_3$  con una solución acuosa del hidróxido sódico se originan las reacciones:



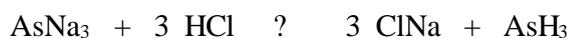
pudiéndose intuir que con poca cantidad de  $\text{NaOH}$  se obtiene preferentemente el metaarsenito sódico,  $\text{AsO}_2\text{Na}$ , y con mucha cantidad de  $\text{NaOH}$  la sal que se obtiene preferentemente es el ortoarsenito sódico,  $\text{AsO}_3\text{Na}_3$ .

El ortoarseniato sódico se obtiene exactamente igual que el ortoarseniato cálcico, aunque empleando hidróxido sódico en lugar de hidróxido cálcico.

**$\text{As}_2\text{O}_3$ .** Ya se ha indicado como se obtiene.

Antes de concluir el estudio del arsénico, interesa realizar un breve análisis del compuesto en el que cuenta con la valencia  $-3$ ; en efecto, igual que el nitrógeno puede formar el compuesto  $\text{NH}_3$ , que es el amoníaco, y de la misma manera que el fósforo puede formar el compuesto  $\text{PH}_3$ , que es la fosfamina, el arsénico puede formar el compuesto  $\text{AsH}_3$ , y se denomina **arsenamina**. Las sales de la arsenamina, como por ejemplo  $\text{AsNa}_3$ , se llaman arseniuros.

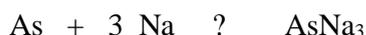
La arsenamina, como el amoníaco y como la fosfamina, es un gas, y no se obtiene uniendo el arsénico con el hidrógeno, ya que ocurre precisamente al revés: se disocia fácilmente en arsénico y en hidrógeno cuando se calienta. Dado que la arsenamina carece de aplicaciones prácticas de importancia, sólo diremos que es posible producirla vertiendo un arseniuro en una solución acuosa de ácido clorhídrico, por ejemplo:



y hemos elegido al arseniuro **de sodio porque el sodio tiende fácilmente a perder 1 electrón** de acuerdo con la reacción electrónica:



por lo que reacciona con relativa facilidad con el arsénico así:



y también se ha elegido al arseniuro de sodio porque el sodio es el más barato de todos los metales alcalinos.

## ANTIMONIO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

Se encuentra fundamentalmente en el mineral llamado **estibina**, cuya fórmula es  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

También se encuentra libre en la Naturaleza, pero en pequeñas cantidades.

## APLICACIONES DEL ANTIMONIO Y DE SUS COMPUESTOS

El antimonio se emplea, casi exclusivamente, aleado con el plomo en distintas proporciones; una aleación que tenga un 30 % de antimonio y un 70 % de plomo se utiliza como modelo (ó tipo) por las industrias de artes gráficas de pequeños tamaños (imprentas pequeñas, ya que en las de tamaños medio y grande las labores gráficas son realizadas por ordenadores) porque, por tener la propiedad de que se dilata al solidificarse, llena por completo los moldes; **otra aleación de plomo y de antimonio** se emplea para elaborar el interior de los cojinetes de los ejes (donde se “cogen” los ejes) de las máquinas, **ya que es un metal antifricción**, o sea resistente a las fricciones originadas por los roces de los ejes con sus soportes; el metal antifricción se coloca sobre los soportes de los ejes, y los ejes, al girar sobre sus

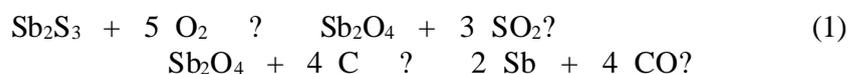
soportes, con quien rozan es con el metal antifricción siendo, ese roce, suave y resistente al desgaste; otra aleación de plomo y de antimonio se utiliza para hacer balas, metrallas, etc...

El sulfuro de antimonio tiene muchas aplicaciones: como colorante, en la fabricación de las cabezas de las cerillas, para elaborar los fulminantes de los cartuchos, etc...

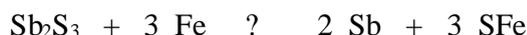
El tricloruro de antimonio,  $SbCl_3$ , se utiliza para pulimentar; también para fabricar charol.

### FORMAS DE OBTENER LAS MATERIAS CITADAS

**Sb.** El antimonio se obtiene, lógicamente, de la estibina; tostándola y reduciendo al óxido conseguido con carbono; se producen las siguientes reacciones fundamentales:



No obstante, existe un método de obtención del antimonio que es más simple; consiste en calentar, a unos  $700^\circ C$  ?  $800^\circ C$ , la estibina mezclada con hierro pulverizado; se origina la reacción:



y el antimonio, en estado líquido, queda en el fondo del recipiente que contiene a la mezcla (recuérdese que el antimonio tiene un peso atómico aproximado de 122, o sea que es relativamente pesado), con lo que se separa fácilmente del sulfuro de hierro sólido y de otras posibles impurezas, también sólidas.

**Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.** Se encuentra libre en la Naturaleza, ya que es el mineral llamado estibina; quiere decirse que purificando la estibina obtenemos el sulfuro de antimonio.

Añadamos aquí que las valencias positivas del antimonio son +3, +4 y +5. Además, el antimonio se combina con la valencia -3, igual que el nitrógeno, que el fósforo y que el arsénico; su compuesto más característico es  $SbH_3$ , que se denomina **estibamina** y que es aún más inestable que la arsenamina.

Los óxidos del antimonio, al combinarse con las valencias positivas citadas, son:



de los que el más estable es el  $Sb_2O_4$ , y por eso fue el que se indicó como producto de la reacción (1); sin embargo, el óxido  $Sb_2O_4$  no es anhídrido de ácido alguno; los otros 2 óxidos son los anhídridos antimonioso y antimónico, respectivamente; sus ácidos son:



Con este último ácido ocurre lo mismo que con el ácido arsénico; nos aclaramos; el ácido  $SbO_4H_3$  es el único ácido antimónico que existe, pero se le llama ortoantimónico porque existen sales de los 2 hipotéticos ácidos que siguen:

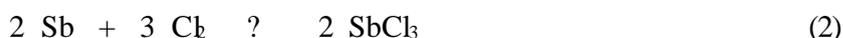
ácido metaantimónico,  $\text{SbO}_3\text{H}$  y  
 ácido piroantimónico,  $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{H}_4$

Por lo que respecta al óxido  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , poniendo su fórmula así:



puede ser considerado como el ortoantimoniato antimonioso, en el que el primer átomo de antimonio tendría valencia + 5, y el segundo átomo de antimonio tendría valencia + 3.

**$\text{SbCl}_3$ .** Dado que el antimonio se combina directamente con los halógenos, si tratamos antimonio finamente pulverizado con el gas cloro, se genera la reacción:



pero también puede producirse esta otra reacción:



no existiendo el tetracloruro de antimonio,  $\text{SbCl}_4$ .

Para que se produzca la reacción (2), y no se produzca la reacción (3), el antimonio y el gas cloro deben de mezclarse en una proporción que se aproxime a la de 2 moles de antimonio por cada 3 moles del gas  $\text{Cl}_2$  aunque, a pesar de ello, siempre el  $\text{SbCl}_3$  contiene algo del  $\text{SbCl}_5$ ; debido a ello, para producir  $\text{SbCl}_3$  prácticamente puro, es más adecuado el proceso de disolver la estibina en una solución acuosa con exceso de ácido clorhídrico concentrado y caliente; se efectúa la reacción:



reaccionando la totalidad de la estibina por existir exceso del  $\text{HCl}$ ; el gas desprendido,  $\text{SH}_2$ , que es ácido sulfhídrico, tiene que recogerse (mediante una campana) por ser venenoso; la solución resultante, de color pardo oscuro, se calienta (se destila), evaporándose primero el agua, después el ácido clorhídrico mezclado con vapor de agua y, por último, se evapora el tricloruro de antimonio que se condensa (solidifica), **transformándose en una masa blanca llamada vulgarmente manteca de antimonio.**

El tricloruro de antimonio puede reaccionar con el agua así:



precipitándose el oxiclorigenato de antimonio, por ser insoluble en el agua, y generándose una solución acuosa del ácido clorhídrico.

## BISMUTO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

Se encuentra libre; también se encuentra combinado, siendo su principal mineral la **bismutita**,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

### APLICACIONES DEL BISMUTO Y DE SUS COMPUESTOS

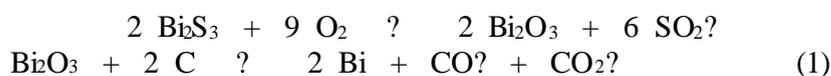
El bismuto, aleado fundamentalmente con el estaño y con el plomo, genera aleaciones de puntos de fusión bastante bajos y esas aleaciones son utilizadas como fusibles eléctricos, tapones de seguridad de las calderas, rociadores automáticos contra incendios, etc...

Algunos compuestos del bismuto se emplean en medicina.

### OBTENCIÓN DEL BISMUTO Y DE SUS COMPUESTOS

**Bi.** Cuando se encuentra libre, como el bismuto funde a poco más de  $200^\circ\text{C}$ , después de triturar las rocas, simplemente calentando las rocas en un horno, el bismuto fluye líquido a la base del horno.

A partir de la bismutita, se obtiene el bismuto exactamente igual que se obtiene el antimonio a partir de la estibina; las reacciones son:



En la reacción (1) se desprenden indistintamente los gases  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ ; los 2 gases.

El compuesto más estable del bismuto, además de la bismutita, es el óxido  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , que incluso se encuentra libre en la Naturaleza; **es el único óxido que existe del bismuto**; por tanto, el bismuto sólo se combina con la valencia  $+3$ . No obstante, el bismuto, igual que los otros elementos de su grupo, también ha podido ser combinado con la valencia  $-3$  consiguiéndose el hidruro  $\text{BiH}_3$ , pero es muy inestable.

El compuesto de bismuto que más se utiliza en medicina, como desinfectante, es un nitrato básico cuya fórmula es compleja; se puede sintetizar su fórmula en la que sigue:



y como el “grupo”  $(\text{OH})_2\text{Bi}$  está, en el nitrato, en el lugar de un átomo del hidrógeno (considérese al ácido nítrico), la valencia de ese “grupo” será  $+1$ ; dado que el “grupo”  $\text{OH}$  tiene valencia  $-1$ , la valencia que tiene el bismuto en la fórmula (2) se deducirá de la operación:

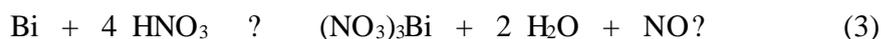
$$+1 = 2 \cdot (-1) + v$$

de donde:

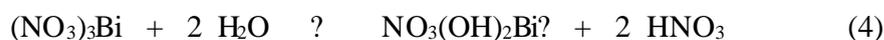
$$v = +3$$

luego la valencia del bismuto en el compuesto (2) es la misma que tiene en sus compuestos más estables: la bismutita,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , y el óxido  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Para obtener el nitrato básico (2) lo más correcto es obtener antes el nitrato de bismuto; el bismuto se oxida fácilmente con ácido nítrico diluido en agua según reacciones como esta:



y, posteriormente, mezclando la solución (3) con ácido nítrico muy diluido, con gran cantidad de agua, en determinadas condiciones se efectúa esta otra reacción:



precipitándose el nitrato básico del bismuto en el estado de polvos blancos. **Fíjense en lo curioso de la reacción (4): ¡se genera ácido nítrico!, por supuesto ionizado, ya que está disuelto en el agua.**

## GRUPO VI B

El grupo VI B está integrado por 5 elementos de los que se relacionan sus nombres, símbolos y pesos atómicos aproximados:

<b>oxígeno</b>	<b>O</b>	<b>16</b>
<b>azufre</b>	<b>S</b>	<b>32</b>
<b>selenio</b>	<b>Se</b>	<b>79</b>
<b>telurio</b>	<b>Te</b>	<b>127'5</b>
<b>polonio</b>	<b>Po</b>	<b>210</b>

y en esta sección no estudiaremos al oxígeno porque, dada su importancia, fue estudiado en una sección independiente; además las propiedades físicas y químicas del oxígeno son muy distintas que las de los otros 4 elementos del grupo; basta decir que el oxígeno es un gas y los otros 4 elementos son sólidos en las condiciones ambientales.

Los átomos de los elementos del grupo VI B tienen 6 electrones en su nivel externo, por lo que tienden a captar 2 electrones para completar ese nivel externo; no obstante, la tendencia a captar electrones disminuye al aumentar el tamaño del átomo, ya que los 2 electrones que pudiera captar el átomo, los capta porque son atraídos por el núcleo del mismo átomo y, cuando el tamaño del átomo

aumenta, su núcleo está más distante de la capa externa de electrones, por lo que su fuerza de atracción disminuirá; tanto es así que la tendencia del polonio es a perder electrones, siendo un elemento electropositivo como cualquier metal; el polonio es un metal; el selenio y el telurio tienen algunas características metálicas; el azufre es totalmente no metálico.

Exceptuando el polonio, los demás elementos del grupo forman los hidruros siguientes:  $\text{SH}_2$ ,  $\text{SeH}_2$  y  $\text{TeH}_2$  que son gases venenosos; esto último contrasta enormemente con el hidruro del primer elemento del grupo,  $\text{OH}_2$ , que es el agua.

Los 4 elementos funden a temperaturas bastante bajas; aproximadamente entre los  $100^\circ\text{C}$  y los  $400^\circ\text{C}$ .

## **AZUFRE**

### **SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:**

Se encuentra libre en la Naturaleza, tanto en la corteza terrestre (en zonas volcánicas) como en grandes yacimientos subterráneos.

También se encuentra combinado en numerosos minerales; los más importantes son:

**pirita,  $\text{SeFe}$**   
**calcopirita,  $\text{S}_2\text{FeCu}$**   
**galena,  $\text{SPb}$**   
**blenda,  $\text{SZn}$**   
**anglesita,  $\text{SO}_4\text{Pb}$**   
**cinabrio,  $\text{SHg}$**   
**celestina,  $\text{SO}_4\text{Sr}$**   
**yeso,  $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**   
**baritina,  $\text{SO}_4\text{Ba}...$**

Los minerales del azufre también se citan al estudiar los elementos combinados con él; observe el alumno que suelen ser sulfuros ó sulfatos.

## **APLICACIONES DEL AZUFRE Y DE SUS COMPUESTOS**

El azufre se utiliza para fabricar pólvora, caucho vulcanizable, fungicidas, etc..., pero su principal aplicación es para elaborar sus compuestos.

El anhídrido sulfuroso,  $\text{SO}_2$ , se usa como antiséptico para fumigar almacenes y buques; también se utiliza en las industrias conserveras. Su principal aplicación es para fabricar el ácido sulfúrico.

El ácido sulfuroso,  $\text{SO}_3\text{H}_2$ , disuelto en agua se emplea como decolorante de los tejidos delicados;

también se emplea como antiséptico, igual que el  $\text{SO}_2$ .

El bisulfito cálcico,  $(\text{SO}_3\text{H})_2\text{Ca}$ , es empleado en las industrias que fabrican pastas de papel.

El ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , es el ácido más utilizado de todos los ácidos existentes, **fundamentalmente porque es el ácido más barato**; se emplea en las siguientes industrias:

**fábricas de abonos**  
**refinerías de petróleos**  
**fabricación de los ácidos clorhídrico y nítrico**  
**fábricas de colorantes, pinturas y pigmentos**  
**para obtener sulfatos metálicos...**

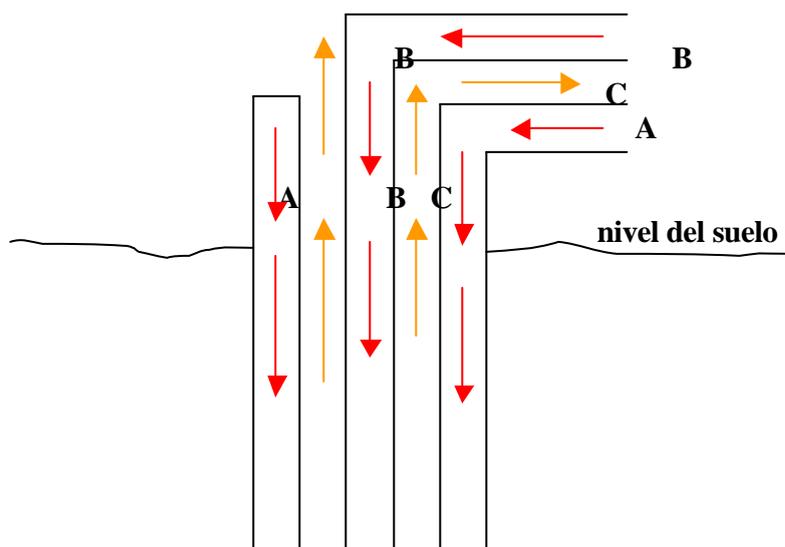
durante el desarrollo de este texto, se comprobará (o se ha comprobado) la enorme cantidad de veces que se cita al ácido sulfúrico.

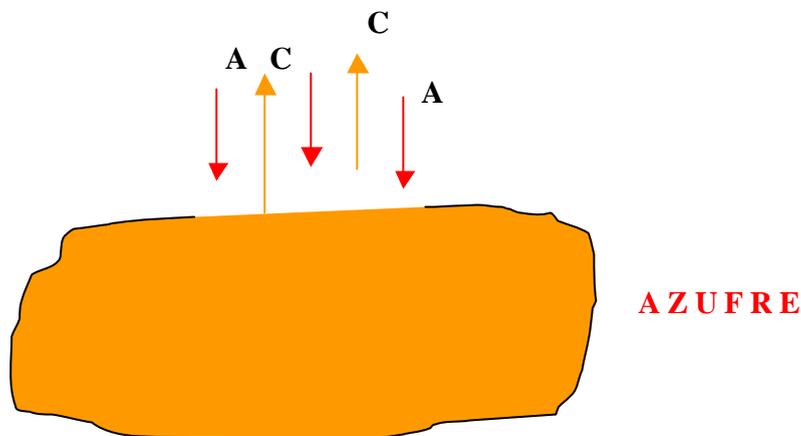
Ácidos “derivados” del ácido sulfúrico se usan para fabricar colorantes, para limpiar la herrumbre de los metales féreos, como desinfectantes, etc...; más adelante se explica cuales son esos ácidos.

## OBTENCIÓN DE LAS MATERIAS CITADAS

**S.** Cuando el azufre se encuentra en el exterior de la corteza terrestre, es decir en zonas volcánicas, se obtiene machacando las rocas y amontonándolas; posteriormente, y debido al bajo punto de fusión del azufre, que es de unos  $120^\circ\text{C}$ , se calientan las rocas en un suelo inclinado y el azufre, en estado líquido, escurre y se desliza reuniéndose en unos recipientes de madera, donde se solidifica.

Si el azufre se encuentra en yacimientos subterráneos, el método que se emplea para su obtención es el ideado por Frasch que, en esquema, es:





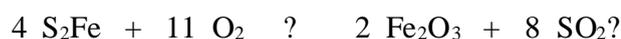
o sea, 3 tubos de acero del mismo eje que se meten en un agujero realizado previamente en el suelo.

Por el tubo de mayor diámetro, el tubo A del esquema, se introduce agua a presión calentada a unos  $170^{\circ}\text{C}$ ; el agua caliente, al llegar al filón del azufre, comienza a fundirlo; cuando se considera que el azufre está fundido (se dice “cuando se considera” porque el tiempo que ha de transcurrir es variable de unos filones a otros filones) se insufla aire caliente y a presión por el tubo de menor diámetro, el tubo B del esquema; el aire, al llegar al filón del azufre fundido, origina una espuma de azufre que sale a la superficie por el tubo intermedio, el tubo C del esquema; la espuma de azufre se vierte en unos depósitos de madera, solidificándose en ellos el azufre.

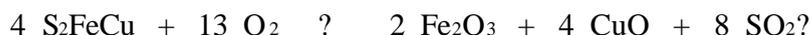
El azufre conseguido por los 2 métodos citados puede tener una pureza del 99 % ? 99’5 %, que es adecuada para sus aplicaciones industriales.

El azufre no es necesario obtenerlo de sus compuestos, porque el existente libre en la Naturaleza es suficiente para abastecer la demanda de su mercado.

**SO<sub>2</sub>.** Hay muchas formas de obtener el anhídrido sulfuroso, SO<sub>2</sub>, pero la más económica es tostando las piritas ó las piritas cupríferas; las piritas cupríferas son piritas que contienen calcopiritas; es normal que **no** existan yacimientos de calcopiritas, ya que lo normal es que las calcopiritas estén siempre donde están las piritas, y a estas mezclas de piritas y de calcopiritas se las llaman piritas cupríferas. La reacción de tostación de las piritas es:



y la reacción de tostación de las calcopiritas es:



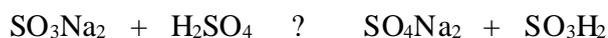
También se producen grandes cantidades de SO<sub>2</sub> como subproducto, cuando se obtienen metales diversos al tostar sus sulfuros; por ejemplo, para obtener el cinc a partir de la blenda hay que tostarla, y al tostar la blenda se efectúa la reacción:



Dado que el gas desprendido, tanto en esta última tostación como en las anteriores, está mezclado con todos los gases del aire, para recuperar el  $\text{SO}_2$  se hacen pasar los gases desprendidos por las tostaciones a través de soluciones acuosas alcalinas, con lo que el gas  $\text{SO}_2$  queda “fijado” según la reacción:



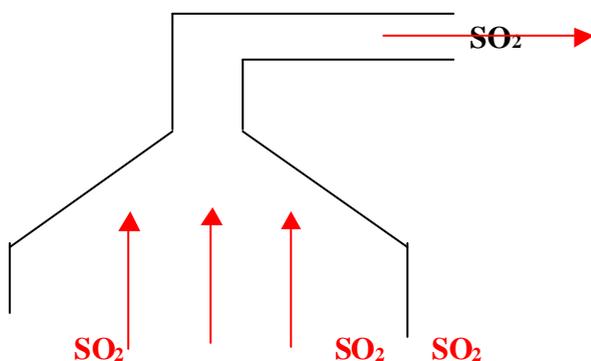
produciéndose el sulfito sódico y, después, si la solución acuosa del sulfito se trata con una solución acuosa de un ácido “fuerte”, por ejemplo con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido en el agua, reacciona así:



produciéndose ácido sulfuroso porque el ácido sulfuroso es un ácido débil; nos aclaramos; el sulfito sódico está muy ionizado, existiendo en su solución muchos iones  $\text{SO}_3^-$ ; el ácido sulfúrico diluido está muy ionizado, existiendo en su solución muchos iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ ; como la solución contiene muchos iones  $\text{SO}_3^-$  y muchos iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ , y como el ácido sulfuroso es un ácido débil los “muchos” iones  $\text{SO}_3^-$  se unen a los “muchos” iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ , generándose el ácido sulfuroso; por último, debido a que el ácido sulfuroso se descompone fácilmente al calentarlo, calentando la solución resultante se efectúa la reacción:



recogiéndose, mediante una campana colocada sobre el recipiente en el que está la solución, el gas  $\text{SO}_2$  puro; la campana, en esquema, puede obrar de esta manera:



y el gas  $\text{SO}_2$  se conduce a sus depósitos de almacenamiento.

**$\text{SO}_3\text{H}_2$ .** Si los gases desprendidos en las tostaciones de los sulfuros, en lugar de hacerlos pasar a través de una solución acuosa alcalina, se hacen pasar a través de agua, el gas  $\text{SO}_2$  reacciona con el agua así:



obteniéndose ácido sulfuroso, aunque un ácido sulfuroso muy diluido ya que el gas  $\text{SO}_2$  reacciona muy débilmente con el agua y, además, el gas  $\text{SO}_2$  es poco soluble en el agua y, “otro” además todavía: el gas  $\text{SO}_2$  sólo se disuelve hasta que se establece el equilibrio:



por lo que, poco después de hacer pasar los gases a través del agua, hay que suspender el paso de los gases, ya que la solución no admite más gas  $\text{SO}_2$  que el que se ha disuelto y que el que ha reaccionado; por otro lado, esta solución del ácido sulfuroso puede contener impurezas, dependiendo la naturaleza de esas impurezas de las impurezas que lleven los gases desprendidos en las tostaciones; para conseguir una solución acuosa del ácido sulfuroso puro, y también mediante la reacción (1), hay que hacer pasar a través del agua el gas  $\text{SO}_2$  puro, en lugar de hacer pasar los gases desprendidos por las tostaciones.

Así como el ácido sulfúrico, sobre todo cuando está diluido, es un ácido “fuerte”, el ácido sulfuroso es “débil”.

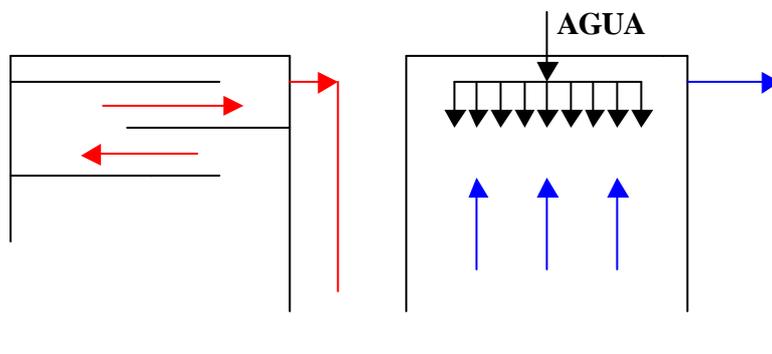
El ácido sulfuroso también se obtiene partiendo de los sulfitos: haciendo reaccionar los sulfitos con un ácido “fuerte”, como se dijo al estudiar la obtención del gas  $\text{SO}_2$ .

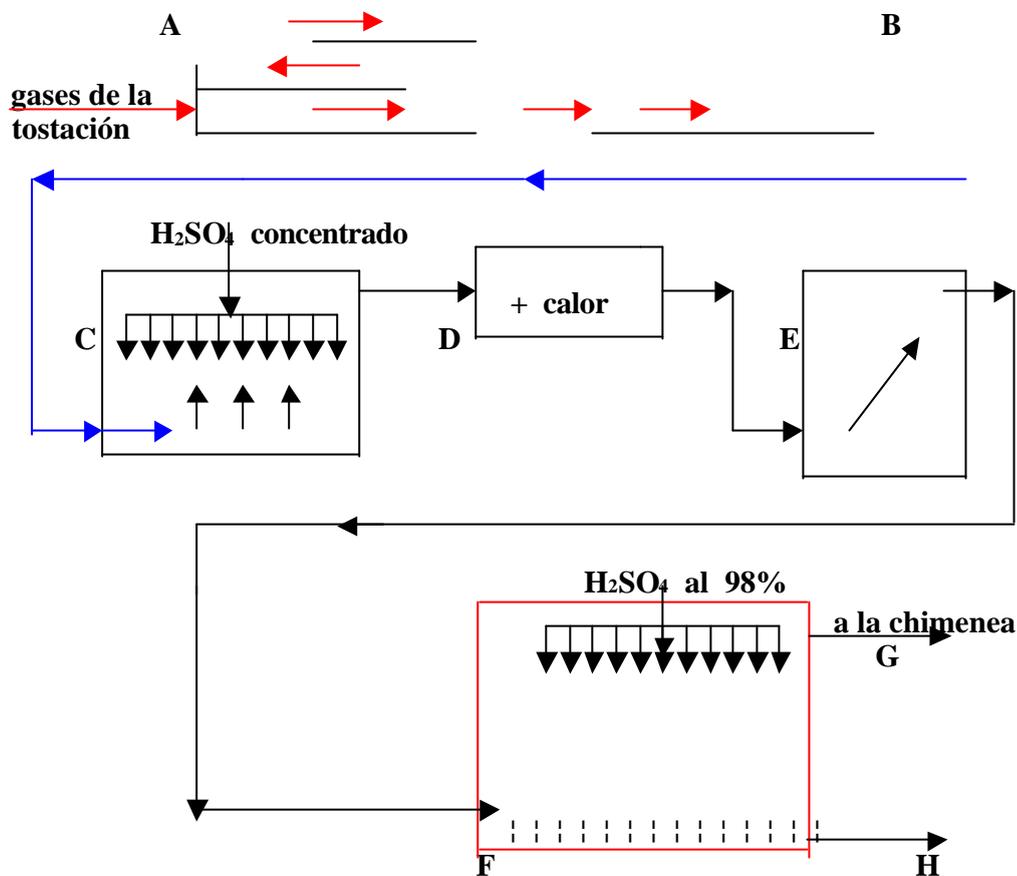
Estimamos interesante aclarar al alumno que, siempre que se ha citado al ácido sulfuroso, nos hemos referido a su solución acuosa; el ácido sulfuroso sólo y puro no existe; el ácido sulfúrico sólo y puro si existe; los sulfitos puros si existen; las soluciones más concentradas del ácido sulfuroso se consiguen a bajas temperaturas.

**$(\text{SO}_3\text{H})_2\text{Ca}$ .** La obtención del bisulfito cálcico se explica al estudiar el calcio.

**$\text{H}_2\text{SO}_4$ .** Para obtener el ácido sulfúrico se empleó durante muchos años el método denominado de las cámaras de plomo, pero como está en desuso no se analizará.

Analicemos el **método llamado de contacto**, que consiste en tostar las piritas para producir el gas  $\text{SO}_2$ ; el gas  $\text{SO}_2$  originado por la tostación de las piritas, además de los gases del aire, contiene otros gases y polvos que lo impurifican; las impurezas que acompañan al gas  $\text{SO}_2$  son variables; varían según cuales sean las impurezas que contienen las minas de las piritas; unas minas contienen unas impurezas y otras minas contienen otras impurezas distintas de las anteriores minas; para purificar al gas  $\text{SO}_2$  se hacen pasar los gases procedentes de las tostaciones por una serie de recipientes como los que indica este esquema:





El recipiente A es un separador de polvos; contiene el recipiente A unos obstáculos que obligan, a los gases, a cambiar sus sentidos de circulación favoreciéndose, debido a los cambios de los sentidos de la circulación, la separación de los polvos.

En el recipiente B se someten los gases a una lluvia de agua; recuérdese que el gas  $\text{SO}_2$  es poco soluble en el agua; el agua lava a los gases, arrastrando restos de polvos no separados en el recipiente A y disolviendo las impurezas que sean solubles en el agua.

En el recipiente C los gases son sometidos a otra lluvia, aunque ahora de ácido sulfúrico concentrado; el gas  $\text{SO}_2$  es poco soluble en el ácido sulfúrico concentrado, pero sí disuelve el ácido sulfúrico concentrado a impurezas que acompañan al gas  $\text{SO}_2$ ; es evidente que este ácido sulfúrico concentrado, empleado en el recipiente C, se impurificará, pero se impurifica poco pudiendo, incluso, ser utilizado en la práctica; además el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es un ácido barato.

Posteriormente los gases pasan por otros depuradores, cuyas formas y misiones son variables de unas fábricas a otras, ya que las impurezas que acompañan al gas  $\text{SO}_2$  varían según cuales sean las minas de las que procedan las piritas; quiere decirse que los compuestos que impurifican a las piritas españolas no son iguales que los compuestos que impurifican, por ejemplo, a las piritas del centro de África, luego las impurezas a eliminar, en uno y en otro caso, serán distintas.

A continuación, los gases depurados pasan al recipiente D, donde son calentados para facilitar su reacción; recuérdese que al gas  $\text{SO}_2$  le acompañan gases del aire, porque la tostación del mineral se realiza calentándolo al aire, libre, atmosférico; la proporción de oxígeno, en los gases que acompañan al gas  $\text{SO}_2$ , es inferior a la proporción que el oxígeno tiene en el aire puro, ya que parte del oxígeno del aire puro inicial reaccionó transformándose en óxidos, pero como la reacción que se va a realizar en el recipiente siguiente, o sea en el recipiente E, es:



para que se efectúe la reacción (1) es suficiente, en teoría, que el número de moles de  $\text{SO}_2$  sea igual al doble del número de moles del gas  $\text{O}_2$ ; no obstante, como los gases antes de entrar en el recipiente D pueden ser analizados, si se comprueba que la cantidad de oxígeno que contienen es insuficiente no existe problema, porque se añade aire al conjunto de los gases.

En el recipiente E, entre los gases calientes se produce la reacción (1) acelerándola mediante un catalizador; el mejor catalizador es el platino, pero el platino es caro; los catalizadores que se suelen utilizar, para acelerar la reacción (1), son mezclas que contienen óxido férrico,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ó mezclas que contienen pentóxido de vanadio,  $\text{V}_2\text{O}_5$ . En ambos casos, los catalizadores deben de estar pulverizados, para aumentar sus superficies de contacto siendo ese el motivo **de que al proceso analizado se le llame método de contacto, y se le llama así, solamente, porque la reacción se acelera cuando los gases entran en contacto con el catalizador.**

Por último, en el recipiente F los gases son sometidos a una lluvia de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 98 % ; en el ácido sulfúrico al 98 % (el 2 % restante es agua) el gas  $\text{SO}_3$  se “disuelve” muy bien, formando un producto que se llama oleum, que ocupa la zona oscurecida del fondo del recipiente F y que se extrae abriendo una válvula colocada en la tubería H; el resto de los gases van a una chimenea a través del conducto G.

El gas  $\text{SO}_3$ , “disuelto” por el ácido sulfúrico al 98 %, lo primero que hace es reaccionar con el 2 % que es agua; la reacción es:



Posteriormente, cuando se han “agotado” las moléculas del agua, el gas  $\text{SO}_3$  se “disuelve” en el ácido sulfúrico puro, pudiendo la solución llegar incluso a ser equimolar, es decir que contenga el mismo número de moles de  $\text{SO}_3$  que de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; se ha entrecorinado (y 3 veces) la palabra disuelve, ó disuelto, porque realmente el gas  $\text{SO}_3$  no se disuelve en el ácido sulfúrico sino que reacciona con él de la siguiente forma:



originándose un ácido que se denomina **pirosulfúrico.**

**El ácido pirosulfúrico, o una mezcla del ácido sulfúrico y del ácido pirosulfúrico, es el oleum; la denominación de oleum procede de su aspecto aceitoso; también al oleum se le llama ácido sulfúrico fumante, porque fácilmente se descompone así:**



y el gas  $\text{SO}_3$  desprendido, en contacto con el vapor de agua de la atmósfera, origina una niebla de diminutas partículas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en estado líquido; **esa niebla es el motivo del calificativo fumante (ó humeante).**

Mezclando oleum con la cantidad exacta de agua, para que todo el ácido piro sulfúrico se convierta en ácido sulfúrico, de acuerdo con la reacción:



**se obtiene el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  puro, o sea al 100 %.**

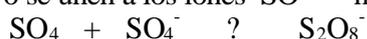
**Ácidos “derivados” del ácido sulfúrico.** Los ácidos “derivados” del ácido sulfúrico deberán obtenerse a partir del ácido sulfúrico; analicémoslos.

Uno de ellos es el ácido piro sulfúrico,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , que ya conocemos y que sabemos como se obtiene.

Otro es el ácido persulfúrico, cuya fórmula es  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ; vamos a explicar como se obtiene; fíjense en que su molécula tiene un átomo de oxígeno más que la molécula del ácido piro sulfúrico, pero comparémosla con la molécula del ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; imaginemos que 2 iones  $\text{SO}_4^-$  del ácido sulfúrico pudieran unirse entre sí, resultando:



o sea el ión  $\text{S}_2\text{O}_8^{4-}$  con 4 cargas negativas; como el ión  $\text{S}_2\text{O}_8^-$  del ácido persulfúrico tiene sólo 2 cargas negativas, para transformar al ión  $\text{S}_2\text{O}_8^{4-}$  en el ión  $\text{S}_2\text{O}_8^-$  hay que eliminar 2 cargas negativas del ión  $\text{S}_2\text{O}_8^{4-}$ ; esto nos induce a pensar, y así ocurre en la realidad, **que el ácido persulfúrico pudiera obtenerse por electrólisis del ácido sulfúrico** en determinadas condiciones; en efecto, en unas determinadas condiciones, aplicando un tratamiento electrolítico al ácido sulfúrico, los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  neutralizados por el electrodo positivo se unen a los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  no neutralizados, según la reacción:



produciéndose el ácido persulfúrico; el tratamiento electrolítico o, mejor dicho, las reacciones que se efectúan durante el tratamiento electrolítico son más complejas de lo que se ha expuesto, concepto que se analizó al estudiar el agua oxigenada; obsérvese que la valencia del azufre, en el ácido persulfúrico, es + 7; tanto el ácido persulfúrico, como sus sales, los persulfatos, son oxidantes muy fuertes, reduciéndose ellos a ácido sulfúrico y a sulfatos, respectivamente; el ácido persulfúrico se emplea para obtener agua oxigenada,  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Los persulfatos se obtienen haciendo reaccionar al ácido persulfúrico con bases.

Existen otros ácidos del azufre y se analizan seguidamente ya que, dada la notable importancia del azufre, continuamos estudiándolo tanto a él como a sus compuestos.

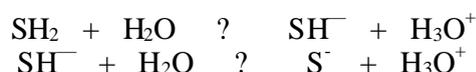
### **Algunas características y propiedades del azufre y de sus compuestos**

**Azufre.** El azufre es un sólido amarillo que funde a unos  $120^\circ \text{C}$ . En estado sólido tiene la particularidad

de que cristaliza en el sistema ortorrómbico a las temperaturas ambientales pero, si se calienta, cuando la temperatura se aproxima a los  $100^{\circ}\text{C}$  cristaliza en el sistema monoclinico.

En estado líquido tiene el azufre una propiedad muy anormal; al fundirlo se genera un líquido muy fluido, pero si se calienta a cerca de  $200^{\circ}\text{C}$  el líquido se vuelve viscoso y, si se sigue calentando, vuelve otra vez a ser muy fluido. Se explica la viscosidad del azufre a unos  $200^{\circ}\text{C}$  porque se supone que, a esas temperaturas, los átomos del azufre se unen entre sí formando largas cadenas que, al enlazarse las cadenas unas con otras, aumentan la viscosidad del líquido.

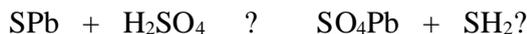
**Sulfuro de hidrógeno.** El azufre con el hidrógeno forma el compuesto  $\text{SH}_2$ , en el que la valencia del azufre es  $-2$ ; al sulfuro de hidrógeno también se le llama ácido sulfhídrico, y es un ácido débil que se ioniza en el agua en dos fases:



con unas constantes de ionización muy pequeñas; el  $\text{SH}_2$  es moderadamente soluble en el agua, y calentando su solución acuosa a unos  $100^{\circ}\text{C}$  todo el  $\text{SH}_2$  disuelto pasa al estado gaseoso.

El sulfuro de hidrógeno es un gas que se encuentra libre en la Naturaleza; existe en algunos manantiales y también en los gases volcánicos; se genera sulfuro de hidrógeno al descomponerse las sustancias orgánicas que contienen azufre, por ejemplo al descomponerse los huevos y el olor del  $\text{SH}_2$  es análogo al olor de los huevos podridos.

El sulfuro de hidrógeno ó ácido sulfhídrico se obtiene, como es de suponer, vertiendo un sulfuro metálico en la solución acuosa de un ácido; por ejemplo:

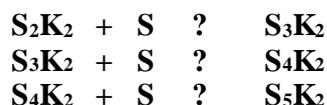


y, como es un gas, calentando la solución se separa y se almacena (ó envasa) fácilmente el  $\text{SH}_2$ ; el gas  $\text{SH}_2$  se recoge mediante una campana colocada sobre el recipiente que contiene a la solución, como se ha explicado en otros procesos análogos.

**Sulfuros.** Los sulfuros son las sales del ácido sulfhídrico; aclaremos denominaciones; las sales de los hidrácidos no siguen, en su nomenclatura, la norma que siguen las sales de los oxácidos, o sea de los ácidos que contienen átomos de oxígeno en sus moléculas; un oxácido es el ácido nítrico y a sus sales se las denominan nitratos, sustituyendo la terminación ico del ácido por la terminación ato para la sal (aunque haya excepciones, porque las sales del ácido sulfúrico no se llaman sulfuratos, sino que se llaman sulfatos); en el caso de los hidrácidos, que es lo que tratamos de explicar, a las sales del ácido clorhídrico se las llaman cloruros y no clorhidratos, **o sea que la terminación hídrico del ácido se convierte, para denominar a su sal, en la terminación uro.**

Hay grandes y variadas cantidades de sulfuros libres en la Naturaleza; también se pueden producir mezclando el ácido sulfhídrico con una base. Se va a narrar una característica muy especial de los sulfuros, que es la siguiente: con el azufre, en determinadas condiciones, es posible que reaccionen como sigue:





es decir que se pueden generar unos compuestos llamados **poli-sulfuros**.

**Particularidad del ácido sulfuroso.** Se expuso la existencia del equilibrio:

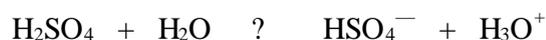


Pues bien, si el gas  $\text{SO}_2$  “se va” a la atmósfera, el equilibrio se desplaza en este sentido ? ; y si continua el proceso de vaporización del gas, acaba desapareciendo el  $\text{SO}_3\text{H}_2$  ; quiere decirse que, para que exista ácido sulfuroso disuelto en el agua no debe de pasar a la atmósfera el gas  $\text{SO}_2$ , luego el ácido sulfuroso tiene que mantenerse en un recipiente cerrado.

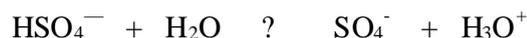
**Acción hidratante del ácido sulfúrico.** El ácido sulfúrico concentrado tiene una gran tendencia a unirse a moléculas del agua, formando hidratos; el hidrato más normal es el mono-hidrato,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Esta propiedad se aprovecha para deshidratar gases, haciéndolos pasar a través del ácido sulfúrico concentrado; también se aprovecha esta propiedad para eliminar agua en aquellas reacciones químicas en las que sea necesario hacerlo.

**Ionización del ácido sulfúrico.** El ácido sulfúrico concentrado está poco ionizado.

Si el ácido sulfúrico está diluido su primera ionización:



es casi total, y por eso el ácido sulfúrico está considerado como “fuerte”, pero su segunda ionización:



implica un equilibrio, cuya constante es del orden de  $10^{-2}$  ; la segunda ionización no es total.

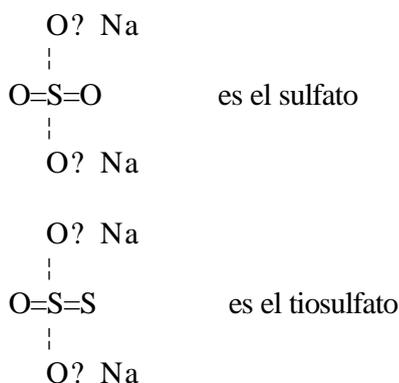
**Tiosulfatos.** Si un átomo de oxígeno, de la molécula de un compuesto cualquiera, es sustituido por un átomo de azufre, el compuesto resultante tiene la misma denominación que el inicial (el del átomo de oxígeno) pero anteponiéndole el prefijo tio; por ejemplo, la fórmula del sulfato sódico es:



bien, pues el tiosulfato sódico tiene la fórmula que sigue:



siendo fácil intuir que, en esta última molécula, un átomo de azufre tiene valencia + 6, igual que en el sulfato, y el otro átomo de azufre tiene valencia - 2, igual que cada uno de los átomos del oxígeno; expongamos las fórmulas desarrolladas del sulfato sódico y del tiosulfato sódico para comprender mejor los conceptos que se han dicho; son:



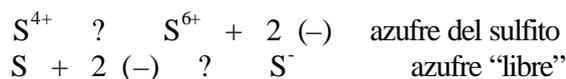
pudiéndose intuir que el azufre “hace estas cosas” (de sustituir al oxígeno) por la similitud de los 2 átomos: el azufre “sigue” al oxígeno en el grupo VI B.

Los tiosulfatos, en especial el sódico, se utilizan en fotografía y en los laboratorios de análisis químicos; se va explicar su obtención.

Fíjense en que la fórmula del tiosulfato sódico,  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ , es la misma que la del sulfito sódico,  $\text{SO}_3\text{Na}_2$ , pero con un átomo de azufre más; debido a ello, es fácil deducir que los tiosulfatos pudieran producirse tratando los sulfitos con azufre, aunque en determinadas condiciones; en efecto, hirviendo una solución acuosa de sulfito sódico con exceso de azufre, el azufre se combina según la reacción:



y cuando ha reaccionado todo el sulfito se enfría la solución, separándose el azufre sobrante del tiosulfato porque el azufre no es soluble en el agua. Las reacciones electrónicas que se efectúan entre los 2 átomos del azufre son:



oxidándose el azufre del sulfito a sulfato, y reduciéndose el azufre “libre”.

**Otros ácidos del azufre.** Se han citado los que siguen:



y en el ácido tiosulfúrico,  $S_2O_3H_2$ , se ha demostrado que un átomo de azufre tiene valencia + 6 y el otro átomo de azufre tiene valencia - 2 (la misma valencia que en el  $SH_2$ ).

Existen otros ácidos del azufre poco importantes, y sólo vamos a citar, para completar la escala de valencias, al ácido en el que el azufre tiene valencia + 3; es el ácido hiposulfuroso, siendo su fórmula  $S_2O_4H$ , y no  $SO_2H$ ; observe el estudiante que todas las moléculas de los ácidos acabadas de exponer tienen 2 átomos de hidrógeno.

## SELENIO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

Libre, normalmente asociado con el azufre (azufres que contienen selenio). También formando algunos compuestos, por ejemplo combinado con algún metal (seleniuro del metal).

### APLICACIONES DEL SELENIO Y DE SUS COMPUESTOS

El selenio y el seleniuro del sodio,  $SeNa_2$ , se utilizan en las industrias de los vidrios, de los barnices y de los esmaltes.

También el selenio, debido a que su conductividad eléctrica varía con la intensidad de la luz, se emplea en la elaboración de células fotoeléctricas y para medir intensidades luminosas.

Por último, el selenio, además de utilizarse aleado, fundamentalmente con el acero y con el cobre (recuérdese que el selenio y el telurio son “algo” metálicos), sirve para aumentar la resistencia al desgaste de los cauchos; los cauchos con selenio son más resistentes al desgaste que los cauchos sin selenio.

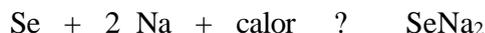
### OBTENCIÓN DE LAS SUSTANCIAS ANTERIORES

**Se.** Cuando el selenio está unido al azufre, y por tanto libre en la Naturaleza, se separa del azufre a la temperatura de fusión del azufre, unos  $120^\circ C$ , porque el selenio permanece sólido a esa temperatura.

Si se parte de seleniuros, la forma de obtener el selenio es mediante tostación (después de triturar y de purificar el mineral) y reducción de los óxidos formados, con lo que se produce una mezcla de selenio y de otros elementos; el selenio se puede separar fácilmente, de los elementos con los que está mezclado, porque funde a poco más de  $200^\circ C$ ; no obstante, si estuviera mezclado con el cobre, es posible que no interese separarlos, porque la aleación selenio-cobre tiene utilidades prácticas directas; tiene aplicación práctica la aleación selenio-cobre, no el seleniuro de cobre.

**$SeNa_2$ .** El seleniuro de sodio puede obtenerse por unión directa del selenio y del sodio; el selenio se une a los metales alcalinos calentando y fundiendo una mezcla de selenio y del metal alcalino de que se

trate, mediante reacciones como la que sigue:



Observe el alumno que el selenio reacciona con el metal alcalino, pero con el cobre normalmente no reacciona el selenio sino que se alea; esta última actuación del selenio es lógica, porque el metal alcalino es muy activo y el cobre es estable.

## **TELURIO**

### **SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:**

Se encuentra libre, en pequeñas cantidades, y algo más abundante combinado en forma de telururos (de calcio, de magnesio, etc...); se llaman telururos, y no telurios.

### **APLICACIONES DEL TELURIO Y DE SUS COMPUESTOS**

Los compuestos del telurio carecen de aplicaciones importantes; el telurio tiene algunas aplicaciones, por ejemplo en las industrias de los vidrios, y también aleado con otros metales, pero es un elemento poco demandado por el mercado.

### **OBTENCIÓN DEL TELURIO**

Prácticamente las cantidades que, en la Naturaleza, hay de telurio libre, sin combinar, son suficientes para abastecer a su mercado.

Si se necesitara, podrían obtenerse grandes cantidades de telurio de los residuos que se generan en los procesos de afinación de los metales a los cuales se encuentra asociado en la Naturaleza, como son el cobre, la plata, el oro, etc...; por ejemplo de los residuos de la afinación electrolítica del cobre. La separación del telurio del resto de sus residuos no es concreta, porque depende de cuales sean esos restos de residuos; quiere decirse que el telurio se separa “en determinadas condiciones”, pudiendo ser útil el hecho de que el telurio funde a unos 450° C.

## **POLONIO**

### **SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:**

Se encuentra en cantidades muy pequeñas en algunos minerales de los metales radiactivos: uranio, torio, etc...

## APLICACIONES DEL POLONIO

El polonio, como se dijo, es un metal; es un metal y, además, radiactivo. Podría utilizarse por sus propiedades radiactivas pero el polonio es muy escaso y, debido a su escasez, no se utiliza.

El polonio se forma al desintegrarse el radón; se obtiene como subproducto en la desintegración del radón, pero no para usos industriales; el obtenido sirve, sólo, para analizar en laboratorios sus propiedades generales, físicas y químicas.

Es curioso que la transformación radiactiva:

radio ? radón ? polonio

implica esta otra transformación de estados físicos:

sólido (radio) ? gas (radón) ? sólido (polonio)

El radón es un gas noble que se licua a  $-62^{\circ}\text{C}$  y a la presión atmosférica.

## GRUPO VII B

El grupo VII B está integrado por los elementos denominados halógenos; se relacionan sus nombres, símbolos y pesos atómicos aproximados:

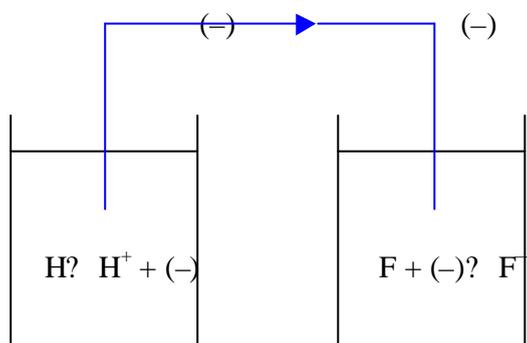
<b>flúor</b>	<b>F</b>	<b>19</b>
<b>cloro</b>	<b>Cl</b>	<b>35'5</b>
<b>bromo</b>	<b>Br</b>	<b>80</b>
<b>yodo</b>	<b>I</b>	<b>127</b>
<b>astato</b>	<b>At</b>	<b>210</b>

Los átomos de los elementos del grupo VII B tienen 7 electrones en su capa externa, y existe en estos átomos una gran tendencia a captar 1 electrón de otros átomos, para de esa forma completar su capa externa con 8 electrones (en el astato la tendencia no es tan grande), por lo que su estado más natural es combinado, por ejemplo así: FNa, ClNa, BrNa e INa, o sea formando sales; precisamente la **palabra halógeno significa generador de sales**. Para originar las sales, los halógenos han de realizar la

reacción electrónica:



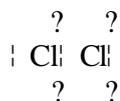
es decir, tienen que reducirse y, como se reducen con facilidad, son buenos oxidantes; el más oxidante de todos ellos es el flúor, porque es el que tiene la capa externa más cerca del núcleo y por eso el núcleo atrae con más fuerza al electrón ajeno; el menos oxidante es el yodo porque, como su capa externa está lejos del núcleo, su núcleo atrae con menos fuerza al electrón ajeno (del astato se conocen pocas propiedades). Al formar pilas estándares, con el electrodo estándar del hidrógeno, los halógenos se comportan de acuerdo con el esquema que sigue:



y como el hidrógeno es el que se oxida, el hidrógeno formará el ánodo, luego los potenciales estándares de reducción de los halógenos serán positivos; esos potenciales estándares varían entre 0'5 voltios para el yodo y hasta casi 3 voltios para el flúor.

A la temperatura ambiente el flúor y el cloro son gases; el bromo es un líquido que hierve a unos 60° C ; el yodo y el astato son sólidos.

Las moléculas de los halógenos son diatómicas; por ejemplo Cl<sub>2</sub>, teniendo, por tanto, los 2 átomos de la molécula completa su capa externa con 8 electrones; en efecto, la distribución electrónica de la molécula del cloro es:



en la que cada línea representa a 2 electrones; los 2 átomos de estas moléculas diatómicas están fuertemente unidos entre sí, siendo la disociación:



muy endotérmica; los átomos del cloro reaccionan muy fácilmente entre ellos mismos, produciendo la molécula Cl<sub>2</sub>, hecho que lógicamente también ocurre, con mayor ó menor facilidad, con los átomos del resto de los halógenos.

## FLÚOR

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

Ni que decir tiene que el flúor no puede existir libre en la Naturaleza; los elementos muy activos siempre están combinados. Los principales minerales que lo contienen son:

**fluorita ó espato flúor,  $F_2Ca$**   
**criolita,  $F_6AlNa_3$**   
**flúor-apatito,  $F_2Ca \cdot 3(PO_4)_2Ca_3...$**

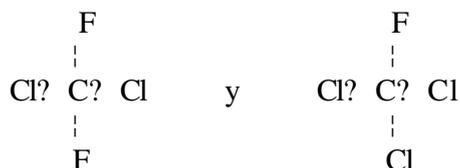
Hay flúor combinado en los huesos humanos y en los huesos de los animales (incluidos los dientes).

### APLICACIONES DEL FLÚOR Y DE SUS COMPUESTOS

El flúor, en pequeñas cantidades y añadido a las aguas potables para el consumo humano, evita (o retrasa) las caries dentales.

Los fluoruros se utilizan como insecticidas.

Los derivados halogenados del metano, en especial estos:

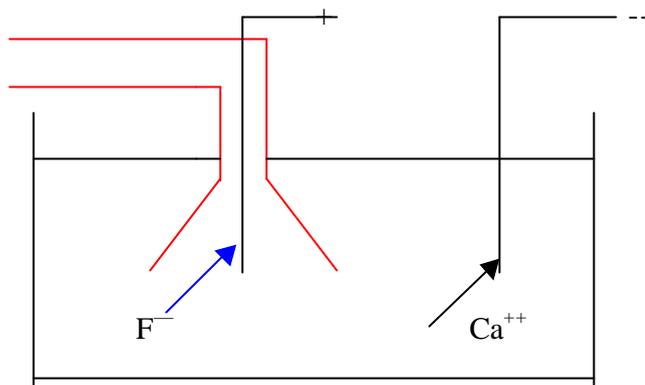


denominados comercialmente freón-12 y freón-11, respectivamente, se usan como gases refrigerantes en la industria frigorífica, pero están siendo sustituidos por otros gases refrigerantes porque, se dice, perjudican a la capa ozónica, concepto que estimamos que no es cierto porque se contradice con hechos certeros, como se explica en la Química Orgánica al estudiar los compuestos orgánicos halogenados.

Un compuesto orgánico del flúor, denominado comercialmente teflón, es una resina muy resistente.

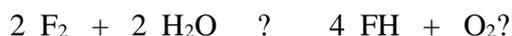
### OBTENCIÓN DE LAS MATERIAS CITADAS

F. El flúor puede obtenerse por electrólisis de sus sales fundidas, por ejemplo de la fluorita fundida; al neutralizarse el ión flúor, el flúor gaseoso formado se recoge mediante una campana (para ser conducido a sus depósitos de almacenamiento) como la que se expone en el esquema que sigue:



en el que el electrodo positivo tiene que ser de un metal que no reaccione con el flúor, como es el platino, pero el platino es muy caro y en su lugar se utiliza el cobre, porque el cobre tiene la cualidad de que, aunque reaccione con el flúor formando fluoruro cúprico, el fluoruro cúprico producido se queda unido al cobre y, además, mediante una película finísima de  $F_2Cu$ , recubriendo y protegiendo al resto del cobre; independientemente de que el flúor no pueda reaccionar con el fluoruro cúprico, la finísima película de  $F_2Cu$  es conductora de la corriente eléctrica, efectuándose el tratamiento electrolítico con total normalidad.

No es posible obtener flúor aplicando un tratamiento electrolítico a una solución acuosa de un fluoruro, ya que el flúor generado reaccionaría con el agua así:



y lo que se obtiene es una solución acuosa del ácido fluorhídrico, desprendiéndose oxígeno (que se recogería mediante una campana análoga a la del esquema anterior) en lugar de flúor.

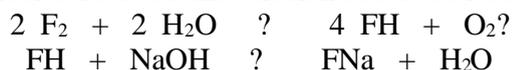
Aunque en este capítulo se adopte, como fórmula molecular del ácido fluorhídrico, la fórmula simple FH, más adelante se aclarará que su fórmula real es  $F_2H_2$  en las condiciones ambientales.

El flúor no se puede transportar en depósitos de vidrio, porque es muy activo y reacciona con el vidrio; se transporta en depósitos de cobre, por la razón que se dijo antes de que se genera una finísima película de fluoruro cúprico,  $F_2Cu$ , que evita que el flúor siga reaccionando con el cobre.

**FNa.** Algunos fluoruros se encuentran libres en la Naturaleza, como es el caso de la criolita, que puede ser utilizada directamente como insecticida; el fluoruro sódico que, excepto pequeñas cantidades que hay en las aguas de los mares, no existe libre en la Naturaleza, y que también se utiliza como insecticida, se obtiene mezclando soluciones acuosas, equimolares y saturadas, de fluorita ( $F_2Ca$ ) y de  $CO_3Na_2$ , ya que reaccionan así:



precipitándose el carbonato cálcico, pero la solución de FNa producida siempre contiene impurezas y, además, no desaparecen totalmente los iones de los 2 reaccionantes, es decir los iones del  $\text{F}_2\text{Ca}$  y del  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ ; para obtener FNa puro hay que partir del flúor puro y de una solución acuosa de NaOH; en efecto, haciendo pasar el gas flúor a través de una solución acuosa de NaOH se efectúan las reacciones:



desprendiéndose oxígeno (que debe de ser recogido mediante una campana porque es un gas caro; ~~la campana es análoga a otras ya esquematizadas~~) y formándose una solución acuosa de FNa puro; para que en la solución sólo haya FNa, el flúor ha de pasar a través de la solución acuosa de NaOH el tiempo necesario y suficiente para que la solución básica se neutralice (desapareciendo el NaOH) ya que, si se supera ese tiempo y sigue pasando el gas flúor a través solamente del agua, la solución se convierte en ácida debido al FH que se genera y, por consiguiente, no produciremos una solución acuosa de FNa puro; quiere decirse que es fundamental vigilar, y analizar, la basicidad de la solución para que, al llegar a la neutralización, suspender el proceso.

**Freones y teflón.** Por ser los freones y el teflón, esencialmente, compuestos orgánicos, se estudian en la Química Orgánica.

## CLORO

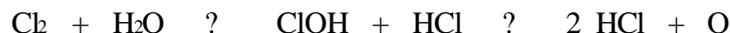
### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

Fundamentalmente combinado con el sodio, ClNa, y con el potasio, ClK, encontrándose estos 2 compuestos disueltos en las aguas de los mares, y también en yacimientos sólidos existentes en la corteza terrestre y por debajo de la corteza terrestre.

### APLICACIONES DEL CLORO Y DE SUS COMPUESTOS

El cloro se utiliza como decolorante de los tejidos, para esterilizar las aguas, (potables ó de piscinas), para la fabricación de desinfectantes, para la fabricación de drogas, etc...

Para decolorar los tejidos con cloro, es conveniente que el cloro esté mezclado con agua, aunque con poca cantidad de agua, para que reaccione así:



sin llegar a ionizarse el HCl por falta de agua, siendo el ácido ClOH, que es el ácido hipocloroso y que es muy oxidante, el que oxida y decolora a los tejidos; fíjense en que su descomposición, de acuerdo con la última reacción citada, es:



y el oxígeno en estado atómico (no molecular) es el causante de que sea muy oxidante el ácido hipocloroso, porque el oxígeno en estado atómico es muchísimo más oxidante que el oxígeno en estado molecular ; dado que el cloro es un elemento muy activo, después de decolorar los tejidos con cloro hay que lavarlos muy bien, con abundante cantidad de agua, para eliminar de los tejidos todos los restos del cloro y todo el ácido clorhídrico; por supuesto, las aguas residuales de estos lavados tienen que ser sometidas a un tratamiento de purificación.

Son muy importantes las cantidades de cloro que se usan para blanquear las pastas del papel y, en esta decoloración, no hay que humedecer al cloro porque el agua ya está contenida en las pastas de papel; **se estima que alrededor del 65 % de la producción mundial de cloro se destina a blanquear las pastas de papel**; aclaremos que las fábricas de papel, empleando como materia prima la celulosa contenida en los troncos de los árboles, cuentan con varios procesos y, en uno de esos procesos se generan unas pastas que se llaman pastas del papel.

El cloro también se usa para fabricar cloruros, de aplicaciones industriales importantes y muy diversas.

De cloro, o de compuestos del cloro, son casi todos los gases tóxicos utilizados en la “guerra química”: gases asfixiantes, gases lacrimógenos, cortinas de humo, etc...

El cloro se transporta licuándolo a presión y a la temperatura ambiente, en tubos de acero o en cisternas de acero.

Cloruro de hidrógeno ó ácido clorhídrico, ClH ; después del ácido sulfúrico, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, el ácido clorhídrico es el ácido más utilizado en las industrias. Se emplea para fabricar cloruros, de aplicaciones industriales importantes y muy diversas. También se emplea en los baños de decapado; consiste el decapado en que, por ejemplo, hay que galvanizar una chapa de acero; la chapa de acero se galvaniza introduciéndola en una cuba que contiene cinc fundido, con lo que se recubre la chapa de acero de una capa superficial de cinc que protege a la chapa de acero de la corrosión (como si estuviera “pintada” de cinc); pues bien, antes de introducir la chapa de acero en la cuba que contiene al cinc fundido, se introduce en una solución acuosa de ácido clorhídrico, y este ácido reacciona con las impurezas superficiales del acero, por ejemplo así:



“limpiando” al acero porque los cloruros se disuelven en la solución acuosa del ácido; esta operación se llama decapado.

También se emplea el HCl para recuperar metales de sus desechos; por ejemplo para recuperar el estaño de los desechos de la hojalata.

Se podrían enumerar muchas más aplicaciones del ClH, pero concluiremos indicando sólo las siguientes: en la industria textil, en las fábricas de colorantes, colas y drogas, como catalizador por ejemplo en la hidrólisis del almidón, etc...

Los hipocloritos de sodio y de potasio se utilizan como antisépticos y también como decolorantes.

El ácido hipocloroso se emplea como decolorante y como oxidante; la acción oxidante del ácido hipocloroso se acaba de explicar al exponer los usos del cloro; no obstante, consideramos conveniente añadir un concepto: una sustancia se decolora oxidándola cuando la sustancia pura es incolora y se ha coloreado; quiere decirse que si la sustancia pura es de un color (del color que sea), no se decolora oxidándola, luego no se decolora al tratarla con ácido hipocloroso (o con cloro).

El clorato potásico se usa como oxidante en muchos procesos y productos industriales: fábricas de colorantes, para elaborar fuegos artificiales, etc... También se emplea en medicina.

Los percloratos se utilizan como oxidantes; algunos, como el de magnesio y el de bario, se emplean como deshidratantes.

## OBTENCIÓN DE LAS SUSTANCIAS CITADAS

**Cl.** La forma más económica de obtener el cloro es aplicando un tratamiento electrolítico a los cloruros (al más barato de todos que es el cloruro sódico,  $\text{ClNa}$ ). La electrólisis puede aplicarse al cloruro fundido ó a una solución acuosa del cloruro. El proceso se explicó detalladamente al estudiar la obtención del sodio; se dijo, entonces, que el cloro se obtenía como subproducto, porque cuando un metal se obtiene por electrólisis de su cloruro, el cloro generado puede considerarse como subproducto y por esa razón el cloro es barato.

**HCl.** Dado que el cloro y el hidrógeno reaccionan entre sí, el ácido clorhídrico puede obtenerse haciendo reaccionar los dos gases; la reacción es:



y la reacción implica que el hidrógeno sea oxidado por el cloro; en efecto, el hidrógeno en la reacción (1) efectúa esta transformación electrónica:



que es la misma transformación electrónica que efectúa el hidrógeno en esta otra reacción:



es decir, cuando se oxida generando agua.

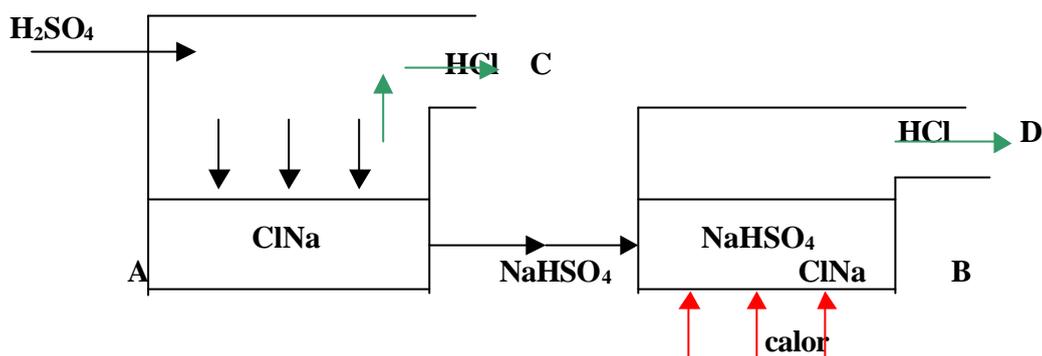
La reacción (1) debe de hacerse con exceso de hidrógeno para que reaccione todo el cloro; los gases producidos, que son una mezcla de  $\text{H}_2$  y de  $\text{HCl}$ , se hacen pasar a través de agua, quedando disuelto el ácido clorhídrico en el agua y el gas  $\text{H}_2$  no (el gas  $\text{H}_2$  se conduce a unos recipientes que lo almacenen, porque es un gas caro y no debe de despreciarse).

Otra forma de obtener el ácido clorhídrico es vertiendo un número  $n$  determinado de moles de ácido

sulfúrico concentrado, en un recipiente que contenga el mismo número  $n$  de moles de cloruro sódico sólido; como el ácido sulfúrico está concentrado sólo se ioniza uno de sus átomos de hidrógeno, por lo que la reacción es:



y se opera según el esquema que sigue:



es decir, después de realizarse la reacción (2) en el recipiente A, el ácido clorhídrico en estado gaseoso (el HCl es muy soluble en el agua, pero en el recipiente A prácticamente no hay agua) y, mezclado con aire, sale por el conducto C y se envía a unos depósitos que contienen agua; al burbujear los gases a través del agua de estos depósitos, se consigue una solución acuosa de HCl prácticamente puro.

Pero el proceso aún no ha concluido, y así lo indica el esquema anterior, porque cuando han reaccionado los  $n$  moles del ClNa contenidos en el recipiente A, y en este recipiente A solamente hay  $n$  moles de NaHSO<sub>4</sub>, este producto se envía al recipiente B (es posible que al bisulfato sódico sea necesario añadirle algo de agua para que fluya) que contiene también otros  $n$  moles del ClNa sólido; en el recipiente B, que realmente es un horno, se calientan los 2 compuestos, el sulfato ácido de sodio y el cloruro sódico, efectuándose esta otra reacción:



y el HCl producido mediante la reacción (3) sale por el conducto D, y se envía a los mismos depósitos que recogieron a los gases que salieron por el conducto C.

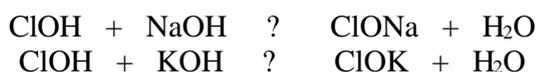
Obsérvese que al sumar las reacciones (2) y (3) se deduce la reacción:



que puede considerarse como la reacción conjunta de las reacciones (2) y (3); esto nos induce a pensar que pueda efectuarse la totalidad del proceso en el recipiente (ó reactor) A y, por supuesto, así es; para realizarlo, y de acuerdo con la reacción (4), deben de mezclarse doble número de moles de ClNa que de moles de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, es decir, en el reactor A se introduce un número determinado de moles del ClNa sólido y, posteriormente, sobre esos moles de ClNa se vierte un número de moles de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado que sea la mitad del número de moles del ClNa; primeramente se efectúa la reacción (2);

cuando la reacción (2) ha concluido se calienta el reactor A y entonces se produce la reacción (3).

**ClONa y ClOK.** Los hipocloritos de sodio y de potasio se obtienen, obviamente, haciendo reaccionar el ácido hipocloroso con las respectivas bases; mezclando sus soluciones acuosas, y conteniendo cada solución acuosa el mismo número de moles de uno que de otro reaccionante; las reacciones son:



produciéndose soluciones acuosas de ambos hipocloritos; a continuación se analiza la obtención del ácido hipocloroso.

**ClOH.** El ácido hipocloroso formulado así ClOH puede inducir a error a algún estudiante, por su parecido con las fórmulas de las bases, con los hidróxidos; ¿no es mejor formularlo de esta otra manera HClO?, efectivamente creemos que sí, pero es norma generalizada la formulación que se ha estado exponiendo.

Cuando se hace burbujear el gas cloro a través del agua, se origina la reacción:



es decir, el cloro se oxida y se reduce transformándose en ácido clorhídrico y en ácido hipocloroso; dado que estos 2 ácidos reaccionan entre sí, transformándose en agua y en cloro, la reacción (1) es realmente un equilibrio y por eso se ha colocado la flecha en los 2 sentidos; el equilibrio se establece entre el cloro, que es un gas, y los 2 ácidos; el HCl es un gas, pero es muy soluble en el agua, y en nuestro caso está disuelto en el agua; el cloro, sin embargo, es muy poco soluble en el agua, tanto es así que en 1.000 gramos de agua solamente se disuelven 7 gramos de cloro.

A partir de los conceptos expuestos es fácil intuir que, para llegar a conseguir el equilibrio (1), el gas cloro tiene que estar pasando de una forma continuada a través de la solución de los 2 ácidos, por ejemplo mediante un circuito cerrado; una vez establecido el equilibrio lo que tenemos es una solución acuosa de HCl y de ClOH y, como el HCl es un ácido “fuerte” y el ClOH es un ácido débil es fácil separarlos; en efecto, vertiendo en la solución que contiene al equilibrio (1) gran cantidad carbonato cálcico,  $\text{CO}_3\text{Ca}$ , triturado, el carbonato cálcico reacciona con el HCl y no reacciona con el ClOH originándose la reacción:



y al generarse la reacción (2) el equilibrio (1) se desplazará hacia la derecha (no se ha matizado que el gas cloro sigue pasando por la solución de los 2 ácidos, o sea que no se ha interrumpido el circuito cerrado) porque, de acuerdo con el principio de L’Chatelier, al desaparecer de la solución moléculas de ClH, el equilibrio (1) se desplazará en este sentido ? , formándose más cantidad de ClH y de ClOH y originándose, por tanto, otra vez la reacción (2) ; quiere decirse que mientras **no** desaparezca el carbonato cálcico (se añadió en exceso) y se esté produciendo ácido clorhídrico, la reacción (2) se efectúa de una forma continuada y, al mismo tiempo, el equilibrio (1) se está desplazando continuamente en este sentido ? ; el proceso concluye cuando dejemos de hacer pasar el gas cloro a través de la solución.

Bien, pues al concluir el proceso, en el recipiente habrá una solución acuosa de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  y de  $\text{ClOH}$ , con carbonato cálcico sólido en su fondo. Calentando ligeramente la solución, el ácido hipocloroso pasa al estado de vapor y puede ser conducido (mediante una campana) a unos recipientes que contengan agua, consiguiéndose una solución acuosa de ácido hipocloroso puro.

Observe el estudiante que, de acuerdo con la reacción (2), se desprende el gas  $\text{CO}_2$ ; el gas  $\text{CO}_2$ , lógicamente, se mezcla con el gas  $\text{Cl}_2$  que está pasando a través de la solución. Debido a que el gas  $\text{Cl}_2$  vuelve a hacerse pasar a través de la solución, mediante el circuito cerrado que se expuso antes, lo que realmente se hace pasar a través de la solución (por supuesto, después de la primera “pasada”) es una mezcla de los gases  $\text{Cl}_2$  y  $\text{CO}_2$ , y los 2 gases “atravesan” el agua pero solamente reacciona el gas  $\text{Cl}_2$ ; **el gas  $\text{CO}_2$  no se disuelve en el agua porque, como la solución lo desprendió ya está saturada de él;** puede intuirse que la proporción del gas  $\text{CO}_2$ , respecto al gas  $\text{Cl}_2$ , durante la elaboración del proceso, está creciendo y cuando la proporción del gas  $\text{CO}_2$  es grande (después de varias “pasadas”), pierde efectividad el gas  $\text{Cl}_2$  por disminuir su concentración y, entonces, interesa que sean separados los 2 gases; los 2 gases se pueden separar simplemente enfriándolos y comprimiéndolos, porque un gas se licua antes que el otro; esto es lo mismo que decir que los 2 gases se separan haciendo uso de sus propiedades físicas.

Una vez purificado el gas  $\text{Cl}_2$  queda en disposición de poder ser reutilizado. Aclaremos al estudiante que la separación, de los gases  $\text{Cl}_2$  y  $\text{CO}_2$ , **no implica la suspensión del proceso de obtención del  $\text{ClOH}$ ; el proceso continúa empleando gas  $\text{Cl}_2$  puro contenido en otro recipiente distinto del que contenía al gas  $\text{Cl}_2$  que, en ese momento, se está purificando.**

“Aprovechemos” el estudio de la forma de obtener el ácido hipocloroso para relacionar los óxidos y los ácidos de los halógenos; de todos los halógenos.

Con valencia  $-1$ , todos los halógenos, excepto el astato (que no es realmente un halógeno, o sea generador de sales), se combinan formando los ácidos:

**$\text{H}_2\text{F}_2$ , fluorhídrico**  
 **$\text{HCl}$ , clorhídrico**  
 **$\text{HBr}$ , bromhídrico**  
 **$\text{HI}$ , yodhídrico**

el sufijo “hídrico” se aplica a los ácidos cuyas moléculas carecen de átomos de oxígeno; obsérvese que el ácido fluorhídrico tiene 2 átomos de cada elemento en su molécula; todos los ácidos son gases y muy solubles en el agua.

De valencias positivas, en teoría, los halógenos pueden combinarse con las valencias que siguen:  $+1$ ,  $+3$ ,  $+5$  y  $+7$ ; sin embargo, con estas valencias sólo existen en la realidad los ácidos derivados del cloro; los óxidos más importantes (ni que decir tiene que seguimos analizando las valencias positivas), de los distintos halógenos, son:

### Del flúor

$\text{F}_2\text{O}$ , con valencia  $+1$

$F_2O_2$ , con valencia + 2 (caso irregular, ya que su valencia no está incluida en la gama de valencias citada antes)

### Del cloro

$Cl_2O$ , con valencia + 1

$ClO_2$ , con valencia + 4 (otro caso también irregular, porque su valencia tampoco está incluida en la gama de valencias citada antes)

$Cl_2O_7$ , con valencia + 7

### Del bromo

$Br_2O$ , con valencia + 1

$BrO_2$ , con valencia + 4 (podemos decir lo mismo que se ha dicho para el  $ClO_2$ )

$Br_3O_8$ , ¿qué podemos decir de este óxido?; irregularidad extrema; puede considerarse a la molécula  $Br_3O_8$  como la suma de las moléculas de los óxidos que siguen:  $BrO_2 + \frac{1}{2} Br_2O_5 + \frac{1}{2} Br_2O_7$  de valencias, respectivamente, + 4, + 5 y + 7. Compruébenlo haciendo la suma

### Del yodo

$I_2O_4$ , con valencia + 4 (podemos decir lo mismo que se dijo para el  $ClO_2$ , aunque en este caso la fórmula de la molécula es  $I_2O_4$  en lugar de  $IO_2$ )

$I_2O_5$ , con valencia + 5

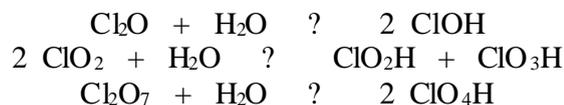
$I_4O_9$ , que parece un caso tan irregular como el del  $Br_3O_8$ , pero no lo es tanto porque la fórmula de la molécula  $I_4O_9$  se deduce de la suma de las 2 anteriores, o sea  $I_2O_4 + I_2O_5 = I_4O_9$ , luego el yodo en el óxido  $I_4O_9$  tiene 2 valencias: + 4 y + 5

Por lo que respecta a los ácidos solamente el cloro, como se dijo antes, se combina realmente formando los 4 ácidos posibles, con las valencias + 1, + 3, + 5 y + 7; las fórmulas de sus ácidos son:

**HClO** hipocloroso  
**HClO<sub>2</sub>** cloroso  
**HClO<sub>3</sub>** clórico  
**HClO<sub>4</sub>** perclórico

Las nomenclaturas de los ácidos en los que el cloro cuenta con valencias más pequeñas tienen el sufijo **oso**, y las nomenclaturas de los ácidos en los que el cloro cuenta con valencias mayores tienen el sufijo **ico**; los 2 ácidos “oso” se distinguen porque, aquel en el que el cloro cuenta con valencia más pequeña, tiene el prefijo hipo, que quiere decir “menos que”; los 2 ácidos “ico” se distinguen porque, aquel en el que el cloro cuenta con mayor valencia tiene el prefijo per, que quiere decir “más que”. Estas nomenclaturas son habituales en la Química Inorgánica.

Los ácidos del cloro pueden obtenerse haciendo reaccionar los correspondientes óxidos, o sea los correspondientes anhídridos, con el agua, pero hay una particularidad que se va a aclarar exponiendo las reacciones:

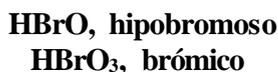


bien, pues la particularidad es que el óxido  $\text{ClO}_2$  es el anhídrido de los ácidos cloroso y clórico.

Sigamos con los ácidos de los demás halógenos.

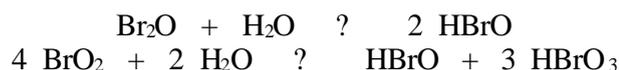
Por lo que respecta al flúor, carece de ácidos; mejor dicho, carece de oxácidos, que es como suelen llamarse a los ácidos que contienen átomos de oxígeno en sus moléculas; además, si oxácidos es la denominación de los ácidos que contienen átomos de oxígeno en sus moléculas, hidrácidos es la denominación de los ácidos que no tienen átomos de oxígeno en sus moléculas, y el flúor sí se combina formando un hidrácido, el  $\text{H}_2\text{F}_2$  (que también, como se ha dicho, se conoce por el nombre de ácido fluorhídrico).

El bromo se combina formando 2 ácidos-oxácidos, que son:



**y como el bromo sólo tiene 2 ácidos, al ácido hipobromoso también se le puede denominar simplemente ácido bromoso; sus sales siempre se denominan bromitos.**

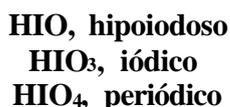
La relación teórica, de los ácidos del bromo con sus óxidos, puede conseguirse exponiendo las posibles reacciones que siguen:



o sea que el óxido  $\text{Br}_2\text{O}$  es el anhídrido del ácido bromoso, y el óxido  $\text{BrO}_2$  es el anhídrido de 2 ácidos: el ácido bromoso y el ácido brómico.

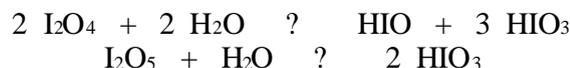
Por lo que respecta al óxido  $\text{Br}_3\text{O}_8$ , como la valencia del bromo en este óxido es superior a +5 (en teoría su valencia es 16 dividido por 3), tendría que ser anhídrido de los ácidos brómico y perbrómico pero, al no existir el ácido perbrómico, el óxido  $\text{Br}_3\text{O}_8$  no es anhídrido de ácido alguno.

Por último, pasemos al yodo; el yodo se combina formando los ácidos:



y, exactamente igual que en el caso del bromo, al ácido hipoiodoso se le puede llamar simplemente ácido iodoso.

Relacionemos teóricamente los óxidos del yodo con sus ácidos, exponiendo las posibles reacciones que siguen:



y como la molécula del óxido  $\text{I}_4\text{O}_9$  es la suma de las moléculas de los otros 2 óxidos,  $\text{I}_2\text{O}_4$  e  $\text{I}_2\text{O}_5$ , el ácido periódico carece de anhídrido; **tanto para el bromo como para el yodo se ha expresado que las reacciones son teóricas**, y se ha hecho así porque la solubilidad en el agua de los óxidos, del bromo y del yodo, es muy variable, es decir unos óxidos son muy solubles en el agua (reaccionando como se ha dicho) pero otros óxidos son poco solubles en el agua y, para esos óxidos poco solubles en el agua, las reacciones citadas son teóricas; no obstante, es posible aumentar la solubilidad de los óxidos poco solubles haciéndolos burbujear a través de una solución acuosa alcalina, por ejemplo de  $\text{KOH}$  con lo que, en lugar de obtener los correspondientes ácidos, se obtendrían sales potásicas, de acuerdo con reacciones como:



Se ha dicho haciendo burbujear; **es mejor decir haciendo burbujear ó mezclando**, porque los óxidos de los halógenos son gases, pero los óxidos de valencia alta, como el  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ , son líquidos en las condiciones ambientales.

**$\text{ClO}_3\text{K}$ .** El clorato potásico no debe de obtenerse a partir del ácido clórico, porque el ácido clórico es más caro que el clorato potásico.

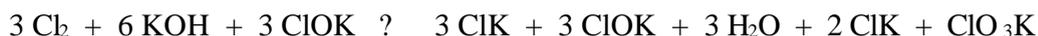
Para obtener clorato potásico se aplica la propiedad que tienen los halógenos de que, en determinadas condiciones, se oxidan y se reducen; por ejemplo, el cloro, que como es un gas relativamente barato interesa obtener cloratos a partir de él, al hacerlo burbujear a través de una solución acuosa concentrada y caliente de hidróxido potásico, reacciona así:



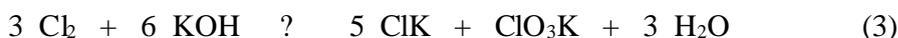
o sea, se oxida y se reduce; pero, aumentando más la temperatura de la solución, el hipoclorito se descompone de esta forma:



Obsérvese, ahora, que si multiplicamos por 3 la reacción (1) y, después de hacer la multiplicación, sumamos las reacciones (1) y (2), se obtiene la reacción conjunta, que será:

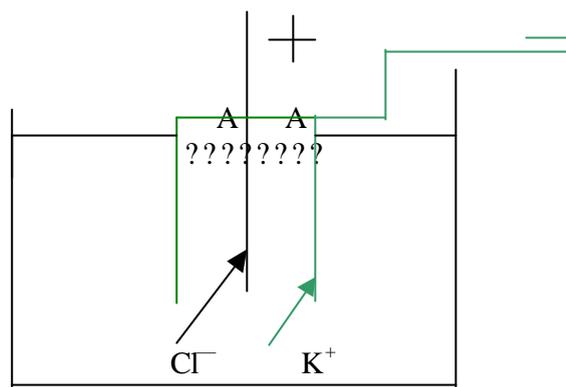


o lo que es lo mismo:

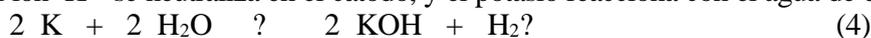


separándose el clorato potásico al aumentar la concentración de la solución (evaporando el agua),

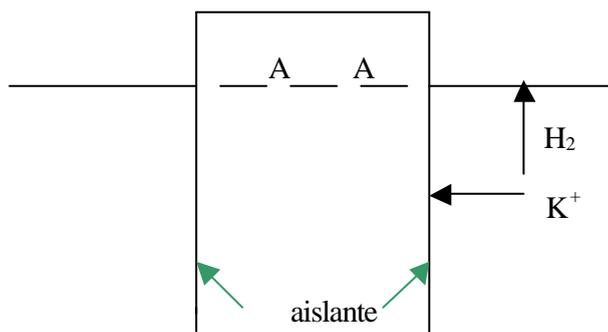
mediante cristalización fraccionada; no obstante, el proceso de la cristalización fraccionada es complicado porque, aunque el  $\text{ClO}_3\text{K}$  sea menos soluble en el agua que el  $\text{ClK}$ , como en la solución hay 5 veces más de moles de  $\text{ClK}$  que de  $\text{ClO}_3\text{K}$ , los primeros cristales que se precipitan son de  $\text{ClK}$ ; posteriormente, cuando la solución se satura de  $\text{ClO}_3\text{K}$ , se depositan los cristales del  $\text{ClO}_3\text{K}$ , pero también se depositan cristales del  $\text{ClK}$ , ya que sigue estando la solución saturada de  $\text{ClK}$ ; por consiguiente hay que separar unos cristales de los otros. **Este inconveniente se evita mediante un proceso puesto en práctica durante los últimos años** y que se describe seguidamente; apliquemos a una solución acuosa y caliente de cloruro potásico un tratamiento electrolítico en un recipiente que, en esquema, es así:



teniendo el electrodo negativo forma de campana para recoger el gas  $\text{Cl}_2$ , generado al neutralizarse el ión  $\text{Cl}^-$  en el electrodo positivo y, además, siendo el recinto A pequeño para que el gas  $\text{Cl}_2$  se concentre rápidamente. El ión  $\text{K}^+$  se neutraliza en el cátodo, y el potasio reacciona con el agua de esta forma:



pero, para evitar que el gas  $\text{H}_2$  se mezcle con el gas  $\text{Cl}_2$ , la campana se aísla interiormente así:



con lo que los iones  $\text{K}^+$  se neutralizan por la zona exterior de la campana, y el gas  $\text{H}_2$ , producido el efectuarse la reacción (4), sale al exterior y se recoge (con otra campana) porque es un gas caro.

Al concentrarse y saturarse el cloro, dentro del recinto A de la campana, pasa a la solución; la solución comienza a concentrarse del gas cloro y, al mismo tiempo, también comienza a concentrarse del hidróxido  $\text{KOH}$  hasta que llega un momento en que la cantidad de cloro, que contiene la solución, alcanza una concentración tal que pueda efectuarse la reacción (3); en ese momento, al calentar la solución, se

efectúa la reacción (3); fíjense en que, mediante la reacción (3), vuelven a producirse más moles de ClK, o sea que sigue existiendo (y neutralizándose) el ión negativo  $\text{Cl}^-$ , además de generarse un nuevo ión también negativo, el  $\text{ClO}_3^-$ ; aplicando al tratamiento electrolítico la diferencia de potencial adecuada para que se neutralicen los iones  $\text{Cl}^-$  y no se neutralicen los iones  $\text{ClO}_3^-$ , la solución se concentra en el  $\text{ClO}_3\text{K}$ ; después de un tiempo de aplicación del tratamiento electrolítico, la solución llega a saturarse de  $\text{ClO}_3\text{K}$ ; **en ese momento, comienza a precipitar el clorato potásico. Este procedimiento ha reducido mucho el valor del clorato potásico.**

**ClO<sub>4</sub>K.** Los percloratos pueden obtenerse calentando en estado sólido los cloratos porque, en determinadas condiciones, los cloratos se descomponen de la forma que sigue:



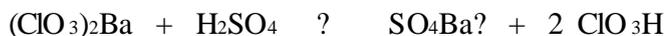
originándose una mezcla que contiene, por cada mol de cloruro, 3 moles de perclorato; quiere decirse que, con poca cantidad de agua, conseguimos disolver todo el cloruro y apenas disolver el perclorato (porque hay “mucho” perclorato); en efecto, añadiendo a la mezcla resultante de la reacción (5) una pequeña cantidad de agua, se forma una solución de ClK que contiene muy poco perclorato disuelto, quedando el perclorato en el fondo del recipiente, que contiene a la mezcla, casi puro (poca cantidad de agua no puede disolver cantidad importante de perclorato potásico).

El clorato potásico (y también el de sodio) es más soluble en el agua que el clorato de bario y que el clorato de magnesio; debido a ello, estos 2 últimos cloratos pueden prepararse mezclando soluciones acuosas concentradas, de acuerdo con las reacciones:



Posteriormente, cualquiera de los 2 cloratos, de bario ó de magnesio, calentándolos en determinadas condiciones se descomponen según reacciones como la (5), pudiéndose separar los respectivos percloratos de forma análoga a como se dijo que se separaba el perclorato potásico.

Los ácidos clórico y perclórico carecen de aplicaciones prácticas importantes, pero digamos que pueden generarse mezclando soluciones acuosas, de acuerdo con reacciones como:



porque el sulfato de bario es poco soluble en el agua; observe y analice el alumno la utilidad que tienen, las distintas solubilidades de los distintos compuestos, para separarlos y obtenerlos.

El ácido perclórico también puede producirse a partir del ácido clórico, ya que en determinadas condiciones se descompone el ácido clórico según la reacción:



## BROMO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

El bromo se encuentra combinado en yacimientos salinos, situados sobre la corteza terrestre, fundamentalmente en forma de bromuros de sodio, de potasio y de magnesio. También se encuentra, en pequeñas cantidades, en las aguas de los mares pero, a pesar de encontrarse en pequeñas cantidades en las aguas de los mares, como el bromo es caro, resulta rentable extraerlo de esas aguas.

### APLICACIONES DEL BROMO Y DE SUS COMPUESTOS

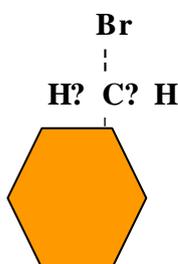
El bromo se utiliza para fabricar colorantes y drogas; también se emplea para elaborar sus compuestos.

Los bromuros de sodio, de potasio, de calcio y de estroncio se utilizan en medicina como sedantes.

El bromuro de plata se usa en fotografía.

El dibromuro de etilo se emplea como antidetonante, en las gasolinas, unido al (ó en lugar del) plomo tetraetilo,  $Pb(C_2H_5)_4$ .

Algunos bromuros son utilizados por las policías como lacrimógenos, por ejemplo el bromo-metil-benceno, cuya fórmula es:

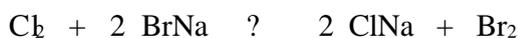


y que, como es líquido en las condiciones ambientales, para “lanzarlo” en el estado de gas lacrimógeno debe de estar en recipientes que contengan un gas a presión, por ejemplo el gas  $CO_2$ .

El bromato potásico se usa como oxidante, en los laboratorios químicos.

### OBTENCIÓN DE LAS SUSTANCIAS ACABADAS DE CITAR

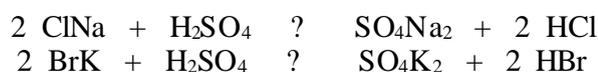
**Br.** El bromo puede obtenerse por electrólisis de los bromuros, igual que el cloro; sin embargo, es más económico obtenerlo a partir del gas cloro (el cloro es mucho más barato que el bromo), porque el gas cloro desplaza al bromo, al hacerlo pasar a través de soluciones acuosas de los bromuros, así:



y, aunque el bromo sea un líquido en las condiciones normales, se puede separar de la solución como se explica en el proceso de obtención que se analiza a continuación.

Dado que el bromo contenido en sus yacimientos salinos es insuficiente para su actual demanda, que ha crecido al ser utilizado como antidetonante (para las gasolinas) formando el compuesto  $C_2H_4Br_2$ , denominado dibromuro de etilo ó dibromo-etano, se tiende últimamente a obtenerlo del agua del mar; es **muy pequeña la proporción de bromo que hay en el mar, pero es una reserva inagotable.**

Para producir bromo a partir del agua del mar se mezcla el agua con el ácido más barato, que es el ácido sulfúrico; mezclando ácido sulfúrico (que se diluirá al mezclarlo) con las aguas del mar, todas las sales del agua del mar reaccionan transformándose en sulfatos y en ácidos; se exponen algunas de las reacciones:



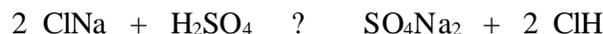
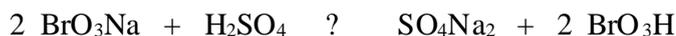
reaccionando los 2 átomos de hidrógeno del ácido sulfúrico porque el ácido está diluido; el ácido más abundante de la solución obtenida es, por supuesto, el HCl ; le sigue, aunque en mucha menor cantidad, el HBr. A continuación, hagamos pasar a través de la solución ácida gas cloro; el cloro reacciona con el ácido bromhídrico así:



Seguidamente, calentando la solución y haciendo pasar aire, a través de ella, el aire “arrastra” al bromo mezclado con vapor de agua y con algunas impurezas, entre ellas el ácido clorhídrico; el aire con la mezcla que “arrastra” se hace pasar, después, a través de una solución acuosa de una sal que reaccione sólo con el bromo, y como el bromo con el carbonato sódico reacciona de esta forma:



la solución acuosa puede ser de carbonato sódico; fíjense en que el bromo se oxida y se reduce; bien, pues se ha conseguido una solución acuosa de BrNa y de BrO<sub>3</sub>Na, en la que también habrá algo de ClNa y también, por supuesto, CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>, porque lo normal es que no reaccione la totalidad del carbonato sódico; si la solución acuosa se trata, ahora, con ácido sulfúrico (que se diluirá), las 4 sales citadas reaccionan según se expone:



y, en determinadas condiciones, los 2 ácidos del bromo reaccionan así:



desprendiéndose el bromo en el estado de vapor, porque una de las condiciones es que la temperatura sea de unos  $60^{\circ}\text{C}$ , superior al punto de ebullición del bromo; finalmente, se enfrían los vapores del bromo consiguiéndose bromo líquido; pero, ojo, se enfrían los vapores a la temperatura adecuada para que se licue el bromo y no se licuen las impurezas que puedan “arrastrar” los vapores del bromo. Observe el alumno las reacciones (1) y (2); según la reacción (1) por cada mol de  $\text{BrO}_3\text{Na}$  que se produzca se producen al mismo tiempo 5 moles de  $\text{BrNa}$  y, consecuencia de esa proporción, **por cada mol de  $\text{BrO}_3\text{H}$  elaborado tienen que existir 5 moles del  $\text{BrH}$ ; quiere decirse que la proporción de los reaccionantes, en la reacción (2), es exactamente la que se genera.**

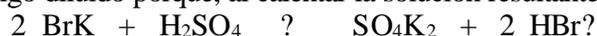
Se ha explicado el proceso normal de conseguir bromo a partir de las aguas de los mares. **No obstante opinamos (y es una opinión muy particular) que si la mezcla de los gases, antes de hacerla pasar a través de la solución acuosa del carbonato sódico, se enfría, es posible licuar el bromo y obtener el bromo; de ser esto cierto, el proceso se simplificaría muchísimo.**

**BrNa.** Los bromuros del sodio y del potasio se encuentran libres en la Naturaleza; los demás bromuros (y también el del sodio y el del potasio), se pueden producir vertiendo una sal en una solución acuosa del ácido bromhídrico; por ejemplo:



pero antes hay que obtener el  $\text{HBr}$ , que es un ácido de unas características físicas y químicas parecidas a las del  $\text{HCl}$ , pero que no se utiliza habitualmente porque el bromo es mucho más caro que el cloro.

El ácido bromhídrico puede obtenerse añadiendo una sal de bromo en estado sólido a una solución acuosa de ácido sulfúrico algo diluido porque, al calentar la solución resultante, se efectúa la reacción:



y los vapores del ácido bromhídrico, mezclados con vapores del agua, se hacen pasar (burbujear) a través de un recipiente que contenga agua, consiguiéndose una solución acuosa del ácido bromhídrico; observación que creemos necesaria: si el ácido sulfúrico estuviera concentrado, se originarían reacciones como esta:



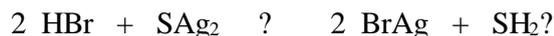
es decir, el ácido sulfúrico oxidaría al  $\text{HBr}$ , reduciéndose él al gas  $\text{SO}_2$ ; y ocurre así porque el  $\text{HBr}$  es oxidado más fácilmente que el  $\text{HCl}$ ; a su vez, el ácido iodhídrico es aún más fácilmente oxidable que el  $\text{HBr}$ , **por lo que se puede anticipar que el  $\text{IH}$  no se genere a partir del ácido sulfúrico.**

Otro método de producción del  $\text{HBr}$  es por combinación directa de los 2 elementos que lo componen; en efecto, haciendo pasar una mezcla de los gases  $\text{Br}_2$  y  $\text{H}_2$ , calentada la mezcla a unos  $300^{\circ}\text{C}$ , a través de un catalizador de platino, ó de paladio, la reacción:



se realiza casi en su totalidad.

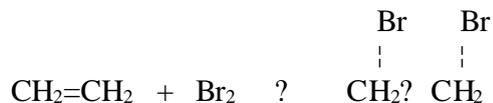
**BrAg.** El bromuro de plata se obtiene vertiendo sulfuro de plata pulverizado en una solución acuosa del HBr ; el sulfuro de plata es poco soluble en el agua y por eso es necesario verter el sólido pulverizado en la solución del HBr ; la reacción que se efectúa es:



desprendiéndose todo el ácido sulfhídrico si se hierve la solución; para que la reacción sea completa, interesa añadir a la solución del HBr un número de moles de  $\text{SAg}_2$  que sea mitad que el número de moles del HBr.

Por otro lado, el bromuro de plata existe libre en la Naturaleza formando el mineral denominado **bromargirita**.

**Dibromo-etano y bromo-metil-benceno.** Los compuestos orgánicos se estudian en la Química Orgánica, pero adelantemos que sus obtenciones son fáciles; por ejemplo, el dibromo-etano (ó dibromuro de etilo) se genera por la reacción directa que sigue:



**BrO<sub>3</sub>K.** El bromato potásico se obtiene mediante un proceso electrolítico análogo al que se explicó para la obtención del clorato potásico; es más, incluso el proceso se simplifica ya que, como el bromo es líquido en las condiciones ambientales, no es necesario dispositivo especial alguno para retenerlo (no es necesaria la campana que retenía al cloro).

## YODO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

La mayor parte del yodo que hay en la Naturaleza está combinado como iodato sódico,  $\text{IO}_3\text{Na}$ , fundamentalmente unido al “nitro de Chile”,  $\text{NO}_3\text{Na}$  ; también contienen yodo algunas aguas salinas. En el agua del mar hay yodo pero en cantidades muy pequeñas, aunque sean suficientes para que contengan yodo las plantas y los animales marinos.

## APLICACIONES DEL YODO Y DE SUS COMPUESTOS

El yodo se utiliza como antiséptico, pero su particularidad fundamental es que es esencial para la salud humana, porque la glándula tiroidea contiene un compuesto de yodo que se llama tiroxina y la falta de yodo y, como consecuencia de la falta de yodo, la falta de tiroxina, origina una enfermedad llamada bocio ó paperas; quiere decirse que los alimentos han de contener yodo en la cantidad necesaria para no contraer la citada enfermedad ; en los lugares en los que se consumen animales marinos, la enfermedad del bocio es desconocida. El yodo también se utiliza para elaborar diversos compuestos orgánicos.

El yoduro de plata se emplea en fotografía.

El yodoformo,  $\text{CHI}_3$ , se usa como antiséptico.

## OBTENCIÓN DE LAS MATERIAS CITADAS

**I.** El compuesto de yodo más abundante en la Naturaleza es el iodato sódico,  $\text{IO}_3\text{Na}$  ; por eso el yodo hay que obtenerlo del iodato sódico y, para ello, es necesario reducir el yodo del iodato a  $\text{I}_2$  ; son varios los reductores que pueden utilizarse y el más empleado de todos ellos es el bisulfito sódico, oxidándose el sulfito (del bisulfito) a sulfato; se analiza el proceso; el “nitro de Chile” se disuelve en agua hasta su saturación (el iodato sódico no estaría saturado, sólo el “nitro de Chile”), a temperatura elevada, por ejemplo a  $90^\circ \text{C}$  ; al enfriar la solución se precipita nitrato sódico (así es como se obtiene el  $\text{NO}_3\text{Na}$  puro), quedando una solución que puede contener un 5 % de iodato sódico, y de esa solución se va a obtener el yodo; para hacerlo tratemos la solución con bisulfito sódico y entonces, además de otras reacciones, se efectúa la reacción:



parte del nitrato sódico también oxida al bisulfito, transformándolo en sulfatos, y reduciéndose sus átomos de nitrógeno a óxidos del nitrógeno que, en estado gaseoso, abandonan la solución y se deben de recoger (mediante campana) porque son gases contaminantes de la atmósfera.

Sigamos con la reacción; calentemos la solución hasta evaporar todo el agua con lo que, en el recipiente que contenía a la solución quedará un depósito sólido formado por sales diversas, además del yodo. Dado que el yodo tiene la propiedad de que, calentándolo, pasa del estado sólido al estado de vapor, o sea que sublima, calentando el depósito sólido, por ejemplo a  $100^\circ \text{C} - 110^\circ \text{C}$ , se desprenden vapores de yodo que, conducidos a unos recipientes donde son enfriados, se convierten en yodo sólido y puro. Como casi siempre, los vapores del yodo se recogen ayudándonos de una campana.

**I Ag.** El yoduro de plata puede obtenerse de la misma forma que el bromuro de plata, o sea así:



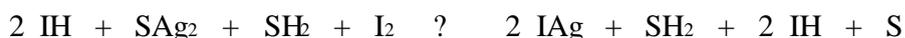
pero antes hay que obtener el ácido iodhídrico; analicemos el proceso de su obtención; tendremos que emplear una de las materias primas que se han citado: iodato sódico ó yodo; dado que el iodato sódico suele estar mezclado con otras muchas sales, es mejor partir del yodo, que habrá que reducirlo para producir el ácido iodhídrico; pueden utilizarse varios reductores, y uno muy adecuado es el ácido sulfhídrico porque mezclando exceso de yodo con una solución acuosa del ácido sulfhídrico en

determinadas condiciones se origina la reacción:

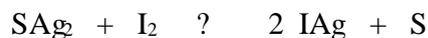


y como el azufre precipita, la solución acuosa resultante es, prácticamente, sólo del ácido iodhídrico, ya que el yodo que no ha reaccionado también se queda en el fondo del recipiente que contiene a la solución (el yodo es muy poco soluble en el agua).

Veamos, ahora, la ventaja de haber elegido al  $\text{SH}_2$  como reductor; al sumar las reacciones (1) y (2) se tiene:



o lo que es lo mismo:



y esto quiere decir que, una vez iniciado el proceso de producción del ioduro de plata, el  $\text{SH}_2$  generado por la reacción (1) se emplea en efectuar la reacción (2).

Maticemos que el ácido iodhídrico es un buen reductor y se emplea como reductor, por ejemplo en reacciones como:



**CHI<sub>3</sub>**. El iodoformo,  $\text{CHI}_3$ , también denominado triiodo-metano, es un compuesto orgánico; los compuestos orgánicos se estudian en la Química Orgánica.

## ASTATO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

Es prácticamente desconocido.

El astato es un elemento muy inestable que aparece y desaparece en algunos procesos realizados entre elementos radiactivos.

Dado que, debido a su inestabilidad, carece de aplicaciones no será analizado; digamos, solamente, que en condiciones normales es sólido y que tiene algunas propiedades metálicas.

## GRUPO VIII

Para mejor analizar el grupo VIII lo vamos a dividir en 3 partes; estas:

**grupo VIII-1: hierro, cobalto y níquel**  
**grupo VIII-2: rutenio, rodio y paladio**  
**grupo VIII-3: osmio, iridio y platino**

Los metales de los grupos VIII-2 y VIII-3 suelen ser denominados “**metales del grupo del platino**”; los metales del grupo VIII-1 suelen ser denominados “**metales férreos**” ó “**metales del grupo del hierro**”.

Obsérvese que, en la tabla periódica, los elementos de cada uno de los 3 grupos que se han citado están situados en 3 líneas horizontales, hecho que contrasta con los grupos ya estudiados, cuyos elementos están situados en la tabla periódica en líneas verticales. Tiene su explicación esta agrupación “**excepcional**”: los metales del grupo VIII-1 poseen unas características físicas y químicas muy parecidas entre sí, igual ocurre con los metales del grupo VIII-2 y lo mismo sucede con los metales del grupo VIII-3 ; por ejemplo, el osmio se parece, física y químicamente, más al iridio y al platino que al rutenio.

Vamos a extendernos, para que el estudiante no tenga dudas, en concretar cuantos y cuales son los electrones externos de los elementos del grupo VIII. En primer lugar se aclara que no hay un grupo VIII A y un grupo VIII B, sino un sólo grupo, el VIII, y es así porque no es posible la separación en 2 grupos debido a que los comportamientos químicos de los 9 elementos son análogos; por ejemplo, para el caso del grupo VII es necesaria la separación en 2 grupos, el VII A y el VII B porque, aunque los elementos de estos 2 grupos tengan 7 electrones en su capa externa, el grupo VII A está integrado por los metales de la familia del manganeso, y el grupo VII B está integrado por los halógenos; quiere decirse que los elementos del grupo VII A son completamente distintos, física y químicamente, de los elementos del grupo VII B; esto no sucede con el grupo VIII, y por eso hay un sólo grupo VIII.

**Algunos libros de texto denominan grupo VIII al de los gases nobles y, en esos textos, a los elementos que aquí integramos en el grupo VIII los llaman elementos de transición.**

Pasemos a los electrones externos. Empecemos con el hierro; el hierro tiene 2 electrones s en el nivel 4 y 6 electrones d en el nivel 3; recuérdese que la capa de electrones d está completa cuando su número de electrones es de 10, por lo que el nivel 3 del átomo del hierro está incompleto, ya que sólo tiene 6 electrones d, y para que estuviera completo necesitaría otros 4 electrones d; de lo anterior se deduce que los electrones externos del hierro **¡son ocho!, ¡igual que en los gases nobles!.** No es así; no ocurre lo que sucede con los gases nobles y se va a demostrar este concepto relacionando los electrones externos de un gas noble, del kriptón:

en el nivel 3:

2 electrones s, completo  
 6 electrones p, completo  
 10 electrones d, completo

en el nivel 4:

2 electrones s, completo

6 electrones p, completo

por lo que el kriptón, y lo mismo ocurre con los demás gases nobles, tiene sus sub-niveles completos.

Volvamos al hierro; se combina perdiendo los 2 electrones s del nivel 4 y, además, también perdiendo un electrón d del nivel 3, por lo que sus compuestos pueden ser ferrosos,  $\text{Fe}^{++}$ , ó férricos,  $\text{Fe}^{+++}$ . Seguidamente analicemos una importante diferencia existente entre los electrones externos del hierro y del manganeso; el manganeso en el nivel 4 tiene 2 electrones s, igual que el hierro, pero en el nivel 3 tiene 5 electrones d, o sea uno menos que el hierro; bien, pues la importante diferencia es que el manganeso, al combinarse, además de perder los 2 electrones s del nivel 4, también puede perder los 5 electrones d del nivel 3; quiere decirse que el manganeso puede llegar a alcanzar, al combinarse, la valencia + 7, por lo que tiene un comportamiento químico que difiere notablemente del comportamiento químico del hierro, a pesar de que los 2 elementos están uno detrás del otro en la relación de los elementos de acuerdo con sus números de electrones: el manganeso tiene 25 electrones moviéndose alrededor del núcleo y el hierro tiene 26 electrones.

Continuemos con el cobalto y con el níquel, que siguen al hierro en número de electrones, 27 y 28 respectivamente. En el nivel 4 los dos, el cobalto y el níquel, cuentan con 2 electrones s, pero en el nivel 3 el cobalto tiene 7 electrones d y el níquel uno más, o sea 8; por supuesto, igual que el hierro, el cobalto y el níquel se combinan perdiendo los 2 electrones s de su nivel 4 y, además, también pueden perder un electrón d de su nivel 3, pero sólo un electrón, con lo que concluimos a que se encuentran combinados con las dos mismas valencias que el hierro: + 2 y + 3.

Lo simple y concretas que son las valencias del hierro, del cobalto y del níquel, contrasta con la irregularidad de las valencias de los otros 6 elementos del grupo VIII, ya que estos 6 elementos se combinan con unas valencias imprevisibles; unos con unas valencias y otros con otras valencias distintas y, además, entre los 6 elementos existen unas posibilidades de combinación tales que abarcan a la totalidad de las valencias positivas, desde la + 1 hasta la + 8.

El rutenio, el rodio y el paladio tienen en el nivel 4 estos electrones en el sub-nivel d:

rutenio, 7 electrones d

rodio, 8 electrones d

paladio, 10 electrones d

**y ¿porqué tiene el paladio 10 electrones d y no 9?**, porque tanto el rutenio como el rodio tienen en el nivel 5 un electrón s y el paladio, en ese nivel 5, carece de electrones; lo dicho, parece absurdo pero es así; dadas estas cadencias ilógicas es fácil intuir que sea imposible deducir razonadamente las valencias con las que se combinan estos elementos.

Con la “tríada” osmio-iridio-platino ocurre un “absurdo” análogo; veámoslo; los 3 elementos tienen sus niveles 1, 2, 3 y 4 completos y en el nivel 5 tienen 2 electrones s (completo) y 6 electrones p (completo); hasta ahora todo normal, pero pasemos a los electrones d de este mismo nivel 5; son:

osmio, 6 electrones d  
 iridio, 7 electrones d  
 platino, 9 electrones d

y **¿porqué el platino tiene 9 electrones d y no 8?**, porque tanto el osmio como el iridio tienen, en el nivel 6, 2 electrones s y el platino, en ese nivel 6, tiene un sólo electrón s.

## GRUPO VIII-1

El grupo VIII-1 lo integran 3 metales de los que se relacionan sus nombres, símbolos y pesos atómicos aproximados:

<b>hierro</b>	<b>Fe</b>	<b>56</b>
<b>cobalto</b>	<b>Co</b>	<b>59</b>
<b>níquel</b>	<b>Ni</b>	<b>58'5</b>

siendo el hierro el metal más importante y más abundante de los tres.

Los 3 metales funden a unos  $1.500^{\circ}\text{C}$ ; los 3 metales tienen una densidad de alrededor de 8; los 3 metales tienen un calor específico aproximadamente igual a  $0'1 \text{ caloría} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{gramo}^{-1}$ . Quiere decirse que los 3 metales tienen unas características físicas muy parecidas.

Por lo que respecta a las características químicas repetimos que, los 3 metales, se combinan adoptando las valencias +2 y +3.

## HIERRO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

Libre en algunas rocas basálticas, pero en pequeñas cantidades.

Combinado formando parte de diversos minerales, de los que se relacionan los más importantes:

**piritas,  $\text{S}_2\text{Fe}$  y  $\text{S}_2\text{FeCu}$**   
**oligisto ó hematites roja,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$**   
**limonita ó hematites parda,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1'5 \text{H}_2\text{O}$**   
**magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$**   
**siderita,  $\text{CO}_3\text{Fe}$ ...**

Las moléculas de agua de la limonita son las causantes de que su color sea pardo, en lugar de rojo.

## APLICACIONES DEL HIERRO Y DE SUS COMPUESTOS

El hierro es el metal más utilizado por el hombre; tiene distintas denominaciones según la proporción de carbono que contenga; con, aproximadamente, un 0.2 % de carbono se le denomina hierro dulce; con una proporción de carbono comprendida, aproximadamente, entre el 0.3 % y el 2 %, se le denomina acero; con un 3 % ó un 4 % de carbono, también aproximadamente, se le denomina fundición.

El hierro dulce funde a una temperatura superior a los 1.500° C y, por ello, se emplea para construir las parrillas de algunos hornos (las parrillas son las piezas que ocupan la zona inferior y caliente del horno, y que soportan el material que se calienta en el horno); también el hierro dulce es muy resistente y tenaz, por lo que se utiliza para hacer anclas de los barcos, cadenas, pernos (los pernos son tornillos gruesos), etc...

El acero es el metal del hierro más usado; primeramente, con acero, se elaboran los que se pueden considerar como productos intermedios: vigas, planchas ó placas, pletinas, redondos, tubos, etc... Después esos productos intermedios son utilizados para construir naves industriales, estructuras metálicas de los edificios, barcos, recipientes ó depósitos de todo tipo, grúas, carrocerías, puentes, básculas, bastidores y un larguísimo etcétera. Al acero normal se le conoce por el nombre de acero al carbono, para distinguirlo de los aceros especiales de los que trataremos enseguida.

La fundición es muy resistente a la compresión y, debido a esa cualidad, se emplea para hacer bancadas; la bancada es, por ejemplo, el bloque-conjunto exterior y básico que constituye el soporte de las máquinas herramientas, y las máquinas herramientas son las máquinas de los talleres: tornos, cepillos, fresadoras, etc...; también se emplea la fundición para hacer piezas moldeadas de los más variados tipos y usos.

Por último digamos que, aleando el acero con otros metales, existe una amplísima gama de aceros aleados, también denominados aceros especiales, con propiedades muy diversas y aplicaciones, por consiguiente, también muy diversas. Hay muchos tipos (o clases) de aceros especiales, pero analizaremos solamente 2, no porque sean los tipos (o clases) más importantes sino por citar dos ejemplos; son los que siguen

**Acero al manganeso ó ferro-manganeso**, que contiene del 10 % al 18 % de manganeso; es un acero muy duro y muy resistente al desgaste, utilizándose para fabricar las mandíbulas de las trituradoras ó machacadoras de rocas y de piedras, para fabricar las bolas de los molinos de bolas y las placas con las que se revisten interiormente a estos molinos de bolas (los molinos de bolas están formados por un cilindro fabricado con chapa de acero al carbono; el eje del cilindro es prácticamente horizontal; el cilindro es giratorio y sus dimensiones son variables, siendo normales los cilindros de unos 3 metros de diámetro, y de unos 4 metros de generatriz, o sea de longitud; el cilindro está revestido interiormente, como se acaba de decir, de planchas de acero al manganeso. Concluido el cilindro, con posterioridad se le introducen en su interior las bolas, que son también de acero al manganeso y, por último, se “carga” el molino (**el molino es el cilindro con las bolas**) del material a pulverizar; al girar al molino las bolas chocan entre sí y también chocan las bolas contra el revestimiento, **y como entre las bolas, y también**

**entre las bolas y el revestimiento, se encuentra el material que se trata de pulverizar**, el resultado final es que el material se pulveriza, consiguiéndose caliza en el estado de polvos, o cemento en el estado de polvos, o yeso en el estado de polvos, etc...).

**Acero inoxidable**, que contiene alrededor de un 18 % de cromo y de un 8 % de níquel; este acero especial es inoxidable en el medio ambiente normal, por lo que se usa para hacer los enseres de las cocinas; también se usa en ornamentación y para fabricar equipos, aparatos y piezas expuestos a la intemperie; últimamente se están fabricando con acero inoxidable los cocedores de la malta cervecera de las industrias cerveceras (**antes se hacían de cobre estos cocedores**).

El sulfato ferroso se emplea para fabricar pinturas, como desinfectante, como fungicida, para conservar las maderas, en el teñido de los tejidos de algodón, etc...

El sulfuro ferroso se utiliza para producir sulfuro de hidrógeno,  $\text{SH}_2$  (ácido sulfhídrico).

El óxido férrico se usa como pintura roja, llamada comercialmente “rojo de joyeros”, y también rojo de Venecia.

Compuestos complejos del hierro son empleados para elaborar pigmentos; se analizarán más adelante.

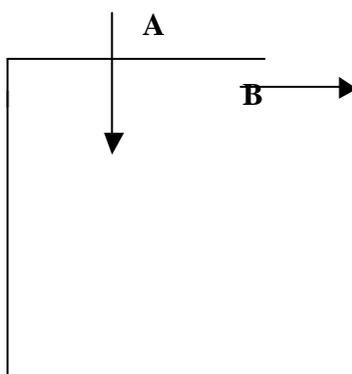
## OBTENCIÓN DE LAS SUSTANCIAS CITADAS

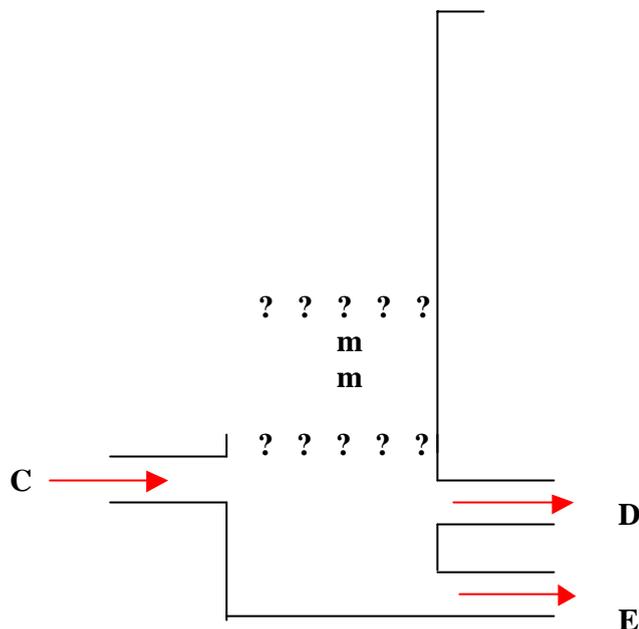
**Fe.** Se están empezando a conseguir buenos resultados para poder obtener el hierro a partir del óxido férrico,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , producido cuando se tuestan las piritas. Las piritas, al tostarlas según reacciones como esta:



desprenden al gas  $\text{SO}_2$  del que se obtiene, posteriormente, ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; pues bien, el producto residual,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , suele despreciarse por inservible; hace años que se está intentando recuperar el hierro de ese producto residual, pero el inconveniente principal procede de las dificultades que existen para hacer desaparecer el azufre que siempre contienen estos residuos; téngase en cuenta que, con indicios de azufre, el acero se vuelve muy quebradizo al calentarlo; últimamente parece que se está empezando a conseguir la eliminación total del azufre; estos ensayos de eliminación del azufre son interesantísimos, porque son enormemente abundantes los residuos de las tostaciones de las piritas y, además, su cantidad está creciendo constantemente.

El hierro como se produce en la actualidad es en los denominados altos hornos, que están contruidos con chapas de acero al carbono y revestidos, interiormente, con placas de un material refractario; el material refractario tiene 2 fines: impedir la transmisión del calor al exterior del horno y proteger de las altas temperaturas a las que se someterían las chapas de acero al carbono que conforman el ~~alto horno~~; en esquema, los altos hornos son así:





aunque no son exactamente cilíndricos; ya que por la zona m, que es la zona en la que se encuentran las más altas temperaturas, el diámetro es mayor que en las zonas superior e inferior, porque al aumentar las temperaturas la masa del interior del horno se dilata; la figura del alto horno se asemeja a 2 troncos de cono, de distintas alturas, unidos por sus bases (por sus bases de mayor diámetro que lógicamente tienen diámetros iguales).

La materia prima se introduce por donde indica la flecha A, a través de una tolva que se abre cuando se vierte, sobre la tolva, la citada materia prima; al abrirse la tolva, la materia prima cae dentro del horno y, una vez caída la materia prima dentro del horno, se vuelve a cerrar la tolva; quiere decirse que la tolva está normalmente cerrada, y que sólo se abre cuando se vierte sobre ella la materia prima.

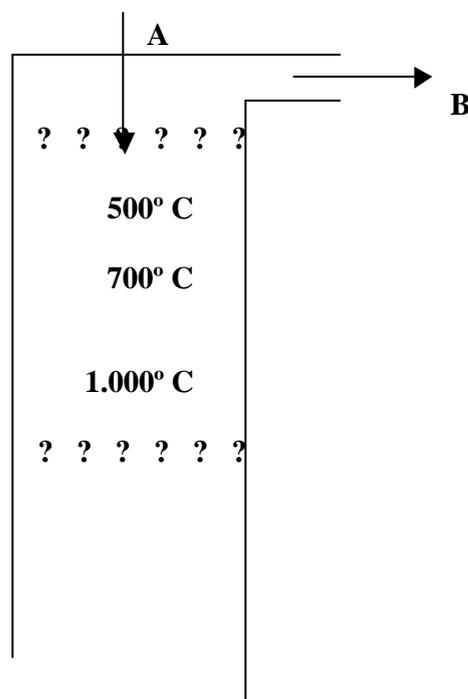
Por B salen los gases que se desprenden cuando se efectúan las reacciones que se verifican dentro del alto horno; los gases van acompañado por los gases del aire que no han reaccionado; el aire se introduce por C, y se insufla caliente (después de calentarlo).

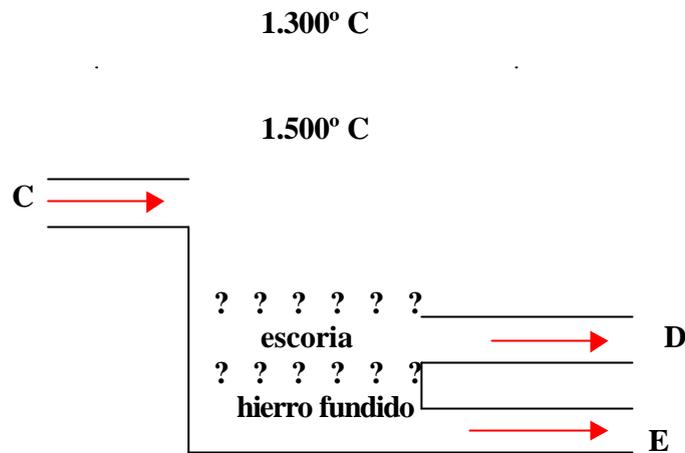
Por D sale la escoria, que más adelante se explicará lo que es, y por E sale el hierro fundido.

Aclaremos cual es la materia prima que se mete por la zona A. El hierro, por supuesto, se obtiene de sus minerales que, como ya se dijo, son óxidos del hierro y también carbonato ferroso (las piritas no; las piritas tienen un tratamiento metalúrgico distinto; de las piritas se obtiene, fundamentalmente, el ácido sulfúrico y, de sus residuos, se está intentando recuperar el hierro como se acaba de decir al principio del capítulo); a partir de los óxidos del hierro o del carbonato de hierro, se obtiene el hierro; estos minerales suelen contener sulfuros, materias orgánicas y otras impurezas; las "otras impurezas" son unos compuestos del calcio, del magnesio, del silicio, del aluminio, etc..., es decir, los minerales del hierro siempre están unidos a un número muy variado de otros minerales y de compuestos orgánicos que hay que eliminar siendo, por consiguiente, unos minerales impuros; lo primero que hay que hacerle al mineral del hierro, antes de introducirlo en el alto horno, es tostarlo (calcinarlo), con lo que se descomponen los carbonatos, se oxidan los sulfuros, se destruyen las materias orgánicas, etc...

Una vez efectuada la tostación (o calcinación), las impurezas del mineral (que son, fundamentalmente, compuestos del calcio, del magnesio, del silicio y del aluminio) se encuentran de una de estas 2 formas: o como óxidos básicos ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,...) o como óxidos ácidos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ...), siendo normal que las impurezas contengan mezclas de óxidos básicos y de óxidos ácidos, pero que predominen los óxidos básicos sobre los óxidos ácidos o, al revés, que predominen los óxidos ácidos sobre los óxidos básicos; para eliminar los óxidos que acaban de citarse se añade, al mineral tostado, un material que se denomina fundente; el fundente tiene que ser “ácido” (arena y arcilla) cuando en el mineral predominen los compuestos básicos, para que formen, dentro del alto horno, silicatos y aluminatos cálcicos y magnésicos; el fundente tiene que ser “básico” (caliza) cuando en el mineral predominen los compuestos ácidos, **para que formen dentro del alto horno silicatos y aluminatos cálcicos.**

Bien, pues el mineral tostado, el fundente y el coque (que es el reductor) constituyen la materia prima que se introduce por la tolva situada en la entrada del horno, donde está la flecha A. No nos detendremos en explicar el proceso del encendido de un alto horno que haya dejado de trabajar (o que sea nuevo), porque es complejo; se va a suponer que el horno está trabajando; se expone otra vez su esquema:





en el que se han incluido las temperaturas aproximadas que tiene cada zona del horno.

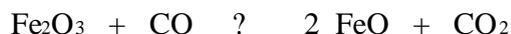
El aire caliente que se introduce por C (en el esquema, C parece como si fuera un sólo tubo, pero en la realidad hay varios tubos C que están rodeando el círculo del horno) lo primero que hace es reaccionar con el carbono (aclaremos que el coque es carbono casi puro) así:



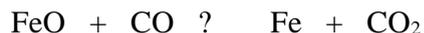
y esta reacción, que es muy exotérmica, es la causante de que se alcancen temperaturas del orden de los 1.500° C; mediante la reacción (1) se produce  $\text{CO}_2$ , porque hay abundancia de aire o, lo que es lo mismo, abundancia de oxígeno pero, después, el gas  $\text{CO}_2$  se encuentra con más cantidad de carbono efectuándose esta otra reacción:



siendo el gas CO uno de los gases que suben a través de la masa contenida dentro del horno; el gas CO, en la zona de los 500° C, origina la reacción:



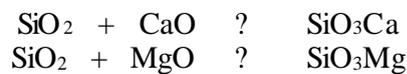
y, en la zona de los 700° C (téngase en cuenta que el gas CO que ahora va a reducir es el gas CO que viene subiendo de trás del anterior gas CO que es el que ya reaccionó transformándose en el gas  $\text{CO}_2$ ), la reacción:



por lo que a unos 700° C ya se ha reducido el hierro; todas las reacciones citadas son exotérmicas, y el calor que desprenden calienta a todo el conjunto del horno alcanzándose, con ese calor, las temperaturas que indica el esquema; el hierro se genera primeramente en estado sólido y, al ir bajando, junto con toda la masa contenida en el interior del horno, se va calentando y se licua al llegar a la zona de los 1.300° C.

El fundente, que vamos a suponer que es ácido porque predominen los óxidos básicos en los minerales

del hierro tostados, y que vamos a suponer que es el  $\text{SiO}_2$ , el fundente, repetimos, con los óxidos del calcio y del magnesio, reacciona en la zona donde la temperatura es de unos  $1.000^\circ\text{C}$ , según reacciones como:



y otras reacciones más complejas que estas últimas, generándose una escoria en estado sólido, y que también se licua, igual que el hierro, cuando llega a la zona de los  $1.300^\circ\text{C}$ ; se consigue el mismo resultado si el fundente es ácido porque predominen en las materias primas los óxidos básicos, o que el fundente sea básico porque predominen en las materias primas los óxidos ácidos; la escoria siempre estará integrada por aluminatos complejos y por silicatos complejos, fundamentalmente, del calcio y del magnesio.

Sigamos; entre la zona que está a  $1.300^\circ\text{C}$  y la zona que está a  $1.500^\circ\text{C}$ , hay una masa líquida (mezcla de escoria y de hierro) con carbono sólido y, a través de esa masa líquida, pasa el aire caliente que origina la reacción (1) y que es, precisamente, la reacción causante de que la temperatura se eleve de los  $1.300^\circ\text{C}$  a los  $1.500^\circ\text{C}$ , concepto que se dijo al plantear la reacción (1).

En la base del horno, y debido a sus diferentes densidades, el hierro fundido ocupa la parte baja y la escoria fundida la parte alta; así lo indica el esquema.

Cada cierto tiempo, se extrae por la salida D la escoria y, **después**, por la salida E se extrae el hierro fundido; los “huecos” que se originan debido a estas extracciones son ocupados, inmediatamente, por el líquido que está encima, bajando toda la masa contenida dentro del horno y, al mismo tiempo, se introduce nueva materia prima por la entrada A.

Una producción normal de un alto horno es de 1.000 toneladas de hierro diarias generándose, también, alrededor de 500 toneladas de escorias; esta escoria, a la temperatura de  $1.500^\circ\text{C}$ , cuenta con una importante energía calorífica que a veces se aprovecha y a veces se desprecia; es conveniente por razones económicas aprovechar la energía calorífica de las escorias.

Los gases del horno salen por la abertura superior B del esquema y, dada su elevada temperatura (unos  $400^\circ\text{C}$ ), se emplean en calentar el aire que se insufla por los tubos C. Incluso, en algunas instalaciones, son quemados (recuérdese que contienen  $\text{CO}$ ) en un horno adicional para aumentar, aún más, la temperatura de esos mismos gases que salen del alto horno.

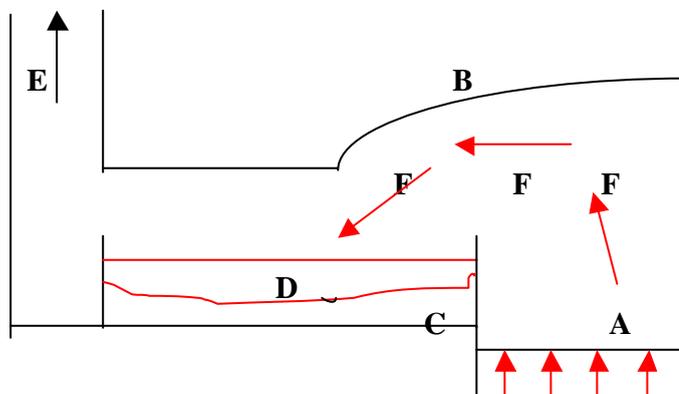
El alto horno tiene termómetros en todas sus zonas, para controlar las temperaturas y que todas las temperaturas sean del orden de las que se han indicado en su esquema. Se regulan las temperaturas (se suben ó se bajan) con el aire que se introduce por los tubos C; si las temperaturas fueran superiores a las normales, al aire a introducir por los tubos C se enfría (es decir, se insufla más frío), hasta que las temperaturas bajen a sus cifras normales; si las temperaturas registradas por los termómetros resultaran inferiores a las normales se opera al revés: el aire que se insufla por los tubos C se calienta (**es decir, se introduce más caliente**), hasta que las temperaturas suban a sus cifras normales.

Detalle importante: **si el hierro se redujera a unos  $1.000^\circ\text{C}$ , en lugar de a unos  $700^\circ\text{C}$ , se perdería parte del hierro, porque a unos  $1.000^\circ\text{C}$  parte del óxido del hierro no se reduce, sino que se combina con la sílice (ó con la alúmina) formando silicato ferroso (ó aluminato ferroso), y**

otros compuestos más complejos; por eso es muy necesario el control de las temperaturas; es fundamental que todas las reacciones se efectúen a la temperatura más conveniente para que la reacción se produzca casi en su totalidad, y que cada reacción se realice en el lugar del horno destinado para ella.

Bien, pues veamos que tipo de hierro se consigue; se dijo que, por debajo de la zona de los  $1.300^{\circ}\text{C}$ , todo el material es líquido, pero que hay cok (cok = coque = carbono) sólido; parte de ese cok lo retiene el hierro, y el hierro extraído del horno contiene hasta un 4 % de carbono; también contiene el hierro cantidades apreciables de silicio y cantidades variables (aunque pequeñas) de otras impurezas especialmente de azufre y de fósforo; a este hierro se le llama arrabio, y carece de utilidad práctica directa; no obstante, el arrabio es materia prima para producir tanto el hierro dulce, como los aceros y como las fundiciones; esta materia prima que es el arrabio puede emplearse fundido o puede verterse en moldes y comercializarse moldeado, frío, adoptando la forma de paralelepípedos rectos rectangulares; es evidente que si el arrabio se utiliza fundido se economiza energía calorífica, y es normal que las acerías (se denominan acerías a las instalaciones que fabrican aceros) estén emplazadas junto a los altos hornos; las instalaciones que elaboran hierros dulces o fundiciones no suelen estar emplazadas junto a los altos hornos (aunque algunas veces sí lo estén).

**Hierro dulce.** Para elaborar hierro dulce el arrabio, por supuesto mejor fundido que sólido si el alto horno está situado cerca, el arrabio, repetimos, se introduce en unos hornos, que se llaman hornos de reverbero y que, en esquema, son así:



En el hogar (o parrilla) A se quema, por ejemplo, carbón (también pueden utilizarse otros quemadores normales, por ejemplo quemadores de fuel-oil), y las llamas, obligadas por la forma de la bóveda B, siguen direcciones como las de las flechas F, incidiendo sobre el arrabio, que está colocado sobre una solera de óxido de hierro,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; el arrabio ocupa la zona D del esquema; la solera ocupa la zona C del esquema.

Lo primero que ocurre en el proceso del horno de reverbero es que el arrabio, si no está fundido, se funde y, después, el carbono del arrabio se combina con el óxido de hierro de la solera, oxidándose el carbono a  $\text{CO}$  ó a  $\text{CO}_2$  que burbujean a través del arrabio fundido y escapan, con el resto de los

gases, por la chimenea E; también el gas CO puede arder, y transformarse en CO<sub>2</sub>, dentro del horno. El silicio libre (el silicio del arrabio puede estar libre, Si, o combinado como SiO<sub>2</sub>) se combina con el óxido de hierro de la solera, según reacciones como:



con lo que todo el silicio, como se convierte en SiO<sub>2</sub> (fíjense en que se oxida el silicio libre y, al oxidarse, todo el silicio se convierte en SiO<sub>2</sub>), se combina transformándose en silicatos del hierro que pasan a la escoria. El azufre y el fósforo, igual que el silicio libre y que el carbono, se oxidan con el óxido de hierro de la solera; el azufre se transforma en SO<sub>2</sub> que también, igual que el CO y que el CO<sub>2</sub>, burbujea a través del arrabio fundido y escapa a la atmósfera por la chimenea E; los óxidos del fósforo se combinan formando fosfatos, que pasan a la escoria.

Bien, pues el hierro del arrabio se está purificando, pero ocurre un hecho muy importante y es que el hierro puro funde a una temperatura superior a la temperatura a la que funde el arrabio; el arrabio funde a unos 1.300° C y **el hierro puro funde a más de 1.500° C**; quiere decirse que si la temperatura de la zona donde está el arrabio en el horno de reverbero es de unos 1.450° C, llega un momento en que el hierro dulce comienza a solidificarse, por estar a una temperatura inferior a la de su punto de fusión, formando unos aglomerados (**unas bolas**), recubiertos con una capa de escoria.

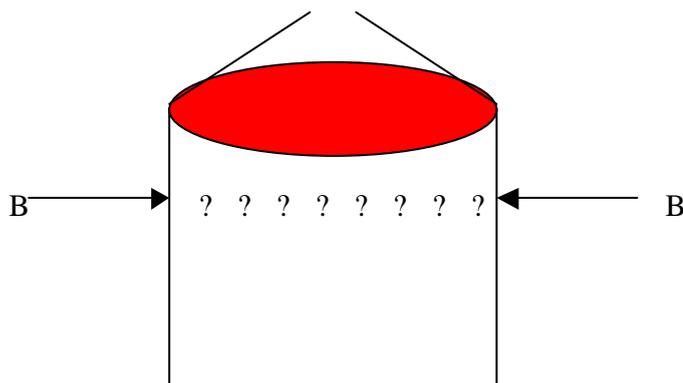
Cuando ha concluido la solidificación de todo el hierro dulce, se sacan las bolas del horno de reverbero y se introduce, en el horno de reverbero, nuevo arrabio para reiniciar un nuevo proceso.

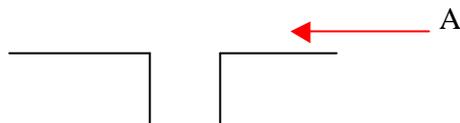
Las bolas (ó aglomerados) se golpean para quitarles la escoria, que se desprende fácilmente con el “golpeo”, con lo que ya tenemos producido el hierro dulce en forma de bolas, y así, en forma de bolas, es como se comercializa por el fabricante del hierro dulce.

Recordemos y aclaremos que el hierro puro y el hierro dulce son distintos; el hierro puro no contiene impureza alguna, y solamente se consigue mediante un tratamiento electrolítico; el hierro dulce contiene alrededor de un 0'2 % de carbono; no obstante, sus temperaturas de fusión son muy análogas y, a veces, al hierro dulce se le llama puro porque el hierro más puro que existe en el mercado y en la práctica es el hierro dulce; el hierro puro, por ser más caro, carece de mercado.

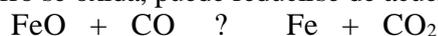
**Aceros.** Si se parte del arrabio fundido, los aceros se obtienen por 2 procedimientos: el denominado de Bessemer y el denominado de Martín-Siemens.

**En el procedimiento de Bessemer** se vierte el arrabio fundido en unos recipientes que se llaman convertidores; un convertidor, en esquema, es así:





Por la zona de la base, A, se inyecta aire a presión; el convertidor puede girar alrededor del eje B-B. El aire inyectado por la zona A oxida al carbono, al silicio, al azufre, al fósforo (al fósforo no totalmente), etc... y, como todas las reacciones de oxidación son exotérmicas, se eleva la temperatura de la masa fluida por encima de los  $1.500^{\circ}\text{C}$ . Algún estudiante pudiera pensar que también se oxidaría el hierro; el hierro es fácilmente oxidable, aunque en presencia de oxígeno y de agua, y dentro del convertidor no hay agua; no obstante, si parte del hierro se oxida, puede reducirse de acuerdo con la reacción:

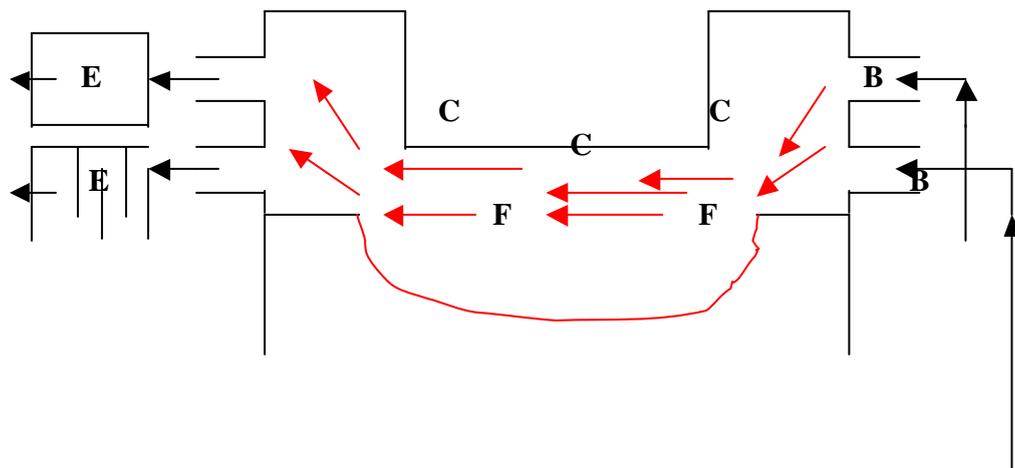


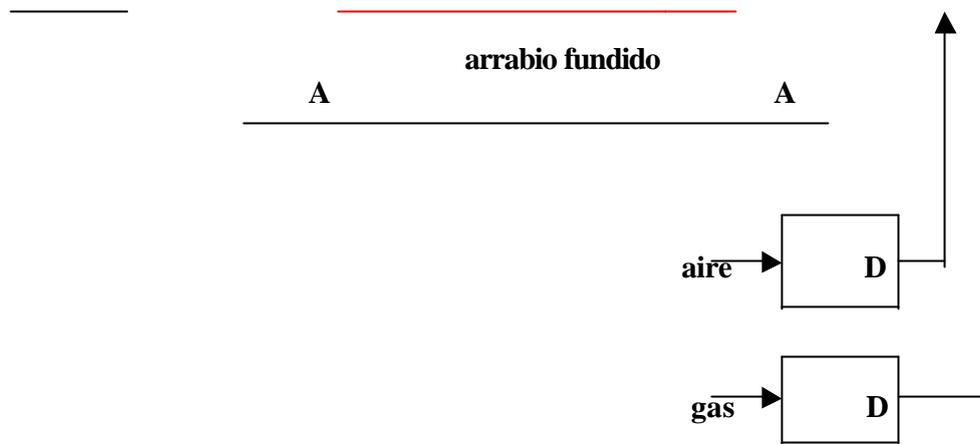
(el gas  $\text{CO}$  se genera al oxidarse el carbono que contiene el arrabio) pero, aún cuando sea cierto lo expuesto, una pequeña proporción del hierro se oxida y pasa a la escoria.

Los convertidores están contruidos con chapas de acero al carbono y, sus paredes, están revestidas interiormente de un material refractario; el material refractario contiene los óxidos que se necesitan para poder reaccionar con las impurezas del arrabio y crear escorias, es decir, **si los arrabios tienen impurezas que generen óxidos ácidos el revestimiento del convertidor es básico y, al revés, si los arrabios tienen impurezas que generen óxidos básicos el revestimiento es ácido**; igual que se explicó sobre la misión de los fundentes en los altos hornos. Esto no quiere decir que haya que estar cambiando de revestimientos constantemente; los tipos de arrabios dependen de la cantera de la que se extraiga el mineral y, mientras la cantera siga siendo la misma, el arrabio sigue siendo el mismo. Lo normal es que las impurezas suelen ser ácidas debido al silicio, luego lo normal es que el material refractario del revestimiento del convertidor sea básico.

Cuando al analizar una muestra del acero fundido se compruebe que su composición es la correspondiente a la del acero que se quiere fabricar, se retira la escoria, haciendo girar al convertidor alrededor del eje B-B y, después, o bien se vierte el acero en moldes (con lo que se obtienen aceros al carbono normales), o bien se le añade a la masa fundida, contenida dentro del convertidor Bessemer, unas determinadas cantidades de manganeso fundido, o de cromo fundido, o de níquel fundido, o de wolframio fundido, etc..., para obtener las aleaciones de aceros especiales que se deseen fabricar; una vez conseguida la aleación fundida del acero especial, por supuesto, también se vierte en moldes.

**En el procedimiento Martín–Siemens** el arrabio fundido se introduce en un horno que, en esquema, es así:





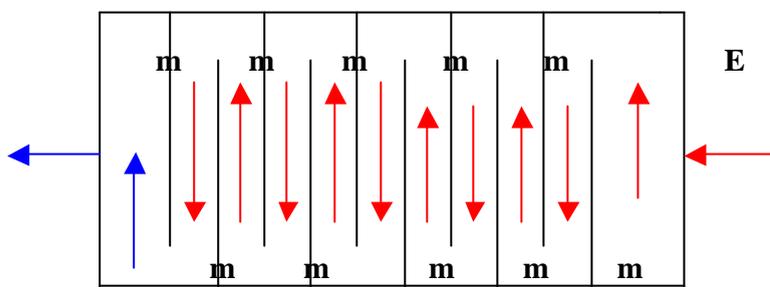
en el que la solera A es ácida ó básica; si en las impurezas del arrabio predominan los óxidos básicos la solera es ácida y, al revés, pero lo normal es que en las impurezas del arrabio predominen los óxidos ácidos luego, lo normal, es que la solera sea básica; es posible (o, mejor dicho, frecuente) que sea necesario añadir, al arrabio fundido, chatarra ó mineral de hierro, con objeto de que proporcionen el oxígeno que se necesite para oxidar a las impurezas, por ejemplo para oxidar al carbono, al silicio, al fósforo, etc... Por las entradas (o toberas) B se introducen aire y un gas combustible que, a la temperatura del arrabio fundido reaccionan (el gas y el aire), originándose una llama que llega a alcanzar los 1.800° C.

Antes de seguir **aclaremos** cual puede ser el gas combustible. Las instalaciones de los altos hornos suelen estar anejas a equipos que destilan la hulla. La hulla, al ser calentada y en ausencia de aire, se descompone en 3 productos fundamentales: gas, alquitrán de hulla y cok; el gas está integrado, esencialmente, por hidrógeno y por metano, y este gas es el que se quema en el horno Martín–Siemens; el cok es materia prima de los mismos altos hornos; el alquitrán de la hulla se vende, y de él se obtienen hidrocarburos aromáticos y otros productos de gran valor (se ha dicho que el alquitrán se vende, o suele venderse, porque los productos que de él se obtienen no tienen “nada que ver” con los aceros; sus “vías” de comercializaciones son distintas).

Sigamos con la descripción del funcionamiento del horno Martín–Siemens; debido a la forma de la bóveda C (que en la realidad es curva, es cilíndrica), las llamas, que siguen las direcciones de las flechas F, calientan al arrabio y, debido a ese calor, se originan las reacciones que lo purifican, y que fundamentalmente consisten en oxidar las impurezas del arrabio; algunos óxidos, como los del carbono y el del azufre, “se van” con los gases de las llamas, y otros óxidos reaccionan produciendo escorias. Cuando un análisis confirma que ya está purificado el acero, se cierran las entradas del gas y del aire, y se extrae el acero fundido para su posterior solidificación en moldes; el acero fundido se puede extraer por una salida emplazada en el fondo del horno; por esa salida primero sale el acero y después la escoria, porque la escoria se encuentra flotando sobre el acero.

Igual que sucede en el caso del convertidor Bessemer, al acero fundido, que es acero al carbono normal, antes de extraerlo del horno, se le pueden adicionar otros metales fundidos para conseguir las aleaciones especiales que se deseen.

El horno Martín–Siemens aventaja al convertidor Bessemer en que ahorra energía calorífica, porque recupera parte del calor de los gases calientes que salen del horno; para recuperar ese calor, las cámaras E (y también las cámaras D) contienen unos materiales refractarios colocados, por ejemplo, de la manera que sigue:



y al pasar los gases a través del laberinto que forman los cuerpos refractarios **m**, calientan a las placas **m** a más de  $1.000^{\circ}\text{C}$ ; las cámaras **D** son idénticas a las cámaras **E**; bien pues cuando ha concluido la operación de purificación del arrabio que se acaba de redactar e iniciamos una nueva purificación, el nuevo gas y el nuevo aire, en lugar de introducirse por las cámaras **D** (que están frías), se introducen por las cámaras **E** (que están calientes), calentándose los  $2$ , el gas y el aire, al entrar en contacto con las paredes de las cámaras **E**, consiguiéndose que, al pasar al horno, el gas y el aire, estén a una temperatura de unos  $800^{\circ}\text{C}$ , alcanzándose fácilmente, cuando reaccionan, los aproximadamente  $1.800^{\circ}\text{C}$  que se necesitan para la purificación del arrabio. Lógicamente, al trabajar las cámaras **E**, las direcciones de las flechas son contrarias a las que indica el esquema del horno.

**Fundición.** - La fundición se elabora en un aparato cilíndrico, vertical, de unos  $8$  ó  $10$  metros de alto y de alrededor de  $1$  metro de diámetro; el cilindro es de chapa de acero al carbono y está revestido interiormente de un material refractario que suele ser ácido; el aparato cilíndrico se denomina cubilote.

Se introducen las materias primas en el cubilote por su zona superior, siendo las materias primas fundamentales arrabio y chatarra de acero; la proporción entre estas  $2$  materias primas es variable; normalmente se emplea doble cantidad de chatarra que de arrabio, y la calidad de la fundición depende de esa proporción (con mayor proporción de arrabio se consigue una fundición de mejor calidad, pero el arrabio es más caro que la chatarra).

Además de chatarra y de arrabio, también se introducen en los cubilotes, por su zona superior, carbón, caliza y restos de fundiciones anteriores. La caliza se dice que actúa de fundente, pero la realidad es que es materia prima para generar escorias.

Supóngase que el cubilote está funcionando, y que toda la masa de materias primas está bajando por el cubilote; por la zona inferior del cubilote se insufla aire a presión y el oxígeno, de ese aire, reacciona con el carbón que contiene el cubilote así:



o así:



y el calor originado por las anteriores reacciones es suficiente para que todos los materiales del cubilote adquieran la fluidez necesaria para que reaccionen; las reacciones son análogas a las expuestas al analizar los altos hornos, o sea la caliza reacciona con la sílice (recuérdese que el arrabio contiene silicio, libre ó combinado como  $\text{SiO}_2$ ) formando silicatos cálcicos, también la caliza forma fosfatos cálcicos con los óxidos del fósforo e, incluso, aluminatos cálcicos con la alúmina de los refractarios que protegen la zona interior del cubilote; quiere decirse que se forma una escoria. En el fondo del cubilote la escoria flota sobre la fundición, por lo que pueden separarse los 2 compuestos fácilmente; la fundición se vierte en moldes y, al enfriarse, adopta la fundición la figura interna del molde sobre el que se vertió la fundición; dado que son muchísimos los tipos de moldes, también son muy diversas las figuras de las fundiciones sólidas que se consiguen al desmoldear (al sacarlas de los moldes); a veces, es necesario mecanizar (tornear, fresar,...) las piezas de las fundiciones en estado sólido para poder utilizarlas en la práctica.

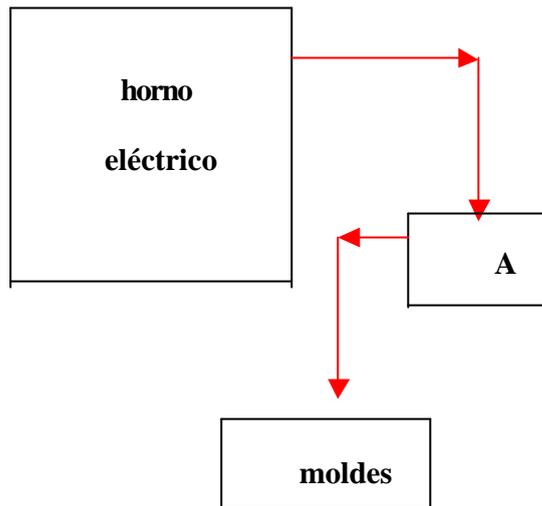
Caso de que el cubilote no estuviera funcionando, hay que proceder a su encendido; hay que calentarlo; el calentamiento se efectúa, después de cargar el cubilote con las materias primas ya citadas, mediante unos quemadores colocados en la zona inferior del cubilote; el combustible utilizado por los quemadores puede ser fuel-oil, o gas-oil, o gas natural, etc... Una vez calentado el cubilote se procede como se expuso antes, o sea, por su zona inferior se insufla aire a presión, etcétera, etcétera.

**Hornos eléctricos.-** Los aceros al carbono, y algunos aceros especiales, también pueden producirse en hornos eléctricos. El horno eléctrico tiene la forma de una cuba, de gran tamaño, fabricada con chapas de acero al carbono y protegida interiormente con material refractario; los hornos eléctricos modernos tienen una capacidad igual, o superior, a las 50 toneladas de aceros.

La cuba se suele cargar con chatarras de aceros y con chatarras de otros metales y, en ella, después de cargada, se introducen 2 electrodos de grafito; entre los electrodos de grafito se hacen “saltar” arcos voltaicos, de elevadísimo voltaje, durante el tiempo que sea necesario para que las chatarras se fundan. Una vez fundidas las chatarras, debe (no siempre se hace) de analizarse el acero para conocer su composición y, conocida su composición, decidir los materiales que hay que añadir al acero para purificarlo.

Si el horno eléctrico está destinado a fabricar aceros especiales, se carga el horno sólo con chatarras de aceros (no se carga con chatarras de otros metales) y, una vez fundida la chatarra, por exigírseles a los aceros especiales una mayor calidad que a los aceros al carbono, siempre es necesario conocer la composición del acero, para decidir los materiales que hay que añadir al acero para purificarlo; también hay que aportar al acero los metales que se necesiten para elaborar la correspondiente aleación especial, de acuerdo con el acero especial que se desee producir; los hornos eléctricos suelen ser utilizados por las fábricas de aceros inoxidable.

En el supuesto de que, al efectuar las adiciones que se acaban de citar, el material del interior del horno perdiera fluidez (o sea, que se enfriara), no hay problema: se hacen saltar nuevos arcos eléctricos entre sus 2 electrodos. Cuando la composición de la masa del horno es la correspondiente al acero que se desea conseguir, se vierte el acero en moldes, pero no directamente del horno, porque se suele operar según este esquema:

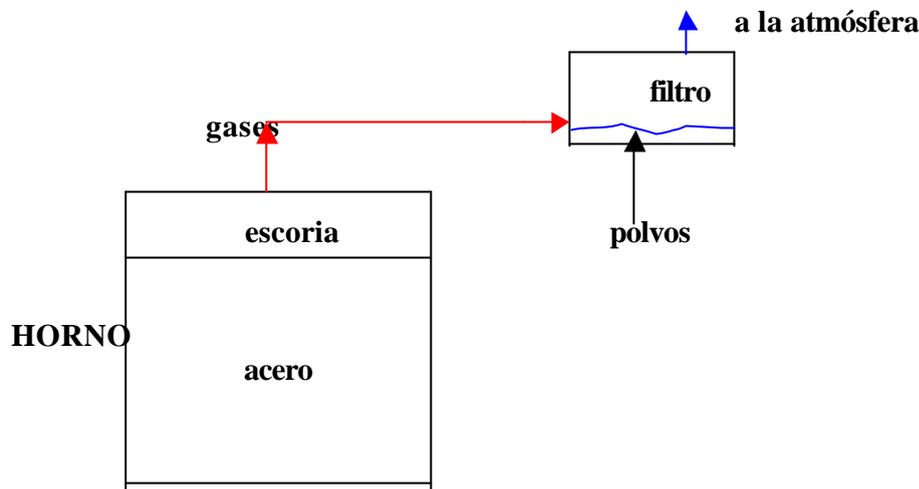


o sea que el acero pasa del horno a unas cubas relativamente pequeñas, representadas en el esquema por la letra A, y construidas también, como el horno, con chapas de acero al carbono y revestidas interiormente de material refractario; a estas cubas se las llaman **cucharas**, y así las vamos a denominar de ahora en adelante; cada horno trabaja con varias cucharas A siendo, las cucharas A, manipuladas mediante grúas.

Los hornos (no se ha dicho antes) pueden girarse ó inclinarse y, antes de verter el acero fundido en las cucharas A, se vierte la escoria del horno que está flotando sobre el acero en recintos preparados para residuos; después se vierte el acero en las cucharas A, **en una cuchara tras otra cuchara**, y de las cucharas A (que son muy fáciles de manipular mediante las grúas) pasa el acero a los moldes. Las cucharas A también generan escorias, que flotan sobre el acero contenido en cada cuchara, y que hay que verter, en recintos preparados para residuos, antes de verter el acero en los moldes.

Cuando los hornos están destinados a fabricar aceros al carbono, **las escorias de sus cucharas A son muy distintas que las escorias de los mismos hornos, y se encuentran en el estado físico de polvos**; este concepto es muy importante, como comprobaremos más adelante.

Los polvos que desprenden los hornos eléctricos de arco son tóxicos por su contenido en metales pesados, o sea que no deben de evacuarse libremente a la atmósfera, sino que han de hacerse pasar a través de unos separadores (filtros) que los retengan y que eviten que se mezclen con el medio ambiente; en esquema, el proceso de separación de estos polvos es así:



y, ¿qué hacemos con los polvos que recoge el filtro?; estos polvos generan un problema ecológico muy importante, y es tan importante que requiere un estudio en otro capítulo.

**Polvos emitidos por los hornos eléctricos de arco.-** Consideraremos solamente 2 tipos de hornos: hornos dedicados a fabricar aceros al carbono y hornos dedicados a fabricar aceros inoxidable.

Es normal que los hornos dedicados a fabricar aceros al carbono elaboren aceros corrugados para la construcción, y se elaboran estos aceros mediante unas laminadoras que se estudiarán en el próximo capítulo. Los hornos dedicados a fabricar aceros inoxidables elaboran, simplemente, aceros inoxidables en las más variadas formas que se encuentran en el mercado, siendo la más habitual las planchas (o placas) de diversos espesores.

Bien, pues tanto unos hornos como los otros hornos emiten unos polvos que están calificados como peligrosos, concepto iniciado por la Agencia Protectora del Ambiente de Estados Unidos y admitido por todos los países del Mundo, y son peligrosos porque contienen óxidos de metales nocivos para la salud.

Para tener una idea de la importancia del problema diremos que en Europa se generan, todos los años, cerca de 500.000 toneladas de polvos, en los Estados Unidos más de 500.000 toneladas de polvos y en el Japón más de 300.000 toneladas de polvos (datos del año 2000).

Todos los polvos cuentan con un alto porcentaje de óxido férrico,  $Fe_2O_3$ , pero sus óxidos realmente peligrosos son:

En el caso de los polvos generados por los hornos que fabrican aceros inoxidables, sus óxidos peligrosos son una mezcla de óxido crómico,  $Cr_2O_3$ , y de anhídrido crómico,  $CrO_3$ , cuyo contenido en los polvos es del orden del 15 %.

En el caso de los polvos generados por los hornos que fabrican aceros al carbono, sus óxidos peligrosos son una mezcla de óxido plumboso,  $PbO$ , y de óxido plúmbico,  $PbO_2$ , cuyo contenido en los polvos es del orden del 3 % al 7 % ; además, estos polvos contienen más de un 20 % del óxido de cinc,  $ZnO$ .

Hay varias formas de tratar los polvos citados pero, hasta ahora, no se han encontrado soluciones económicas y convincentes; es normal que se entierren introduciéndolos en bidones herméticamente cerrados.

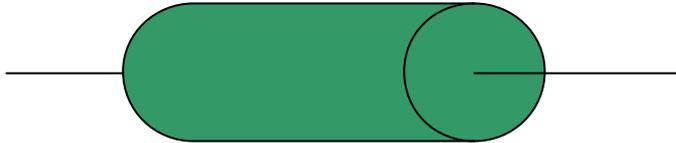
Vamos a hacer un estudio más exhaustivo de los polvos generados por los hornos que fabrican aceros al carbono, que son los que personalmente hemos experimentado. Al hablar de las escorias de las cucharas de estos hornos, se recalcó la importancia de las escorias de las cucharas y que se generan en el estado físico de polvos; se aclara ahora el por qué de la citada importancia. Las escorias de las cucharas se endurecen al mezclarlas con el agua, o sea que reaccionan con el agua, o sea que son hidráulicas. ~~Si estas escorias (recuérdese que se encuentran en el estado físico de polvos) se mezclan, en unas determinadas proporciones, con los polvos que estamos estudiando, la mezcla es más hidráulica aún, es decir que el producto que resulta al reaccionar la mezcla escorias-polvos con el agua, tiene mayor dureza que el producto que resulta al reaccionar la escoria sola con el agua, ¿por qué?~~

**Nuestra opinión es que el óxido de cinc, como es anfótero (recuérdese que se dijo que los polvos contienen más de un 20 % de  $ZnO$ ), reacciona con los óxidos ácidos contenidos en la mezcla escorias-polvos generando sales de cinc, y también reacciona con los óxidos básicos contenidos en la misma mezcla generando cincatos, siendo las sales del cinc y los cincatos los causantes del aumento del endurecimiento, con respecto al endurecimiento de las escorias solas. No obstante hay otras opiniones.**

Nos extendemos en este tema porque, como se ha dicho, lo conocemos por haber realizado personalmente experimentos; a la mezcla escorias-polvos, por su color, se la denominó cemento rojo y es realmente un “cemento”, aunque de baja calidad; puede ser útil este “cemento” para realizar piezas de escasa responsabilidad (mezclándolo con áridos, además de con el agua), como contrapesos de las grúas, cara “no vista” de los pavimentos, cilindros que se colocan en las aceras para evitar que los vehículos las ocupen e, incluso, caminos vecinales. Nos han comentado sobre la posible “lixiviación” de los productos conseguidos con el “cemento Rojo”, y la realidad es que todos los componentes del “cemento rojo” son insolubles en el agua. Digamos, por último, que analizados los productos conseguidos al mezclar el “cemento rojo” con el agua (con áridos ó sin áridos), han sido calificados como no tóxicos.

**Aceros corrugados para la construcción.-** Es frecuente que los aceros al carbono de los hornos eléctricos de arco, después de ser vertidos por las cucharas en los moldes, en estado sólido pero suficientemente calientes para que sean maleables, por ejemplo a unos  $900^{\circ}C$ , o a unos  $1.000^{\circ}C$ , se traten en unos equipos llamados laminadoras; una laminadora está integrada por un tren de motores eléctricos que mueven, y hacen girar, a parejas de rodillos como los de este esquema:





Los rodillos son, por supuesto, cilíndricos y de acero, con la superficie exterior endurecida, conteniendo unas hendiduras (unos “rebajes”) circulares rodeando toda su superficie cilíndrica (las hendiduras están en un “plano” perpendicular al eje de los rodillos); al girar los rodillos, obligan al acero calentado a unos  $900^{\circ}\text{C}$  ó a unos  $1.000^{\circ}\text{C}$ , a pasar a través de las hendiduras; al pasar el acero a través de las hendiduras se aplasta, y se deforma, adoptando el acero la figura, o forma, que tienen las hendiduras que lo deforman; después de pasar el acero por varios pares de rodillos giratorios con hendiduras de secciones cada vez más pequeñas (**matricemos que las laminadoras constan de varios pares de rodillos colocados en línea, y que los primeros pares de rodillos tienen hendiduras grandes y los últimos pares de rodillos tienen hendiduras pequeñas**), el acero se transforma en barras con la sección que le obligaron a adoptar las formas de las hendiduras de los rodillos; así se consiguen los denominados laminados de acero; según su sección, los laminados pueden ser redondos (de sección circular), pletinas, angulares, redondos corrugados para la construcción, etc...

Los redondos corrugados son unas barras de sección circular que tienen unos resaltes (o corrugas) superficiales, mediante los que los redondos se adhieren perfectamente a los hormigones elaborados con cementos, áridos y agua; los hormigones que contienen, en su interior, redondos de acero corrugados se llaman hormigones armados. Los redondos de acero corrugados son los productos más normales de los hornos eléctricos de arco elaboradores de aceros al carbono.

Acabemos el estudio de los aceros exponiendo los tratamientos que siguen:

a) cuando un acero al carbono se calienta a elevada temperatura, por ejemplo a unos  $1.000^{\circ}\text{C}$ , y se enfría bruscamente (rápidamente), sumergiéndolo en agua, se endurece extraordinariamente; este proceso se denomina **templado**; un acero templado tiene una gran dureza pero es quebradizo (acero al carbono es, como se sabe, el acero que no está aleado con otros metales)

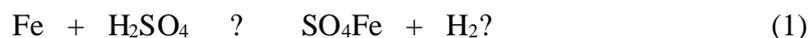
b) si un acero templado se calienta lentamente a unos  $300^{\circ}\text{C}$  y, después, se enfría también lentamente, se convierte en menos quebradizo que el acero templado, conservando su dureza; este proceso se llama **revenido**.

c) **nitruración**; calentando a unos  $500^{\circ}\text{C}$  un cuerpo de acero al carbono en una atmósfera de amoníaco, el hierro de la superficie exterior del cuerpo de acero al carbono se combina con el nitrógeno del amoníaco, formando unos nitruros del hierro, por ejemplo  $\text{Fe}_2\text{N}$ , que hacen que la superficie exterior del cuerpo de acero se endurezca enormemente.

d) **cementación**; consiste la cementación en calentar los objetos de acero al carbono en contacto con carbono, o en contacto con un ferrocianuro alcalino; al hacerlo, la superficie exterior del objeto de acero al carbono aumenta su proporción en carbono, aunque solamente en su superficie exterior; al aplicar la cementación a hierros dulces, de bajo contenido en carbono y, una vez cementada su superficie exterior,

sometiendo el acero dulce cementado a un templado conseguimos piezas de acero muy duras superficialmente y, además muy tenaces (muy tenaces quiere decir no frágiles) porque el cuerpo, o zona, interior del acero es de hierro dulce.

**SO<sub>4</sub>Fe.** Para obtener el sulfato ferroso hay que pensar, lógicamente, en el ácido sulfúrico, y como el ácido sulfúrico reacciona con el hierro, adicionando hierro (mejor pulverizado) en exceso a una solución acuosa de ácido sulfúrico diluido se origina la reacción que sigue:

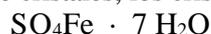


debiéndose de recoger el hidrógeno desprendido porque es un gas caro.

El ácido sulfúrico tiene que estar diluido para que se ionice totalmente, ya que si no estuviera diluido también se produciría esta otra reacción:



Bien, pues cuando todo el ácido sulfúrico ha desaparecido, según la reacción (1), se envía la solución acuosa de SO<sub>4</sub>Fe a otro recipiente, para separarla del hierro sólido que se quedará en el fondo del primer recipiente; posteriormente, evaporando el agua de la solución de sulfato ferroso queda, en el fondo del nuevo recipiente, el SO<sub>4</sub>Fe en forma de cristales; los cristales están hidratados, siendo su fórmula:



aunque estos cristales pierden fácilmente sus moléculas de agua cuando están en contacto con el aire atmosférico de humedad relativa baja.

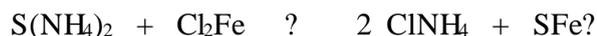
**SFe.** Recuérdese que la fórmula de la pirita es S<sub>2</sub>Fe, o sea que la pirita no es el sulfuro ferroso; la pirita tiene esta fórmula desarrollada:



y el sulfuro ferroso esta otra:



Dado que el sulfuro ferroso es muy poco soluble en el agua, si mezclamos una solución acuosa de un sulfuro soluble con una sal ferrosa también soluble, precipitará el sulfuro ferroso; por ejemplo al mezclar soluciones acuosas de sulfuro amónico y de cloruro ferroso se origina la reacción:

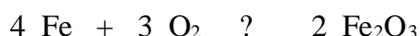


aunque antes habrá que producir el cloruro ferroso, pero es fácil; se produce el cloruro ferroso de análoga forma a como se produce el sulfato ferroso: añadiendo hierro pulverizado a una solución acuosa del ácido clorhídrico.

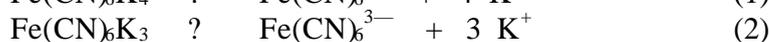
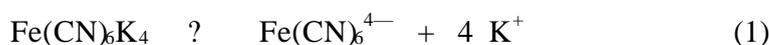
También se obtiene el sulfuro ferroso por reacción directa de sus elementos, es decir mezclando hierro pulverizado con azufre, y calentando la mezcla.

**Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** El óxido férrico se encuentra libre en la Naturaleza, ya que es mineral oligisto ó hematites roja; también, aunque hidratado, se encuentra formando el mineral limonita ó hematites parda. De estos minerales, purificándolos, se obtiene el óxido férrico; a la limonita habrá que calentarla para que pierda el agua contenida en sus moléculas.

Dado que el óxido férrico conseguido a partir del oligisto, o de la limonita, puede contener impurezas difíciles de separar, hay un método de obtención del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prácticamente puro: tostando hierro finamente pulverizado con exceso de oxígeno; la reacción es:



**Fe(CN)<sub>6</sub>K<sub>4</sub> y Fe(CN)<sub>6</sub>K<sub>3</sub>.** Estas fórmulas son las de las sales complejas denominadas ferrocianuro potásico y ferricianuro potásico, que se ionizan en el agua así:



El ión “ferro” de la reacción (1) está integrado por un ión Fe<sup>++</sup> y por 6 iones CN<sup>-</sup>, con lo que su carga conjunta es de 4 electrones. El ión cianuro se origina al ionizarse el ácido cianhídrico, cuya fórmula desarrollada es:



y se ioniza en el agua según la reacción:



estableciéndose un equilibrio porque el ácido cianhídrico es muy débil.

El ión “ferri” de la reacción (2) está integrado por un ión Fe<sup>+++</sup> y por 6 iones CN<sup>-</sup>, con lo que su carga conjunta es de 3 electrones.

Dado lo anterior concluimos a que los iones del hierro forman moléculas complejas (ó compuestas) con el ión cianuro; también los iones del hierro forman moléculas complejas con otros iones, y además también forman moléculas complejas con moléculas (con las moléculas del agua, del amoníaco, etc...), aunque sólo estudiaremos las moléculas complejas que forman los iones del hierro con el ión cianuro, porque son las más importantes.

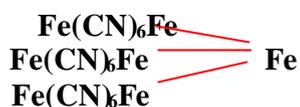
El ferrocianuro potásico puede obtenerse a partir de una solución acuosa de una sal ferrosa, por ejemplo de una solución acuosa de Cl<sub>2</sub>Fe, a la que se le adicione exceso de cianuro potásico, CNK, y el exceso del cianuro es para que la solución de cloruro ferroso esté casi saturada del CNK ; entonces, en determinadas condiciones, se efectúa lo que sigue:



precipitándose el ferrocianuro potásico por ser la sal menos soluble de todas las que están en la solución.

El ferricianuro potásico se suele generar oxidando el hierro del ferrocianuro potásico.

Los complejos del hierro más utilizados en pinturas son el llamado azul de Prusia y el llamado azul de Prusia soluble; el azul de Prusia tiene esta complicada fórmula:



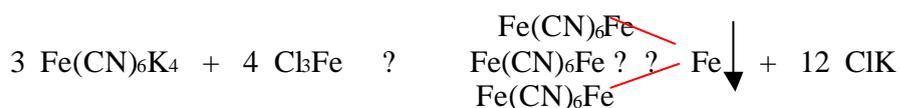
y podría denominarse triferrocianuro férrico-férrico, ya que el primer átomo de hierro, de la “fórmula”  $\text{Fe(CN)}_6\text{Fe}^-$ , es ferroso, y su segundo átomo de hierro es férrico, siendo también férrico el átomo de hierro que enlaza a los 3 “iones” complejos; el azul de Prusia soluble tiene esta otra fórmula:



o sea que es el ferrocianuro férrico-potásico.

Tanto el azul de Prusia como el azul de Prusia “soluble” se obtienen haciendo reaccionar ferrocianuro potásico con una sal férrica que sea soluble en el agua, por ejemplo con el cloruro férrico pero, antes, veamos como se obtiene el cloruro férrico,  $\text{Cl}_3\text{Fe}$ ; ya se expuso que cuando el hierro se disuelve en una solución acuosa de ácido clorhídrico lo que producimos es el cloruro ferroso,  $\text{Cl}_2\text{Fe}$ ; pues bien, para fabricar el cloruro férrico lo que hay que hacer es pasar gas cloro a través de hierro pulverizado y caliente y, en estas condiciones, el cloro reacciona con el hierro transformándose en cloruro férrico que, como la temperatura es alta, el cloruro férrico es arrastrado por el gas cloro; después, al enfriar los gases, se condensa el  $\text{Cl}_3\text{Fe}$ .

Al mezclar 2 soluciones acuosas de ferrocianuro potásico y de cloruro férrico, en unas condiciones se efectúa la reacción:



que es el azul de Prusia y, en otras condiciones, la reacción que se realiza es:



que es el azul de Prusia “soluble”, y que no es en la realidad una sal muy soluble y por eso precipita, y por eso se acaba de entrecomillar la palabra soluble.

## COBALTO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

Se encuentra en los minerales:

esmaltina,  $As_2Co$  y  
cobaltina,  $SAsCo$

generalmente asociado al níquel.

### APLICACIONES DEL COBALTO Y DE SUS COMPUESTOS

El cobalto se utiliza fundamentalmente para, aleado con el cromo y con el wolframio, obtener una aleación muy dura e inoxidable, que se emplea para elaborar instrumentos quirúrgicos y para fabricar herramientas de corte que trabajen a gran velocidad.

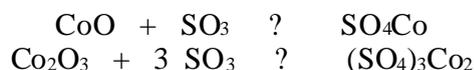
El óxido cobaltoso se usa en la fabricación de vidrios y de esmaltes azules.

### OBTENCIÓN DE LOS CUERPOS CITADOS

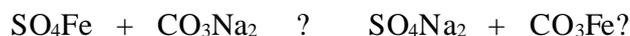
**Co.** El cobalto se obtiene, lógicamente, tostando la esmaltina o la cobaltina, después de triturarlas y de purificarlas; como productos de la tostación se consiguen óxidos del cobalto mezclados con otros óxidos; no se puede afirmar que exista un método determinado que sirva para separar los óxidos del cobalto de los compuestos que lo impurifican, porque esos compuestos varían según cual sea el yacimiento del mineral; quiere decirse que existen varios métodos ó procesos; citemos uno de esos procesos que, probablemente, es el más habitual; los productos de la tostación del mineral se hierven con ácido sulfúrico concentrado, generándose reacciones como:



pero parte del gas  $SO_3$  antes de “irse” reacciona:



desprendiéndose gases (que hay que recoger, mediante campana, porque contienen al gas  $SO_3$ ) y quedando en el recipiente en el que se efectúa la reacción una masa caliente; después, la masa caliente generada se enfría y se agita con agua, consiguiéndose una solución acuosa de sales del ácido sulfúrico ya que, además de los sulfatos cobaltoso y cobáltico, hay en la solución sulfatos del níquel, del hierro, del antimonio, etc... Bien, pues cada uno de estos sulfatos se transforman en sales insolubles (y precipitan) añadiendo a la solución acuosa determinados compuestos; en efecto, añadiendo a la solución acuosa carbonato sódico se precipitan carbonatos, por ejemplo:



Para hacer que precipite de la solución acuosa un compuesto del cobalto, y dependiendo siempre de las demás sales que hay en la solución, suelen utilizarse unas sustancias específicas como son los hipocloritos alcalinos o el peróxido de hidrógeno; una de las reacciones que pueden producirse, si se tratan los sulfatos del cobalto con hipoclorito sódico, es:

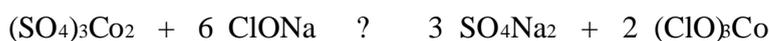


precipitándose el peróxido cobaltoso (ojo, con valencia  $\text{Co}^{++}$ ); el gas  $\text{Cl}_2$  reacciona con el agua hasta establecerse el equilibrio:

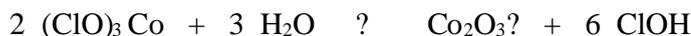


y, una vez alcanzado este equilibrio, si se sigue produciendo más gas  $\text{Cl}_2$ , abandona a la solución y habrá que recogerlo mediante una campana.

Otra reacción pudiera ser:

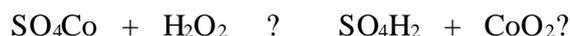


descomponiéndose el hipoclorito cobáltico, en determinadas condiciones, así:



y precipitándose el óxido cobáltico.

Con el peróxido de hidrógeno se puede efectuar, entre otras, la reacción:



precipitándose el peróxido cobaltoso. Obsérvese que  $\text{CoO}$  es la fórmula del óxido cobaltoso, y que  $\text{CoO}_2$  es la fórmula del peróxido también cobaltoso; en los 2 casos el cobalto tiene la valencia  $+2$ .

También obsérvese que en las anteriores explicaciones se ha dicho, con frecuencia, “se puede producir”, “podría ser” y frases análogas; es así porque los tratamientos químicos mediante los que se obtiene el cobalto (y lo mismo ocurre con el níquel) son muy complejos y, además, muy variables debido a la variabilidad de los compuestos que lo impurifican; **tanto es así que la mayor parte de los textos de Química omiten estos tratamientos, limitándose a decir que se salen de los límites de la obra.**

Una vez separados los óxidos del cobalto, el conjunto de ellos (**todos ellos, sin separar uno de los otros**) se reduce aplicándoles el proceso denominado **aluminotermia**; las reacciones son:

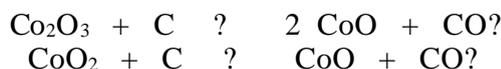


quedando el cobalto fundido en el fondo del recipiente en el que se efectúa la reducción; el óxido de aluminio, también fundido, flota sobre el cobalto fundido, siendo fácil su separación.

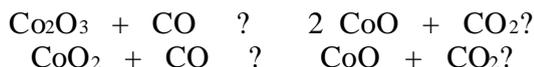
**CoO.** El cobalto, como el hierro, se une a otros elementos formando 2 tipos de sales: las cobaltosas de valencia + 2 y las cobálticas de valencia + 3.

Al tostar y tratar la esmaltina, o la cobaltina, acaba de explicarse que lo normal es obtener una mezcla de los óxidos  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  y  $\text{CoO}_2$ ; después de separar estos óxidos de las sales que acompañaban a las sales del cobalto, para conseguir, **de la mezcla de los 3 óxidos del cobalto**, el óxido cobaltoso es necesario reducir la mezcla de los 3 óxidos del cobalto, pero reducirla parcialmente, labor que se efectúa calentando la mezcla de los 3 óxidos con carbono ó con el gas  $\text{CO}$ , realizándose, respectivamente, 2 de las reacciones que siguen:

**con el carbono:**



**con el gas  $\text{CO}$ :**



y todas las reacciones han de hacerse con el máximo esmero para no llegar a reducir parte del óxido cobaltoso a cobalto, o sea que han de ser controladas las reacciones mediante análisis continuos, para detener la reducción en el momento en el que sólo haya óxido cobaltoso.

## NÍQUEL

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

Principalmente en el mineral

**niquelina,  $\text{AsNi}$**

aunque también existen otros minerales del níquel, como por ejemplo la **millerita,  $\text{SNi}$** , pero son poco abundantes; los minerales del níquel, igual que los del cobalto, suelen ser minerales impuros por contener compuestos del cobalto y compuestos de otros metales.

## APLICACIONES DEL NÍQUEL Y DE SUS COMPUESTOS

Los compuestos del níquel carecen de aplicaciones importantes; sólo el níquel tiene aplicaciones importantes; el hecho de que de óxido níquelico,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , se fabrique el cátodo del acumulador Edison no puede ser considerado como una aplicación práctica, porque el óxido se consume en muy pequeñas

cantidades. Recordemos, no obstante, que las sales del níquel, como las del hierro y como las del cobalto, pueden ser niquelosas (con valencia + 2) y niquélicas (con valencia + 3).

Bien, pues el níquel, además de para niquelar objetos (recubrirlos de una capa fina de níquel que los proteja y que los embellezca), se utiliza en gran número de aleaciones; se citan algunas:

**microm**, aleación de níquel y de cromo que por su alta resistencia eléctrica y por su alto punto de fusión se usa para fabricar filamentos de los calentadores por resistencias eléctricas.

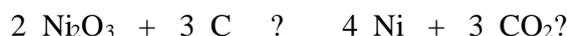
**plata alemana**, aleación de níquel, cinc y cobre que, por su parecido físico con la plata, se utiliza en joyería barata.

**acero inoxidable**, aleación de níquel, hierro y cromo que es inoxidable y que se describió entre las aleaciones especiales del hierro.

**platinita**, aleación de hierro y de níquel que, por tener el mismo coeficiente de dilatación que el vidrio, se emplea para hacer filamentos que estén introducidos dentro de los vidrios, o unidos a los vidrios.

## OBTENCIÓN DEL NÍQUEL

Lógicamente se obtiene tostando sus minerales, después de triturarlos y de purificarlos. Así se produce el óxido niquélico que puede ser reducido perfectamente con carbono, cosa que no sucede con los óxidos del cobalto que, para reducirlos bien, hay que emplear aluminio; la reacción es:



Sin embargo, el níquel así producido normalmente no es puro ya que, aunque el carbono no es buen reductor de los óxidos del cobalto, algo de cobalto puede reducirse; también puede reducirse el hierro, o puede estar mezclado el níquel así producido con óxidos de otros metales; quiere decirse que es necesario purificarlo.

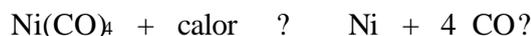
Hay varias **formas** de separar y de purificar al níquel; el emplear una u otra de esas **formas** depende de las impurezas que acompañen al níquel; citemos algunas; por ejemplo, si el metal reducido se disuelve en agua regia (se conoce por el nombre de **agua regia** a una mezcla de ácido nítrico concentrado y de ácido clorhídrico también concentrado, con más cantidad de ácido clorhídrico que de ácido nítrico, y que se denomina agua regia porque puede disolver al oro), hasta conseguir que casi desaparezcan los ácidos nítrico y clorhídrico, se producen cloruros y nitratos de diversos elementos; del níquel, el cloruro que preferentemente se genera es el niqueloso,  $\text{NiCl}_2$ , porque algunas sales niquelosas son más estables que las niquélicas, entre ellas los cloruros; bien, pues el cloruro niqueloso tiene la propiedad de sublimar por lo que, si calentamos la solución, hasta evaporar el agua y los restos de los ácidos, clorhídrico y nítrico, que no hayan reaccionado, quedará un residuo sólido del que separamos el cloruro niqueloso sublimándolo; después, el  $\text{Cl}_2\text{Ni}$  se enfría y se disuelve en agua y, por último, aplicando un tratamiento electrolítico a la solución acuosa del cloruro niqueloso se deposita el níquel en el electrodo negativo.

**Pero observe el estudiante que la solución acuosa de los cloruros también se puede conseguir**

**a partir de los óxidos, antes de reducirlos, disolviéndolos en una solución acuosa del ácido clorhídrico;** este proceso es más simple que el anterior, porque como no se emplea el ácido nítrico no hay nitratos, y los nitratos tienen el inconveniente de que pueden descomponerse con facilidad desprendiéndose óxidos del nitrógeno que son gases contaminantes.

Otro ejemplo de proceso de separación del níquel es transformar, los metales reducidos ó sus óxidos, en sulfatos cosa que se consigue, en determinadas condiciones, haciéndolos reaccionar con una solución acuosa de ácido sulfúrico diluido, teniendo este proceso una favorable particularidad y es que si adicionamos, a la solución acuosa de los sulfatos metálicos, **exceso** de sulfato amónico se origina una sal doble, el sulfato amónico-niqueloso,  $(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2\text{Ni}$ , que es muy soluble en el agua; el sulfato amónico-niqueloso se separa fácilmente concentrando la solución, ya que precipitan los otros sulfatos excepto el sulfato amónico y el sulfato amónico-niqueloso; **aclaremos que la solución contiene sulfato amónico porque este sulfato se añadió en exceso y se debe de añadir en exceso para que se combine todo el sulfato de níquel**, pero el hecho de que la solución contenga sulfato amónico no constituye inconveniente alguno para el tratamiento que seguidamente se expone: aplicar un tratamiento electrolítico a la solución, con lo que conseguimos depositar níquel bastante puro en el electrodo negativo. Estimamos que de todos los ejemplos de procesos que se acaban de explicar, este último es el más interesante y el más económico.

Se expone, finalmente, un método mediante el que se purifica el níquel; **solamente para purificar al níquel ya generado;** haciendo pasar a través del níquel y de los metales que lo impurifiquen, todos ellos finamente pulverizados, el gas monóxido de carbono, el níquel tiene la propiedad de combinarse con el monóxido de carbono generando **un producto que se llama níquel-tetracarbonilo,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$** , que es líquido y, como es líquido, se separa fácilmente del resto de la mezcla sólida; después, calentando el níquel-tetracarbonilo se descompone así:



y el níquel que queda en el fondo del recipiente, en el que se ha calentado el líquido, es muy puro.

## GRUPO VIII-2

El grupo VIII-2 lo integran 3 metales, cuyos nombres, símbolos y pesos atómicos aproximados son:

<b>rutenio</b>	<b>Ru</b>	<b>101</b>
<b>rodio</b>	<b>Rh</b>	<b>103</b>
<b>paladio</b>	<b>Pd</b>	<b>106'5</b>

Estos 3 metales suelen ser denominados **metales ligeros del grupo del platino**, ya que la densidad de todos ellos es del orden de 12; la densidad de los otros 3 metales del grupo del platino es del orden de 22.

Los 3 metales son poco activos o, lo que es lo mismo, son metales nobles; únicamente el paladio

puede llegar a disolverse en ácido nítrico.

Así como los metales del grupo VIII-1, cuando forman compuestos, solamente están combinados con las valencias + 2 y + 3, los metales del grupo VIII-2, entre los tres, pueden combinarse con la totalidad de la gama de valencias positivas posibles, o sea: + 1, + 2, + 3, + 4, + 5, + 6, + 7 y + 8 ; al decir entre los tres queremos expresar que uno se combina con unas valencias determinadas (no con todas las de la gama citada), otro con otras valencias y el tercero con otras valencias pero, teniendo en cuenta las valencias de los 3 metales, existe un número de compuestos tales que completan la gama de valencias que va desde la + 1 hasta la + 8; más claro, relacionemos los números de valencias en vertical y, al lado de ellos, los metales que las adoptan en sus combinaciones:

- + 1 rodio
- + 2 rutenio, rodio y paladio
- + 3 rutenio y rodio
- + 4 rutenio y paladio
- + 5 rodio
- + 6 rutenio
- + 7 rutenio
- + 8 rutenio

## RUTENIO

### SE ENCUENTRA EN LA NATURALEZA ASÍ:

Tanto el rutenio, como el rodio y como el paladio, y también el osmio, el iridio y el platino, se encuentran todos juntos, los 6, y en estado libre en la Naturaleza; se encuentran en gránulos, en escamas, unidos a diversos minerales, etc... El más escaso de los 6 es el rutenio, pero normalmente están los 6 en casi todos los yacimientos que contienen a estos metales.

### APLICACIONES DEL RUTENIO Y DE SUS COMPUESTOS

El rutenio (y también sus compuestos) carece de aplicaciones prácticas, ya que es un metal muy raro, muy escaso. En general, los compuestos de los 6 metales del grupo del platino carecen de aplicaciones prácticas, porque son metales caros y sería absurdo combinarlos para obtener sus compuestos. Se combinan (**nos referimos ahora a los 6**) con la totalidad de la gama de valencias positivas, desde la + 1 hasta la + 8, y cada metal se combina con valencias prácticamente distintas a las valencias de los demás metales.

## RODIO

Al analizar el rutenio se dijo que el rodio se encuentra libre en la Naturaleza y, también, que se encuentran libres y juntos los 6 metales del grupo del platino. Se va a explicar uno de los procedimientos mediante el que pueden obtenerse los 6 metales y que, por supuesto, es válido para los 6 metales.

Las arenas que contienen a los 6 metales, que se suelen llamar **arenas platiníferas**, se lavan y se someten a un tratamiento gravimétrico, que consiste en separar físicamente las partículas más pesadas, que son las partículas que nos interesan.

Después, las partículas pesadas separadas se disuelven en agua regia, transformándose los metales en cloruros y en nitratos; en el agua regia, de los 6 metales, el único que se disuelve totalmente es el platino; los otros 5 metales se disuelven parcialmente, quedando distribuidos entre el residuo insoluble y la solución; separemos el residuo insoluble de la solución.

De la solución vamos a conseguir el platino, que está combinado como cloruro y como nitrato (más cantidad de cloruro que de nitrato); para ello, añadamos a la solución cloruro amónico en exceso (para que se combine todo el platino); entonces, el cloruro de amonio y el cloruro de platino se combinan, formando un compuesto complejo que “casualmente” es insoluble y que es:



llamado hexacloroplatinato amónico, aunque su verdadera denominación sería cloruro de platino y de amonio, pero ¿qué ocurre con el nitrato del platino?; lo que se supone que ocurre es que en la solución hay un equilibrio que es:



**y al desaparecer, por combinarse, el cloruro de platino el equilibrio se desplaza en este sentido ?**, de acuerdo con el principio de L'Chatelier; no está suficientemente aceptado este último concepto, pero la realidad es que todo el platino se encuentra en el compuesto insoluble denominado hexacloroplatinato amónico, **y que al calentar al rojo este compuesto insoluble pierde el cloro y pierde el amoniaco quedando sólo el platino; ya hemos producido el platino.**

Para obtener los otros 5 metales, que están repartidos entre la solución y el residuo, hay que efectuar unos tratamientos complicados; vamos a resumir posibles métodos de obtención.

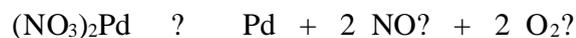
Por ejemplo, si el residuo y la solución se calientan, **juntos**, a poco más de 2.700° C, se obtiene una masa líquida; todas las impurezas que tuvieran, tanto el residuo como la solución (incluidos los ácidos), pasan al estado de vapor exceptuando el oro y el cobre, que también pueden contenerlos las arenas platiníferas; aunque el oro y el cobre es posible separarlos, previamente, aplicando un tratamiento que se explica más adelante; al enfriar la masa líquida el osmio se solidifica, porque es el único metal que se solidifica a 2.700° C; ya tenemos separado el osmio.

Si se sigue enfriando la masa líquida, se solidifica el iridio al llegar a los 2.400° C; ya tenemos separado el iridio. Es evidente que algo de iridio se separa con el osmio, y también que algo de osmio se separa

con el iridio.

Quedan por separar el rutenio, el rodio y el paladio; estos 3 metales son líquidos a 2.000° C, pero bajando la temperatura a unos 1.900° C, se solidifican el rutenio y el rodio; sin embargo, el rutenio, por su escasez, carece de aplicaciones prácticas y, además, el rodio no es un metal interesante porque tiene las mismas aplicaciones y propiedades que el iridio, y el iridio es mucho más abundante que el rodio; lo práctico es no separar ni al rutenio ni al rodio, o sea olvidarlos.

Queda el paladio; enfriemos la mezcla resultante; el paladio, en determinadas condiciones, puede ser “atacado” por el ácido nítrico; quiere decirse que tratando la mezcla final, y triturada, con una solución acuosa de ácido nítrico producimos una solución acuosa de nitratos del paladio; al calentar esta solución, en determinadas condiciones, pueden producirse reacciones como:



consiguiéndose el paladio.

En el caso de que las arenas platiníferas (y, en general, los yacimientos de los metales platiníferos) contuvieran oro, el oro se separa previamente por el procedimiento de la amalgamación; dado el valor del oro, lógicamente es muy importante analizar si lo contienen las citadas arenas (o yacimientos).

**Una aclaración.**- El mercurio forma amalgamas con muchos metales en las condiciones ambientales, pero no con todos; forma amalgamas con el oro, con la plata, con el magnesio, con el cobre, con el sodio, etc..., pero no forma amalgamas con los metales del grupo del platino en las citadas condiciones ambientales y, por eso, por no formar amalgamas con los metales del grupo del platino, es por lo que se puede aplicar el tratamiento de la amalgamación para separar el oro (también se separaría el cobre si lo hubiera) que esté contenido en los yacimientos de los metales del grupo del platino.

Si los 6 metales se encontraran en la Naturaleza en la forma de escamas, en lugar de en la forma de arenas platiníferas (o asociados a otros metales ó minerales), pueden ser trituradas las escamas hasta transformarlas en arenas, con lo que la materia prima sería la misma de antes, o sea las arenas platiníferas.

## APLICACIONES DEL RODIO

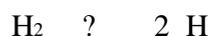
El rodio se emplea aleado con el platino; la aleación de rodio y de platino tiene la propiedad de que conserva sus características físicas (no se dilata) a elevadas temperaturas, y también (no se contrae) a bajas temperaturas. No obstante, es el iridio el metal que suele utilizarse, en lugar del rodio, aleado con el platino; el iridio tiene unas características similares a las del rodio, y es mucho más barato que el rodio por ser más abundante.

## PALADIO

Ya se ha expuesto como se encuentra en la Naturaleza y como se obtiene.

## APLICACIONES DEL PALADIO

El paladio se emplea, fundamentalmente, como catalizador de las reacciones en las que interviene el hidrógeno, por tener la siguiente propiedad: el paladio finamente pulverizado retiene e introduce en su red cristalina importantes cantidades del gas hidrógeno pero, al incorporarse el hidrógeno a la red cristalina del paladio, se atomiza, efectuando la transformación:



y así, atomizados, los átomos del hidrógeno reaccionan rápidamente con el otro (o los otros) reaccionante.

El paladio es muy caro; este año (año 2001) su valor era análogo al valor del platino.

## GRUPO VIII-3

El grupo VIII-3 lo integran 3 metales cuyos nombres, símbolos y pesos atómicos aproximados son los que siguen:

osmio	Os	190
iridio	Ir	192
platino	Pt	195

De acuerdo con lo que se expuso al analizar los metales del grupo VIII-2, los metales del grupo VIII-3 suelen denominarse **metales pesados del grupo del platino**.

Los metales del grupo VIII-3 son los que funden a las más altas temperaturas, de todos los metales del grupo VIII ; hay una “secuencia”, por lo que respecta al punto de fusión de los 9 metales, que tiene 2 “curiosas” excepciones; se exponen:

grupo VIII-1, unos 1.500° C

grupo VIII-2, unos 2.000° C, excepto el paladio

grupo VIII-3, unos 2.500° C, excepto el platino

Bien, pues las 2 “curiosas” excepciones son que el paladio funde a una temperatura análoga a la temperatura de fusión de los metales del grupo VIII-1, y que el platino funde a unos 1.750° C, que es una temperatura intermedia entre la temperatura de fusión de los metales del grupo VIII-1 y la

temperatura de fusión de los metales del grupo VIII-2.

Otra “secuencia” existe en los valores de sus calores específicos, medidos por supuesto en calorías  $\cdot$   $^{\circ}$   $C^{-1} \cdot$  gramo $^{-1}$ ; es esta:

grupo VIII-1	0'1
grupo VIII-2	0'05
grupo VIII-3	0'03

Lo mismo que los metales del grupo VIII-2, los metales del grupo VIII-3 son también nobles; únicamente el osmio (igual que le sucede al paladio) puede llegar a disolverse en ácido nítrico concentrado, aunque sólo en determinadas condiciones.

Por lo que respecta a las valencias que adoptan al combinarse, puede decirse casi lo mismo que se dijo al analizar los metales del grupo VIII-2; en este grupo la gama no es tan completa, ya que los metales del grupo VIII-3 nunca se combinan adoptando las valencias +1 y +5.

## OSMIO

Ya se ha indicado como se encuentra en la Naturaleza y como puede obtenerse.

### APLICACIONES DEL OSMIO

El osmio suele utilizarse aleado con el iridio, ya que forma una aleación muy resistente al desgaste; la aleación osmio-iridio se emplea, por ejemplo, para elaborar las puntas de las plumas estilográficas.

## IRIDIO

Ya se dijo como se encuentra en la Naturaleza y como puede obtenerse.

### APLICACIONES DEL IRIDIO

El iridio se usa aleado con el platino ó con el osmio; al analizar el osmio se expuso la característica de la aleación osmio-iridio; al analizar el rodio, indirectamente, se dijo que la aleación platino-iridio conserva sus características físicas a bajas temperaturas y a elevadas temperaturas; en efecto, las medidas patrones (por ejemplo el metro-patrón) están elaboradas con una aleación de platino y de iridio, porque conservan sus dimensiones sea cual sea la temperatura; las aleaciones del platino y del iridio también se utilizan para fabricar instrumentos quirúrgicos asépticos.

## PLATINO

Ya se expuso como se encuentra en la Naturaleza y como se obtiene.

### APLICACIONES DEL PLATINO

El platino se utiliza, fundamentalmente, en joyería; también se utiliza como catalizador, teniendo como catalizador unas propiedades análogas a las del paladio; antiguamente se empleaba mucho en odontología.

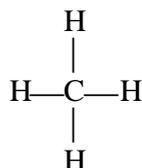
Las aplicaciones del platino aleado fueron explicadas al citar las aplicaciones del iridio y del rodio.

## QUÍMICA ORGÁNICA

### INTRODUCCIÓN

La Química Orgánica es la parte de la Química que estudia los compuestos orgánicos.

Se denominan compuestos orgánicos a las sustancias que, en su molécula, contienen átomos de carbono unidos entre sí mediante enlaces covalentes; no obstante, hay algunos (muy pocos) compuestos orgánicos, como es el caso del metano, cuya fórmula desarrollada es:



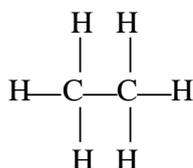
y el caso de sus derivados (metanol, metanal, clorometano, etc...) que, por contener su molécula un sólo átomo de carbono, **carecen del enlace covalente carbono-carbono.**

La existencia de enlaces de átomos de carbono unidos entre sí, formando cadenas, junto al hecho de que los átomos de carbono, además de poder ir enlazados covalentemente a átomos de hidrógeno, puedan ir también enlazados covalentemente a átomos de otros elementos (fundamentalmente a átomos de oxígeno, de nitrógeno ó de halógenos) da como resultado que el número de compuestos orgánicos sea enorme; para tener una idea de ese número se puede afirmar que, con el carbono y seis elementos más, **se han descubierto alrededor de un millón de compuestos orgánicos distintos.**

Los compuestos orgánicos se dividen en dos grandes grupos: compuestos alifáticos y compuestos aromáticos; los compuestos aromáticos son los que, en su molécula, contienen la molécula del benceno (más adelante se analiza el benceno) y, por supuesto, los compuestos alifáticos están integrados por el resto de los compuestos orgánicos; se van a definir los compuestos alifáticos más sencillos.

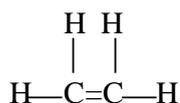
Los compuestos alifáticos más sencillos son los hidrocarburos que, como su nombre indica, sus moléculas están formadas solamente por átomos de carbono y por átomos de hidrógeno.

Cuando los enlaces entre los átomos de carbono sean todos simples, o sea así:



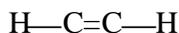
los hidrocarburos se denominan saturados; también estos hidrocarburos se denominan alcanos y también se denominan hidrocarburos parafínicos (**parafina es un vocablo latino que quiere decir “afinidad pequeña”**); los hidrocarburos saturados son bastante inertes, pero reaccionan bien con el oxígeno aunque, solamente, al arder; es necesario aprender de memoria todas las denominaciones, que se han citado y que se citen, porque todas ellas son usadas en el “lenguaje químico”.

Cuando los hidrocarburos tienen, entre átomos de carbono, enlaces dobles, por ejemplo:



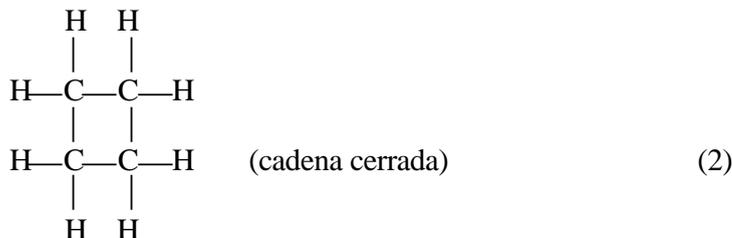
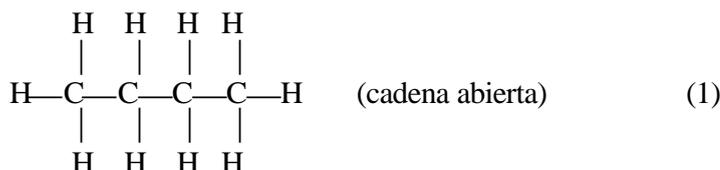
se denominan hidrocarburos no saturados; también estos hidrocarburos se denominan alquenos; fíjense en que cada átomo de carbono tiene 4 enlaces y ~~siempre tiene que ser así.~~

Cuando los hidrocarburos tienen, entre átomos de carbono, enlaces triples, por ejemplo:



se denominan hidrocarburos no saturados de triple enlace; también se denominan alquinos.

Por otro lado, los hidrocarburos pueden ser de cadena abierta (que es lo normal) y de cadena cerrada; se exponen dos ejemplos:



bien, pues los hidrocarburos de cadena abierta se denominan, simplemente, hidrocarburos y los hidrocarburos de cadena cerrada se denominan ciclo-hidrocarburos; más claro: si el hidrocarburo (1) es el butano, el hidrocarburo (2) es el ciclo-butano.

Cuando un átomo de hidrógeno (o unos átomos de hidrógeno), de un hidrocarburo, es reemplazado por otro elemento (oxígeno, nitrógeno, halógeno, etc), el compuesto orgánico que resulta deja de ser hidrocarburo, porque ya no está formado, solamente, por átomos de carbono y por átomos de hidrógeno.

Concluida la “introducción”, el texto va a dividirse en las cuatro secciones siguientes.

**1ª. Sección dedicada a explicar las nomenclaturas de los distintos compuestos orgánicos, tanto alifáticos como aromáticos.**

**2ª. Estudio de los más importantes compuestos alifáticos.**

**3ª. Estudio de los más importantes compuestos aromáticos.**

**4ª. Sección dedicada a analizar diversos compuestos orgánicos no incluidos en las dos últimas secciones anteriores. Se titulará “Apéndices” y en esta sección se estudiarán compuestos orgánicos complejos.**

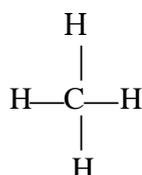


por supuesto, el mismo hidrocarburo y por eso se colocó entrecomillada la palabra “mismo” en la explicación que se acaba de realizar.

Quiere decirse que, cuando el número de átomos de carbono es el mismo, las nomenclaturas de los alcanos, alquenos y alquinos se diferencian en las terminaciones, según se expone seguidamente:

- a) los alcanos terminan su denominación en **ano**
- b) los alquenos terminan su denominación en **eno**
- c) los alquinos terminan su denominación en **ino**.

Sigamos con más nomenclaturas; ahora el hidrocarburo va a tener un sólo átomo de carbono; lógicamente será:

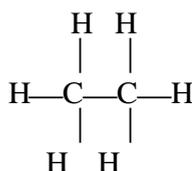


siendo su fórmula simplificada la que sigue:



y se le llama metano, terminada la denominación en ano, porque es un alcano; como con este hidrocarburo no pueden formarse enlaces dobles ó triples, porque sólo tiene un átomo de carbono, no existen ni el meteno ni el metino.

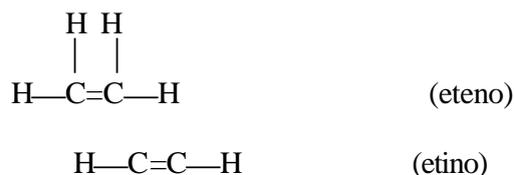
Ahora consideremos al hidrocarburo que contenga dos átomos de carbono; si los enlaces son simples esta es su fórmula desarrollada:



y esta otra su fórmula simplificada:



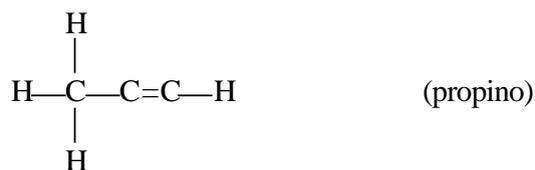
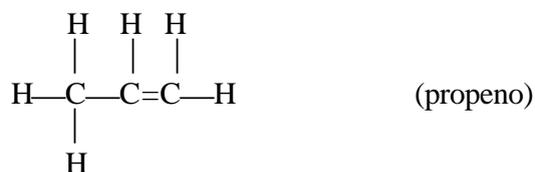
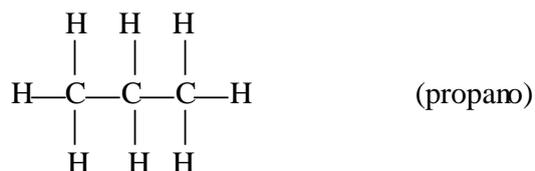
y se le llama etano, terminado en ano; el eteno y el etino si existen; sus fórmulas desarrolladas son:



y sus fórmulas simplificadas:



Pasemos a los hidrocarburos con tres átomos de carbono en su molécula; el prefijo de su nomenclatura es **prop**; sus fórmulas desarrolladas son:



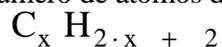
y sus fórmulas simplificadas:



Antes de seguir, analicemos las fórmulas simplificadas de los hidrocarburos citados; primero las de los alcanos, que son:



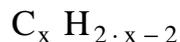
pudiéndose deducir que si, en general, el número de átomos de carbono es  $x$ , la fórmula simplificada es:



Efectuando el mismo análisis en el caso de los alquenos, su fórmula simplificada cuando el número de átomos de carbono es  $x$  resulta ser:



y en el caso de los alquinos:

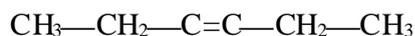


El prefijo de los hidrocarburos cuyas moléculas tienen cinco átomos de carbono es **pent** ; por ejemplo el penteno; su fórmula semidesarrollada es:

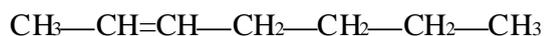


siendo la denominada fórmula semidesarrollada muy útil porque “ahorra” el tener que exponer la distribución de todos los átomos del hidrocarburo (y de los átomos de los compuestos orgánicos en general); las fórmulas semidesarrolladas se escriben mucho más rápidamente que las fórmulas desarrolladas y que las fórmulas simplificadas.

El prefijo de los hidrocarburos que tienen seis átomos de carbono es **hex** ; por ejemplo el hexino, cuya fórmula semidesarrollada es:



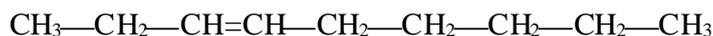
El prefijo de los hidrocarburos que tienen siete átomos de carbono es **hept** ; por ejemplo el hepteno, cuya fórmula semidesarrollada es:



Para ocho átomos de carbono el prefijo es **oct**; por ejemplo el octano, cuya fórmula semidesarrollada es:



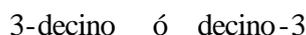
Para nueve átomos de carbono el prefijo es **non** ; la fórmula semidesarrollada del noneno será:



Por último, el hidrocarburo con diez átomos de carbono tiene **dec** como prefijo; la fórmula semidesarrollada del decino será:



Nos fijemos en el decino que se acaba de exponer; si el enlace triple está en otro “lugar” distinto del que tiene este decino, el hidrocarburo que resulta también es distinto; contando los átomos de carbono a partir del que está más a la izquierda de la cadena (es habitual comenzar a contar los átomos de carbono por la izquierda, aunque no es incorrecto comenzar a contar los átomos de carbono por la derecha), el triple enlace está situado entre el tercer y el cuarto átomos de carbono; pues bien, este decino se distingue de los demás decinos añadiendo, a la palabra decino, el número que ocupa el átomo de carbono que está en primer lugar (que es el tercero) de los dos que forman el enlace; el anterior decino se denomina así:



Es interesante aclarar que la molécula del decino-3 es idéntica a la del decino-7, porque el decino- 7 tiene esta fórmula semidesarrollada:



que es idéntica a la anterior ya que el triple enlace también se inicia en un átomo de carbono que hace el número 3 en la cadena, al contar de derecha a izquierda que, como se dijo, no es incorrecto comenzar a contar los átomos de carbono así, de derecha a izquierda.

Sigamos aclarando nomenclaturas; obsérvese este penteno:

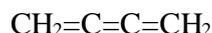


que tiene dos enlaces dobles; se denomina pentadieno; aplicando los prefijos con rigurosidad debería llamarse pentdieno (pent, prefijo correspondiente a cinco átomos de carbono, di que es igual a dos y eno por los enlaces dobles), pero el vocablo pentadieno tiene una sonoridad más expresiva y no puede confundirse con cualquier otro vocablo. Para distinguirlo de los otros pentadienos, añadamos números; el pentadieno anterior es el pentadieno-2-3; este otro pentadieno:



es el pentadieno-1-3.

Nomenclaturas análogas tienen los butadienos, hexadienos, butatrieno, etc...; el butatrieno es:



y ahora no hacen falta números, porque sólo hay un butatrieno; desarrolle el alumno la fórmula del butatrieno y cuente los enlaces.

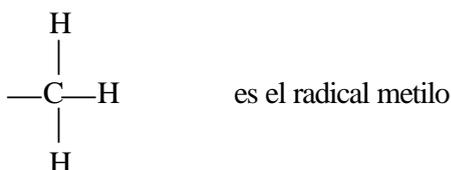
Para acabar con esta, que podemos denominar primera fase de las nomenclaturas, formulemos un pentadiino:

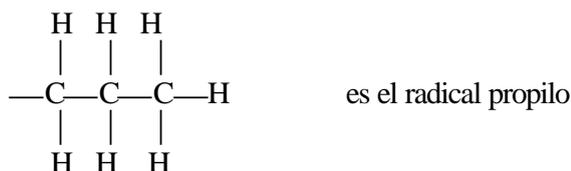
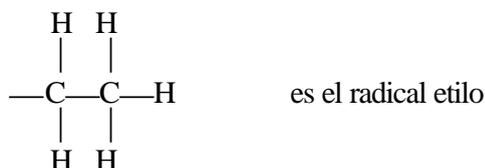


que es el pentadiino-1-3; hay otro pentadiino, el pentadiino-1-4, que es:



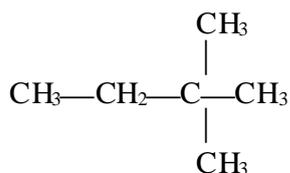
La palabra radical se utiliza para denominar a los hidrocarburos (y a los compuestos orgánicos en general) “incompletos”; por ejemplo:





es decir, las nomenclaturas de los radicales se deducen añadiendo al prefijo, del hidrocarburo de que se trate, el sufijo **ilo**; también suele utilizarse el sufijo **il**.

A un hidrocarburo como este:

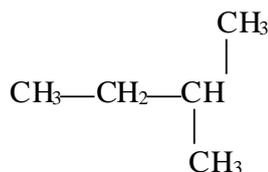


se le denomina butano-3-dimetilo ó butano-3-dimetil, porque el tercer átomo de carbono tiene enlazados dos radicales metilos; es frecuente que la nomenclatura del compuesto base (que es el de la cadena fundamental) se coloque al final de la nomenclatura total, o sea que al butano-3-dimetil se le denomine así:

dimetil-3-butano

pero suele ser más fácil (para los alumnos) la formulación, si se coloca la nomenclatura del compuesto base al principio; de todos modos, teniendo en cuenta que lo importante es la fórmula, es igual que la nomenclatura se exprese de una u otra manera si la fórmula que de la nomenclatura se deduce es correcta.

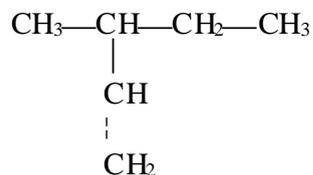
Pongamos otro ejemplo:



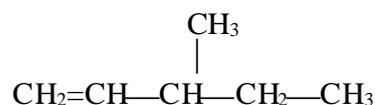
su denominación puede ser propano-3-dimetil, pero algunos científicos lo denominan isopentano, porque es un isómero del pentano; isómeros son los compuestos que tienen la misma fórmula simplificada pero

distinta fórmula desarrollada.

Pongamos otro ejemplo; un hidrocarburo cuya fórmula semidesarrollada sea:

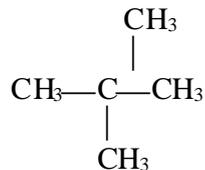


debe de formularse así:



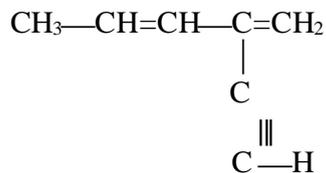
resultando ser el penteno-1-metilo-3; fíjense en que el enlace doble se ha trasladado, al elegir la segunda fórmula en lugar de la primera, a la cadena de átomos de carbono “principal”; la colocación de los enlaces dobles, o triples, en la cadena de átomos de carbono principal facilita las formulaciones y facilita sus denominaciones.

Seguimos con más ejemplos; este:

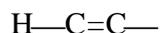


puede ser llamado metano-tetrametilo; también, si consideramos a la “línea” horizontal como cadena principal, puede denominarse propano-dimetilo; y como, además, es un isómero del pentano, también se le puede llamar isopentano.

Otro ejemplo más:



que es un pentadieno, con un radical en el cuarto átomo de carbono; el radical es:



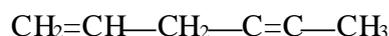
o sea, como el radical etilo pero con un enlace triple; si el radical “etilo” contiene un enlace doble se llama radical etileno, y si el radical “etilo” tiene un enlace triple se llama radical etilino; por consiguiente, la fórmula anterior puede tener la nomenclatura que sigue:

pentadieno-2-4-etilino-4

Se exponen los nombres de los radicales de hasta 5 átomos de carbono, con enlaces simples, dobles y triples; son:

enlace simple	enlace doble	enlace triple
<b>metilo (o metil)</b>	<b>no existe</b>	<b>no existe</b>
<b>etilo (o etil)</b>	<b>etileno</b>	<b>etilino</b>
<b>propilo (o propil)</b>	<b>propileno</b>	<b>propilino</b>
<b>butilo (o butil)</b>	<b>butileno</b>	<b>butilino</b>
<b>pentilo (o pentil)</b>	<b>pentileno</b>	<b>pentilino</b>

Por último, y para acabar con los hidrocarburos de cadena abierta, veamos como se puede nombrar a la molécula cuya fórmula es:



que es un hexeno y también un hexino; si decimos que es el hexeno-1-ino-4, la fórmula queda totalmente concretada; si decimos que es el hexino-4-eno-1, también queda totalmente concretada la fórmula; pudiéndose denominar de las dos formas; piense el estudiante que, siempre, lo importante es la fórmula y no su denominación; si la denominación es suficiente para poder formular la molécula entonces, siempre, la denominación es correcta.

En las nomenclaturas se ha seguido la norma de citar primero a la cadena fundamental y, después, números y nomenclaturas adicionales; otros textos lo hacen al revés, citando la cadena fundamental al final con lo que al

hexeno-1-ino-4

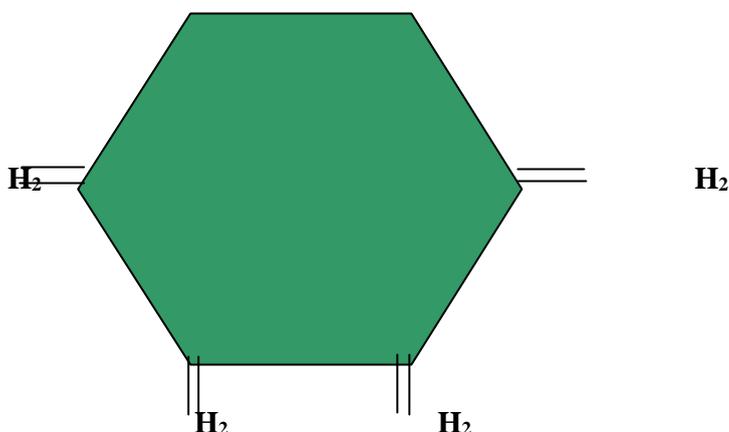
lo llaman

4-ino-1-hexeno

que estimamos menos comprensible para los alumnos; no obstante, como se comprobará mas adelante con radicales que no sean hidrocarburos, algunas veces se deduce más fácilmente la fórmula si se cita al final de la nomenclatura la cadena fundamental ó básica.

Los hidrocarburos que hasta ahora hemos analizado se denominan de cadena abierta, para distinguirlos de los de cadena cerrada también llamados cíclicos, como por ejemplo:



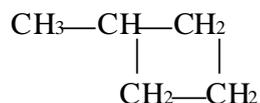


que es un hexano de cadena cerrada en el que en cada vértice del hexágono hay un átomo de carbono; estos hidrocarburos tienen las mismas nomenclaturas que los de cadena abierta, aunque anteponiéndoles la palabra ciclo; es decir, el hidrocarburo anterior es el ciclo-hexano; obsérvese que su fórmula simplificada es  $C_6H_{12}$  y la fórmula del hexano es  $C_6H_{14}$ , luego no son isómeros.

Veamos otro ejemplo de hidrocarburo cíclico:

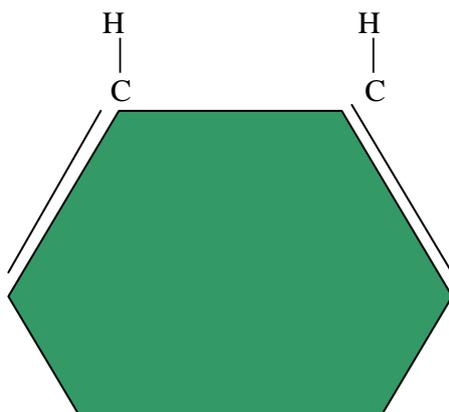


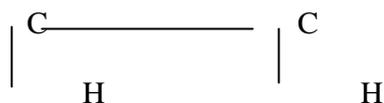
que es el ciclo-butano-metilo; no hace falta poner un número delante del radical metilo porque sólo hay un ciclo-butano-metilo; el hidrocarburo (1) es idéntico a este otro:



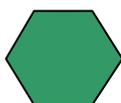
ya que es la misma molécula, aunque “girada”  $180^\circ$  alrededor de un imaginario eje que uniera a los dos grupos  $-CH_2-$  opuestos.

Consideremos ahora la fórmula desarrollada, y en esquema, del hidrocarburo:



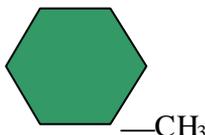


en el que, a diferencia del ciclo-hexano, los átomos del carbono no están en los vértices del hexágono, sino que han sido expuestos fuera del hexágono para comprender mejor la “figura”; bien, pues con las nomenclaturas hasta ahora utilizadas podría llamarse ciclo-hexatrieno, pero este es un hidrocarburo fundamental de un importantísimo grupo de hidrocarburos denominados hidrocarburos aromáticos; es el benceno; fíjense en que todos sus átomos de carbono son tetravalentes (cuatro enlaces); se representa el benceno esquemáticamente mediante un hexágono, así:



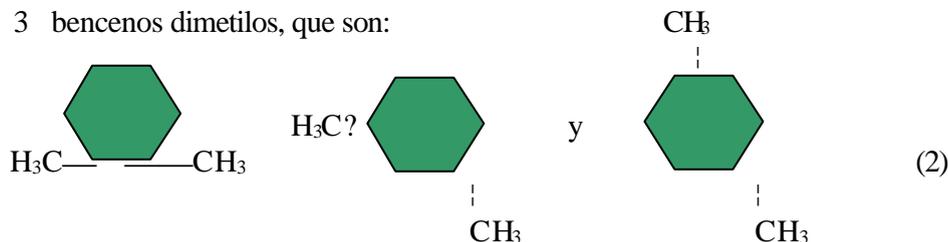
siendo su fórmula simplificada  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

El benceno-metilo es:

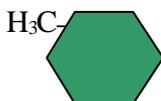


y, en este caso, sí parece más simple y más correcto denominarlo metil-benceno, exponiendo la cadena fundamental al final de la nomenclatura.

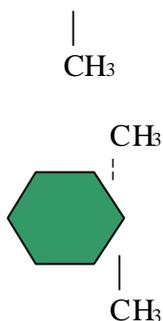
Hay 3 bencenos dimetilos, que son:



siendo este otro:



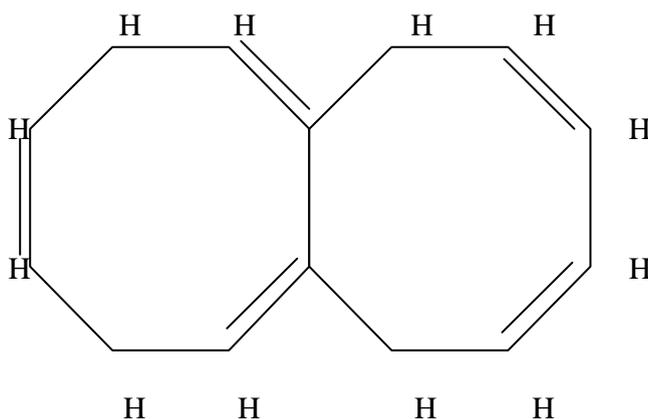
idéntico a este:



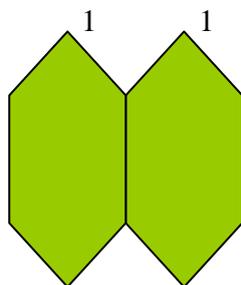
ya que, en los dos casos, los dos átomos de carbono unidos a los radicales metilos están separados, en cada molécula del benceno, por un sólo átomo de carbono; para distinguir a los 3 hidrocarburos (2) se utilizan los prefijos orto, meta y para; el prefijo orto se utiliza cuando no hay átomo de carbono alguno (del benceno) entre los dos átomos de carbono que están unidos a los radicales metilos; el prefijo meta cuando hay un sólo átomo de carbono (del benceno) entre los dos radicales metilos; el prefijo para se utiliza cuando hay dos átomos de carbono (del benceno) entre los dos radicales metilos; quiere decirse que las nomenclaturas de los tres hidrocarburos (2), de acuerdo con el orden en el que están colocados, son:

**benceno-ortodimetilo ú ortodimetil-benceno**  
**benceno-metadimetilo ó metadimetil-benceno**  
**benceno-paradimetilo ó paradimetil-benceno**

Otro hidrocarburo aromático fundamental es el naftaleno, cuya fórmula desarrollada es:

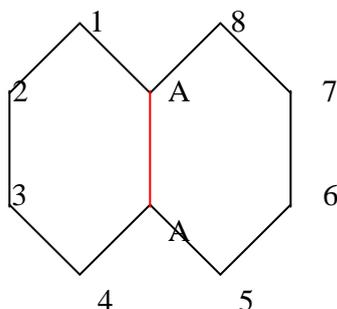


en el que, ahora sí, ahora en cada vértice de cada hexágono hay un átomo de carbono; cuéntense los enlaces de cada uno de los átomos de carbono para comprobar que son 4; el naftaleno se esquematiza mediante dos hexágonos, así:



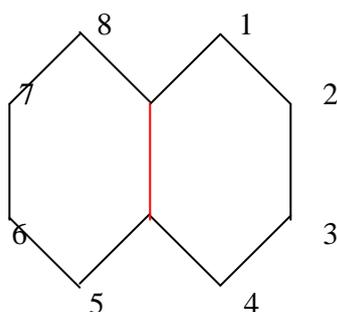
(3)

En el naftaleno es muy concreta la numeración de los átomos de carbono, para indicar la posición de los posibles radicales unidos a él, si los hubiera; la numeración siempre se comienza por uno de los dos átomos de carbono que están situados en la zona superior de la molécula, o sea los señalados con un 1 en el esquema (3); los átomos de carbono del lado común, a los 2 hexágonos, no hay que incluirlos en la numeración porque, como no están unidos a átomos de hidrógeno, no admiten radical alguno; la numeración, por consiguiente, puede ser esta:



(4)

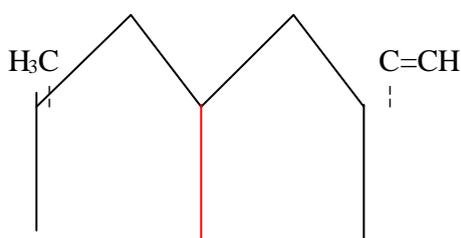
o esta otra:

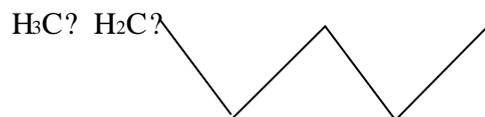


(5)

ya que es la misma, porque el esquema (5) se deduce al girar en el espacio el esquema (4), alrededor del eje A-A, 180°.

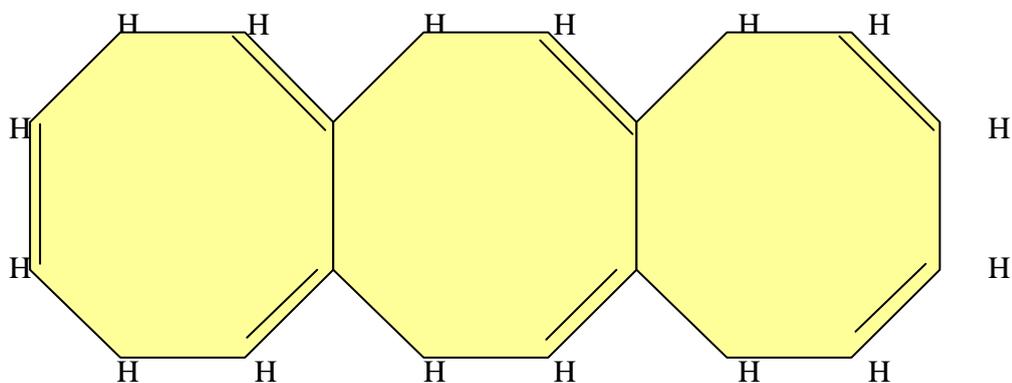
Por ejemplo, la nomenclatura de la molécula:





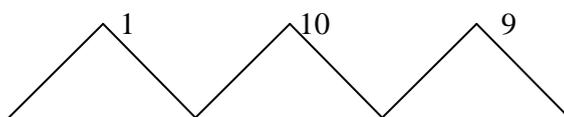
sería, adoptando la numeración del esquema (4), naftaleno? metilo-2? etilo-3? etilino-7 o, también, metil-2? etil-3? etilino-7? naftaleno; se insiste en que lo importante no es la nomenclatura, sino la fórmula; toda nomenclatura que sea válida para representar una fórmula es correcta.

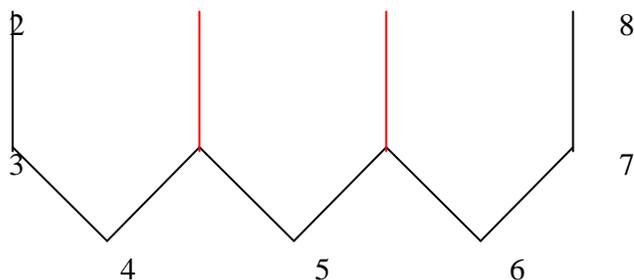
Acabemos las nomenclaturas de los hidrocarburos aromáticos con la de otro hidrocarburo también fundamental: el antraceno; su fórmula desarrollada es:



en la que no hace falta decir que en cada vértice de cada hexágono hay un átomo de carbono; en realidad todas estas fórmulas se pueden considerar como “esquemas” (entre “comillas” porque son esquemas muy simples, muy parecidos a la realidad).

Se esquematiza (y este sí es un verdadero esquema) el antraceno, con tres hexágonos, así:





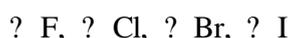
en el que se ha indicado una posible numeración de sus átomos de carbono para concretar la situación de los radicales unidos a la molécula, si los hubiera.

Los hidrocarburos pueden tener enlazados, a ellos, radicales que no sean hidrocarburos; quiere decirse que un átomo (o más) de hidrógeno de un hidrocarburo admite ser reemplazado por un radical que no sea hidrocarburo; de esa forma se consigue la amplísima cantidad existente de compuestos orgánicos distintos; los hidrocarburos, repetimos, son compuestos orgánicos cuyas moléculas están formadas sólo por átomos de hidrógeno y por átomos de carbono, como se deduce de la misma palabra hidrocarburo, pero al sustituir átomos de hidrógeno, de los hidrocarburos, por radicales que no sean radicales de hidrocarburos, se obtiene la totalidad de los compuestos orgánicos.

## RADICALES NO HIDROCARBUROS

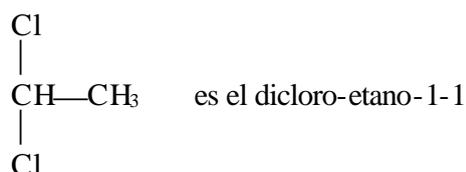
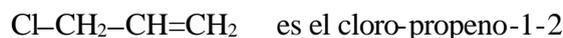
### 1º. HALOGENUROS

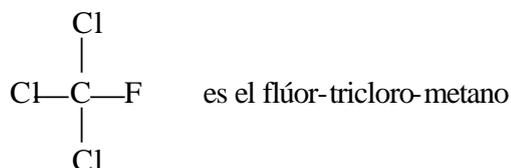
Los radicales de los halógenos son:



Para designar a cualquier halógeno en general, no puede utilizarse la letra H, letra inicial de la palabra halógeno, porque se confundiría con el átomo de hidrógeno; debido a ello se distinguen con una X mayúscula aunque, como se comprobará en el desarrollo del texto, pocas veces se necesitará utilizar la citada X mayúscula; normalmente se emplean los símbolos F, Cl, Br e I.

Se designan los halogenuros poniendo el nombre del halógeno delante de la nomenclatura del hidrocarburo; se nombran así:



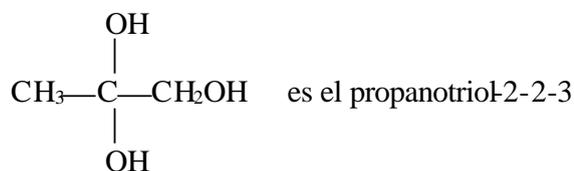


## 2°. ALCOHOLES

El radical de los alcoholes es:

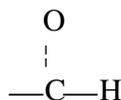


y al sustituir un átomo (o más) de hidrógeno de un hidrocarburo por este radical, se obtiene un alcohol; la nomenclatura del alcohol es la misma que la del hidrocarburo de igual número de átomos de carbono, pero terminándola con el sufijo **ol** ; por ejemplo:



## 3°. ALDEHIDOS

El radical de los aldehydos es:



y al sustituir un átomo (o más) de hidrógeno de un hidrocarburo, por este radical, se obtiene un aldehido; la nomenclatura del aldehido es la misma que la del hidrocarburo de igual número de átomos de carbono, aunque terminándola con el sufijo **al** ; por ejemplo:





$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$  es la propanona

$\text{CH}_2\text{=CH-CO-CH}_3$  es la butenona-1-3

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH=CH}_2$  es la pentenona-4-3

Aclaremos esta última nomenclatura; como en la palabra pentenona la segunda vocal **e**, que indica que existe un doble enlace, está situada antes que el sufijo **ona**, que indica que existe una cetona, la posición 4 del doble enlace tiene que colocarse antes que la posición 3 del radical cetona.

Otro ejemplo de cetona:

$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CO-CO-CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$  es la pentadiona-3-4? ol-5? metil-2

Se vuelve a insistir porque es fundamental: lo importante es la fórmula, no el nombre; toda nomenclatura que sea adecuada para representar bien a una fórmula, desarrollada ó semidesarrollada, es correcta.

## 5°. ÉTERES

Los éteres tienen el radical que sigue:

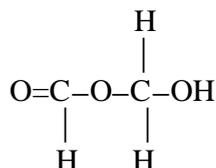


o sea, el átomo del oxígeno; sus enlaces, igual que los del radical cetona, tienen que ir unidos a dos átomos de carbono, ya que si uno de ellos estuviera unido a un átomo de hidrógeno resultaría el radical de los alcoholes; se nombran los éteres interponiendo el vocablo **oxi** entre los nombres de los dos hidrocarburos (o compuestos orgánicos) que separa el átomo de oxígeno; se nombran así:

$\text{CH}_2\text{=CH-O-CH}_3$  es el eteno-oxi-metano

$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-O-C=O} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{H} \end{array}$  es el propano-metil-2-oxi-metanal

Fíjense en que se acaba de indicar que el vocablo **oxi** se interpone entre los nombres de los dos hidrocarburos (o compuestos orgánicos); en efecto, una vez definidas las nomenclaturas de los halogenuros, de los alcoholes, de los aldehidos y de las cetonas, se pueden ya exponer las nomenclaturas de los compuestos orgánicos cuyas moléculas tengan un grupo funcional que no sea hidrocarburo (o más de un grupo funcional); **a los radicales también se les denominan grupos funcionales**; por ello, de ahora en adelante hablaremos de compuestos orgánicos en lugar de hidrocarburos; por ejemplo, el metanal-oxi-metanol tiene la fórmula:



y el grupo funcional *oxi* no separa a dos hidrocarburos, sino que separa a dos compuestos orgánicos.

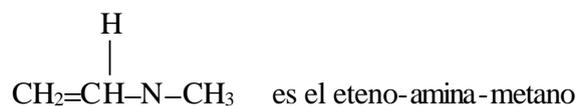
Uno de los dos grupos funcionales  $=\text{C}=\text{O}$  de la pentadiona citada como último ejemplo de las cetonas, está unido a un grupo alcohol, que no es un hidrocarburo; el radical *oxi*, del propano-metil-2-oxi-metanal (segundo ejemplo de los éteres) está unido a un grupo metanal, que tampoco es un hidrocarburo.

## 6°. AMINAS

Los grupos funcionales (o radicales) de las aminas tienen su origen en el amoníaco; son 3 ; estos:



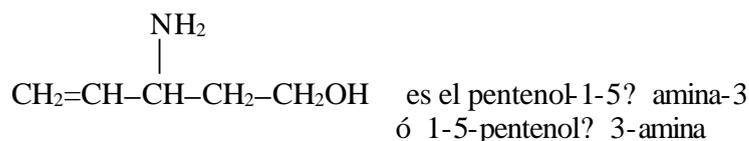
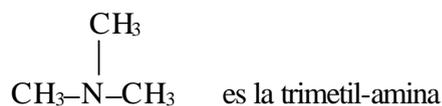
y las aminas se forman cuando los enlaces de los radicales (1) se unen a átomos de carbono de compuestos orgánicos; su nomenclatura es muy simple: introduciendo la palabra *amina* en el nombre del compuesto orgánico; veamos unos ejemplos:



aunque la palabra *amina* se debe de colocar al final de la nomenclatura, y a los otros componentes de la molécula se les suele designar por el nombre de sus radicales; quiere decirse que la amina anterior suele nombrarse así:

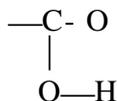
etileno-metil-amina

de las dos maneras se entiende cual es la fórmula, que es lo importante; más ejemplos:

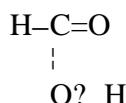


## 7°. ÁCIDOS

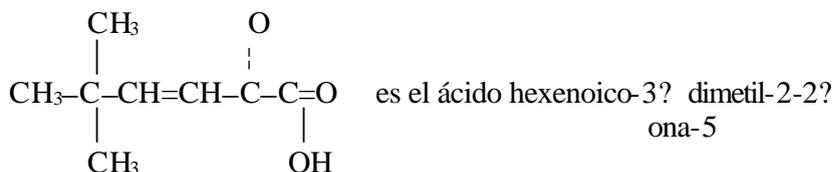
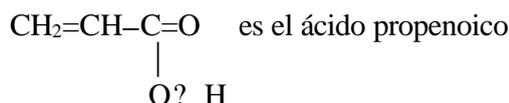
Los ácidos tienen el grupo funcional:



y su nomenclatura es la misma que la del compuesto orgánico de igual número de átomos de carbono, aunque terminándola con el sufijo **ico** ; además, la nomenclatura suele ir precedida de la palabra **ácido**; veamos unos ejemplos:



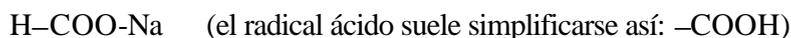
es el ácido metanoico, y es el único ácido en el que el enlace libre del radical ácido está unido a un átomo de hidrógeno



y en la nomenclatura el 3 indica la posición del enlace doble, el 2 y el 2 la posición de los dos radicales metilos y el 5 la posición del radical cetona; no se indica en la nomenclatura la posición del radical ácido porque siempre tiene que estar al final de la cadena; el radical ácido siempre está situado al final de la cadena, aunque la molécula contenga más de un radical ácido, caso que será analizado más adelante.

## 8°. ÉSTERES

Los ésteres son las sales de los ácidos de los compuestos orgánicos, pero sólo cuando el átomo de hidrógeno del radical ácido sea sustituido por un radical orgánico; se aclara este concepto suponiendo que el ácido sea el metanoico (que también se denomina ácido fórmico); si el átomo de hidrógeno del radical ácido es sustituido por un átomo de sodio, formándose el compuesto:

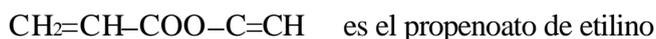


lo que se obtiene **no** es un éster sino una sal, que es el metanoato sódico ó formiato sódico; pero si el átomo de hidrógeno del radical ácido es reemplazado por un radical orgánico, por ejemplo:



entonces sí es un éster lo que se formado; es el formiato (o metanoato) de etilo; los ésteres se nombran igual que las sales: sustituyendo la terminación **ico** del ácido por la terminación **ato** de la sal; maticemos; si el vocablo **ico**, del ácido fórmico, se sustituye por el vocablo **ato** resulta como nombre de su sal la palabra formato, y no es formato sino formiato como se le llama a la sal; en general, cuando delante de la **i** del vocablo **ico** hay una consonante “es frecuente” que la **i** no se suprime; por ejemplo, las sales del ácido butírico se denominan butiratos (sin suprimir la **i**, por estar la consonante **r** delante del vocablo **ico**), pero las sales del ácido acético se llaman acetatos, y no “acetiatos” a pesar de estar la consonante **t** delante del vocablo **ico**; por eso se dijo antes que “es frecuente”, o sea que hay excepciones a la regla antes citada.

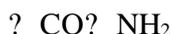
Se indican otros ejemplos de nomenclaturas de ésteres:



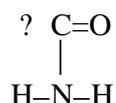
ya que el hidrocarburo es el hexadieno-1-3, y el ácido de su mismo número de átomos de carbono es el ácido hexadienoico-1-3.

## 9º. AMIDAS

El radical de las amidas es:



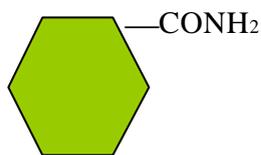
y desarrollado:



o sea, como si el grupo funcional **-OH** del grupo funcional ácido se sustituyera por el grupo funcional **-NH<sub>2</sub>**; **no es incorrecto decir que la amida es una amina ácida, y que la palabra amida es una síntesis de los vocablos amina-ácida**; las amidas se nombran, simplemente, añadiendo al nombre del correspondiente compuesto orgánico la palabra amida; el átomo de carbono del radical amida suele incluirse, como otro átomo de carbono más, en la cadena total de átomos de carbono del compuesto, por ejemplo:

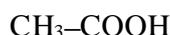


y no la metano-amida; aunque este último método de denominación no se emplea cuando el radical amida se une a un compuesto aromático, es decir:

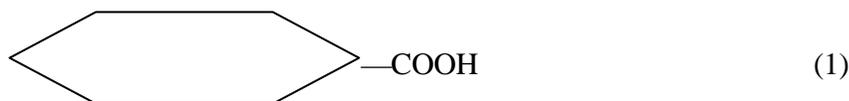


es la benceno-amida, también llamada **benzamida**.

Con los ácidos aromáticos también se sigue, en sus denominaciones, este último concepto que se acaba de indicar, cosa que no se dijo al analizar las nomenclaturas de los ácidos; en efecto, así como en el ácido etanoico:



el átomo de carbono del radical  $\text{-COOH}$  se “suma” al otro átomo de carbono de la cadena, en el ácido bencenoico no se realiza tal “suma”; en el ácido bencenoico, que habitualmente se denomina ácido benzoico, el átomo de carbono del radical ácido está unido al anillo bencénico (al benceno suele llamársele anillo bencénico) así:

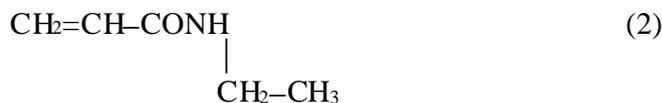


y la molécula del ácido tiene siete átomos de carbono; más claro, el benceno-metil (o metil-benceno), tiene la fórmula semidesarrollada:



y comparando estas dos últimas fórmulas, al ácido (1) se le podría denominar ácido metil-bencenoico, pero se le llama ácido benzoico (ó bencenoico).

Se exponen más fórmulas de amidas:



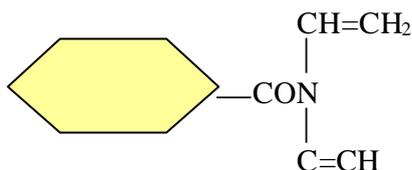
en la que un átomo de hidrógeno, de los dos enlazados al átomo de nitrógeno, ha sido reemplazado por el radical etilo; si este átomo de hidrógeno no hubiera sido reemplazado por el radical etilo, la nomenclatura de la molécula (2) sería propeno-amida; pero la fórmula (2) tiene un radical etilo (o etil) que hay que incluir en su nomenclatura y, para aclarar que va unido al átomo de nitrógeno, suele ponerse delante del nombre del radical la letra N mayúscula, que es la primera letra de la palabra nitrógeno; quiere decirse que la nomenclatura de la fórmula (2) podría ser:

propeno-amida-N-etilo

pero en el caso de las amidas las nomenclaturas resultan más expresivas y claras cuando concluyen con la palabra amida, por lo que la denominación más acertada de la fórmula (2) es:

N-etilo-propeno-amida

Otro ejemplo:



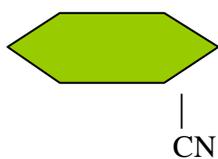
es la N-etileno-N-etilino? benceno-amida o, mejor, la N-etileno-N-etilino? benzamida.

## 10°. NITRILOS

El radical de los nitrilos es:

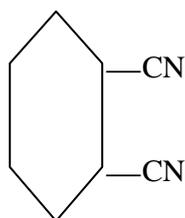


y se nombran añadiendo la palabra nitrilo al nombre del compuesto al que se unen; en el caso de los nitrilos ocurre lo mismo que con los ácidos y que con las amidas sobre si el átomo de carbono, del radical nitrilo, se considera, o no se considera, formando parte de la cadena fundamental de átomos de carbono, es decir:

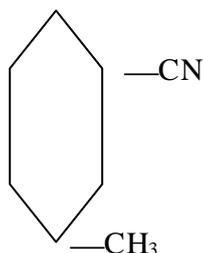


es el benceno-nitrilo (o benzonitrilo)

Otros ejemplos:



es el orto-benzodinitrilo

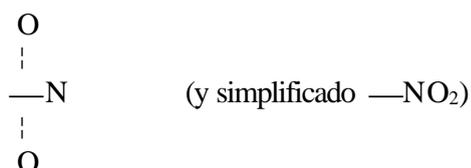


es el meta-metil-benzonitrilo

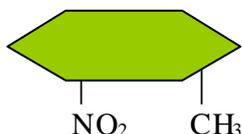
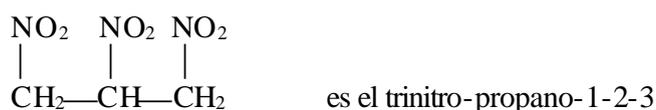
poniendo la palabra metilo (o metil) delante, en la nomenclatura del correspondiente compuesto orgánico, para que la nomenclatura finalice con la palabra nitrilo (igual que se dijo para las amidas).

## 11º. NITROCOMPUESTOS

Son los compuestos que tienen en su molécula el radical:



Fíjense en que el nitrógeno, en el grupo “nitro”, tiene 5 enlaces (en los compuestos “nitrogenados” orgánicos ya estudiados, el nitrógeno contaba con 3 enlaces); se nombran los nitrocompuestos introduciendo, en la nomenclatura del correspondiente compuesto orgánico, el vocablo nitro, pero en este caso delante; veamos unos ejemplos:



es el orto-nitro-metil-benceno o, también,  
el orto-nitro-benceno-metil

## NOMBRES GENÉRICOS O COMUNES

Algunos compuestos orgánicos, sobre todo los ácidos, tienen nombres genéricos; los nombres

genéricos se utilizan más habitualmente que los que se acaban de citar y explicar; se relacionan casos de nombres genéricos:

$\text{H-COOH}$  es el ácido fórmico

$\text{CH}_3\text{-COOH}$  es el ácido acético

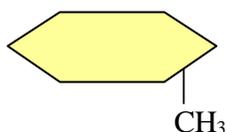
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$  es el ácido propiónico

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$  es el ácido butírico

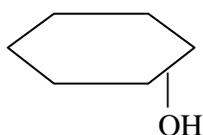
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-COOH}$  es el ácido esteárico, que contiene 16 grupos  $\text{-CH}_2\text{-}$  y que se han expresado entre paréntesis, con un 16 a modo de subíndice, para simplificar su fórmula

$\text{HOOC-COOH}$  es el ácido oxálico

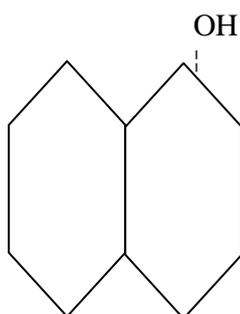
$\text{COOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$  es el ácido succínico



es el tolueno

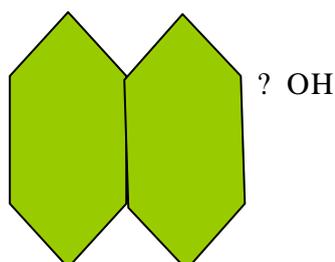


es el fenol



es un naftol

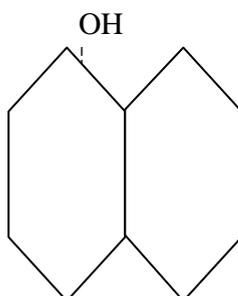
y decimos “un” naftol (la palabra “naftol” tiene su origen en el naftaleno) porque existe otro, que es el que sigue:



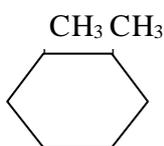


siendo este último el naftol-2 y el anterior el naftol-1; téngase en cuenta que el naftol-3 (que tendría su grupo  $\text{OH}$  donde indica la flecha en esta última fórmula) es el mismo que el naftol-2 ya que, en los dos casos, el grupo  $\text{OH}$  está en posición orto con respecto a uno de los vértices de uno de los 2 hexágonos, el de arriba o el de abajo; en realidad, los hexágonos de las moléculas del benceno **son regulares** pero es correcto esquematizarlos alargados y así, alargados, se interpretan como vértices los de arriba y los de abajo, **PERO SUS 6 ÁNGULOS SON TODOS IGUALES**.

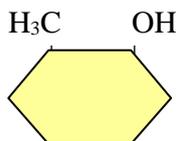
Además, también este es el naftol-1 :



o sea que la numeración de los átomos de carbono puede iniciarse por cualquiera de los 2 “vértices” de arriba.



es un xileno (el orto)



es un cresol (el orto)

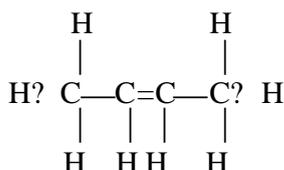
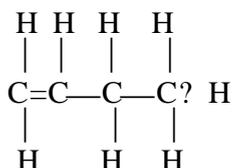
obsérvese que este cresol, que es el orto-metil-fenol, también podría denominarse orto-hidroxi-tolueno.

Se han relacionado solamente algunos nombres genéricos; más adelante, además de repetir los acabados de exponer, se citarán otros nombres genéricos.

## ISOMERÍA

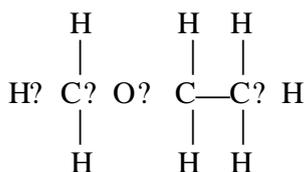
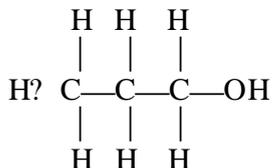
Dos moléculas son isómeras cuando tienen la misma fórmula simple pero distinta fórmula desarrollada. Hay varios tipos de isomería, y se van a analizar mediante ejemplos.

**Ejemplo primero.** La fórmula simplificada  $\text{C}_4\text{H}_8$  es válida para cada uno de los dos compuestos:



A estos isómeros se les denomina isómeros de posición, porque la fórmula desarrollada de la molécula es distinta según la posición del grupo funcional (grupo funcional es la denominación común de un doble enlace, de un triple enlace, de un radical alcohol, de un radical aldehído, de un radical ácido, de un radical amida, etc..., o sea, la denominación de todo grupo que haga que su compuesto orgánico no sea un hidrocarburo saturado).

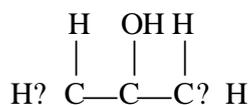
**Ejemplo segundo.** La fórmula simplificada  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  es válida para cada uno de los dos compuestos:



siendo el primer compuesto el propanol y el segundo compuesto el metano-oxi-etano.

A estos tipos de isómeros se les denominan isómeros funcionales, porque sus fórmulas desarrolladas (por supuesto, **las fórmulas desarrolladas son las verdaderas fórmulas**) tienen distintos grupos funcionales; una tiene el grupo funcional de los alcoholes y la otra tiene el grupo funcional de los éteres.

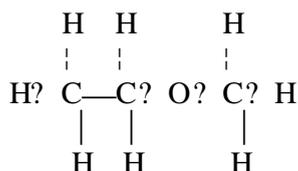
El propanol tiene otro isómero, pero de posición; el que sigue:





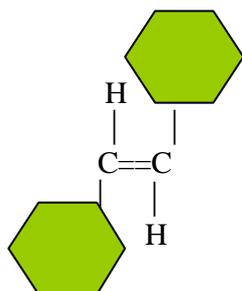
siendo este el propanol-2, y el anteriormente desarrollado el propanol-3.

También fíjense en que la fórmula del éter, si se expone así:

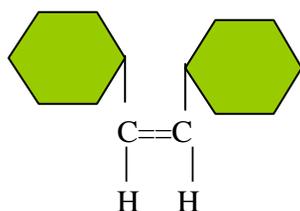


no resulta un isómero de él, ya que es la misma fórmula, porque el metano-oxi-etano es el mismo compuesto que el etano-oxi-metano; en los dos casos se trata de dos radicales, uno etílico y otro metílico, unidos los 2 por un átomo de oxígeno.

**Ejemplo tercero.** El eteno y el benceno pueden formar estos dos compuestos:



isómero trans



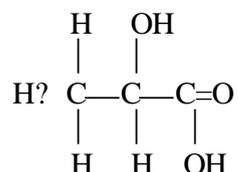
isómero cis

cuya fórmula simplificada para los dos es  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_2$ ; se diferencian los dos compuestos en que los dos grupos benceno pueden estar en posiciones opuestas, respecto al doble enlace del eteno, o en la misma posición; como la “figura geométrica” de la fórmula desarrollada varía de uno a otro compuesto, a este tipo de isomería se le llama isomería geométrica, y se distingue un compuesto del otro anteponiendo a su nomenclatura normal el vocablo **trans** (para la molécula en la que están más “alejados” los bencenos) o el vocablo **cis** (para la molécula en la que están más “próximos” los bencenos); concretamente, las moléculas anteriores pueden denominarse, respectivamente, trans-difenil-eteno y cis-difenil-eteno.

**Aclaremos que al radical del benceno no se le llama bencenil; se le denomina radical fenil (o**

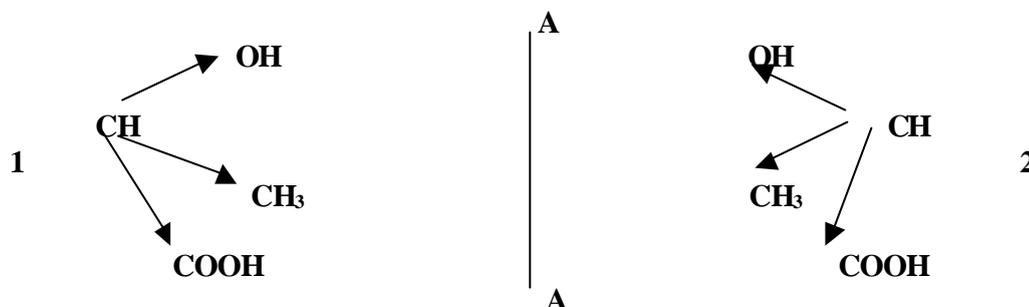
fenilo).

**Ejemplo cuarto.** El ácido láctico tiene esta fórmula desarrollada:



es decir, es el ácido propanoico? 2-ol (también denominado ácido propanoico).

Pues bien, los grupos que integran la molécula del ácido láctico pueden estar distribuidos, en el espacio, de dos maneras distintas, que se van a esquematizar como a continuación se indica:



En el caso de que A-A fuera un espejo, y la molécula 1 estuviera delante del espejo, detrás del espejo se vería la molécula 2; puede resultar curioso que sea el grupo



(que es prácticamente el más simple) el “distribuidor” de los demás grupos; es cierto que estas 2 moléculas no parecen isómeras, pero son isómeras y, además, teniendo las mismas características físicas y químicas; nos preguntamos entonces, **¿en que se diferencian?**, y la respuesta es que se diferencian en su comportamiento con la luz polarizada, porque uno de los isómeros hace girar al plano de la luz polarizada hacia la derecha y el otro isómero hace girar al plano de la luz polarizada hacia la izquierda; debido a ese comportamiento con la luz polarizada, a este tipo de isomería se le denomina isomería óptica; a las moléculas isómeras-ópticas se las suele llamar *enantiomorfos*, que quiere decir formas opuestas, porque *enantio* significa opuesto en griego.

Aunque aparentemente la isomería óptica no parezca importante, si lo es en la vida humana, porque es frecuente la existencia de isómeros ópticos entre los amino-ácidos, y las proteínas son moléculas gigantes que contienen muchos amino-ácidos; pues bien, las últimas investigaciones parecen indicar que, en los procesos naturales del cuerpo humano, sólo se consume y proporciona energía uno de los dos isómeros; el estudio completo de esas investigaciones es muy complejo y se sale de los límites de este texto.

Para distinguir los dos isómeros ópticos se utilizan los vocablos **dextrógiro y levógiro**; cuando la

molécula hace girar al plano de la luz polarizada hacia la derecha se dice que es una molécula dextrógira, y cuando la molécula hace girar al plano de la luz polarizada hacia la izquierda se dice que es una molécula levógira; no obstante son sólo las primeras letras de las palabras dextrógiro y levógiro, pero mayúsculas, las que se emplean para diferenciar a los dos isómeros; los dos isómeros del ácido láctico se designan así:

ácido D-láctico y  
ácido L-láctico

Aclaremos que luz polarizada es la luz que se propaga en dos planos perpendiculares entre sí ; cuando un haz de luz normal incide, y atraviesa, sobre determinados cristales como, por ejemplo, el espato de Islandia, “salen” del cristal dos haces de luz situados en dos planos perpendiculares entre sí; a esos dos haces de luz es a los que se les llama luz polarizada ; el espato de Islandia es una modalidad cristalina del carbonato cálcico.

## COMPUESTOS ALIFÁTICOS

### HIDROCARBUROS

Los hidrocarburos, que son los compuestos orgánicos cuyas moléculas solamente contienen átomos de hidrógeno y átomos de carbono, se encuentran en la Naturaleza, fundamentalmente, en estas tres sustancias:

**petróleo (o petróleos, que son líquidos viscosos)**  
**gas natural y**  
**hulla (que es sólida)**

Se analizan las tres sustancias.

### PETRÓLEOS

El petróleo tiene su origen en antiguos depósitos vegetales que, debido a movimientos de las tierras, quedaron enterrados bajo la corteza terrestre **hace cientos de millones de años**; posteriormente, esos depósitos vegetales se descompusieron y, en ausencia del aire, se transformaron en petróleos; parece ser que la mayor parte de los depósitos vegetales enterrados hace cientos de millones de años fueron cubiertos por aguas, por lo que se sospecha que bajo la corteza terrestre del fondo de los mares y de los océanos es posible que existan cantidades muy abundantes de petróleos aún no descubiertas. La descomposición de los depósitos vegetales estuvo favorecida por las altas presiones ejercidas por las tierras que estaban encima de ellos, y también por las temperaturas, que son más altas en el interior de la tierra que en la corteza terrestre aérea.

Al analizar el estudio de la hulla se dirán, sobre su origen, los mismos conceptos acabados de citar,

aunque algo ampliados.

Los petróleos se encuentran, por supuesto, debajo de la corteza terrestre, tanto aérea como submarina, formando extensas bolsas de las que se extrae el petróleo perforando la citada corteza terrestre ; el petróleo, contenido en sus bolsas, está sometido a las altas presiones que originan las tierras que tiene encima y, al efectuar la perforación, la presión a la que está sometido el petróleo le “obliga” a que suba a la superficie, donde es recogido y conducido a sus refinerías.

Los distintos petróleos tienen composiciones muy variables; quiere decirse que no todos los petróleos son iguales ; sus hidrocarburos varían de unos yacimientos a otros ; también las impurezas que contienen los petróleos varían de unos yacimientos a otros, y esto implica que las refinerías tengan que contar con medios técnicos que permitan adaptarlas a cada tipo de petróleo; **la más nociva de las impurezas suele ser el azufre**, y los petróleos que contienen más cantidad de azufre son los menos apreciados por el mercado.

El petróleo tal y como sale de sus yacimientos se denomina petróleo crudo y carece de utilidad práctica ; sus componentes son los que tienen una enorme utilidad práctica, y se obtienen sus componentes descomponiendo el petróleo ; **el petróleo se descompone en las denominadas refinerías de los petróleos**, y se descompone el petróleo sometiéndolo a una destilación fraccionada ; la destilación fraccionada consiste en calentar los petróleos, en unas columnas cilíndricas llamadas columnas de fraccionamiento, en las que se separan los compuestos más volátiles, que son los “van” a las zonas altas de los cilindros-columnas, de los menos volátiles ; el resultado es que se llegan a obtener hasta ocho productos fundamentales, que son los siguientes, relacionados de más ligeros a más pesados:

gases  
 éteres del petróleo  
 naftas  
 gasolinas  
 kerosenos  
 mezclas de gas-oil y de fuel-oil  
 aceites lubricantes y  
 asfaltos

**El gas (o los gases)** suele ser una mezcla de metano, etano, propano y butano, o sea una mezcla de los hidrocarburos que contienen de 1 a 4 átomos de carbono y que, **para simplificar**, se puede designar así:  $\text{CH}_4$ — $\text{C}_4\text{H}_{10}$  (o sea, metano—butano) ; el gas se utiliza fundamentalmente para descomponerlo sometiéndolo al tratamiento denominado cracking; más adelante se analiza el cracking.

**Los éteres del petróleo** están formados por los hidrocarburos  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ — $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , o sea el pentano y el hexano ; pero, ojo, esto no quiere decir que los éteres sólo contengan pentano y hexano, ya que pueden tener, y de hecho tienen, butano, heptano, etc. El pentano y el hexano son los compuestos más abundantes de los éteres, pero no son los únicos; igual ocurre con los demás derivados del petróleo; quiere decirse que se están citando los hidrocarburos más abundantes de cada uno de los ocho productos fundamentales. Los éteres pueden utilizarse como disolventes, pero su empleo más frecuente es como materia prima en el proceso denominado cracking ; los productos de su cracking son: eteno, etino, propeno, etc...; más adelante, como se acaba de decir, se analiza el cracking. Evidentemente los éteres del petróleo no tienen relación alguna con los éteres definidos en las nomenclaturas.

**Las naftas** suelen estar integradas por  $C_6H_{14}$ — $C_7H_{16}$ , pudiéndose utilizar, igual que los éteres, como disolventes, pero su principal uso es para producir “gas ciudad” en aquellas poblaciones, de número de habitantes importante, que carezcan de gas natural.

**Las gasolinas**, utilizadas como combustibles en los vehículos automóviles, están formadas por la gama de hidrocarburos que sigue:  $C_6H_{14}$ — $C_{12}H_{26}$ ; obsérvese que el hexano y que el heptano los contienen tanto las gasolinas como las naftas; este hecho corrobora lo que se dijo antes de que las composiciones que se están citando no son rigurosas; en las gasolinas hay, por ejemplo, moléculas de los hidrocarburos  $C_5H_{12}$  y  $C_{13}H_{28}$ .

**Los kerosenos**, también utilizados como combustibles, suelen estar integrados por la gama de hidrocarburos que sigue:  $C_{12}H_{26}$ — $C_{18}H_{38}$ ; últimamente a los kerosenos se les está aplicando el cracking para generar gasolinas.

**El gas-oil y el fuel-oil**, también utilizados los dos como combustibles, suelen estar formados por los hidrocarburos comprendidos, aproximadamente, entre estos dos:  $C_{18}H_{38}$  y  $C_{40}H_{82}$ , incluidos ellos mismos; en el gas-oil abundan más los hidrocarburos de cadenas de más bajo número de átomos de carbono, y en el fuel-oil abundan los hidrocarburos de cadenas de átomos de carbono de tipo medio (queremos decir con esto del “tipo medio” que, en el fuel-oil, son pocas las moléculas que tienen cadenas de átomos de carbono cercanos a los 40 átomos de carbono). El gas-oil se emplea como combustible de los motores diesel y el fuel-oil es muy utilizado para, al quemarlo, originar el calor que necesitan los hornos de industrias diversas: cementos, vidrios, porcelanas sanitarias, etc. Tanto el gas-oil como el fuel-oil también son muy empleados para, al quemarlos, conseguir el calor necesario para generar vapor de agua en las calderas industriales, y para producir agua caliente (sin presión) en las calderas domésticas; en las calderas domésticas, por el hecho de estar instaladas en zonas urbanas, es preferible el gas-oil, porque los gases que se desprenden al quemar el gas-oil son menos contaminantes que los gases que se desprenden al quemar el fuel-oil.

Es interesante indicar que, para combatir la contaminación, se está imponiendo el uso de los combustibles “más limpios”; por ejemplo el gas natural está siendo muy utilizado en la industria del vidrio; otro ejemplo, el “gas ciudad” está siendo muy utilizado en las calderas domésticas; habrá comprobado el alumno que es posible emplear distintos combustibles para idénticas misiones.

**Los aceites lubricantes**, utilizados por supuesto como lubricantes, también están integrados por los hidrocarburos comprendidos entre los dos acabados de citar,  $C_{18}H_{38}$  y  $C_{40}H_{82}$ , incluidos ellos mismos; y también los hidrocarburos existentes en los asfaltos son los comprendidos entre estos dos últimos hidrocarburos, incluidos ellos mismos; tanto en los aceites lubricantes como en los asfaltos abundan más los hidrocarburos con un número de átomos de carbono próximo (o igual) a 40, aunque existiendo pequeñas cantidades de hidrocarburos con un número de átomos de carbono ligeramente superior (o igual) a 18; pero, ojo, hay una importante diferencia en la composición de las cuatro sustancias cuyas moléculas cuentan con cadenas de átomos de carbono que van desde los 18 átomos de carbono hasta los 40 átomos, y esa diferencia las originan las impurezas; el gas-oil es, de las cuatro sustancias, el que menos impurezas tiene, siguiéndole el fuel-oil, después los aceites lubricantes y, por último, los asfaltos, que son las sustancias que más impurezas contienen; concretar cuáles son esas impurezas es difícil, ya que cada yacimiento de petróleo tiene impurezas distintas; por ejemplo, los petróleos de Venezuela contienen más azufre que los petróleos del Oriente Medio.

**Los asfaltos** se usan en la construcción de carreteras y de otras obras públicas; se emplean en la construcción de las carreteras porque no son volátiles, y no son volátiles porque sus impurezas les impiden ser volátiles.

## GAS NATURAL

El origen del gas natural es análogo al del petróleo pero, dado que apenas contiene impurezas, se supone que los vegetales que lo formaron tenían una composición especial, y que también fueron especiales las condiciones de presión y de temperatura a las que se sometieron cuando fueron creados.

El gas natural tiene una composición parecida a la de los gases que se obtienen mediante la destilación fraccionada del petróleo, **aunque es más rico en metano que los gases de los petróleos**; puede llegar a contener hasta el 80 % , en peso, de metano.

Igual que el petróleo, el gas natural se encuentra en bolsas subterráneas; se extrae el gas natural perforando la corteza terrestre y, por el agujero realizado, el gas sale al exterior siendo conducido a sus depósitos de almacenamiento; desde estos depósitos, mediante gaseoductos, el gas natural puede ser enviado a las ciudades o a las industrias, para su consumo como combustible; también suele transportarse licuado, en aquellos casos en los que los lugares de consumo estén alejados y la instalación del gaseoducto sea cara; el gas natural se licua fácilmente simplemente comprimiéndolo; por ejemplo, el gas natural que se consume en las Islas Canarias se transporta licuado.

El gas natural, como se ha dicho, apenas contiene impurezas y por eso es un combustible muy estimado; tanto es así que en las zonas que pueden ser abastecidas por gas natural está desplazando, el gas natural, al resto de los demás combustibles (gas-oil, fuel-oil, propano-butano, gas ciudad, etc...)

Es interesante recordar que el gas natural es la materia prima fundamental para obtener el helio; de un 3 % a un 4 % , en peso, del gas natural es helio, concepto que también se expone en el texto de la Química Inorgánica al estudiar el helio; cuando el gas natural se licua, el helio que contiene no se licua quedándose en su estado gaseoso y, separando el gas del líquido, se obtiene el helio; la existencia de helio en el gas natural no ha sido explicada con razonamientos convincentes.

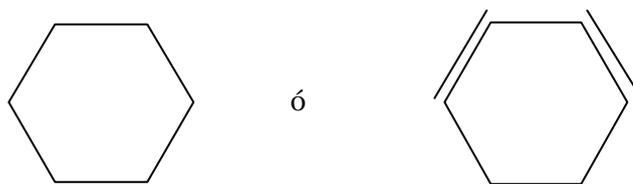
Se acaban de nombrar, entre paréntesis, dos combustibles no citados antes y que también proceden de los petróleos: propano-butano y gas ciudad (el gas ciudad se citó ligeramente). Los combustibles butano-propano (ó propano-butano, es lo mismo) y gas ciudad se obtienen, respectivamente, de los gases del petróleo y de las naftas; al someter a presión (comprimir) los gases del petróleo, los dos gases que antes se licuan son el propano y el butano, por lo que es fácil separarlos de los otros dos gases, que son el metano y el etano; el gas ciudad se obtiene de las naftas aplicándoles el tratamiento denominado cracking que será analizado al estudiar los alquenos; dado que ha sido nombrado varias veces el tratamiento denominado cracking, adelantemos que el cracking lo que produce es rotura de moléculas y, consecuencia de esas roturas, la transformación de hidrocarburos de 6 ó 7 átomos de carbono en hidrocarburos de 1, 2 ó 3 átomos de carbono.

## HULLA

Se va a repetir, para explicar el origen de la hulla, lo mismo que se dijo sobre el origen de los petróleos, aunque ampliado. El que unos vegetales se transformaran en hullas en lugar de en petróleos puede ser debido a que, los vegetales que se transformaron en hullas, contuvieran mayor proporción de maderas que los que se transformaron en petróleos. Seguidamente se expone el origen de la hulla.

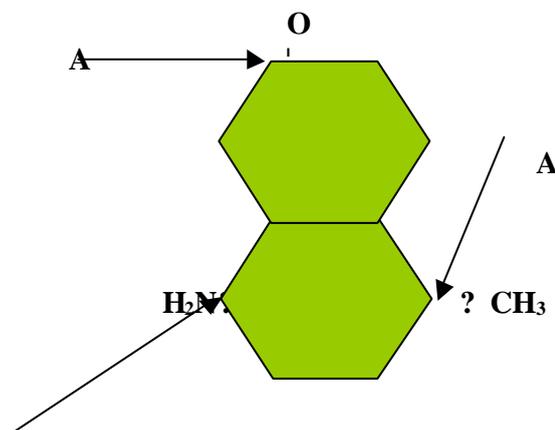
La hulla se originó hace cientos de millones de años; en aquellas épocas, numerosas especies vegetales, y debido a movimientos de la corteza terrestre, pasaron de la superficie al interior de las tierras, quedando sometidas a la presión creada por el peso de las masas de tierras que se colocaron encima de las especies vegetales; además de a fuertes presiones, los vegetales también estuvieron sometidos a elevadas temperaturas, porque la temperatura en el interior de La Tierra es superior a la temperatura del exterior; la presión y la temperatura hicieron que se descompusieran los componentes de los vegetales, pero en ausencia de aire, y cuando los compuestos orgánicos se descomponen en ausencia de aire lo normal es que sus moléculas pierdan oxígeno, aumentando su proporción en carbono; tanto es así que la madera tiene un 50 % de carbono y un 40 % de oxígeno, y la hulla lo que contiene es un 80 % de carbono y menos de un 10 % de oxígeno; también tiene la hulla entre un 6 % y un 8 % de hidrógeno; el resto, hasta completar el 100 % de sus componentes, lo integran un número elevado de elementos distintos (casi 30), siendo los más abundantes el nitrógeno y el azufre; mientras no se diga lo contrario, los tantos por ciento son siempre en peso.

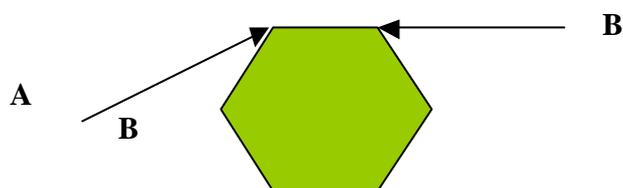
La estructura molecular de la hulla es muy compleja; está integrada, en gran proporción, por moléculas de benceno enlazadas entre sí formando cadenas de anillos bencénicos. Cuando se estudien los hidrocarburos aromáticos se aclarará la estructura molecular del benceno; ahora sólo recordaremos que sus fórmulas desarrolladas (aunque “esquemáticas”) son:



es decir, un simple hexágono ó el hexágono con tres enlaces dobles.

La estructura molecular de la hulla, como se ha dicho, está integrada, en gran proporción, por cadenas de anillos bencénicos; pues bien, una parte de la cadena puede tener la forma del esquema:

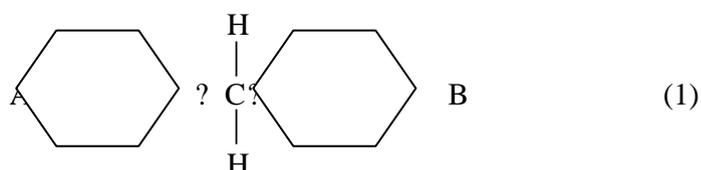




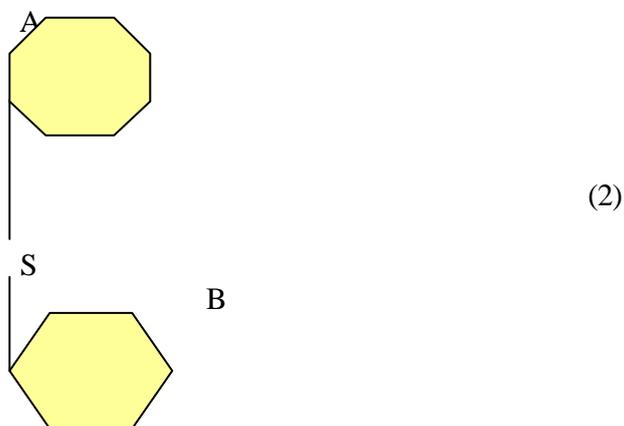
y sólo se ha expuesto una pequeñísima parte de la cadena para no complicar el esquema, ya que la cadena continúa con muchos más anillos bencénicos.

La cadena de anillos bencénicos de este último esquema no continúa en determinados vértices, como son los señalados con las flechas A, porque sus átomos de carbono están “completos” con cuatro enlaces; los átomos de carbono señalados con las flechas B también tienen cuatro enlaces y también son “finales” de cadena; por el resto de los demás átomos de carbono del esquema puede continuar, y continúa, la cadena de anillos bencénicos.

Si entre los átomos de carbono unidos a los radicales amina y metilo no existiera un doble enlace (normalmente sí existe ese doble enlace), la cadena podría continuar por esos átomos de carbono; en el caso del átomo de carbono unido al átomo de oxígeno, y dado que el enlace es doble, siempre será final de cadena y, además, los enlaces, de ese átomo de carbono, con los dos átomos de carbono contiguos a él, serán siempre simples; la variabilidad de cadenas es tal que, incluso, las cadenas de anillos bencénicos pueden estar enlazadas unas con otras de esta manera:



o de esta otra manera:



debiéndose entender que, tanto en la figura (1) como en la figura (2), el anillo A es el origen de una cadena de anillos bencénicos y el anillo B también es el origen de otra cadena de anillos bencénicos, distinta de la cadena a la cual está unido el anillo A.

Calentando la hulla a unos  $1.100^{\circ}\text{C}$ , en ausencia de aire, se descompone; en general, al proceso de calentamiento en ausencia de aire se le denomina pirólisis, y al no existir aire se evita la oxidación de los componentes de las sustancias que se calientan, en nuestro caso se evita la oxidación de los componentes de las hullas; la descomposición de la hulla, mediante pirólisis, genera un gas, un líquido y un sólido; se analizan seguidamente cada uno de estos productos.

El gas está formado por varios compuestos, siendo los fundamentales  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$ ; de lo que se ha explicado acerca de la composición de la hulla puede intuirse que los distintos componentes que la integran varíen de unos yacimientos a otros y, por eso, los gases producidos en la descomposición de las distintas hullas es posible que contengan, además de los citados, otros gases como, por ejemplo, amoníaco, metanol, etc. Dado que las hullas suelen descomponerse, aplicándoles el tratamiento denominado pirólisis, junto a las instalaciones de los ~~altos hornos~~ de obtención de los arrabios (vulgarmente llamados aceros), al gas de las hullas se le conoce por el nombre de gas de coquerías, y es frecuente utilizarlo como combustible en las citadas instalaciones de los altos hornos.

El líquido se denomina alquitrán de hulla, y es una importante materia prima para producir hidrocarburos aromáticos; aún cuando lo normal es que los petróleos solamente contengan alcanos, se considera necesario aclarar que algunos petróleos contienen hidrocarburos aromáticos, como por ejemplo algunos petróleos de Rusia y, al refinar esos petróleos, se producen y se separan hidrocarburos aromáticos, pero la principal fuente de generación de los hidrocarburos aromáticos es el alquitrán de la hulla. El alquitrán de hulla es un líquido negro y viscoso; de este alquitrán se obtienen, los hidrocarburos aromáticos, por destilación fraccionada; destilación análoga a la del petróleo, pero realizada en columnas cilíndricas más pequeñas.

El sólido es carbono casi puro y es normal utilizarlo como materia prima de los altos hornos de obtención de los arrabios (aceros); se le llama coque ó cok. El coque a veces también se emplea como reductor. De la palabra coque procede la denominación de gas de coquerías que, como se acaba de decir, es el nombre genérico del gas de las hullas.

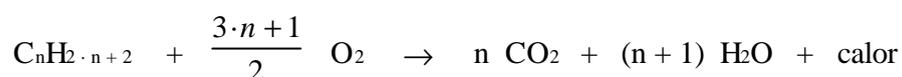
## ALCANOS

Los alcanos se obtienen en las refinerías de los petróleos; sometiendo los petróleos a destilación fraccionada.

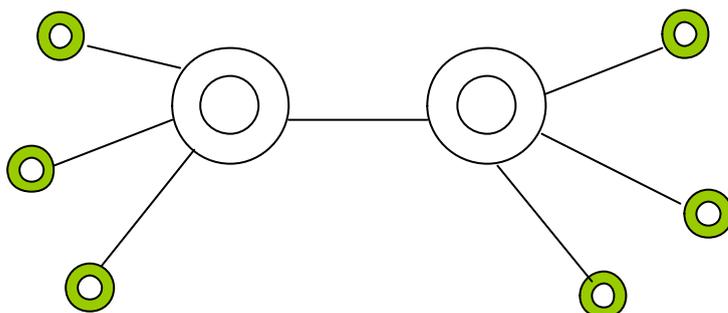
Es característica de los alcanos su estabilidad química; por ello también se les denomina **parafinas**; la palabra parafina quiere decir poca afinidad, o sea poco “afín” a reaccionar, que quiere decir que los alcanos son estables, aunque reaccionan muy bien con el oxígeno del aire a temperaturas relativamente elevadas.

Los alcanos suelen utilizarse como combustibles, porque al reaccionar con el oxígeno del aire desprenden gran cantidad de calor; la reacción puede iniciarse con una simple llama, como la precedente de una cerilla, cuando las moléculas del alcano tienen cadenas de pocos átomos de carbono, pero si las moléculas del alcano tienen cadenas largas, de muchos átomos de carbono, como ocurre con las moléculas del gas-oil ó con las moléculas del fuel-oil, entonces es insuficiente la temperatura de la llama de una cerilla para iniciar la reacción con el oxígeno del aire; para iniciar la combustión de estos hidrocarburos, de cadenas de átomos de carbono largas, es necesaria una temperatura más elevada que la de la llama de una cerilla.

Con exceso de oxígeno, la reacción de oxidación (simplificada) de los alcanos es siempre así:



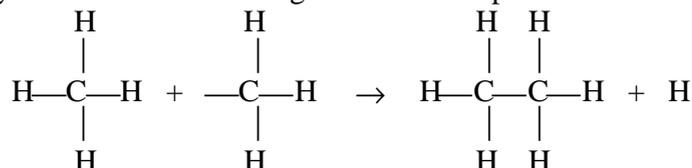
El primer alcano, o sea el metano, suele considerarse que, en el espacio, tiene forma de una esfera (que es el átomo de carbono) unida a cuatro esferas más pequeñas (que son los cuatro átomos de hidrógeno). También el etano suele considerarse que, en el espacio, tiene la forma de la figura que indica este esquema:



representando los anillos mayores a las esferas de los dos átomos de carbono, y los anillos más pequeños a las esferas de los seis átomos de hidrógeno; no están todas las esferas en el mismo plano, ni están todas las esferas a distancias similares; si las esferas de los átomos del carbono están en el plano del papel, hay que imaginar que las esferas de los átomos de hidrógeno están fuera del plano del papel, unas debajo del papel y otras encima del papel.

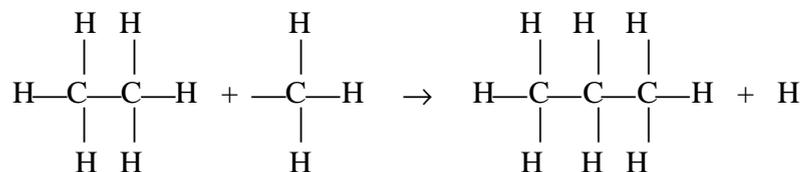
Figuras análogas también suelen considerarse válidas para el propano, el butano, y, en general, para la totalidad de los alcanos.

Es muy útil, para deducir la enorme variedad de isómeros que tienen los alcanos, imaginar que el etano pueda generarse sustituyendo un átomo de hidrógeno del metano por el radical  $\cdot\text{CH}_3$ , es decir:

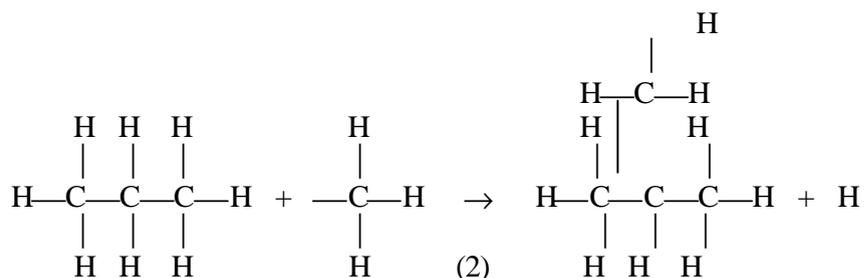
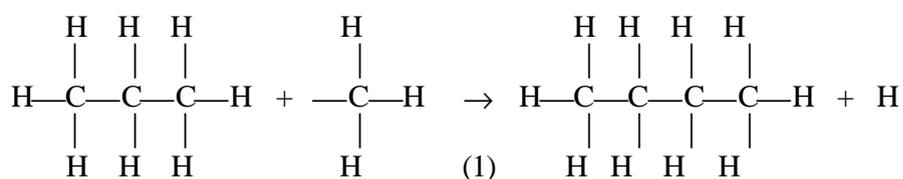


que, ojo, es una reacción imaginaria; también el propano podría generarse (y seguimos con reacciones

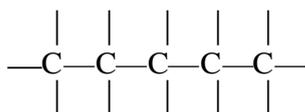
imaginarias) sustituyendo un átomo de hidrógeno del etano por el radical  $\cdot\text{CH}_3$ , o sea:



**y ahora se va a comprender la utilidad de estos procesos imaginarios;** es la que sigue: para obtener el butano a partir del propano existen dos posibilidades, una de ellas es sustituir un átomo de hidrógeno de los carbonos extremos del propano, y la otra sustituir un átomo de hidrógeno del carbono del centro del propano (sustituir, por supuesto, por radicales metilos); se exponen las reacciones imaginarias de estas dos posibilidades:

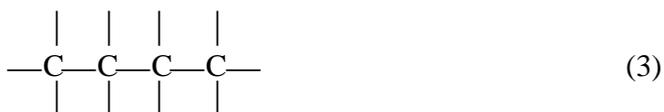


Al hidrocarburo obtenido mediante la reacción imaginaria (1) se le denomina butano (algunos científicos lo llaman n-butano, anteponiendo una “ene” a la palabra butano, por ser n la letra inicial de la palabra normal) y al obtenido mediante la reacción imaginaria (2) se le denomina iso-butano, ya que es un isómero del butano; el estudiante puede intuir que al aumentar el número de átomos de carbono aumente el número de isómeros, pero además ese número de isómeros aumenta en mucha mayor proporción que el número de átomos de carbono; por ejemplo, el decano tiene 74 isómeros; se exponen los dos isómeros del pentano; si representamos al n-pentano, o pentano normal, así:

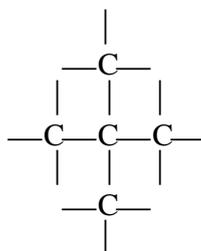


prescindiendo de los átomos de hidrógeno para agilizar las representaciones, sus dos isómeros son este:





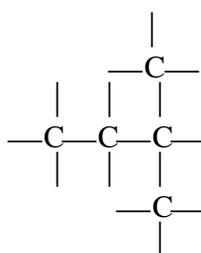
y este:



porque el compuesto:



que pudiera deducirse de un radical del propano y de un radical del etano, es idéntico al compuesto (3), ya que el compuesto (3) también puede representarse de esta otra manera:



resultando un compuesto igual al (4), al girarlo un “ángulo” de 90°.

Los hidrocarburos normales se llaman hidrocarburos de cadenas rectas; sus isómeros se denominan hidrocarburos de cadenas ramificadas; las características físicas, como pueden ser el punto de congelación, el punto de ebullición, etc..., de los diversos isómeros de los alcanos son distintas y, como es muy elevado el número de los isómeros de los alcanos, pudiera pensarse que si, por ejemplo, tenemos en un recipiente octano, no se sabe qué compuesto tenemos realmente en el recipiente; más claro, pudiera pensarse que las gasolinas utilizadas para los motores de los automóviles tengan propiedades físicas distintas según cuales sean las cantidades de los distintos isómeros que contengan sus hidrocarburos, pero lo que ocurre en la realidad es que los alcanos que más abundan son los de cadena recta, y las características físicas de los alcanos reales son, prácticamente, iguales a las características físicas de los

hidrocarburos de cadena recta.

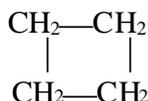
Los radicales citados en las explicaciones que se acaban de concluir se denominan radicales alquilo; concretamente se han mencionado los radicales cuyas fórmulas y denominaciones son:

—CH<sub>3</sub>                      radical metilo

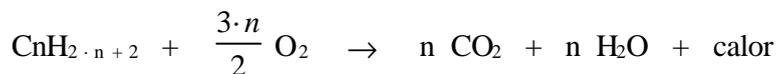
—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>              radical etilo

—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>      radical propilo

Terminemos el estudio de los alcanos diciendo que también se encuentran dentro de su grupo unos hidrocarburos saturados que son cíclicos; son los ciclo-alcanos y que ya fueron definidos; los recordemos exponiendo la fórmula del ciclo-butano:



Las propiedades de los ciclo-alcanos son distintas de las de los alcanos, pero no sólo las físicas sino incluso las químicas, porque cuando arden en el aire, de acuerdo con la reacción general y simplificada que sigue:

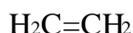


desprenden menos cantidad de calor que los alcanos del mismo número de átomos de carbono, ya que las moléculas de los ciclo-alcanos contienen menos átomos de hidrógeno que las moléculas de los alcanos; concretamente, una molécula de un alcano contiene 2 átomos de hidrógeno más que la molécula del ciclo-alcano que tenga su mismo número de átomos de carbono.

## ALQUENOS

A los alquenos también se les denominan **olefinas**.

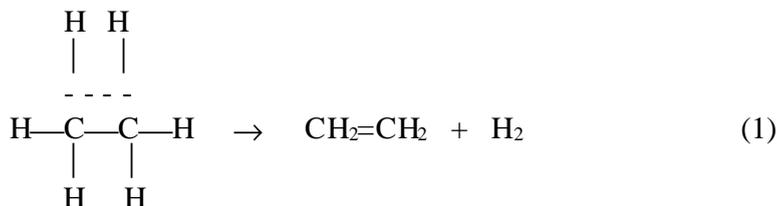
El alqueno más importante es el eteno ó etileno:



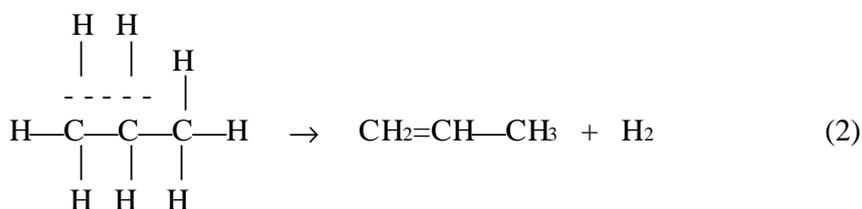
por sus numerosas y notables aplicaciones que más adelante se estudiarán; antes se va a analizar como se obtiene; si la mezcla de los gases de los petróleos se somete al tratamiento denominado cracking, se genera etileno; en efecto es así, pero mezclado con otros gases; se explica a continuación el proceso.

A unos 600° C, si se hace pasar la mezcla de los gases del petróleo, en ausencia de aire, a través de un catalizador se origina el cracking (el vocablo cracking procede del verbo inglés to crack, que significa

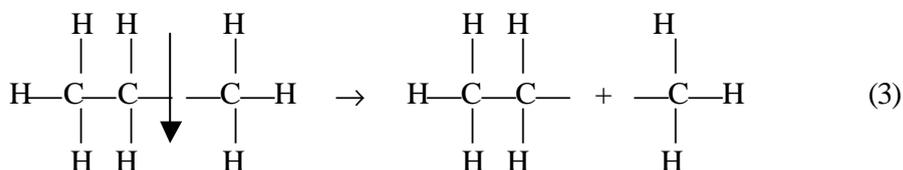
romper), que consiste en que se rompen los enlaces C—H y C—C ; se dijo en ausencia de aire, porque si la mezcla gaseosa contuviera aire se produciría la combustión de los gases del petróleo a la temperatura citada de los 600° C; bien, pues si se rompen dos enlaces C—H, por ejemplo del etano, se efectúa lo que sigue:



y, además, también se producen roturas de enlaces en el propano, como puede ser esta:



o esta otra:



y, con el hidrógeno originado por las reacciones (1) y (2), los productos de la reacción (3) formarían etano y metano (el propano se descompondría en etano y en metano); quiere decirse que los hidrocarburos de cadenas más larga se están “rompiendo” y, si el cracking se aplica durante un tiempo suficientemente amplio, al final obtendríamos una mezcla en la que la mayor parte de los gases serían CH<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>.

Para separar el eteno de la mezcla conseguida, es necesario enfriarla hasta que se licue el eteno, que es, de todos los gases, el gas que primero se licua; si la mezcla de gases se comprime, no es necesario enfriarla hasta la temperatura de ? 100° C, que es la temperatura a la que se licua el eteno a la presión atmosférica (recuérdese que el proceso que hay que realizar para licuar los gases del aire consiste en compresiones y enfriamientos, como se explica en el texto de la Química Inorgánica).

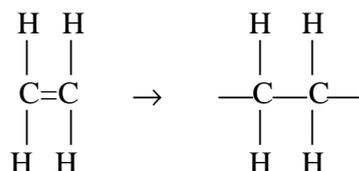
También puede producirse eteno a partir del alcohol etílico (o etanol), sometiénolo a un proceso de deshidratación, por ejemplo haciendo pasar los vapores del alcohol a través de anhídrido fosfórico, o de ácido sulfúrico concentrado o de alúmina (la alúmina son tierras, ó arcillas, de óxido de aluminio) calentada a 400° C ; la reacción, en los 3 casos, es:



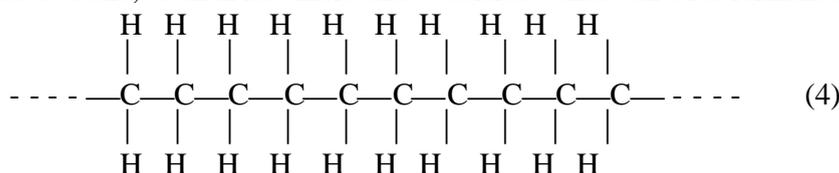


pero así no suele obtenerse el eteno porque el alcohol etílico es más caro que los gases del petróleo.

Analicemos, seguidamente, productos que se pueden generar a partir del eteno; una de sus propiedades es que, en presencia de catalizadores y en determinadas condiciones, es factible efectuar la transformación:



denominándose a esta transformación apertura del doble enlace; al efectuarse la “apertura” en gran número de moléculas de eteno, se unen las “moléculas” “abiertas” unas con otras formando el compuesto:



continuando los grupos  $\text{—CH}_2\text{—}$  a la derecha y a la izquierda de la fórmula (4); el compuesto que ha resultado es un polímero, y su fórmula simplificada es:



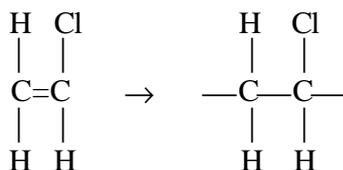
que quiere decir que se repite  $n$  veces (un número elevado de veces) el grupo encerrado entre los corchetes.

Este compuesto se denomina **polietileno, y es un plástico; plástico es el nombre genérico de una gran parte de los polímeros orgánicos; los polímeros** (y los plásticos, que más adelante definiremos mejor) tienen unas notables aplicaciones prácticas y, por ello, se estudiarán en un capítulo independiente al final del texto.

Pero no sólo el eteno se utiliza para obtener un plástico; también sus derivados; por ejemplo el cloro-eteno (más conocido por cloruro de vinilo), cuya fórmula es:

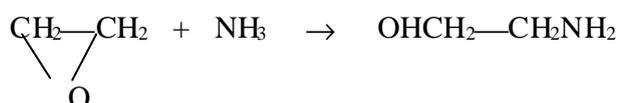


y que en presencia de catalizadores y en determinadas condiciones experimenta la transformación (que es “apertura” de su doble enlace):





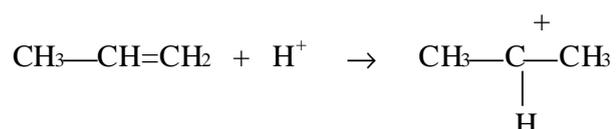
También se utiliza el óxido de etileno para obtener etanol-1-amina-2, que es un detergente líquido; para ello, se hace pasar a través de óxido de etileno líquido (a temperaturas inferiores a los 10° C) gas amoníaco, produciéndose la reacción:



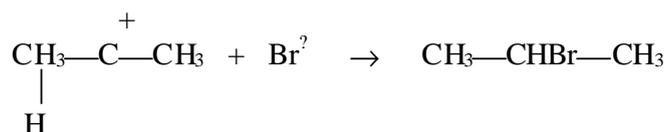
Los alquenos, y también los alquinos, son denominados hidrocarburos no saturados, para diferenciarlos de los alcanos que se llaman hidrocarburos saturados; los alcanos “están” saturados porque no admiten reacciones de adición, es decir reacciones mediante las que, a su molécula, se le adicione otra molécula; sin embargo, los alquenos (y también los alquinos) si admiten este tipo de reacciones; se citan unos ejemplos:



y esto parece ser que ocurre porque la primera reacción que se origina es:



formándose un ión que se denomina ión carbonio; por el nombre de iones carbonios se conoce a los iones en los que una de las cuatro valencias de un átomo de carbono está “saturada” con la carga eléctrica positiva de un protón (o sea, con un positrón); después de generarse el ión carbonio, rápidamente se produce esta otra reacción:



cumpléndose la regla de Markovnikov.

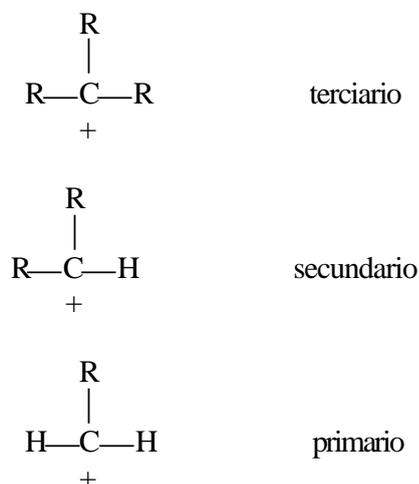
Analicemos, por último, las reacciones de adición del tipo de la (7); estas reacciones suelen ser lentas y se aceleran utilizando un catalizador, y el catalizador es, normalmente, de platino o de paladio; los catalizadores de las hidrogenaciones (**las reacciones como la (7) se llaman reacciones de hidrogenación**) actúan incorporando el gas hidrógeno a la estructura cristalina del mismo catalizador, pero no en forma molecular sino en forma atómica y, debido a que los átomos del hidrógeno son muy activos, la reacción se acelera muchísimo; quiere decirse que la reacción que se produciría, en lugar de la (7), sería esta otra:



**Las reacciones de hidrogenación, o sea del tipo de la (7), son usadas cuando interese eliminar los dobles enlaces de los hidrocarburos; por ejemplo, para aumentar la estabilidad del**

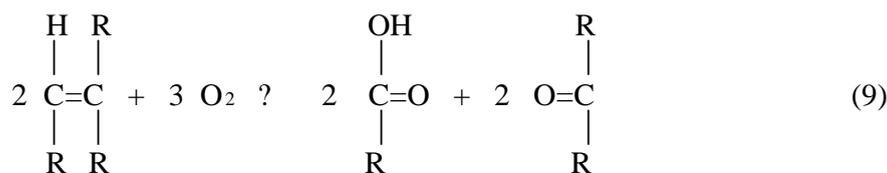
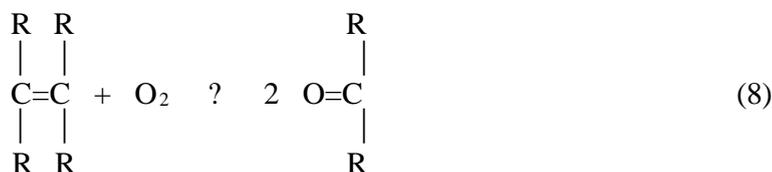
### hidrocarburo.

Volvamos al ión carbonio; hay 3 tipos de iones carbonios; son los que siguen:



en los que por R se designa a cualquier radical orgánico (aunque a todos los radicales se les ha denominado por una R esto no quiere decir que sean iguales; lo normal es que sean distintos los diversos radicales), con la condición de que el primer átomo del radical unido al enlace (unido a la línea que representa al enlace) sea un átomo de carbono; **pues bien, se ha demostrado experimentalmente que los iones carbonios terciarios son los más estables, y que los secundarios son más estables que los primarios**; este último concepto se ha demostrado al estudiar las velocidades de desplazamiento de los alcoholes, en las que el único ión carbonio que se forma es el terciario (como se comprobará cuando se analicen los alcoholes), de lo que es fácil deducir que el ión más estable sea el terciario, porque los compuestos más estables son los que tienden a formarse.

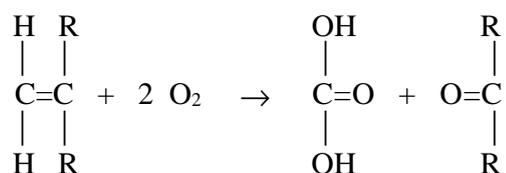
Por otro lado, existe un tipo de reacción característica de los alquenos que consiste en que, cuando son oxidados con un oxidante “fuerte”, la molécula se rompe por el doble enlace; se exponen los dos tipos de reacciones que se efectúan al oxidar un alqueno líquido (la reacción se efectúa más fácilmente con alquenos líquidos), por ejemplo mezclándolo con una solución acuosa de permanganato potásico



en las que por ? R, como se ha dicho, se designa a cualquier radical orgánico, normalmente distintos

unos radicales de los otros.

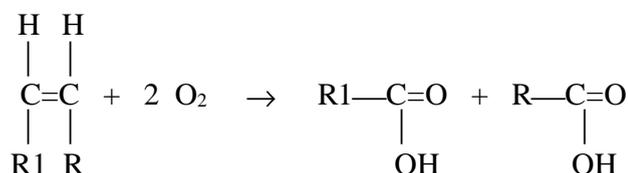
De acuerdo con la reacción (8), cuando cada átomo de carbono del doble enlace esté unido a dos grupos orgánicos, como productos de la reacción se obtienen cetonas; de acuerdo con la reacción (9), cuando uno de los átomos de carbono del doble enlace esté unido a un átomo de hidrógeno y a un grupo orgánico, como productos de la reacción se obtienen un ácido y una cetona; ¿qué ocurre cuando uno de los átomos de carbono del doble enlace esté unido a 2 átomos de hidrógeno?; lo que ocurre es esto:



y el primero de los productos expuestos es precisamente el ácido carbónico,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , que se descompone así:



no existiendo, en este caso, lo que se ha expresado como “rotura de la cadena”, porque lo que se ha efectuado es una disminución de la cadena en un sólo átomo de carbono; el gas  $\text{CO}_2$ , por supuesto, pasa a la atmósfera; **¿qué ocurre cuando los dos átomos del carbono están unidos, cada uno, a un átomo de hidrógeno?; lo que ocurre es esto:**



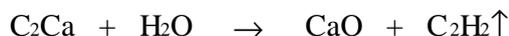
generándose dos ácidos.

Es frecuente que en la Química Orgánica un mismo compuesto tenga más de una denominación; esto se ha comentado y se seguirá comentando; por lo que respecta a los alquenos, al eteno suele conocerse por el nombre de etileno y al propeno por el nombre de propileno; el radical del eteno, o etileno, también tiene otro nombre: **radical vinilo**.

## ALQUINOS

El alquino más importante es el etino,  $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ , que es un gas que suele denominarse **acetileno** y que, igual que el eteno, se produce al someter los gases de los petróleos al tratamiento denominado cracking ; sin embargo, como las cantidades de acetileno que hay en los productos del cracking son

pequeñas, la forma más usual y económica de obtener el acetileno es tratando con agua al carburo cálcico; esta es la reacción simplificada que se efectúa:



y el acetileno, gaseoso, se conduce a unos recipientes que lo almacenen.

El acetileno es materia prima en numerosos procesos industriales; por ejemplo, si se combina con el ácido clorhídrico en determinadas condiciones, según la reacción:

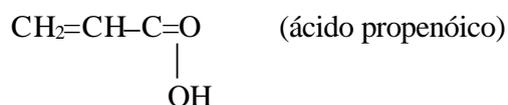


se obtiene cloruro de vinilo que, como se explicó al estudiar el eteno, es posible polimerizarlo y transformarlo en policloruro de vinilo, ó PVC.

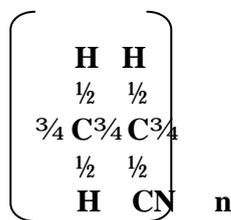
Otro compuesto que también se obtiene a partir del acetileno, y que también es polimerizable, es el acrilonitrilo; se obtiene el acrilonitrilo tratando el acetileno con ácido cianhídrico según la reacción:



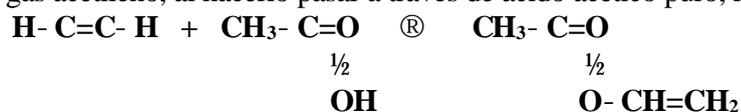
generándose propeno-nitrilo; **acrilonitrilo es la denominación genérica (ó común) del propeno-nitrilo y la palabra acrilonitrilo tiene su origen en el nombre genérico del ácido acrílico, cuya fórmula semidesarrollada es:**



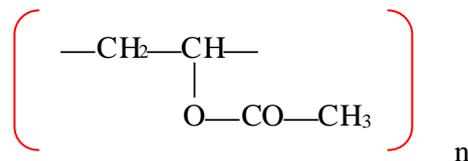
Al estudiar los polímeros se analizará la copolimerización, que es la polimerización conjunta de dos materias polimerizables; entonces se dirá que el acrilonitrilo, copolimerizado, es una importante materia prima para la obtención de cauchos sintéticos. También el acrilonitrilo puede polimerizarse sólo, adquiriendo la forma de fibras que se conocen por el nombre de fibras acrílicas, y también por el nombre de orlón; la fórmula simplificada del orlón es:



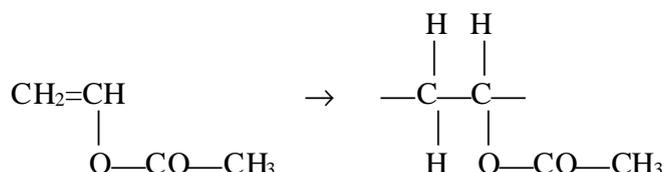
Citemos otro caso más; el gas acetileno, al hacerlo pasar a través de ácido acético puro, reacciona así:



obteniéndose el denominado acetato de vinilo que, por cierto, también es polimerizable; la fórmula del acetato de vinilo polimerizado es:

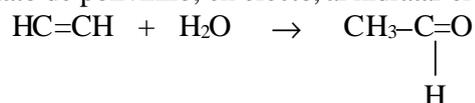


cuyo nombre es **acetato de polivinilo**; fíjense en que quien genera la polimerización es el radical vinilo, por realizarse esta apertura de su doble enlace:

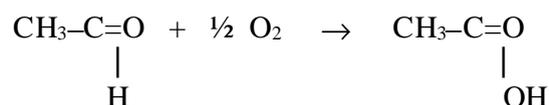


El acetato de polivinilo es un buen adhesivo.

Un hecho curioso es que utilizando como materia prima solamente acetileno podemos llegar a producir este buen adhesivo llamado acetato de polivinilo; en efecto, al hidratar el acetileno según la reacción:



producimos etanal; si, posteriormente, es oxidado el etanal según esta otra reacción:



producimos ácido acético; quiere decirse que, a partir del acetileno, se puede obtener el ácido acético y haciendo reaccionar, este ácido acético, con nuevo acetileno se consigue el acetato de vinilo partiendo del acetileno como única materia prima.

## ALCOHOLES

Como se sabe, los alcoholes son compuestos orgánicos que en sus moléculas tienen el radical



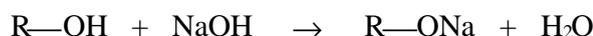
Los alcoholes suelen dividirse en tres tipos, denominados primarios, secundarios y terciarios, según el número de átomos de hidrógeno unidos al átomo de carbono enlazado con el grupo  $\text{---OH}$ ; son los que



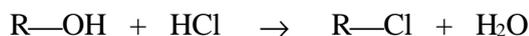
el grupo —OH, al ser las moléculas “pequeñas”, sí influye en gran medida en las propiedades de una y de otra molécula; son muy distintas sus propiedades físicas y químicas; el metano es un gas y el metanol es un líquido, en las condiciones ambientales.

El concepto acabado de exponer es aplicable a todos los compuestos de la Química Orgánica, y puede resumirse así: las grandes cadenas de átomos de carbono disminuyen la influencia (en comportamientos físicos y químicos) de los distintos grupos funcionales.

Los alcoholes pueden reaccionar como ácidos débiles y como bases débiles; reaccionan como ácidos débiles cuando son tratados con una base “fuerte”, por ejemplo:

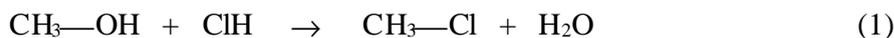


produciéndose alcoholatos; reaccionan como bases débiles cuando son tratados con un ácido “fuerte”, por ejemplo:



y a esta última reacción se la llama reacción de desplazamiento, porque el grupo —OH ha sido desplazado del compuesto orgánico; siempre las reacciones de desplazamiento implican el sustituir un grupo funcional por otro grupo funcional distinto.

Las reacciones entre los compuestos orgánicos se realizan con unas determinadas velocidades que han sido calculadas experimentalmente, pero el analizar las velocidades de las reacciones de todos los compuestos orgánicos supondría extendernos demasiado, y complicar mucho el texto. Analizaremos solamente las velocidades de las reacciones de los alcoholes con el ácido clorhídrico; comencemos con la reacción de un alcohol primario:



es decir, la reacción del ácido clorhídrico (que es gaseoso en las condiciones normales) con el metanol; el ácido clorhídrico al mezclarlo con metanol, haciendo pasar el gas ácido clorhídrico a través del líquido metanol, ~~se ioniza~~, pero se ioniza poco; no se ioniza en la cuantía en que lo hace cuando se mezcla con el agua; bien pues, experimentalmente, se ha comprobado que la velocidad de la reacción (1) no es:

$$v = k \cdot [\text{ClH}] \cdot [\text{CH}_3\text{OH}] \quad (\text{reacción directa})$$

sino que es:

$$v = k \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{CH}_3\text{OH}] \quad (\text{reacción indirecta}) \quad (2)$$

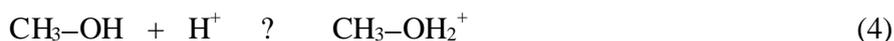
siendo, por tanto, la velocidad de la reacción proporcional a las concentraciones  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{Cl}^-]$  y  $[\text{CH}_3\text{OH}]$ ; por otro lado, la velocidad de la reacción tiene que ser igual a la velocidad instantánea de formación del cloro-metano, cuyo valor sabemos que es:

$$v = \frac{d[\text{CH}_3\text{—Cl}]}{dt} \quad (3)$$

por lo que, igualando las expresiones (2) y (3), tenemos:

$$\frac{d[\text{CH}_3 - \text{Cl}]}{dt} = k \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{CH}_3\text{OH}]$$

Teóricamente, se explica la igualdad (2) al suponer que la reacción comienza con el equilibrio:



es decir, un ión  $\text{H}^+$  se une a una molécula del metanol a través de su átomo de oxígeno, estableciéndose el equilibrio (4) porque el compuesto  $\text{CH}_3\text{-OH}_2^+$  es inestable y se descompone en el ión  $\text{H}^+$  y en el metanol; no obstante, el compuesto  $\text{CH}_3\text{-OH}_2^+$  reacciona con el ión  $\text{Cl}^-$  así:



teniendo la velocidad de la reacción (5) la expresión:

$$v = \frac{d[\text{CH}_3 - \text{Cl}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{CH}_3\text{-OH}_2^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

por ser directa la reacción; consideremos seguidamente al equilibrio (4); si  $K$  es su constante, tenemos:

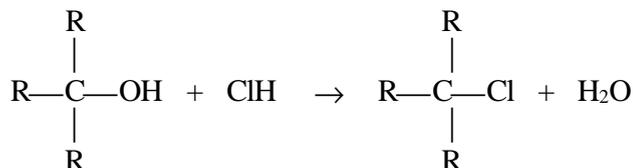
$$K = \frac{[\text{CH}_3 - \text{OH}_2^+]}{[\text{CH}_3 - \text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}$$

y al despejar de esta última igualdad la concentración  $[\text{CH}_3\text{-OH}_2^+]$  y sustituir su valor en la ley de velocidad de la reacción (5) se tiene:

$$v = \frac{d[\text{CH}_3 - \text{Cl}]}{dt} = k_1 \cdot K \cdot [\text{CH}_3\text{-OH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

que es la misma ley de velocidad que expone la fórmula (2), haciendo  $k = k_1 \cdot K$  (igualdad correcta porque todos sus términos son constantes); la velocidad del equilibrio (4) es rápida ya que los equilibrios se consideran como de velocidad rápida porque, una vez establecido el equilibrio, los equilibrios no se alteran con el tiempo, como se explica en la Cinética Química; **la velocidad de la reacción (5) es igual a la velocidad de la reacción (1), ya que las dos reacciones tienen la misma ley de velocidad** y, además, la velocidad de la reacción (5) puede ser calificada como lenta, o sea velocidad de valores pequeños, porque las concentraciones de  $[\text{H}^+]$  y de  $[\text{Cl}^-]$  tienen valores pequeños **por ionizarse poco el HCl** (se considera interesante recordar, de la Cinética Química, que cuando existen reacciones intermedias, la velocidad de la reacción conjunta es igual a la velocidad de la reacción más lenta).

Los alcoholes secundarios reaccionan con los hidrácidos de los halógenos de forma análoga a la que se acaba de explicar, pero los alcoholes terciarios reaccionan con otra ley de velocidad distinta; analicémoslo partiendo de la reacción que sigue:



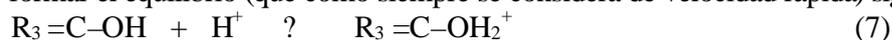
que simplificaremos así:



“considerando” como si los radicales fueran iguales, aunque realmente los radicales sean distintos, concepto que no influye en los análisis que siguen a continuación, ya que “la consideración” sólo es una simplificación para aclarar mejor las explicaciones; pues bien, se ha comprobado experimentalmente que la velocidad de la reacción (6) tiene la expresión:

$$v = \frac{d[\text{R}_3=\text{C}-\text{Cl}]}{dt} = k \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{R}_3=\text{C}-\text{OH}]$$

Veamos los procesos que se han ideado para explicar la ley de velocidad de la reacción (6); en primer lugar se puede formar el equilibrio (que como siempre se considera de velocidad rápida) siguiente:



Posteriormente, la “molécula”  $\text{R}_3=\text{C}-\text{OH}_2^+$  se descompone de acuerdo con esta reacción:



**formándose un ión carbonio terciario**; recordemos que al estudiar los alquenos se dijo que los iones carbonios terciarios eran los más estables, y ahora encontramos la explicación a aquella afirmación, ya que en el análisis efectuado de las reacciones de desplazamiento de los alcoholes los únicos iones carbonios que se generan son los terciarios, y téngase siempre en cuenta que lo estable es lo que se forma o, mejor dicho, lo estable es lo que tiende a formarse.

Volvamos con la reacción (8); vamos a comprobar que su velocidad es lenta; en efecto, el ión carbonio  $\text{R}_3=\text{C}^+$  que se genera con la reacción (8), al unirse a un ión  $\text{Cl}^-$ , tiene que reaccionar rápidamente (con velocidad rápida) con el ión cloruro, según la reacción:



y debe de ser así porque la velocidad de la reacción (8) tiene la expresión:

$$v = \frac{d[\text{R}_3=\text{C}^+]}{dt} = k_1 \cdot [\text{R}_3=\text{C}-\text{OH}_2^+]$$

y del equilibrio (7), siendo  $K$  su constante de equilibrio, deducimos la fórmula:

$$K = \frac{[R_3 \equiv C - OH_2^+]}{[R_3 \equiv C - OH] \cdot [H^+]}$$

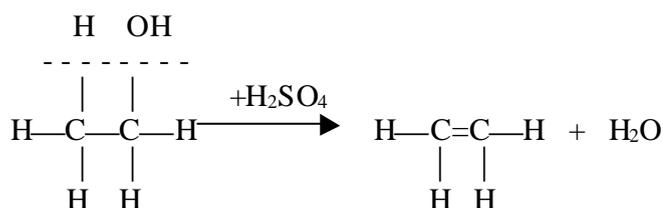
de la que, al despejar la concentración  $[R_3 \equiv C - OH_2^+]$  y sustituir su valor en la ley de velocidad de la reacción (8), conseguimos:

$$v = \frac{d[R_3 \equiv C^+]}{dt} = k_1 \cdot K \cdot [R_3 \equiv C - OH] \cdot [H^+]$$

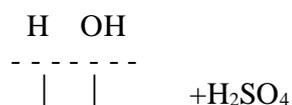
que es la ley de velocidad deducida experimentalmente para la reacción (6), o sea para la reacción conjunta (insistimos en que interesa recordar que la velocidad de la reacción conjunta es igual a la velocidad de la reacción más lenta cuando existen reacciones intermedias, luego la reacción más lenta tiene que ser la reacción (8) porque su velocidad es igual a la velocidad de la reacción conjunta; conceptos, todos ellos, explicados y aclarados en la Cinética Química).

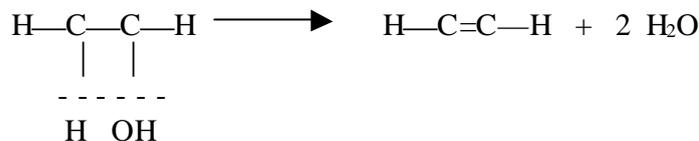
Antes de seguir estudiando otras reacciones de los alcoholes, observemos que de la ley de velocidad de la reacción (6), al no ser la velocidad de la reacción proporcional a la concentración del ión  $Cl^-$ , pudiera deducirse que los alcoholes terciarios reaccionan a la misma velocidad con cada uno de los hidrácidos de los cuatro halógenos, pero no es así porque cada hidrácido tiene un grado de ionización distinto al grado de ionización de los demás hidrácidos; quiere decirse que la concentración  $[H^+]$  varía según cual sea el hidrácido que reaccione con el alcohol terciario.

Analicemos otro tipo de reacciones de los alcoholes: las denominadas reacciones de eliminación, porque implican la eliminación del grupo funcional  $-OH$ . El grupo  $-OH$  se elimina deshidratando los alcoholes, por ejemplo tratándolos con una solución acuosa de ácido sulfúrico concentrado; se expone un ejemplo de deshidratación:

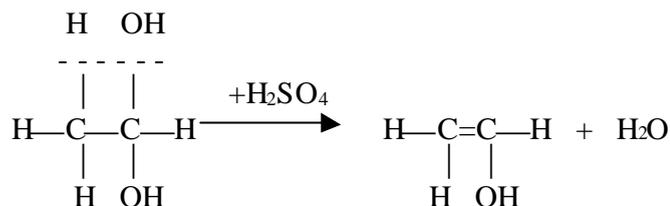


es decir, como se indica mediante líneas discontinuas, se une el grupo  $-OH$  a un átomo de hidrógeno unido al átomo de carbono contiguo al átomo de carbono unido al grupo  $-OH$ , formándose una molécula de agua que es absorbida por el ácido sulfúrico; el compuesto que se obtiene es un alqueno; partiendo de dioles pueden obtenerse alquinos, aunque normalmente mezclados con alquenos ya que, por ejemplo, en reacciones como:





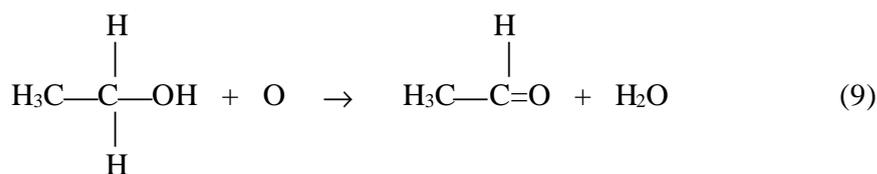
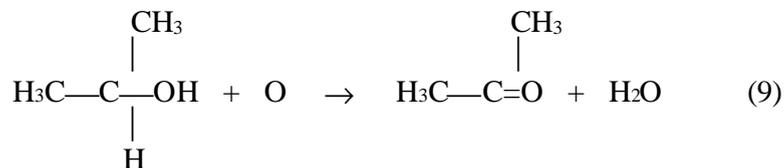
además de alquinos siempre se forman alquenos, de acuerdo con:



que, por supuesto, no son alquenos puros porque sus moléculas contienen grupos —OH.

Obsérvese que el metanol es el único alcohol saturado que no se puede deshidratar; otro detalle es que las reacciones de eliminación, aplicadas a los alcoholes, pueden servir para obtener alquenos y, en efecto, con este fin son muy utilizadas industrialmente (excepto para obtener el eteno, como se dijo al estudiarlo).

Por último, analicemos las reacciones de oxidación de los alcoholes; los alcoholes pueden ser oxidados con los oxidantes habituales: soluciones acuosas de permanganatos, de dicromatos, de percloratos, etc... Se exponen dos ejemplos de reacciones de oxidación de los alcoholes:



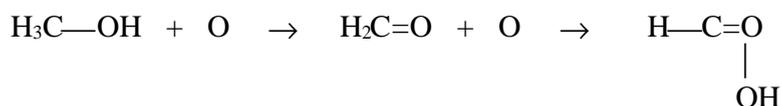
es decir, el átomo de oxígeno del oxidante se une a dos átomos de hidrógeno (a un átomo de hidrógeno del grupo —OH y a otro átomo de hidrógeno unido al mismo átomo de carbono al que está unido el grupo —OH) formándose agua, y el átomo de oxígeno del grupo —OH queda unido a su átomo de carbono mediante un enlace doble.

De las reacciones (9) deducimos que los alcoholes secundarios, al ser oxidados, generan cetonas, y que los alcoholes primarios, al ser oxidados, generan aldehidos; **las reacciones de oxidación de los alcoholes son, por tanto, un método adecuado para obtener aldehidos y para obtener cetonas ; con ese fin son utilizadas industrialmente.**

Los alcoholes terciarios no pueden ser oxidados sin romper su cadena; **se pueden oxidar pero**

### rompiendo en dos su cadena de átomos de carbono.

Un detalle importante es que, si se desea obtener un aldehído, la oxidación debe de ser controlada cuidadosamente porque, si la oxidación es intensa, ocurre lo que sigue:



o sea que se obtiene un ácido.

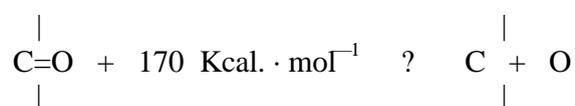
## ALDEHIDOS Y CETONAS

Como se sabe, los aldehídos y las cetonas contienen en su molécula el grupo funcional  $\text{—C=O}$ , denominado **grupo carbonilo**.

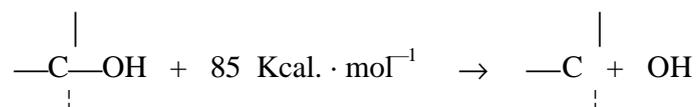
Las características físicas de los aldehídos y de las cetonas son análogas a las de los alcoholes cuyas moléculas tengan igual número de átomos de carbono; este mismo concepto volverá a citarse cuando se estudien los ácidos y, además, es un concepto que el alumno puede retener fácilmente en la memoria; ya que si, por ejemplo, decimos que el etanal es un líquido cuyo punto de ebullición es de  $20.2^\circ\text{C}$  y que su densidad es  $0.781$ , o decimos que la propanona es un líquido cuyo punto de ebullición es de  $56.5^\circ\text{C}$  y que su densidad es  $0.792$ , estamos citando unos datos físicos que el alumno, lógicamente, olvida enseguida; por ello, por no ser práctico, se prescinde de citar las propiedades físicas de los distintos compuestos limitándonos, sólo, a narrar los conceptos generales de sus características físicas.

Los aldehídos y las cetonas son importantes materias primas de las industrias químicas; el metanal, o formaldehído, se utiliza para fabricar polímeros (resinas); las cetonas, **sobre todo la propanona** (o acetona), se usan en las industrias de las lacas y de las pinturas. También los aldehídos y las cetonas son muy utilizados como reactivos, en los laboratorios químicos.

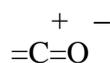
Un detalle curioso es que para romper el doble enlace del grupo carbonilo, o sea para realizar este proceso:



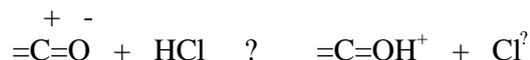
hace falta exactamente el doble de la energía que se necesita para romper el enlace del grupo  $\text{—OH}$  con un átomo de carbono, es decir para realizar este otro proceso:



Otro concepto ; como el átomo de oxígeno es más electronegativo que el átomo de carbono, el grupo carbonilo es polar, por lo que sus cargas eléctricas están distribuidas como indica la fórmula:



y debido a ello fácilmente admite protones así:



estando unidos los átomos O y H, del “compuesto” - C- OH<sup>+</sup>, por atracción eléctrica, no enlazados a través de electrones externos.

La palabra aldehído tiene su origen en las letras iniciales de las palabras alcohol y deshidrogenación (**la al del alcohol y la dehid de la deshidrogenación**), porque los aldehídos se obtienen deshidrogenando los alcoholes (analice el estudiante la segunda de las reacciones (9) del capítulo anterior; es una reacción de oxidación pero, también, es una reacción de deshidrogenación ya que el alcohol es deshidrogenado).

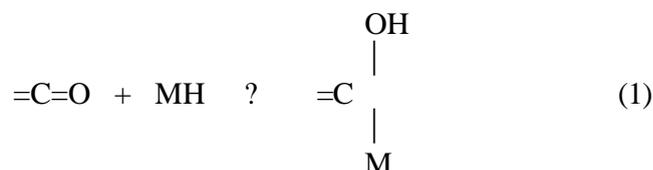
Aún cuando las cetonas puedan obtenerse deshidrogenando los alcoholes, la palabra cetona no procede de su forma de obtención, sino que procede del nombre de la más importante de las cetonas, que es la acetona (o propanona).

Además de las reacciones (9) del capítulo anterior, se expone otro ejemplo de **deshidrogenación** de los alcoholes; a temperaturas elevadas y en presencia de determinados metales (catalizadores) se efectúa la reacción:



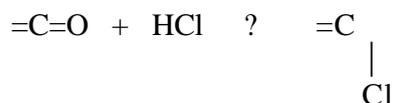
Los aldehídos y las cetonas pueden reaccionar de diversas maneras; los dos procesos de reacciones más importantes son las reacciones de adición y las reacciones de oxidación ó de reducción.

En las reacciones de adición los aldehídos y las cetonas adicionan una molécula, a su propia molécula, intercalándola en el doble enlace del grupo carbonilo; en esquema la reacción es:



es decir, un compuesto que tenga un átomo de hidrógeno en su molécula, y que se ha designado en la reacción (1) por MH, “rompe” el doble enlace del grupo carbonilo uniéndose el átomo de hidrógeno de la molécula MH al átomo de oxígeno del grupo carbonilo, y el resto de la molécula se une al átomo de carbono del mismo grupo carbonilo; por ejemplo, en presencia del ácido clorhídrico el grupo carbonilo reacciona de esta forma:

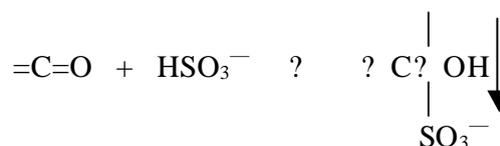




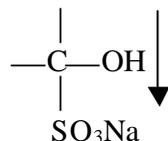
La reacción (1) es muy útil para separar los aldehidos y las cetonas de las mezclas, o pastas, que los contienen (hecho que es totalmente necesario realizar algunas veces); para ello, se tratan esas pastas, o mezclas, con una solución acuosa de bisulfito sódico,  $SO_3HNa$ , que está ionizado así:



y los iones bisulfitos se adicionan a los grupos carbonilos como sigue:

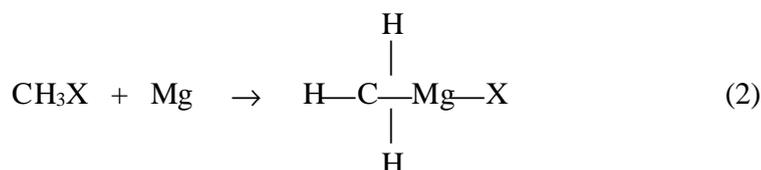


precipitándose y separándose el ión originado aunque como sal sódica; quiere decirse que la sal que precipita es:

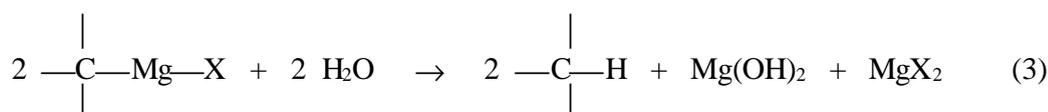


Analícemos a continuación, y dentro de las reacciones de adición, unos reactivos muy prácticos denominados **reactivos de Grignard**; los reactivos de Grignard tienen la siguiente fórmula simplificada:  $RMgX$

en la que **R** es un radical alquílico cualquiera (alcano, alqueno ó alquino), **Mg** es un átomo de magnesio y **X** es un átomo de un halógeno (**por fin hemos designado con una X a un halógeno**); por supuesto, existen muchos reactivos de Grignard distintos; si se disuelve en éter dietílico (o éter sulfúrico), que es un éter que más adelante se estudiará y se definirá, una mezcla equimolar de un halogenuro alquílico y de magnesio, se genera un reactivo de Grignard; se expone un ejemplo:



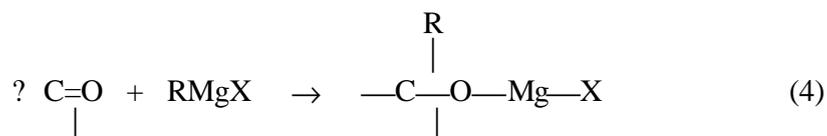
es decir, el átomo de magnesio se “intercala” entre el átomo de carbono y el átomo del halógeno; la reacción hay que realizarla en el interior del solvente (del éter), con total ausencia de agua, porque los reactivos de Grignard reaccionan con el agua así:



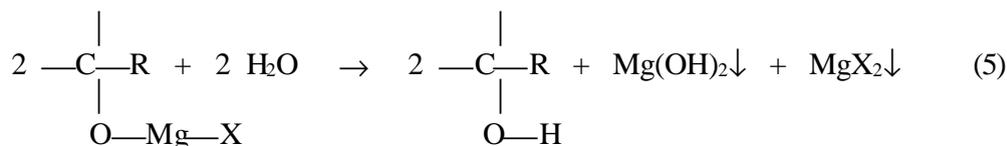
El éter se separa del reactivo de Grignard aplicando calor al producto (2), porque el éter es muy volátil.

Fíjense en que efectuando reacciones como la (2) y, posteriormente, reacciones como la (3) pueden obtenerse hidrocarburos a partir de halogenuros alquílicos.

Bien, pues los reactivos de Grignard, al mezclarlos equimolarmente con compuestos que contengan en sus moléculas un grupo carbonilo, reaccionan de esta manera:



o sea, el grupo  $\text{---MgX}$  se une al átomo de oxígeno del grupo carbonilo, y el radical  $\text{---R}$ , del reactivo de Grignard, se une al átomo de carbono del mismo grupo carbonilo; hidrolizando el producto (4), operación que se realiza simplemente vertiéndole agua, se efectúa esta otra reacción:

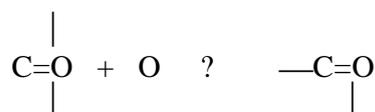


Consecuencia de lo explicado es que, con un reactivo de Grignard, podemos convertir una cetona en un alcohol terciario, y también convertir un aldehído en un alcohol secundario con una particularidad muy importante: tanto al aldehído como a la cetona, además de convertirlos en alcoholes, le podemos adicionar el radical alquílico que queramos, porque le adicionamos el radical alquílico del reactivo de Grignard y podemos elegir el reactivo de Grignard que queramos; por consiguiente, las reacciones acabadas de estudiar son muy útiles para aumentar el número de átomos de la cadena de átomos de carbono de las moléculas, en los casos en que se necesiten compuestos cuyas moléculas tengan largas cadenas de átomos de carbono, **aunque no es frecuente que en las industrias químicas se necesiten esos compuestos con moléculas de largas cadenas de átomos de carbono.**

En la reacción (5) los compuestos  $\text{Mg(OH)}_2$  y  $\text{MgX}_2$  precipitan en determinadas condiciones, variando esas determinadas condiciones según cuales sean los alcoholes producidos.

Pasemos a las reacciones de oxidación y de reducción. Las cetonas solamente pueden ser oxidadas con los oxidantes “fuertes”, y la oxidación implica una rotura de la molécula por el lugar en el que esté el grupo carbonilo; debido a que se rompe la molécula, la oxidación de las cetonas no suele ser muy utilizada en la práctica.

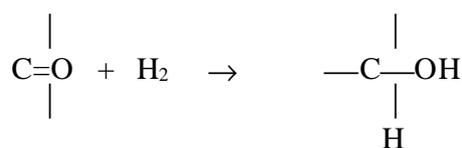
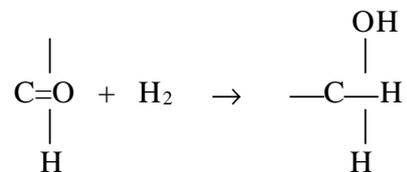
Los aldehídos se oxidan transformándose en ácidos, de acuerdo con la reacción:



H

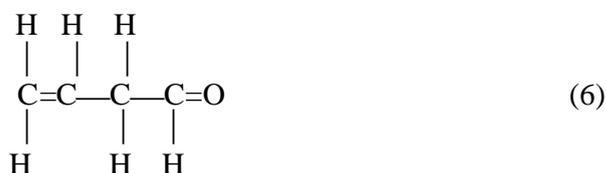
OH

Por lo que se refiere a la reducción, tanto los aldehidos como las cetonas pueden ser reducidos pasando a través de ellos gas hidrógeno, en presencia de catalizadores; las reacciones son:

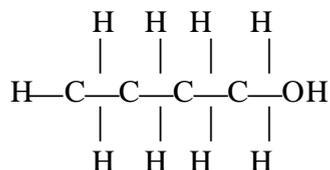


quiere decirse que al reducir los aldehidos se obtienen alcoholes primarios, y al reducir las cetonas se obtienen alcoholes secundarios.

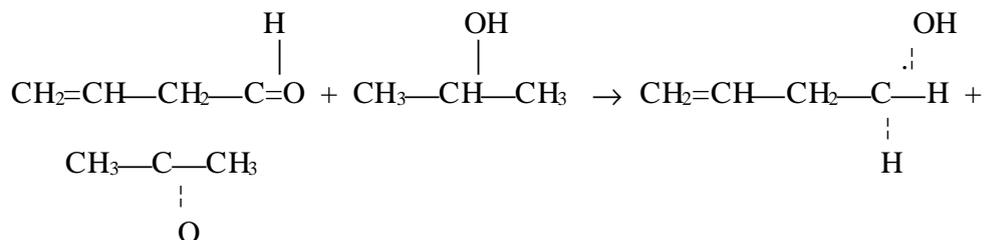
No es el hidrógeno el único reductor de los aldehidos y de las cetonas; existen otros reductores; cuando la molécula del aldehido, o la molécula de la cetona, tenga un grupo que pueda desaparecer al realizar la reducción con el gas hidrógeno, y que no interese que desaparezca ese grupo, deberá ser utilizado un reductor distinto del hidrógeno; por ejemplo, si un aldehido tiene un doble enlace entre dos átomos de carbono, como:



y deseamos reducirlo sin que desaparezca el doble enlace, no puede ser reducido con el gas hidrógeno, porque al reducirlo con el gas hidrógeno se obtendría:



desapareciendo el doble enlace; existe un método de reducción de los aldehidos, y también de las cetonas, que conserva al doble enlace y que consiste en reducirlos con un alcohol, oxidándose el alcohol a cetona; el alcohol más adecuado para efectuar esa reducción es el propanol-2, porque el propanol-2 tiende a transformarse fácilmente en la acetona, que es la propanona y que es un compuesto relativamente estable, y que por ser estable tiende a formarse; por ejemplo, la reducción del aldehido (6) implicaría la reacción:

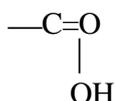


que, prácticamente, consiste en intercambiar el grupo carbonilo de una molécula a la otra; los dos productos conseguidos se separan mediante destilación fraccionada (calentando y enfriando varias veces); la reacción hay que efectuarla en presencia de catalizadores porque, en caso contrario, es muy lenta; los catalizadores más utilizados para estas reacciones son unos derivados complejos del hidróxido de aluminio, concretamente unos derivados complejos cuya fórmula simplificada es  $\text{Al}(\text{OR})_3$ , siendo R un radical alquílico.

Aún cuando se hayan citado, solamente, dos casos específicos de reductores de los aldehidos y de las cetonas, lógico es intuir que existan otros reductores, y que se omiten para no alargar en demasía el estudio.

## ÁCIDOS

Se sabe que los ácidos son compuestos orgánicos que, en su molécula, tienen el radical:



que se denomina **grupo carboxilo**; la palabra carboxilo, descompuesta así carbo-xilo, está formada por el vocablo carbo, procedente de la primera parte de la palabra carbo-nilo (el grupo carbonilo es  $\text{C}=\text{O}$ ), y por el vocablo xilo, procedente de la segunda parte de la palabra hidro-xilo (el grupo hidroxilo es el  $\text{OH}$ ).

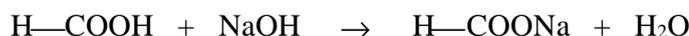
Los ácidos son líquidos en las condiciones ambientales y, los de cadena corta, son miscibles en el agua; los ácidos de cadena larga se asemejan a los hidrocarburos que tengan sus mismos números de átomos de carbono, siendo inmiscibles en el agua; obsérvese que estas características físicas son análogas a las que se comentaron para los alcoholes, para los aldehidos y para las cetonas.

Los ácidos orgánicos son ácidos débiles que, al disolverlos en el agua (desde luego los que sean solubles en el agua), se ionizan así:



estableciéndose un equilibrio cuya constante de ionización es muy pequeña, del orden de  $10^{-5}$  a  $10^{-10}$ , según cual sea el ácido.

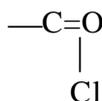
Aún cuando los ácidos reaccionen con las bases para producir sales, como por ejemplo el ácido fórmico que con una solución acuosa de hidróxido sódico reacciona de la siguiente manera:



generándose formiato sódico, también los ácidos orgánicos, en determinadas condiciones, pueden reaccionar con los ácidos inorgánicos “fuertes”, de acuerdo con reacciones como esta:



denominándose al producto originado cloruro de formilo (**la palabra fórmico, del ácido fórmico, es sustituida por la palabra formilo**); también, y mediante una reacción análoga a la anterior, si el ácido acético lo hacemos reaccionar con el HCl produciríamos el cloruro de acetilo; en general los compuestos que contienen el radical:



se denominan cloruros de acilo o, para incluir a todos los halógenos, **halogenuros de acilo**.

Los ácidos se obtienen, habitualmente, oxidando los aldehidos, como se dijo al estudiar estos compuestos; no obstante, existen otras formas muy económicas de obtener determinados ácidos y se explican a continuación.

El ácido fórmico, ó metanoico, se puede obtener por combinación directa del gas CO y del hidróxido sódico ya que, a altas presiones y a altas temperaturas, reaccionan así:

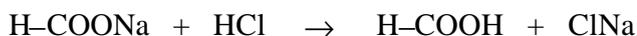


y, posteriormente, tratando la sal obtenida con un ácido “fuerte” conseguimos el ácido fórmico.

Gran parte de los procesos químicos tienen que ser realizados en unas condiciones determinadas, y esas condiciones determinadas varían de unos procesos a otros procesos, por lo que son difíciles de retener en la memoria; por ello se están omitiendo pero, para el caso concreto del ácido fórmico, se van a citar esas condiciones determinadas necesarias para su obtención; sólo para el ácido fórmico.

Si se mezclan cantidades equimolares del gas CO y del sólido NaOH, se comprimen a 8 atmósferas y, el producto comprimido, se calienta a 200° C se origina el formiato sódico.

Una vez conseguido el formiato sódico lo más adecuado, para facilitar su reacción con un ácido, es disolverlo en el agua (aclaremos que las sales orgánicas de los metales alcalinos suelen ser muy solubles en el agua, y muy ionizables, aunque el ácido “de la que procedan las sales” sea poco soluble en el agua y poco ionizable). Si se hace pasar a través de la solución acuosa de formiato sódico el gas HCl, se efectúa la reacción:



pero el ácido fórmico hay que separarlo de la solución acuosa y, para explicar como se realiza esa separación, se van a exponer dos cifras: que el ácido fórmico funde y es líquido a partir de  $8^{\circ}\text{C}$  y que entra en ebullición a la temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$ . Dadas estas cifras, es fácil intuir que lo que interesa sea enfriar la solución que contiene al ácido. Si la solución se enfría a la temperatura de  $8^{\circ}\text{C}$  no se solidifica el ácido fórmico, **porque esa es la temperatura a la que se solidifica el ácido puro**; recordando los conceptos de las temperaturas de congelación de las soluciones acuosas, como el ácido está formando parte de una solución hay que enfriarlo por debajo de los  $8^{\circ}\text{C}$  para solidificarlo; cerca de los  $0^{\circ}\text{C}$  se solidificará el ácido fórmico puro aunque, por lógica, la temperatura a la que solidifique el ácido depende de las concentraciones de los demás componentes de la solución.

También la solución acuosa de formiato sódico puede ser tratada con una solución acuosa de ácido sulfúrico concentrado; la reacción ahora sería:



Citemos datos físicos del ácido sulfúrico puro; es un líquido de aspecto aceitoso que solidifica a  $10^{\circ}\text{C}$ ; al calentarlo desprende vapores, pero no entra en ebullición hasta que alcanza los  $317^{\circ}\text{C}$ . Pudiera pensarse que enfriando la solución (2) hasta los  $10^{\circ}\text{C}$  separaríamos al ácido sulfúrico, pero esa temperatura es la del punto de solidificación del ácido puro, y en la solución está mezclado; quiere decirse que hay que enfriar más pero, si lo hacemos, alcanzaríamos también al punto de solidificación del ácido fórmico. **Por consiguiente, en este caso la separación se consigue calentando**, no enfriando. Al calentar la solución, como el ácido sulfúrico se diluyó al mezclarlo con la solución acuosa de formiato sódico, el ácido sulfúrico no desprende vapores, porque no está concentrado (los vapores que desprende el ácido sulfúrico, puro o concentrado, son una mezcla de los gases  $\text{SO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ); lleguemos a los  $100^{\circ}\text{C}$ ; el agua no entra en ebullición porque no es pura, está mezclada; a  $100^{\circ}\text{C}$  no se consigue la ebullición ni del agua ni del ácido fórmico, porque no están puros, pero a unos  $105^{\circ}\text{C}$  ó  $110^{\circ}\text{C}$  (la temperatura concreta depende de las concentraciones de los demás componentes de la solución) **comienza la ebullición de una mezcla de ácido fórmico y de agua; condensando estos vapores y enfriando el líquido obtenido a  $1^{\circ}\text{C}$ , se separa el ácido fórmico puro y sólido.**

Obsérvense los siguientes detalles:

1°. Conociendo las propiedades físicas de los distintos compuestos, pueden deducirse los procesos necesarios para su separación y para su obtención.

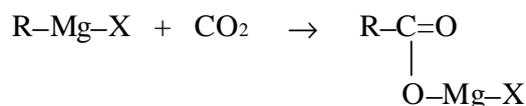
2°. Las cifras de las propiedades físicas, dado el elevadísimo número de compuestos químicos existentes, no es posible (ni práctico) aprenderlas de memoria. Si para concretar la forma de realizar algún proceso químico fueran necesarias esas cifras, lo que debe de hacerse es consultar un “volumen” químico que las contenga.

3°. La frase adoptada, y repetida, para casi todas las reacciones, o sea “en unas condiciones determinadas”, tiene tal amplitud de aplicaciones que es válida, incluso, para las reacciones más normales o habituales; por ejemplo, **¿pueden reaccionar dos soluciones de ácido sulfúrico y de hidróxido sódico si las dos están, en estado sólido, a  $50^{\circ}\text{C}$  bajo cero?, es evidente que no.**

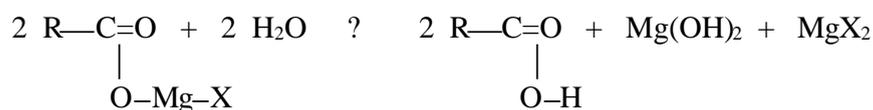
4°. Finalicemos los conceptos de la frase “en unas condiciones determinadas” concretando que, de todas las condiciones, la fundamental es la temperatura; le sigue la presión.

El ácido acético, o etanoico, se puede obtener haciendo reaccionar en determinadas condiciones un acetato con un ácido “fuerte”.

Los reactivos de Grignard también son unos productos adecuados para obtener distintos tipos de ácidos porque, en determinadas condiciones, reaccionan con el gas  $\text{CO}_2$  de esta forma:



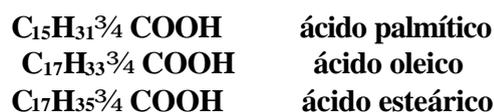
y, por hidrólisis del compuesto formado, se tiene:



separándose los productos, como casi siempre, en determinadas condiciones.

También se obtienen los ácidos por hidrólisis de diversos compuestos orgánicos (nitrilos, amidas, ésteres, etc...), como se analizará cuando se estudien esos compuestos orgánicos,

Los ácidos de gran número de átomos de carbono se denominan ácidos grasos; los ácidos grasos, después de ser esterificados, son los componentes fundamentales de la mayoría de las grasas y de los aceites, tanto vegetales como animales; se relacionan los tres más importantes:



El ácido oleico tiene el mismo número de átomos de carbono que el ácido esteárico, pero cuenta con dos átomos de hidrógeno menos por tener, su cadena de átomos de carbono, un enlace doble.

Los ácidos pueden contener, como pasa con el ácido oleico, otros grupos funcionales en su molécula siendo, por ello, muy elevado el número de ácidos existentes; también pueden tener en su molécula dos grupos carboxilos (o sea, ser diácidos), y el más importante de ellos es el etanodioico:



que también se llama **ácido oxálico**.

## HALOGENUROS ORGÁNICOS

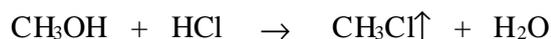
Los halogenuros orgánicos más importantes son los halogenuros de los hidrocarburos, especialmente los derivados del metano y del etano; los halogenuros del metano y del etano pueden ser gases o líquidos, y siempre incoloros e insolubles en el agua; no existe una regla general que permita deducir si un halogenuro orgánico (y de pocos átomos de carbono) es gas o es líquido, en las condiciones ambientales; la única regla, que además no es concreta, se basa en la abundancia de los átomos de hidrógeno y de los átomos de flúor que tenga la molécula ya que, por el bajo peso atómico de estos dos elementos, si existen varios átomos de hidrógeno y / o de flúor en la molécula del halogenuro, puede afirmarse que el compuesto es un gas; por ejemplo:

$\text{CHCl}_3$  es un líquido (sólo un átomo de hidrógeno)

$\text{CH}_3\text{Cl}$  es un gas (tres átomos de hidrógeno)

$\text{CHF}_3$  es un gas (tres átomos de flúor y un átomo de hidrógeno)

Se obtienen los halogenuros orgánicos tratando los alcoholes con el hidrácido del halógeno, en presencia de un deshidratante; por ejemplo así:



resultando el cloro-metano, que se separa fácilmente por ser insoluble en el agua.

También se obtienen tratando los alquenos con el hidrácido del halógeno; por ejemplo así:



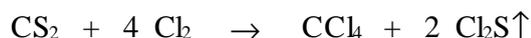
resultando el cloro-etano.

Caso de que el alqueno sea tratado con el gas halógeno, no con su hidrácido, en determinadas condiciones se efectúa la reacción:



resultando el dicloro- etano-1-2.

Se han citado las formas más habituales, o sencillas, de obtención de halogenuros de hidrocarburos, pero existen otras formas que, aunque sean menos sencillas, son más económicas; por ejemplo haciendo pasar gas cloro a través de sulfuro de carbono que es líquido a las temperaturas ambientales, en presencia de un catalizador, se origina la reacción:

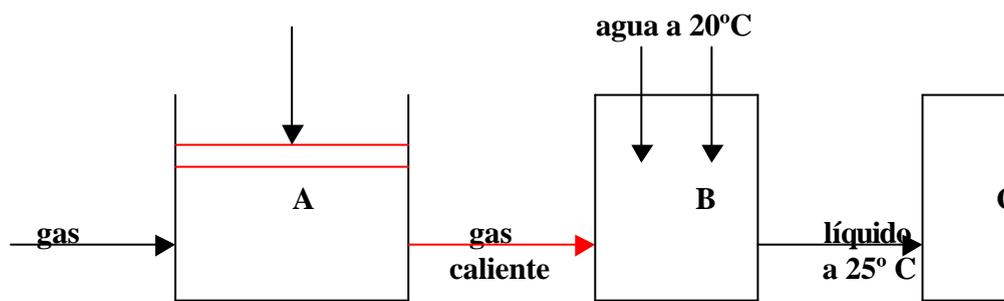


obteniéndose el tetracloro-metano, ó tetracloruro de carbono, que es líquido a las temperaturas normales.

El dicloro-difluor-metano,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ , y el tricloro-fluor-metano,  $\text{CCl}_3\text{F}$ , denominados, respectiva y comúnmente, freón-12 y freón-11, y que eran muy utilizados como gases refrigerantes, también se obtienen mediante un proceso que no es fácil de deducir: tratando tetracloruro de carbono (tetraclorometano) con fluoruro de antimonio en presencia de un catalizador; las reacciones son:



y en unas condiciones se origina preferentemente la reacción (1) y en otras condiciones se origina preferentemente la reacción (2); en la práctica siempre el freón-12 tiene algo de freón-11 y el freón-11 tiene algo de freón-12; los gases desprendidos, al producirse la reacción (1) o al producirse la reacción (2), se conducen a sus depósitos de almacenamiento y, al comprimirlos, se licuan (se condensan). Estos gases se utilizaban abundantemente como refrigerantes porque no son tóxicos, ni inflamables, ni corrosivos, ni irritantes, etc..., y actuaban, al ser utilizados como refrigerantes, de la forma que indica el esquema que sigue:



En el recinto A se comprime el gas, elevándose su temperatura; en el recinto B se enfría el freón, mediante una corriente de agua o de aire, pasando el freón al estado líquido (téngase en cuenta que el freón está comprimido); en el recinto C se expansiona el freón y, al expandirse el freón, genera frío y este frío se aprovechaba para enfriar, por ejemplo, unas cámaras frigoríficas, o un frigorífico doméstico, o el aire acondicionado de un vehículo,...

Tanto el freón-11 como el freón-12 se han dejado de fabricar porque, se dice, destruyen la capa ozónica de la atmósfera, hecho que consideramos incierto por varias razones de las que destacamos sólo dos:

1°. Los pesos moleculares de los freones son:

**el del freón-12:**  $12(\text{carbono}) + 71(\text{dos de cloro}) + 38(\text{dos de flúor}) = 121$

**el del freón-11:**  $12(\text{carbono}) + 106,5(\text{tres de cloro}) + 19(\text{flúor}) = 137,5$

y comparando estos pesos moleculares con los pesos moleculares del oxígeno, 32, del nitrógeno, 28, del argón, 40, del vapor de agua, 18,...¿es posible que lleguen a las capas altas de la atmósfera las moléculas "pesadas" de los freones?, científicamente no.

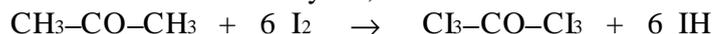
2°. El Hemisferio Norte era, y es, el mayor productor y consumidor de los freones citados y, sin embargo, el “agujero ozónico” estaba, y está, en el Polo Sur ¿no es contradictorio?.

El cloroformo,  $\text{CHCl}_3$  (tricloro-metano), el bromoformo,  $\text{CHBr}_3$  (tribromo-metano) y el yodoformo,  $\text{CHI}_3$  (triiodo-metano), son unos importantes halogenuros que, como los “freones”, también se obtienen mediante procesos no fáciles de deducir; se describen a continuación; una de las formas de obtención es reduciendo el tetracloruro de carbono (que, recuérdese, es líquido en las condiciones ambientales) haciendo pasar, a través de él, gas hidrógeno; la reacción, que requiere un catalizador para acelerarla, es:

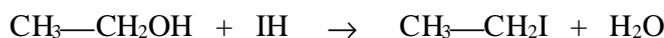


separándose los productos mediante destilación fraccionada, o sea calentando y enfriando varias veces.

La reacción (3) debe de estar muy controlada para que sólo sea sustituido un átomo de cloro del tetracloruro; el bromoformo y el yodoformo pueden obtenerse de la misma manera aunque, por supuesto, partiendo del tetrabromuro de carbono y del tetraioduro de carbono, respectivamente. Para obtener el yodoformo suele utilizarse un proceso más económico que el proceso acabado de analizar, aprovechando la propiedad de que la acetona reacciona con el yodo, en determinadas condiciones, así:



y añadiendo alcohol (etanol) a la solución líquida resultante, el alcohol neutraliza al ácido yodhídrico de este modo:



y, después de neutralizado el ácido yodhídrico, se añade sosa a la nueva solución; la sosa no reacciona con el ácido yodhídrico porque el ácido ya ha sido neutralizado por el alcohol; lo que hace la sosa es desdoblar (romper) la molécula de la hexa-yodo-acetona, según la reacción:



Para separar los productos resultantes al concluir la reacción (4), tenemos que apoyarnos en las propiedades físicas de cada uno de los compuestos; este concepto se explicó detalladamente al estudiar el ácido fórmico. Por ejemplo, y para el caso de la reacción (4), **el yodoformo es un sólido que tiene la propiedad de sublimar**; quiere decirse que aumentando la temperatura de los productos resultantes al concluir la reacción (4) se originan vapores de yodoformo que, al condensarlos, se transforman en yodoformo sólido y puro; el proceso hay que realizarlo sin alcanzar la temperatura de los  $210^\circ \text{C}$ , porque a esa temperatura el yodoformo explota.

## NITRILOS

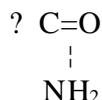
Se sabe que los nitrilos son los compuestos orgánicos cuyas moléculas contienen al grupo  $\text{C}=\text{N}$ ; dado que este grupo y el ión cianuro,  $\text{CN}^-$ , tienen los mismos átomos y los mismos enlaces, es lógico

intuir que los nitrilos puedan obtenerse a partir de los cianuros; en efecto, tratando un halogenuro orgánico con una solución acuosa de un cianuro, se producen reacciones como la que sigue:

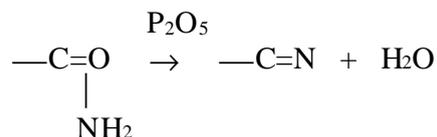


separándose fácilmente el cloruro sódico por ser muy soluble en el agua.

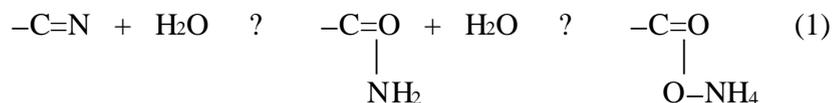
Los nitrilos también pueden obtenerse a partir de las amidas, y viceversa, porque las amidas también se obtienen a partir de los nitrilos; recuérdese que las amidas son los compuestos orgánicos que contienen en sus moléculas al grupo:



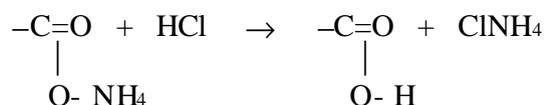
Bien, pues las amidas, en presencia de un deshidratante “enérgico” como, por ejemplo, el pentóxido de fósforo, reaccionan así:



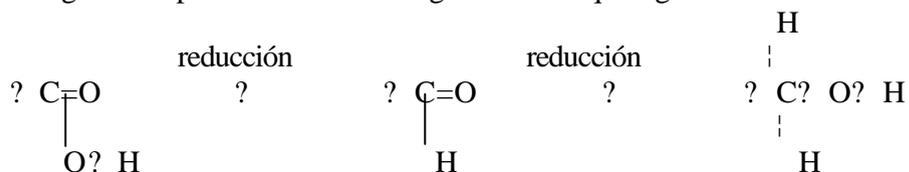
De análogo modo, hidratando los nitrilos se obtienen las amidas; pero hay más, porque si la hidratación continua y se hidratan las amidas, se obtienen sales amónicas del ácido que resultaría al sustituir el grupo nitrilo, por el grupo carboxilo, en el compuesto orgánico original, concepto que se comprende perfectamente “leyendo” las reacciones:



pero sigamos con estas reacciones porque vamos a concluir a un “ciclo” curioso; la sal amónica producida mediante la reacción (1), con un ácido, puede reaccionar de esta forma:

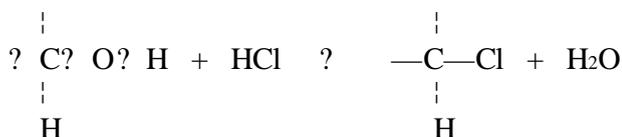


y el ácido orgánico generado puede ser reducido según las fases que siguen:

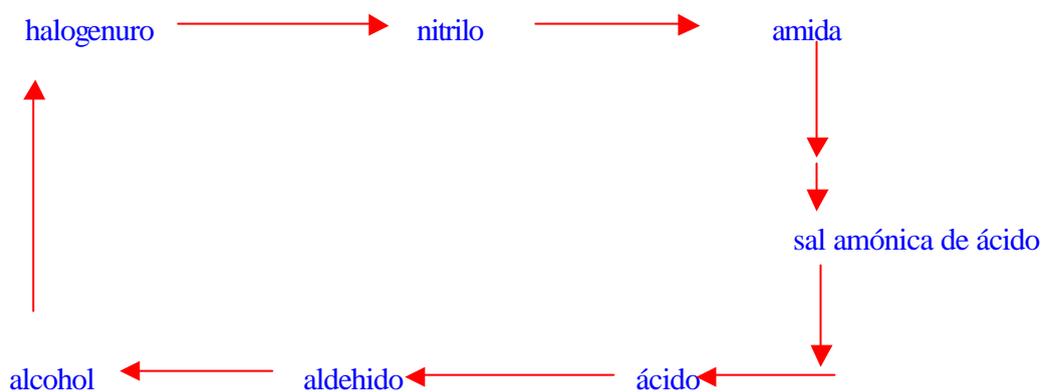


y el alcohol producido, al tratarlo con ácido clorhídrico, puede reaccionar así:





y como los halogenuros, al hacerlos reaccionar con los cianuros, generan nitrilos, se ha completado un “ciclo” que, en esquema, es:



En la Química Orgánica existe la posibilidad de plantear “ciclos” análogos al citado; además, en determinadas condiciones, puede cambiárseles su sentido, o sea que puede ser cambiado el sentido de las flechas del esquema anterior.

El nitrilo más importante es el denominado acrilonitrilo, cuya fórmula es  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{N}$ , es decir el propeno-nitrilo; **el acrilonitrilo también se denomina cianuro de vinilo** (ya se dijo que al radical etileno también se le llama radical vinilo); es importante el acrilonitrilo porque al polimerizarse conjuntamente con el butadieno se genera un caucho artificial, denominado buna-N, del que trataremos al estudiar los polímeros; también es importante el acrilonitrilo por ser materia prima para la elaboración de las fibras acrílicas, concepto que ya se dijo al estudiar el acetileno.

Se obtiene el acrilonitrilo haciendo pasar vapores de cloruro de vinilo a través de una solución acuosa de cianuro sódico, o de cianuro potásico; la reacción es:



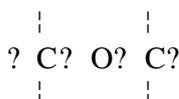
separándose el acrilonitrilo al calentar los productos resultantes; también, al calentar los productos resultantes, se evaporan moléculas de agua aunque, al enfriar los 2 vapores, se licua antes el acrilonitrilo que el agua obteniéndose acrilonitrilo puro..

Los nitrilos que, en su molécula, contienen pocos átomos de carbono son líquidos en las condiciones ambientales.

## ÉTERES

Los éteres son líquidos muy volátiles y, como son bastante estables, se utilizan como disolventes; el éter dimetílico es el único éter que es un gas en las condiciones normales.

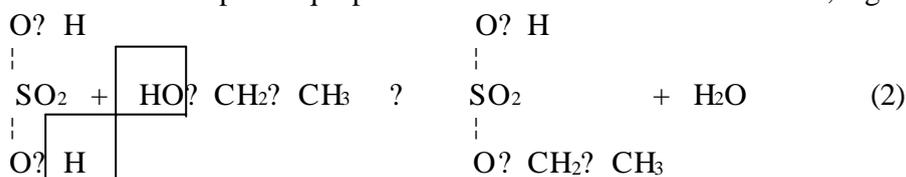
Se sabe que el grupo funcional que tienen en sus moléculas los éteres es:



y, por tanto, si el átomo de hidrógeno del grupo  $-\text{OH}$  de un alcohol es sustituido por un radical orgánico se obtiene un éter; debido a este último concepto, fácil es intuir que los éteres puedan obtenerse deshidratando los alcoholes; en efecto, tratando el etanol con una solución acuosa de ácido sulfúrico concentrado, en determinadas condiciones, reacciona así:

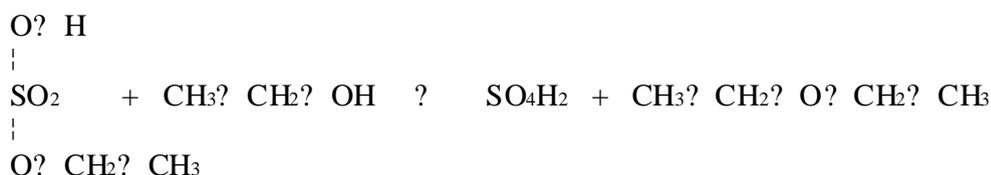


pero vamos a ampliar conceptos sobre la reacción (1) porque las “determinadas condiciones” son algo especiales; hay que partir de una mezcla equimolar de etanol y de ácido sulfúrico concentrado, originándose al mezclarlos un compuesto que puede denominarse sulfato ácido de etilo, según la reacción:



reaccionando el grupo  $-\text{OH}$  del alcohol con el hidrógeno del ácido, para generar agua, como se indica esquemáticamente mediante líneas.

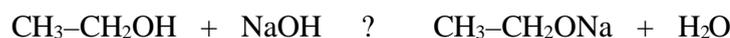
Seguidamente se calienta el producto resultante a  $140^\circ \text{C}$ , evaporándose casi todo el agua, y mediante un proceso que es continuo se añade, al sulfato ácido de etilo, un número de moles de etanol igual a los moles que se generaron mediante la reacción (2), y ahora es cuando se efectúa la reacción (1), aunque a través de la reacción intermedia:



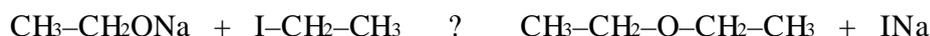
En el recipiente, en el que se efectúa la reacción (1), por un extremo se introduce el etanol y por el extremo opuesto salen, de una forma continua como se ha dicho, una mezcla de vapores del éter y de algo de agua. Estos vapores se enfrían, por ejemplo a  $50^\circ \text{C}$ , condensándose el agua; el éter se condensa a  $34,6^\circ \text{C}$ . **Por esta manera tan peculiar de obtener el etano-oxi-etano suele denominársele éter**

**sulfúrico.**

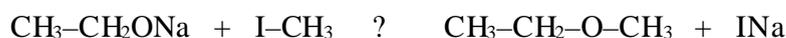
No obstante lo anterior, el método habitual de preparación de los éteres es tratando los alcoholatos con yoduros de alquilo. Los alcoholatos se originan, como se sabe, al reaccionar un alcohol con una base “fuerte”, por ejemplo:



posteriormente, si el alcoholato se trata con yoduro de etilo reacciona así:



y si el alcoholato se trata con yoduro de metilo, la reacción es:



Los éteres se separan del resto de los productos simplemente calentando, por ser, repetimos, muy volátiles.

**ÉSTERES**

Los ésteres son, como se sabe, compuestos orgánicos que en sus moléculas tienen el grupo:

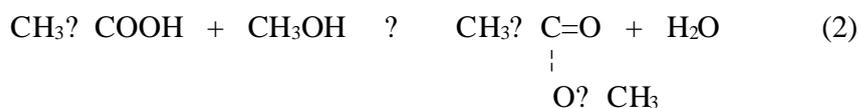


y son unos compuestos insolubles en el agua (no son ionizables), volátiles cuando sus moléculas contienen pocos átomos de carbono y muy difundidos por la Naturaleza, ya que los ésteres son los compuestos que originan los olores característicos de las flores y de los frutos agrícolas.

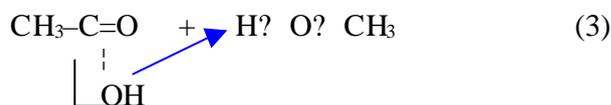
El hecho de que los ésteres no sean ionizables en el agua, o en cualquier otro solvente, puede hacer pensar al alumno que su proceso de obtención sea distinto que el proceso de obtención de las sales de los ácidos orgánicos; sin embargo, se obtienen de la misma forma; en efecto, el éster que contenga al grupo (1) no se ioniza, al disolverlo en el agua, como lo hace esta sal:



pero se obtiene de análoga manera, porque tratando por ejemplo ácido acético con metanol se produce la reacción:



No obstante, de los análisis efectuados en los laboratorios se ha deducido que las reacciones de esterificación “pueden” producirse así:

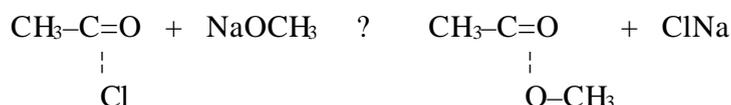


es decir, como “en el esquema” se indica, uniéndose el grupo hidroxilo del ácido al átomo de hidrógeno del radical  $\text{? OH}$  del alcohol; fíjense en que la reacción es distinta que la que se efectúa cuando se genera una sal porque, en el caso de la sal, es el átomo de hidrógeno del ácido el que se une al grupo  $\text{? OH}$  de la base.

Las reacciones entre ácidos y alcoholes, como la (2), son lentas y, la mayor parte de las veces, incompletas; realmente se suelen formar equilibrios (por eso se ha puesto la flecha en los dos sentidos en la reacción (2)), y es posible acelerar las reacciones eliminando el agua mediante un agente deshidratante. Debido a estas dificultades, habitualmente se utilizan para obtener los ésteres otros procesos, siendo el más simple:



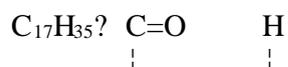
o sea, obtener antes una sal metálica del ácido y, después, hacer reaccionar la sal con un halogenuro orgánico; este último proceso parece que contradice a la teoría expuesta en el proceso (3); sin embargo, existe otro método de obtención de los ésteres que apoya al citado proceso (3):

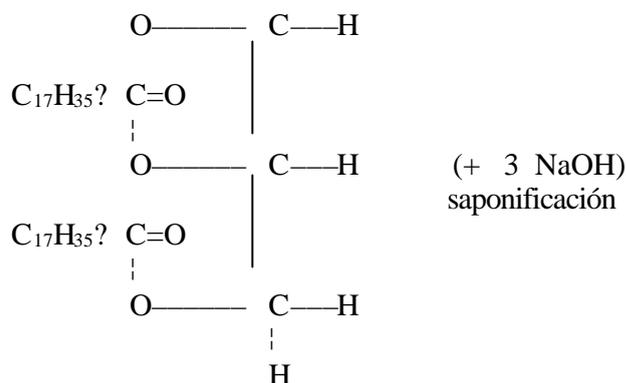


es decir, a partir de un haluro de acilo y de un alcoholato; no obstante, la reacción (3), como se dijo antes, es una “suposición” deducida de los análisis de los laboratorios.

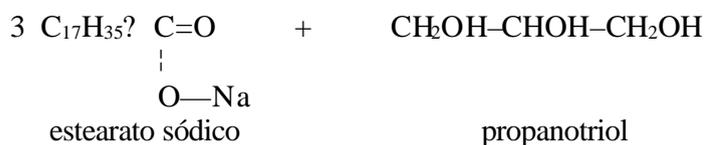
Los ésteres pueden hidrolizarse, generando como productos de su hidrólisis un ácido y un alcohol; si la hidrólisis se efectúa con la solución acuosa de un hidróxido alcalino se denomina **saponificación**, porque este es el método utilizado para producir los jabones; se denomina saponificación en lugar de hidrólisis.

Analicemos el concepto de la saponificación; las grasas y los aceites son ésteres de ácidos cuyas moléculas tienen un número elevado de átomos de carbono; el alcohol que habitualmente se origina al saponificar estos ésteres es la glicerina ó propanotriol-1-2-3,  $\text{CH}_2\text{OH? CHOH? CH}_2\text{OH}$ . Un aceite, por ejemplo el del ácido esteárico, tiene la fórmula siguiente:



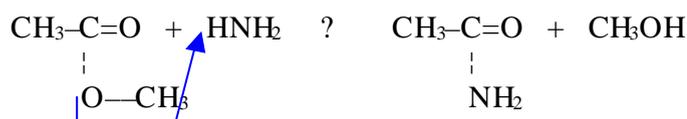


y al saponificarlo, con una solución acuosa de NaOH (mezclando 3 moles de NaOH por cada mol del éster), se forman los productos:



es decir, se forma un jabón y glicerina; los jabones, en general, son sales alcalinas de ácidos grasos cuyas moléculas tienen largas cadenas de átomos de carbono; la glicerina se separa del jabón fácilmente, haciendo uso de sus características físicas, por ejemplo, a poco más de 30° C la glicerina es líquida y el jabón es sólido.

Los ésteres, además de ser hidrolizables (o saponificables), también son amonizables, porque reaccionan con el gas amoníaco así:



habiéndose formulado el amoníaco de esta manera HNH<sub>2</sub>, en lugar de su fórmula habitual NH<sub>3</sub>, para “ver” mejor que uno de sus átomos de hidrógeno se une al grupo ? O? CH<sub>3</sub>; en resumen, que con la amonólisis (del mismo modo que con la palabra hidrólisis se designa a las reacciones con el agua, **la palabra amonólisis se emplea para designar a las reacciones con el amoníaco**; si una sustancia es hidrolizable, a su reacción con el agua se la llama hidrólisis; si una sustancia es amonizable, a su reacción con el amoníaco se la llama amonólisis; hidrolizable y amonizable expresan conceptos que anteceden a la reacción; hidrólisis y amonólisis son conceptos de la reacción misma) se han formado una amida y un alcohol que también, como en el caso de la glicerina y el jabón, se separan haciendo uso de sus propiedades físicas.

Los aceites, las grasas y, también, las ceras son ésteres muy importantes y muy utilizados en la práctica; debido a ello citaremos algunos.

Las grasas y los aceites son ésteres en los que el alcohol que se genera, al ser saponificados, es habitualmente la glicerina ó propanotriol. Son varios los ácidos que, combinados con la glicerina,

producen ésteres grasos, y los más usuales son:

$C_{15}H_{31}COOH$  que es el ácido palmítico

$C_{17}H_{35}COOH$  que es el ácido esteárico

$C_{17}H_{33}COOH$  que es el ácido oleico

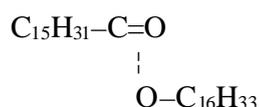
$C_{16}H_{33}COOH$  que es el ácido margárico

$C_4H_8O_2$  que es el ácido butírico

siendo el ácido butírico uno de los pocos ácidos de cadena corta que, esterificado y mezclado con otros ésteres grasos, está contenido en las grasas y en los aceites; fíjense en que todos los ácidos tienen nombres genéricos que, por otro lado, son más simples que los nombres de sus correspondientes cadenas de átomos de carbono.

Las grasas y los aceites están siempre integrados por mezclas de ésteres grasos; quiere decirse que no existen ésteres puros; por ejemplo, el éster formado por el ácido palmítico y la glicerina no es un aceite que exista puro en la Naturaleza; otro ejemplo, el aceite de oliva contiene un 75 % del éster que forman la glicerina y el ácido oleico, pero el 25 % restante es una mezcla de otros ésteres; otro ejemplo, la manteca de cerdo contiene un 60 % del éster que forman la glicerina y el ácido oleico y, el resto, casi en su totalidad, está integrado por los ésteres que forman con la glicerina los ácidos palmítico y esteárico; otro ejemplo, la mantequilla contiene ésteres del ácido butírico, del ácido oleico, del ácido palmítico, del ácido esteárico, etc..., combinados todos los ácidos con la glicerina. **Obsérvese la gran variabilidad de las composiciones de las grasas y de los aceites; con muy pocos ésteres se consigue un número de aceites y de grasas, tan elevado, que el dominio de su tecnología requiere una alta especialización.**

Cuando, en lugar de la glicerina, los alcoholes que conforman ésteres con los ácidos de largas cadenas de átomos de carbono, son alcoholes cuyas moléculas también cuentan con cadenas largas de átomos de carbono, **resultan unos productos que son las denominadas ceras. Las ceras se utilizan para fabricar barnices, cremas, velas, etc...; también se usan en farmacia.** Las grasas y los aceites pueden enranciarse porque se hidrolizan con el vapor de agua existente en el medio ambiente, aunque lentamente; sin embargo, las ceras no se enrancian porque no se hidrolizan (es posible que algunas ceras se hidrolicen, pero no es habitual; son casos muy raros). Igual que ocurre con los aceites y con las grasas, existe una gran variedad de ceras, según las proporciones que contengan de cada tipo de éster. Una cera, derivada del ácido palmítico, puede ser:



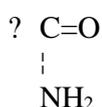
y ésteres como el que se acaba de exponer, mezclado en proporciones variables con otros ésteres, integran una enorme variedad de tipos de ceras.

Acabemos el estudio de los ésteres diciendo que, las esencias naturales, son ésteres generados por ácidos y alcoholes cuyas moléculas tienen pocos átomos de carbono y, por esa razón, por los pocos átomos de carbono de sus cadenas, son volátiles y, al ser volátiles, pueden olerse fácilmente sus aromas.

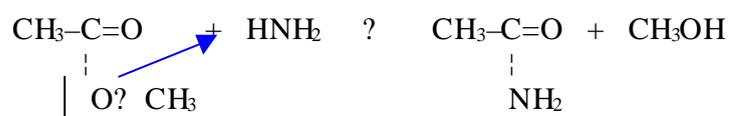
## AMIDAS

Las amidas son unas sustancias de muy variadas características físicas y químicas; por ejemplo, unas son solubles en el agua y otras no.

Las amidas, como se sabe, contienen en sus moléculas al grupo:

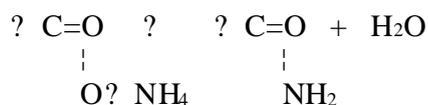


y se obtienen tratando los ésteres con amoníaco; al estudiar los ésteres se dijo que son amonizables, que pueden amonizarse, siendo su reacción de amonólisis esta:

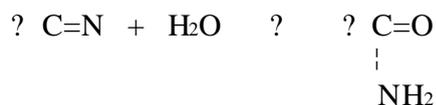


formando una amida y un alcohol; la amida y el alcohol se separan por destilación fraccionada, que es lo mismo que decir “aplicando sus propiedades físicas”.

También se obtienen las amidas deshidratando las sales amónicas de los ácidos orgánicos; la reacción es:



Otra forma de obtención de las amidas es hidratando los nitrilos; la reacción ya se expuso al estudiar los nitrilos ; en la Química Orgánica es frecuente la repetición de la misma reacción en distintos capítulos; la reacción es:



La amida más importante es **la urea**, que no es una amida sino una diamida. La molécula de la urea tiene esta fórmula semidesarrollada:





o sea que es la diamida fórmica.

La urea no se obtiene por los procedimientos que se acaban de citar de producción de las amidas, porque es más económico obtenerla a partir del gas amoníaco y del gas  $\text{CO}_2$ , ya que en determinadas condiciones (entre esas condiciones, temperaturas del orden de unos  $150^\circ\text{C}$ ) reaccionan así:



separándose la urea en estado sólido, del vapor de agua, al enfriar los productos a unos  $110^\circ\text{C}$ ; la urea es un sólido que funde a  $133^\circ\text{C}$ .

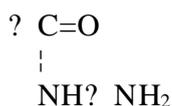
La urea se utiliza para fabricar resinas, porque se polimeriza con algunos aldehidos; también se utiliza para fabricar abonos y como materia prima para elaborar compuestos diversos.

La urea es muy soluble en el agua, y se hidroliza aunque lentamente; **catalizada por una enzima denominada ureasa, se hidroliza rápidamente así:**



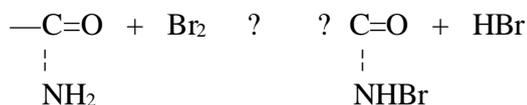
desprendiéndose solamente el gas  $\text{CO}_2$  porque el gas  $\text{NH}_3$  es muy soluble en el agua.

**La hidracina**, cuya fórmula es  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ , puede formar compuestos análogos a las amidas; estos compuestos de la hidracina contienen en sus moléculas al grupo:

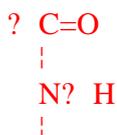


y se denominan **hidracidas**, pero carecen de aplicaciones prácticas de cierta importancia.

Concluyamos el estudio de las amidas diciendo que las solubles en el agua, y en solución acuosa, reaccionan con los halógenos de la forma que sigue:

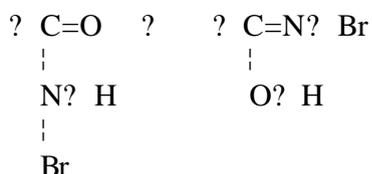


y si, a esta solución acuosa, se le añade  $\text{KOH}$ , desaparece el ácido bromhídrico y el compuesto final que se genera es:



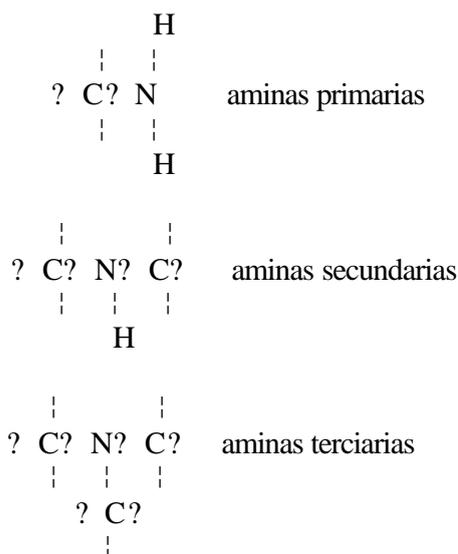
Br

que, en determinadas condiciones, puede experimentar la transformación:



## AMINAS

Hay tres tipos de aminas; se exponen los grupos que contienen las moléculas de cada uno de los tres tipos:



Las aminas, como el amoníaco, son solubles en el agua y, también como el amoníaco, reaccionan con el agua hasta alcanzar equilibrios como el que sigue:

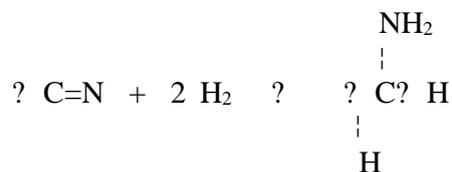


es decir, se ionizan y la solución resultante es básica; la constante del equilibrio (1) es pequeña; solamente es ligeramente superior a la constante de equilibrio de la solución acuosa amoniacal.

Las aminas más importantes son las aromáticas, porque con ellas se elaboran numerosos colorantes; serán estudiadas cuando se analicen los compuestos aromáticos.

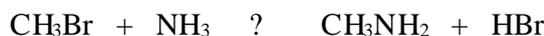
Las aminas alifáticas, que son las que se están analizando ahora, pueden obtenerse por diversos

métodos; uno de ellos es reduciendo los nitrilos, por ejemplo hidrogenándolos así:



resultando una amina primaria; la reacción se realiza rápidamente en presencia de un catalizador.

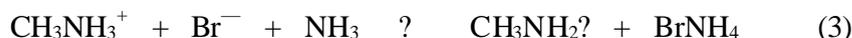
Otra forma de obtener las aminas es haciendo pasar gas amoníaco a través de halogenuros orgánicos en estado líquido; como ejemplo de halogenuro vamos a elegir al bromo-metano; dado que a 2° C ó a 3° C el bromo-metano es líquido, haciendo pasar gas amoníaco a través de bromo-metano cuya temperatura sea de 2° C (ojo, que a 4° C el bromo-metano se vaporiza), se genera la reacción:



pero también se efectúa esta otra reacción:



por lo que debe de hacerse pasar gas amoníaco en exceso para obtener la amina, ya que con exceso de amoníaco los productos de la reacción (2) forman el equilibrio:

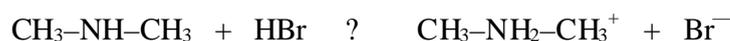


separándose la amina primaria producida simplemente calentando al equilibrio (3); la flecha colocada junto a la molécula de la amina en el equilibrio (3), expresa solamente que la amina es más volátil que el bromuro amónico; concretamente las metil-aminas son gases, y pueden separarse del líquido calentándolo ligeramente (aunque en el ejemplo que se está estudiando se separaría mezclada con amoníaco).

Si al equilibrio (3), ~~sin separar la amina,~~ se le añade nueva cantidad de bromo-metano líquido, se origina esta otra reacción:



pero, a su vez, se realiza una ionización análoga a la ionización (2), que es:

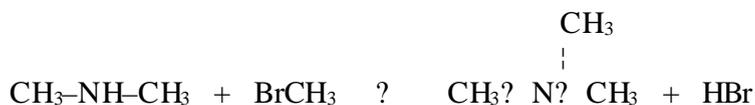


por lo que hay que volver a hacer pasar nuevo gas amoníaco para producir el equilibrio:

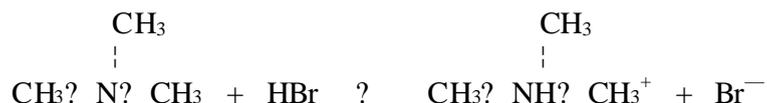


Obteniéndose una amina secundaria, que puede separarse igual que la amina primaria: calentando ligeramente al equilibrio (4); pero si no se separa la amina secundaria, porque deseemos obtener una amina terciaria, añadamos nueva cantidad de bromo-metano líquido al equilibrio (4) **-fijense en que se**

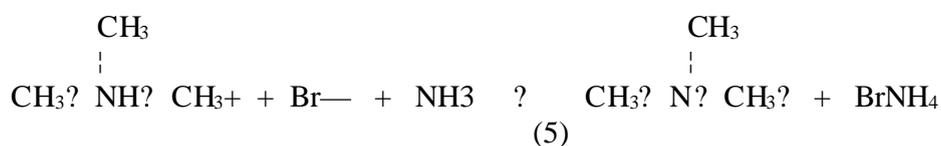
**están repitiendo para cada “etapa” los mismos conceptos-; se efectúa la reacción que sigue:**



y, entonces, ~~vuelve a generarse una ionización análoga a la ionización (2);~~ esta:



por lo que nuevamente hay que aportar más cantidad de gas amoníaco para conseguir el equilibrio:



separándose la amina terciaria “también” calentando al equilibrio (5)

Obsérvese que al calentar cada uno de los tres equilibrios, (3), (4) ó (5), también se desprende amoníaco por lo que, para obtener las aminas, hay que separarlas del amoníaco; el amoníaco puede separarse pasando los gases a través de agua, porque el amoníaco es muy soluble en el agua, pero como las aminas también son solubles en el agua (aunque no tan solubles como el amoníaco), la forma más correcta de separar el amoníaco es licuando los gases, mediante compresiones y enfriamientos, y, finalmente, aplicando al líquido generado un tratamiento de destilación fraccionada.

Se aclara y se recuerda que el tratamiento de la destilación fraccionada consiste en efectuar, varias veces, calentamientos y enfriamientos; **destilación es solamente un calentamiento, y destilación fraccionada son varios calentamientos, seguidos, cada uno de ellos, de enfriamientos.** No obstante, tratándose del amoníaco y de las aminas, el proceso es fácil de realizar, porque son compuestos que se licuan enseguida; simplemente comprimiéndolos y, como al comprimirlos se calientan, enfriando los compuestos después de comprimidos a unos 20° C ya los tenemos a todos licuados; posteriormente el líquido se calienta, separándose los compuestos más volátiles. Supóngase que el líquido está formado por amoníaco y por una amina primaria; pues bien, al calentarlo se separa el amoníaco pero, como el amoníaco siempre arrastra con él a parte de la amina primaria, hay que volverlo a comprimir, enfriar y licuar, y efectuar un segundo calentamiento y una segunda separación; el proceso se repite varias veces hasta conseguir el amoníaco puro (la amina primaria, líquida, no evaporada en cada fase, sí es pura); esto que se acaba de explicar es lo que se conoce por el nombre de destilación fraccionada.

Fíjese el estudiante en que el proceso total de la elaboración de las tres aminas, primaria, secundaria y terciaria, cuenta con 3 fases; si lo interrumpimos en la 1ª fase obtenemos la amina primaria; si lo interrumpimos en la 2ª fase obtenemos la amina secundaria; y si llegamos al final del tratamiento obtenemos la amina terciaria.

En la práctica, es habitual que se deseen producir todas las reacciones expuestas, siendo complicado

separar totalmente una amina de las otras dos aminas; las aminas primarias siempre contienen algo de aminas secundarias; las aminas secundarias siempre contienen algo de aminas primarias y algo de aminas terciarias; las aminas terciarias siempre contienen algo de aminas secundarias.

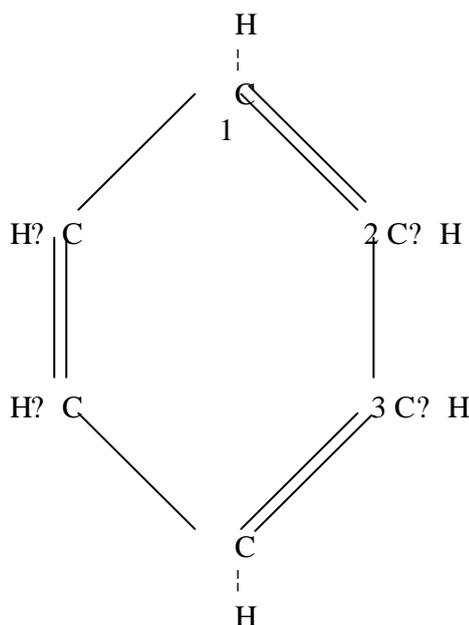
Se ha indicado que las aminas se separan, unas de otras y también del amoníaco, por destilación fraccionada, y ese es el método general de separación de todas las aminas aunque no sean gases a las temperaturas ambientales. En el ejemplo estudiado se han colocado unas flechas (hacia arriba y junto a las aminas) en las reacciones de los equilibrios porque las tres metil-aminas son gases; también es gas, a la temperatura ordinaria, la etano-amina. Las demás aminas conocidas son líquidas pero, a pesar de ello, también se pueden separar y purificar mediante destilación fraccionada.

Las aminas alifáticas se emplean, como las aromáticas, en fabricar colorantes aunque en pequeña escala; otro uso de las aminas alifáticas es para fabricar detergentes.

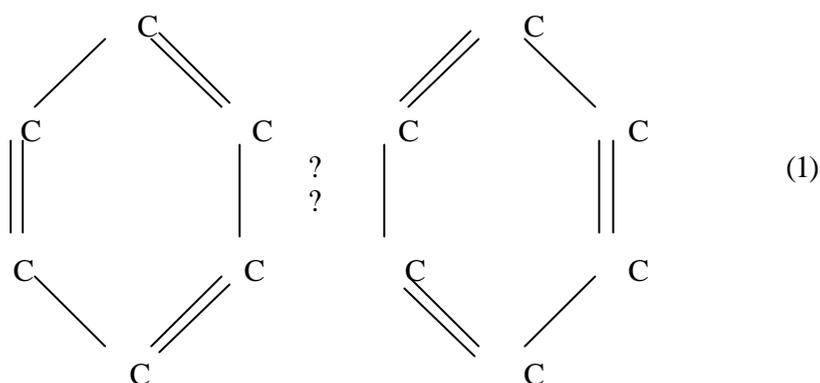
## COMPUESTOS AROMÁTICOS

Se conocen por el nombre de compuestos aromáticos a los que, en sus moléculas, tienen una, o más de una, molécula del benceno; los compuestos no aromáticos, como se sabe, se denominan alifáticos.

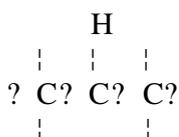
Los estudios de los laboratorios han demostrado que la molécula del benceno tiene la forma de un hexágono regular y plano, siendo todos sus enlaces, entre sus átomos de carbono, idénticos, por lo que su fórmula desarrollada no puede ser:



ya que el enlace entre los átomos de carbono 1 y 2 sería doble, y el enlace entre los átomos de carbono 2 y 3 sería simple; como los enlaces entre los seis átomos de carbono del benceno son idénticos, se ha acordado universalmente que la molécula del benceno tenga una estructura que esté comprendida entre estas dos estructuras extremas:



en las que, para no complicar las figuras, se ha prescindido de los átomos del hidrógeno; como se sabe, los átomos del carbono tienen cuatro electrones en su capa externa; analicemos este enlace entre átomos del carbono:



y fíjese el alumno que al átomo del carbono central le “sobra” un electrón; más claro, de los 4 electrones de la capa externa del átomo del carbono central, 3 están incluidos en las 3 líneas que enlazan al átomo de carbono con el átomo de hidrógeno y con los otros 2 átomos de carbono, luego al átomo del carbono central le “sobra” 1 electrón; bien, pues este es el concepto que se aplica a los 6 átomos de carbono que integran la molécula del benceno; se supone “como si” a cada átomo de carbono le “sobrara” un electrón; **lo que se supone que ocurre es que esos 6 electrones** (un electrón de cada uno de los 6 átomos de carbono) **son electrones móviles**, distribuidos entre los 6 átomos de carbono de toda la molécula, y “saltando” de un átomo de carbono a otro átomo de carbono; por eso se dijo que las estructuras (1) de la molécula del benceno son estructuras extremas, porque la estructura real de la molécula es una estructura que está comprendida entre las dos representadas por las figuras (1). **Se atribuyen estas “suposiciones” al científico KECULÉ.**

Las estructuras (1) se suelen llamar estructuras de resonancia; la palabra “resonancia”, en las ciencias químicas, tiene la acepción de elementos de un átomo (o de unos átomos) en libertad; los elementos de un átomo son los electrones, los protones y los neutrones.

Para simplificar, es frecuente que al benceno suela esquematizarse mediante un hexágono no regular (pero, ojo, en la realidad es regular)

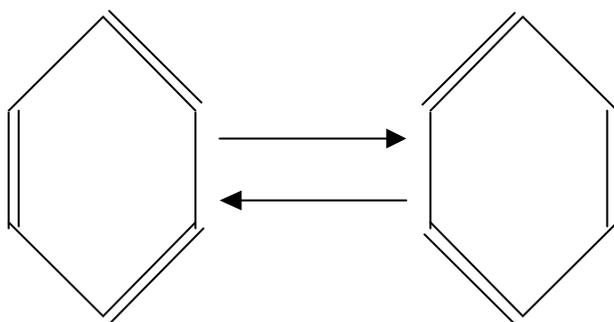


así:

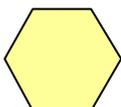


o así:

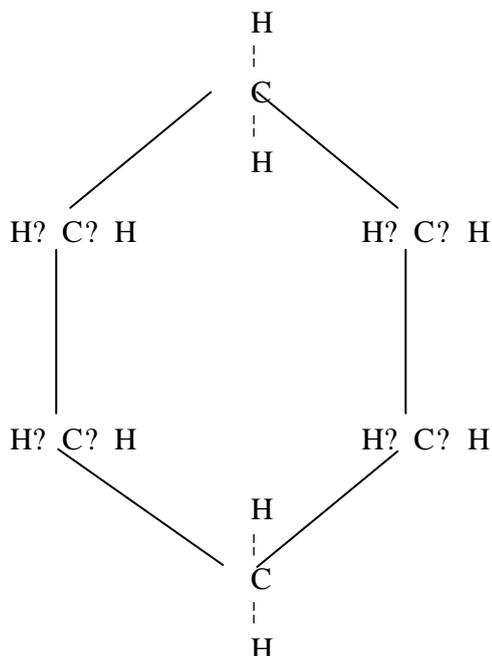
sin indicar los átomos del carbono ni los átomos del hidrógeno, pero sin olvidar jamás que su estructura está comprendida entre las dos estructuras extremas:



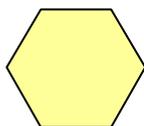
Aunque el esquema real del benceno es:



sin señalar los dobles enlaces, en los comienzos de su estudio, o sea ahora, conviene poner en su esquema los enlaces dobles para distinguirlo del ciclo-hexano, que es un hidrocarburo alifático de cadena cerrada cuya fórmula desarrollada es:

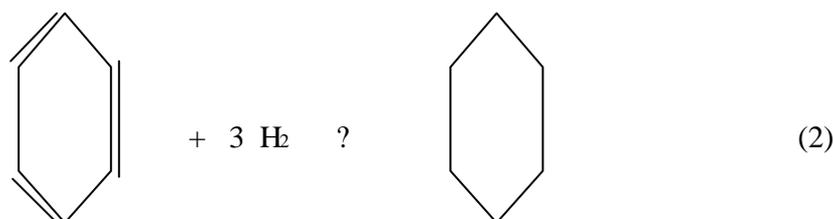


y su formula esquematizada también es un hexágono regular, o sea:

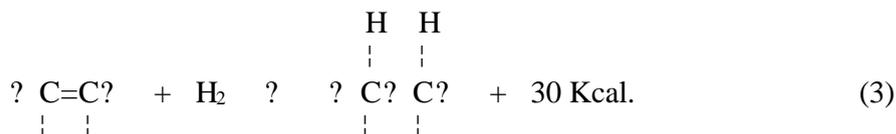


Ahora si hemos esquematizado a los hexágonos regulares, tanto el del benceno como el del ciclohexano, aunque es normal que se dibujen irregulares pero sin olvidar nunca que son regulares; es costumbre generalizada dibujar al hexágono irregular, probablemente por conveniencias de las empresas que realizan las fotocomposiciones de los textos, o quizás porque las figuras de los hexágonos “alargados” ocupan menos espacios..., no lo sé exactamente pero la realidad es que en los libros de Química se emplean las dos modalidades: **hexágonos regulares y hexágonos “alargados”**.

El ciclo-hexano puede obtenerse hidrogenando al benceno, y la reacción en esquema se representa así:



Bien, pues expongamos unos datos termodinámicos; cuando se hidrogena un enlace doble, la reacción de hidrogenación es exotérmica y de la forma que sigue:



por lo que la variación que se produce en la entalpía,  $\Delta H$ , es del orden de unas  $\Delta 30 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; se dice de “unas”  $\Delta 30 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$  porque las variaciones de las entalpías oscilan entre las  $\Delta 27 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$  y las  $\Delta 33 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$ , ya que las kilocalorías dependen de cuales sean los restantes átomos de la molécula y de cuales sean los enlaces entre esos restantes átomos.

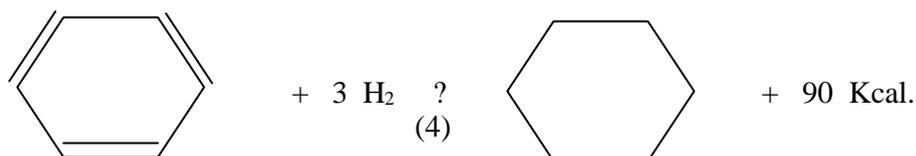
La reacción (3) demuestra que los enlaces saturados son más estables que los enlaces dobles porque, recuérdese, más estabilidad implica menor energía.

Pasemos ahora a la reacción (2); la variación que experimenta la entalpía al producirse esa reacción (2) no es, aproximadamente, igual a  $3 \cdot (\Delta 30) = \Delta 90 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$ , sino que es del orden de unas  $\Delta 50 \text{ Kcal.} \cdot \text{mol}^{-1}$ , o sea mucho menor, y este hecho demuestra los dos conceptos siguientes:

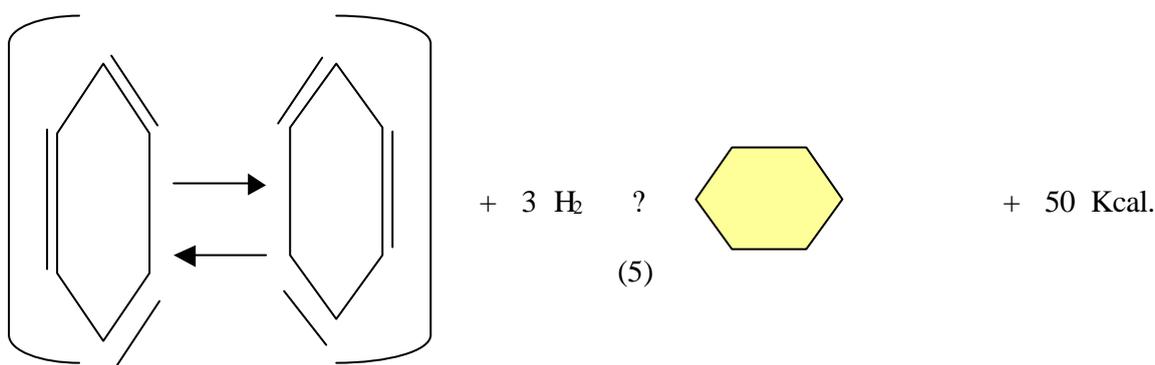
**1º. Los enlaces del benceno no son dobles.**

2º. El benceno es más estable que un hipotético hidrocarburo que fuera igual que el benceno pero con

enlaces realmente dobles porque, ese **hipotético hidrocarburo**, se transformaría en ciclo-hexano según la reacción:



y el benceno lo hace según esta otra reacción:



Como el ciclo-hexano (que es el más estable de todos los hidrocarburos cíclicos que se están exponiendo) es el mismo, tanto en la reacción (4) como en la reacción (5), el benceno tendrá menos energía que el hipotético hidrocarburo de enlaces realmente dobles de la reacción (4), porque designando por  $E_b$  a la energía del benceno, por  $E_c$  a la energía del ciclo-hexano y por  $E$  a la energía del hipotético hidrocarburo de dobles enlaces de la reacción (4), podrían establecerse las siguientes igualdades:

a) para la reacción (4)

$$E = E_c + 90 \quad (6)$$

b) para la reacción (5)

$$E_b = E_c + 50 \quad (7)$$

(antes de seguir aclaremos que por energía puede entenderse a la energía interna o a la entalpía; es lo mismo porque las cifras citadas son aproximadas) y, restando las igualdades (6) y (7), se tiene:

$$E - E_b = 90 - 50$$

de donde:

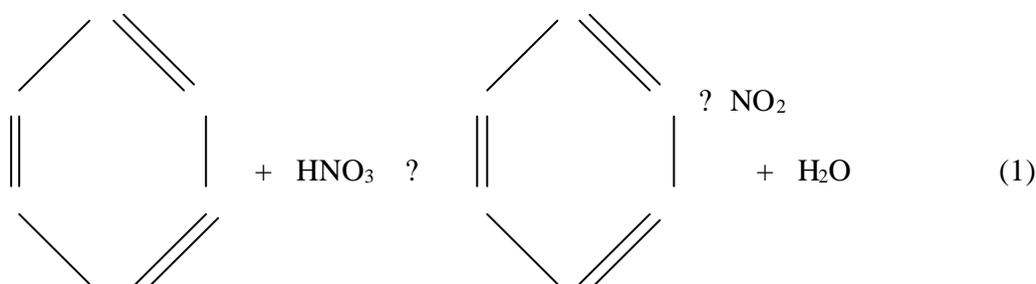
$$E = E_b + 40$$

luego la energía del benceno,  $E_b$ , es menor que la energía  $E$  y, consecuencia de ello, el benceno será más estable que ese hipotético hidrocarburo cíclico que tuviera, en su molécula, los mismos átomos que el benceno pero con verdaderos enlaces dobles.

De todo lo que se acaba de estudiar se deduce un importante concepto: **debido a que la molécula del benceno es relativamente estable**, el benceno no suele experimentar las reacciones de adición características de los alquenos; es evidente que puede reaccionar adicionando a su molécula otras moléculas, como sucede en la reacción (5), pero no con la facilidad con que lo hacen los alquenos. Las reacciones más habituales del benceno, y de los hidrocarburos (o compuestos) derivados del benceno, son las reacciones de sustitución de los átomos del hidrógeno, y se analizan seguidamente; en ellas se seguirá esquematizando a la molécula del benceno con enlaces dobles, porque de esa forma se aclaran mejor las explicaciones, aunque las figuras resulten algo “feas”.

## REACCIONES DE SUSTITUCIÓN EN LOS COMPUESTOS AROMÁTICOS

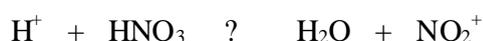
Analicemos en primer lugar la nitración porque es la reacción más habitual. La nitración del anillo bencénico (es muy normal designar al benceno por el “anillo bencénico”) implica la reacción:



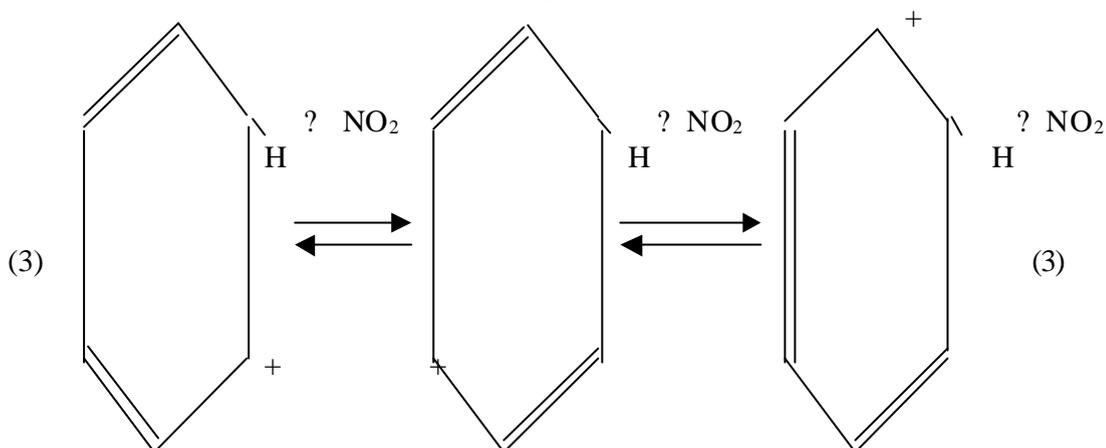
o sea, sustituir un átomo de hidrógeno del anillo bencénico por el grupo  $\text{? NO}_2$ ; dado que se desprende una molécula de agua, es conveniente la presencia de una sustancia deshidratante, y esa sustancia deshidratante puede ser el ácido sulfúrico concentrado; en efecto, el benceno reacciona con una mezcla de una solución acuosa de los ácidos nítrico y sulfúrico concentrados según la reacción (1). Pero la cosa no es tan simple, porque los análisis de los laboratorios han demostrado que, al efectuarse la reacción (1), existe entre sus componentes el ión  $\text{NO}_2^+$ , **llamado ión nitronio**; este hecho ha sido el motivo de que se suponga que, como el ácido sulfúrico se encuentra ionizado de acuerdo con el equilibrio:



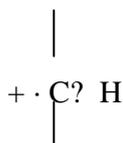
el protón del equilibrio (2), con el ácido nítrico, reaccione así:



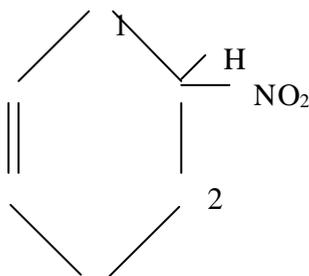
y que sea el ión nitronio el que se una al benceno (pero no el ión nitronio “entero” sino dividido en 2 partes, por una parte se une al benceno el grupo  $\text{NO}_2$ , y por otra parte distinta se une al benceno la carga positiva del ión, “o sea como si el ión nitronio se separase así:  $\text{NO}_2^+ = \text{NO}_2$  más una carga positiva +), uniéndose al benceno, cada parte”, de una de estas 3 formas:



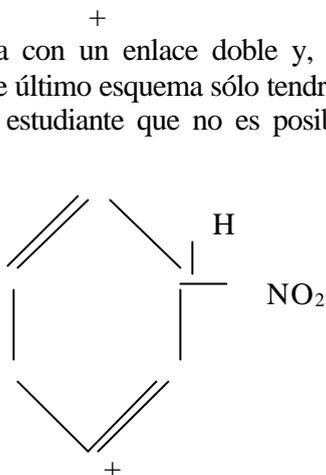
en las que se ha expuesto sólo 1 átomo de hidrógeno (de los 6 átomos de hidrógeno que tiene cada molécula del benceno) para no complicar el esquema, y se ha expuesto, precisamente, el átomo de hidrógeno unido al átomo de carbono al que también se le une el grupo  $\text{NO}_2$ ; el signo +, como se ha dicho, ocupa otras posiciones distintas a las que ocupa el grupo  $\text{NO}_2$ , siendo sus posiciones lógicas las indicadas en el esquema (3), para que de esa manera las situaciones de los enlaces “dobles” sean correctas; estas distintas posiciones de los signos + requieren una aclaración; aclaremos que una carga positiva unida a un átomo de carbono que tenga una cualquiera de las distribuciones electrónicas del esquema (3), o sea como la distribución que sigue:



implica la neutralización del electrón libre del átomo del carbono; pero, ojo, esto no quiere decir que el átomo del carbono tenga completa su capa externa con 8 electrones; quiere decir que la carga positiva, al unirse al átomo del carbono, coopera a que ese átomo de carbono esté rodeado de un “octete”, hecho que implica la condición de tetravalencia; por supuesto que no es un octete normal, es un “octete” integrado por 7 cargas negativas y por 1 carga positiva, cuya suma es de 8 cargas; pues bien, esa carga positiva no puede situarse en posición **meta**, es decir en la posición:

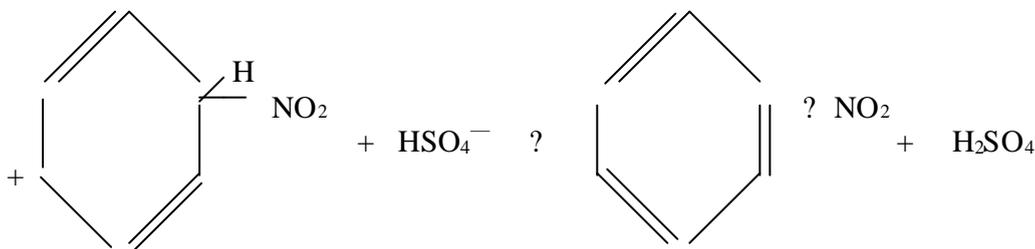


porque el anillo bencénico sólo contaría con un enlace doble y, entonces, los átomos de carbono indicados con los números 1 y 2 en este último esquema sólo tendrían 3 enlaces, cosa que es absurda (serían trivalentes). Observe también el estudiante que no es posible esta disposición de los dobles enlaces:



porque el átomo de carbono al que está unido el signo + tendría, teóricamente, 5 enlaces. **¿Se comprende ahora porque son necesarias estas figuras del anillo bencénico algo “feas”? ; es la única manera de poder explicar correctamente, y de una forma comprensible, las posiciones de los signos +.**

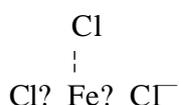
Posteriormente, las estructuras (3), que son estructuras de resonancia, reaccionan con el ión  $\text{HSO}_4^-$  del equilibrio (2) de la forma:



Los conceptos expuestos sobre el análisis de la nitración han hecho pensar que, en todas las reacciones de adición a los anillos bencénicos, la primera reacción que se produzca sea un “ataque” del anillo bencénico por un ión positivo, o por la zona positiva de una molécula que sea polar ; en efecto, los cloruros del benceno se producen haciendo pasar gas cloro a través de una mezcla de benceno y de una solución acuosa de un cloruro, por ejemplo de una solución acuosa del cloruro férrico, porque el gas cloro con el cloruro férrico puede reaccionar así:

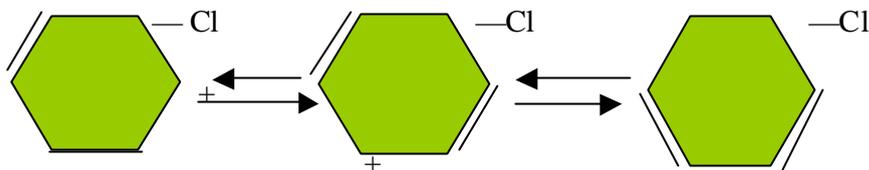


es decir, el átomo de hierro, por ser electropositivo, atrae e incorpora a su molécula de cloruro férrico un átomo del cloro, generándose un ión cuya fórmula desarrollada pudiera ser:



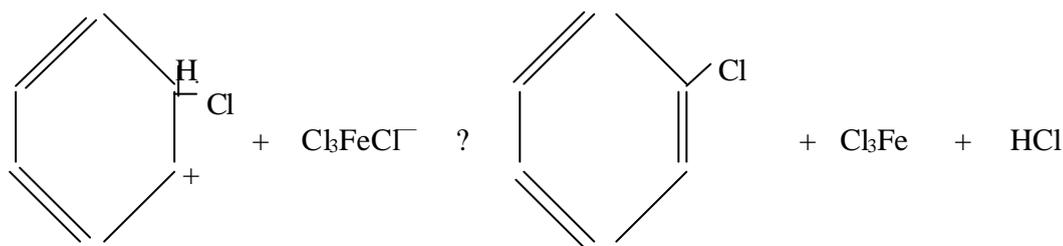


y el otro átomo de cloro, libre y con carga positiva, es el que se une a la molécula del benceno de acuerdo con estas 3 estructuras de resonancia:

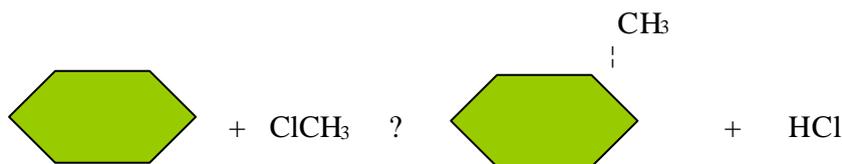


Obsérvense y razónense las distintas posiciones de los signos +.

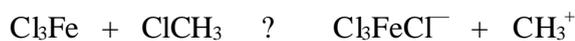
Después, el benceno, con el ión cloro positivo unido a él, reacciona con el ión  $\text{Cl}_3\text{FeCl}^-$  de la forma:



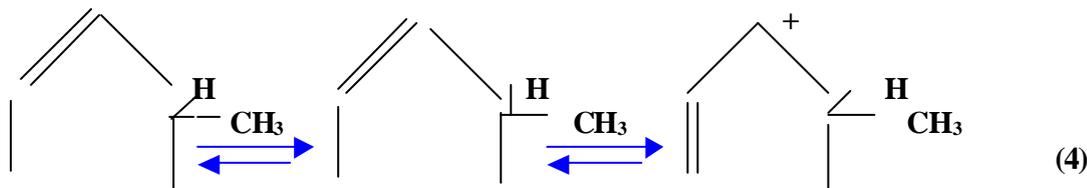
Vamos a analizar, ahora, la sustitución de un átomo de hidrógeno de la molécula del benceno por el radical metilo ; si el benceno reacciona con el cloro-metano al hacer pasar, el gas cloro-metano, a través de una mezcla de benceno y de una solución acuosa de cloruro férrico, según la reacción:



es porque, antes, el cloruro férrico ha reaccionado con el cloro-metano así:

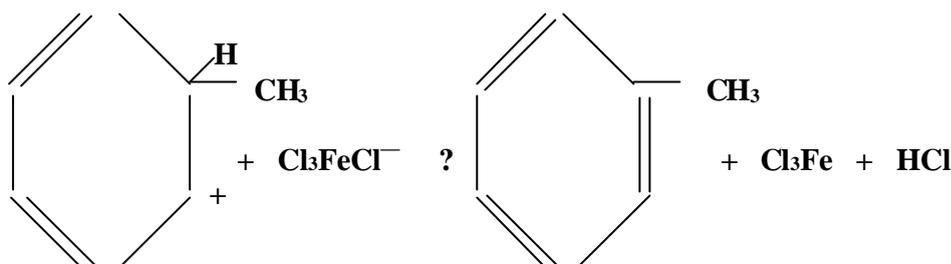


y es el ión  $\text{CH}_3^+$  el que “ataca” al anillo bencénico, uniéndose a él de acuerdo con estas 3 estructuras de resonancia:





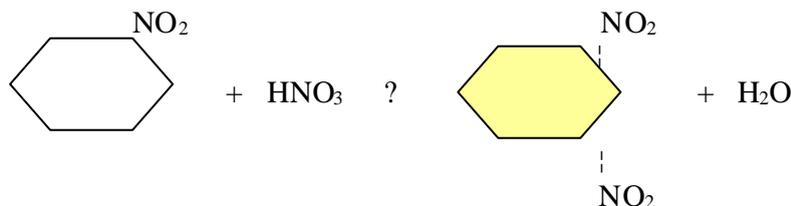
Posteriormente, las estructuras (4) reaccionan con el ión  $\text{Cl}_3\text{FeCl}^-$  de la forma que sigue:



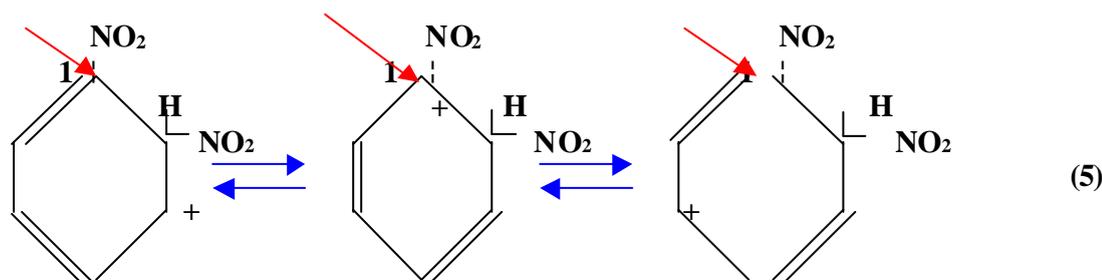
pero, ojo, el alumno debe de tener en cuenta que los procesos que se acaban de explicar son procesos posibles; no son procesos demostrados, sino intuitos. **Tanto en esta última reacción como en la anterior, el  $\text{Cl}_3\text{Fe}$  ejerce una misión catalítica, ya que no desaparece al efectuarse las reacciones.**

Normalmente, las separaciones de los productos de las reacciones analizadas se realizan mediante destilaciones fraccionadas.

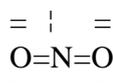
Estudiemos a continuación la doble sustitución; por ejemplo, nitremos al nitro-benceno, cosa que se consigue haciendo reaccionar al nitro-benceno con una solución acuosa de los ácidos nítrico y sulfúrico concentrados; la reacción es:



y la mayor parte del segundo grupo  $\text{NO}_2$  se sitúa en posición **meta** con respecto al primer grupo  $\text{NO}_2$ ; vamos a razonar porqué ocurre así y, para ello, exponemos las estructuras de resonancia que se originan al “atacar” el ión nitronio,  $\text{NO}_2^+$ , al benceno nitrado en el caso de que se coloque, el nuevo ión nitronio (que realmente sabemos que no es un ión, sino el grupo  $\text{NO}_2$ ), en posición **orto**; serían estas:



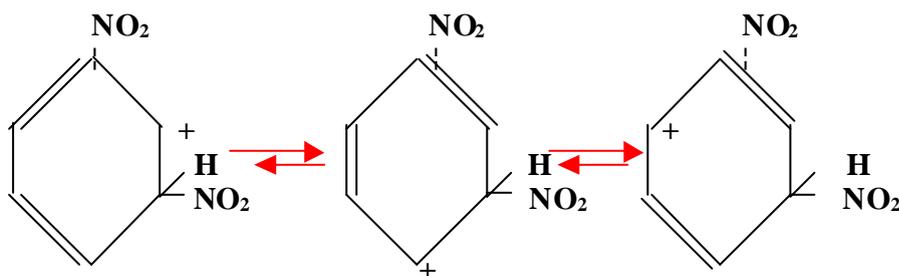
Obsérvese que el átomo de carbono señalado con las flechas 1, o sea el átomo de carbono que ya estaba unido al primer grupo  $\text{NO}_2$ , cuenta con exceso de carga positiva porque el grupo  $\text{NO}_2$ , como posee la siguiente distribución electrónica:



es polar, teniendo la carga positiva por la zona del átomo de nitrógeno y la carga negativa por la zona de los átomos del oxígeno; quiere decirse que el átomo de carbono inicialmente enlazado al grupo  $\text{NO}_2$  (el señalado con las flechas 1) en las estructuras de resonancia (5), por estar unido a la zona de carga positiva del grupo  $\text{NO}_2$ , tendrá carga positiva, que es lo mismo que decir que ese átomo de carbono señalado con las flechas 1 es deficiente en electrones; siendo, antes de reaccionar, deficiente en electrones el átomo de carbono señalado con las flechas 1, la posición de resonancia situada en el centro (en las estructuras de resonancia (5)) experimenta un incremento en su deficiencia electrónica, lo que implica repulsión, porque en esa **posición le “toca” a ese átomo de carbono la carga positiva del nuevo ión nitronio,  $\text{NO}_2^+$** ; ese es el motivo de que el compuesto **orto** sea poco abundante.

Se considera conveniente aclarar que, en las estructuras (5), de las 3 estructuras, una de ellas, como es la que está situada en el medio, no implica el que se produzca la tercera parte de las veces que se producen todas las estructuras; la estructura del medio se genera constantemente, porque constantemente se generan las 3 estructuras, y este es el motivo de que se produzca la citada repulsión y de que el compuesto **orto** sea poco abundante.

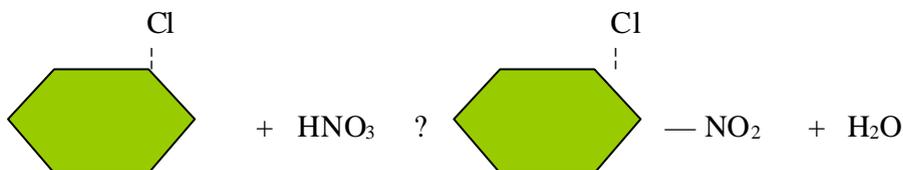
En realidad, el segundo grupo  $\text{NO}_2$  se coloca en las 3 posiciones: **orto, meta y para**; la posición **meta** es la más abundante porque no ocurre, en el átomo de carbono que ya está enlazado al primer grupo  $\text{NO}_2$ , el incremento de la deficiencia electrónica que se produce en la posición **orto**, como se comprueba analizando las estructuras de resonancia que se originan; son estas:



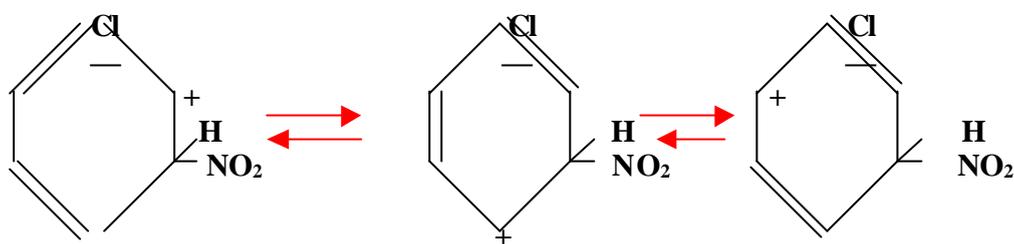
En la posición **para** existe el mismo incremento de la deficiencia electrónica que en la posición **orto**, como puede comprobarlo el alumno dibujando las estructuras de resonancia que se generan en la citada posición **para**.

Analícemos el caso contrario al que se acaba de estudiar. cuando el benceno esté unido a un elemento, ó compuesto, electronegativo; es el caso, por ejemplo, del cloro-benceno en el que el átomo de carbono unido al átomo de cloro tiene excedencia electrónica (lo contrario de la deficiencia electrónica que tiene el átomo de carbono unido al grupo  $\text{NO}_2$ ); si nitramos el cloro-benceno, mezclándolo en determinadas condiciones con una solución acuosa de los ácidos nítrico y sulfúrico concentrados, se

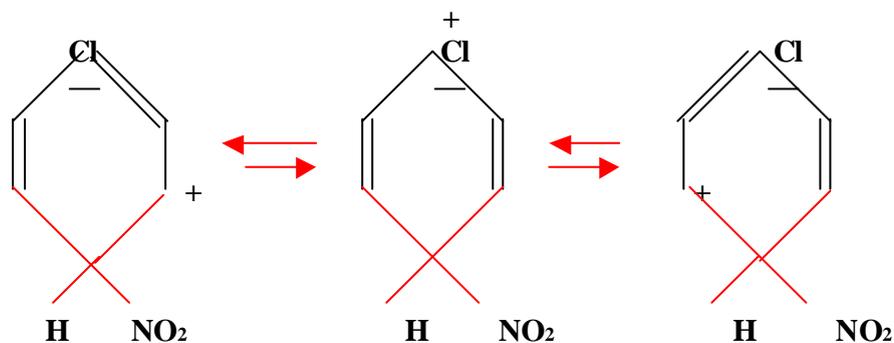
efectúan reacciones como la que sigue:



formándose el cloro-nitro-benceno con muy poca proporción del compuesto *meta*; casi todo el cloro-nitro-benceno que se produce es **orto** ó **para**; en efecto, expongamos las estructuras de resonancia del compuesto **meta**:



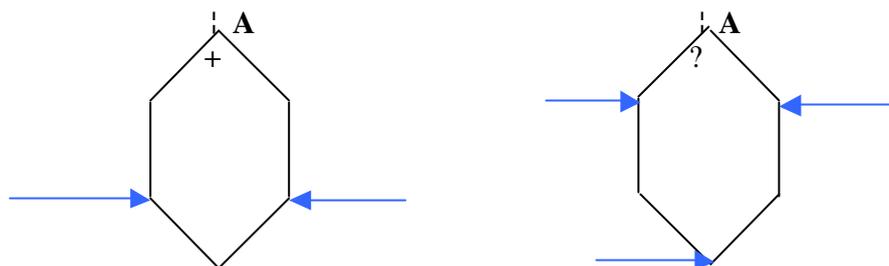
pudiéndose comprobar que en **ninguno** de los 3 casos coincide el signo + (aportado por el ión nitronio) con el signo ? del átomo de carbono unido al átomo del cloro (**por supuesto, la coincidencia del signo + con el signo ? implicaría tendencia a formarse, porque la “anulación” del signo ? por el signo + implica estabilidad**); expongamos ahora las estructuras de resonancia del compuesto **para**:



y aquí sí hay una situación, la del medio, en la que coinciden los 2 signos, el + y el ? , y consecuencia de ello es que el producto **para** es estable; en efecto, cuando en el producto de una reacción las cargas negativas (ó positivas) de los reaccionantes son anuladas por cargas positivas (ó negativas) la reacción tiende a efectuarse, y tiende a efectuarse porque la neutralización de las cargas eléctricas implica estabilidad.

Interesa que el alumno dibuje las estructuras de resonancia que se originan cuando el ión nitronio se sitúa en la posición **orto** ; comprobará que también hay una posición en la que el signo ? es anulado por el signo + ; quiere decirse que la posición **orto** también tiende a formarse.

Se va a exponer una regla nemotécnica que nos ayudará a averiguar la situación en la que se colocaría, más favorablemente, un grupo que sustituye a un átomo de hidrógeno de un anillo bencénico que ya tenga a otro átomo de hidrógeno sustituido por otro grupo ; acabamos de razonar que si el primer grupo que ya está unido al anillo bencénico es electropositivo (mejor explicado: que ese primer grupo haga que el átomo de carbono que está unido a él sea deficiente en electrones), el segundo grupo tiende a situarse en la posición meta respecto al primer grupo; también se acaba de razonar que si el primer grupo que ya está unido al anillo bencénico es electronegativo con lo que, por supuesto, hace que el átomo de carbono unido a él tenga excedencia electrónica, el segundo grupo tiende a situarse en las posiciones orto ó para respecto al primer grupo; los 2 esquemas que siguen resumen los conceptos acabados de explicar:



en los que las flechas indican donde tiende a situarse el segundo grupo, según la deficiencia ó excedencia electrónica del átomo de carbono ya combinado, que es el que ocupa la posición de la letra A.

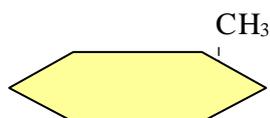
Bien, **pues la regla nemotécnica es la “palabra” masmeta** ; se aclara lo de la “palabra” masmeta ; la “palabra” masmeta está integrada por mas y por meta, que quiere decir que al mas le corresponde el meta y así es, porque cuando el átomo de carbono A del anterior esquema es mas (o sea positivo) el segundo grupo se sitúa en la posición meta respecto a A. Por el contrario, cuando el átomo de carbono A es “negativo” el segundo grupo se situará en las otras 2 posiciones, orto ó para.

**Recordando la “palabra” masmeta no es posible la equivocación.**

## OBTENCIÓN DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS

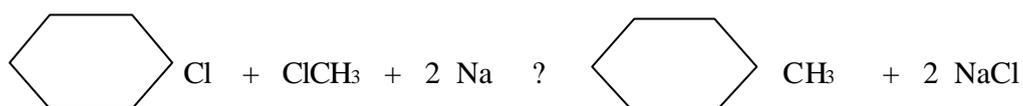
El benceno, y dado que se encuentra en el alquitrán de la hulla, se obtiene por destilación fraccionada del alquitrán de hulla; algunos petróleos contienen benceno y, de esos petróleos, puede obtenerse benceno al aplicarles la destilación fraccionada que se practica en sus refinerías.

De los hidrocarburos derivados del benceno, el más importante es el metil-benceno:

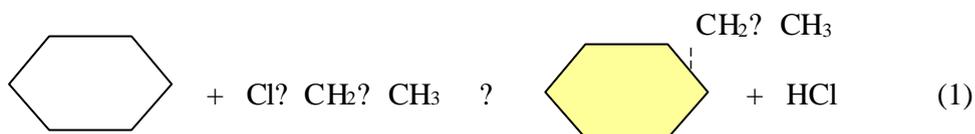


también denominado tolueno y que se emplea como disolvente y como materia prima para fabricar el trinitro-tolueno, que es el explosivo llamado trilita.

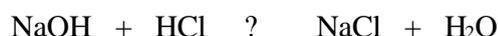
El tolueno también puede obtenerse del alquitrán de la hulla, ya que el alquitrán de hulla contiene tolueno; no obstante, el tolueno y los demás hidrocarburos derivados del benceno es posible generarlos por diversos métodos; por ejemplo tratando en determinadas condiciones halogenuros del benceno con halogenuros de otros hidrocarburos mezclados, los dos halogenuros, con un metal que reaccione fácilmente con los halógenos (como son los metales alcalinos) ; una reacción del ejemplo expuesto es:



Se cita otro ejemplo; el benceno y los halogenuros de los hidrocarburos alifáticos, pueden reaccionar así:

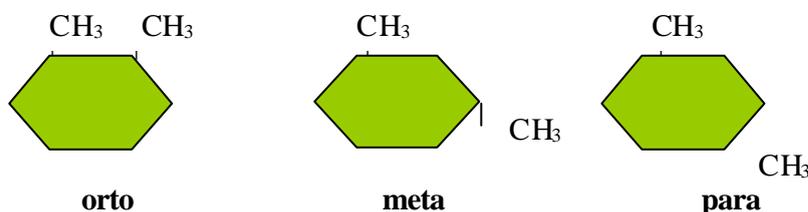


aunque siempre en determinadas condiciones como, por ejemplo que la temperatura sea de unos 10° C para que el cloro-etano se encuentre en estado líquido y, además, mezclados, los 2 reaccionantes, con una solución acuosa de una base que reaccione bien con el ácido clorhídrico; se considera interesante aclarar un concepto: si una base, como es el hidróxido sódico, reacciona fácilmente con un ácido de esta forma:



la reacción implica el que la base “atraiga” al ácido (también el ácido “atrae” a la base), y esto es lo mismo que decir que la base “ayuda” a que se forme el ácido para que, así, el ácido pueda reaccionar con la base. Por consiguiente, si la base “ayuda” a que se forme el ácido, la base favorece la reacción (1).

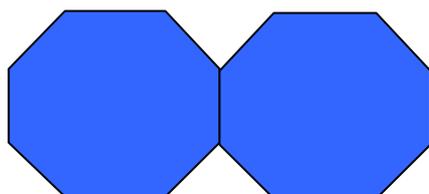
Los dimetil-bencenos se denominan **xilenos** ; son estos 3:



y también se encuentran en el alquitrán de hulla, aunque en pequeñas cantidades; los 3 xilenos tienen unas propiedades, físicas y químicas, muy parecidas, siendo laboriosa la separación de un xileno de los otros 2 xilenos.

## HIDROCARBUROS DE MÁS DE UN ANILLO BENCÉNICO

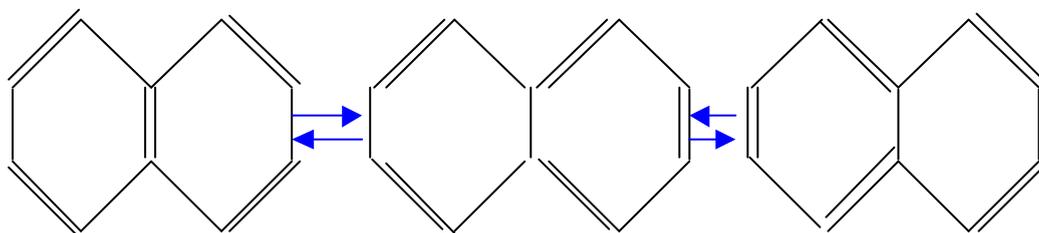
Existen hidrocarburos aromáticos que contienen, en sus moléculas, 2 ó 3 anillos bencénicos; la fórmula esquematizada del hidrocarburo que contiene en sus moléculas dos anillos bencénicos sabemos que es:



(1)

y se denomina naftaleno (**vulgarmente se llama naftalina**); se utiliza el naftaleno como insecticida; también se utiliza el naftaleno para preparar gran número de otros compuestos diversos, de variadas y múltiples aplicaciones. El naftaleno se encuentra en el alquitrán de la hulla, obteniéndose cuando el alquitrán de la hulla es destilado fraccionadamente.

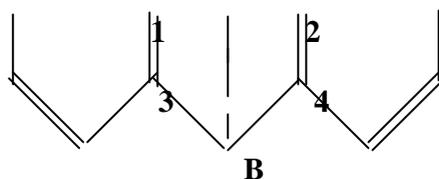
Igual que sucede con el benceno, la molécula real del naftaleno no tiene la fórmula (1), porque está “estructurada” entre las 3 fórmulas simplificadas (simplificadas sin los átomos C y H para no complicar las figuras) que siguen:



que son estructuras que podemos considerar extremas; son las denominadas estructuras de resonancia y, debido a la “resonancia”, igual que ocurre con el benceno, los enlaces del naftaleno no son enlaces dobles, por lo que las moléculas del naftaleno no admiten fácilmente la adición de otras moléculas que saturasen sus “dobles enlaces” (se acaban de entrecomillar las palabras “dobles enlaces” porque no son realmente dobles los enlaces).

Otro hidrocarburo, este con 3 anillos bencénicos, es el llamado antraceno, cuya fórmula desarrollada aunque simplificada es:

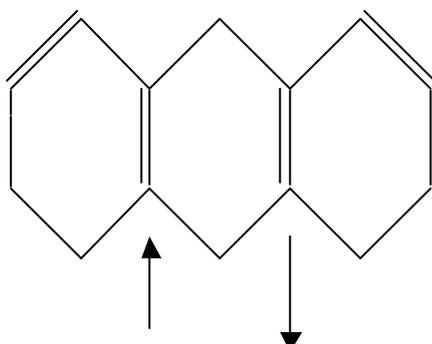


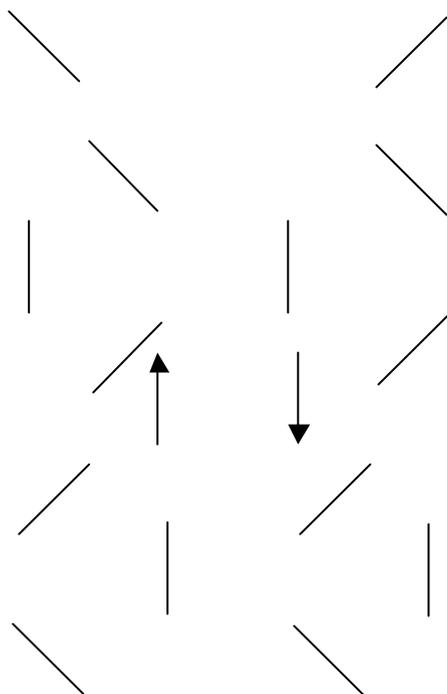


en el que, igual que en el naftaleno, los átomos de carbono a través de los cuales se enlazan los anillos bencénicos, o sea los átomos de carbono que están junto a los números 1, 2, 3 y 4, no están unidos a átomos de hidrógeno; los átomos de carbono señalados con las letras A y B, y dado que aparentemente son trivalentes, se supone que están enlazados entre sí, hecho que se ha expresado mediante unas líneas en la fórmula desarrollada del antraceno; esta unión expresada por esas líneas es la única explicación que se ha “encontrado” para deducir que los átomos de carbono A y B puedan ser tetravalentes.

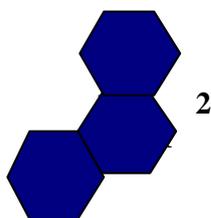
El antraceno se encuentra en el alquitrán de la hulla, aunque en mucha menor proporción que el naftaleno, y se obtiene mediante destilación fraccionada de ese alquitrán. La principal utilidad del antraceno es para fabricar la antraquinona, concepto que volverá a decirse al estudiar las quinonas.

Del antraceno podemos repetir exactamente lo mismo que se dijo del naftaleno, acerca de las resonancias ; sus estructuras extremas o de resonancia son:



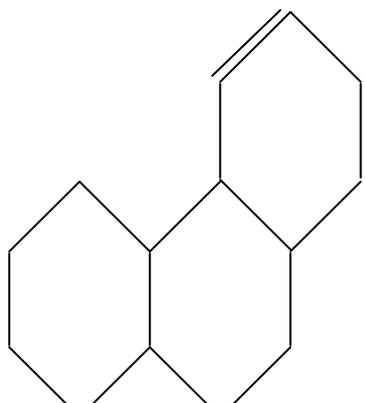


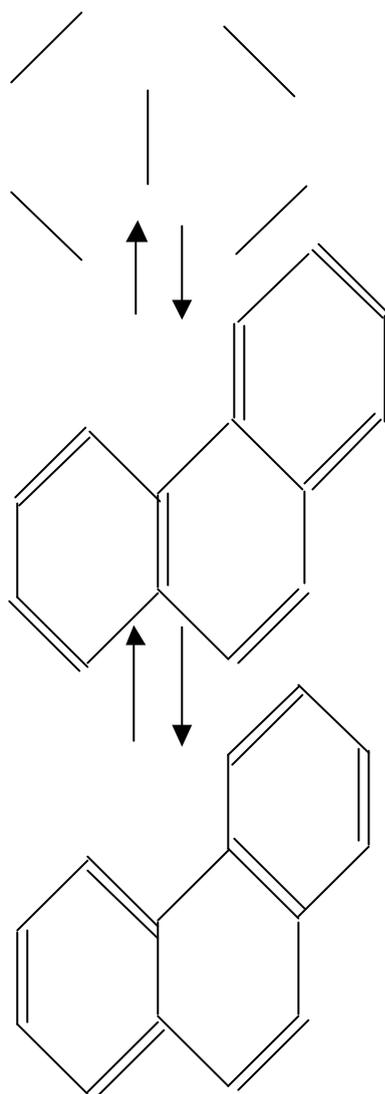
Por último citemos al denominado **fenantreno**, que tiene la fórmula esquematizada:



(2)

y las estructuras de resonancia:



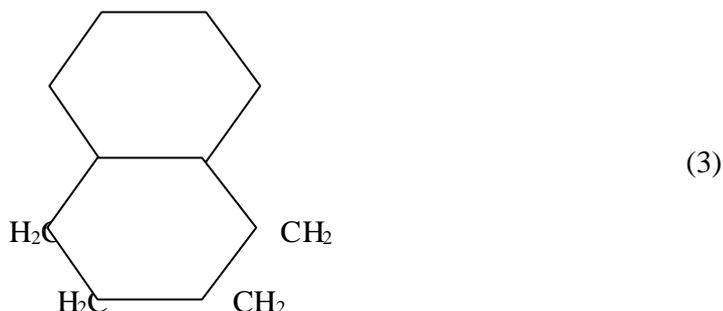


Concretándonos a la fórmula (2), los átomos de carbono señalados con los números 1 y 2 no están unidos a átomos de hidrógeno, ya que enlazan a 2 anillos bencénicos. El fenantreno también se encuentra en el alquitrán de la hulla, y en mayor proporción que el antraceno, seguramente porque su grupo molecular es más estable que el del antraceno debido a que sus átomos de carbono son todos tetravalentes (recuérdese que los átomos de carbono designados con las letras A y B, en la fórmula desarrollada del antraceno, aparentemente son trivalentes). Las proporciones que en el alquitrán de la hulla existen de cada uno de estos 3 hidrocarburos son variables; se citan unas proporciones que pueden considerarse como máximas:

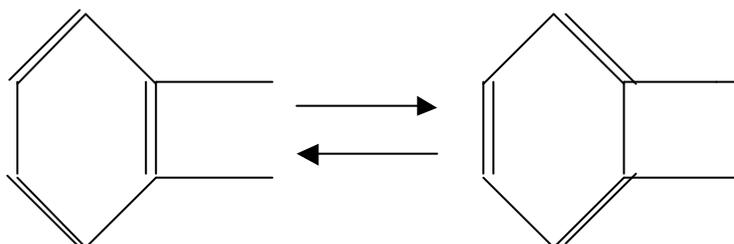
<b>naftaleno-----</b>	<b>10 %</b>
<b>fenantreno -----</b>	<b>2 %</b>
<b>antraceno -----</b>	<b>0'5 %</b>

El fenantreno también se obtiene por destilación fraccionada del alquitrán de la hulla, pero no tiene destacables aplicaciones prácticas.

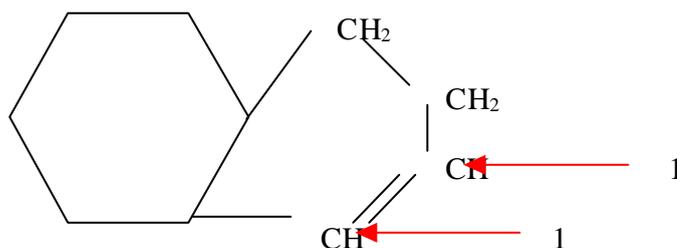
Del naftaleno, mediante hidrogenación parcial ó total, se obtienen importantes compuestos ; mediante hidrogenación parcial este:



en la que se han incluido los átomos de carbono y de hidrógeno del “anillo” hidrogenado (sólo del “anillo” hidrogenado) para comprender mejor la figura, y las estructuras de resonancia (o extremas) del compuesto son:

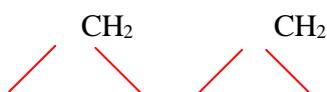


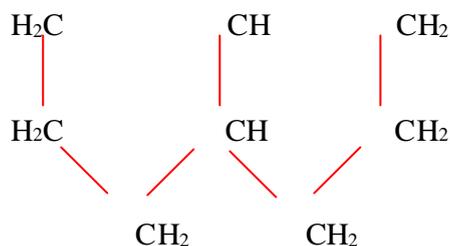
o sea las mismas que las del benceno; obsérvese que no es posible la hidrogenación parcial de uno de los anillos bencénicos, es decir que no es posible esta hidrogenación:



porque el enlace entre los átomos de carbono señalados con las flechas 1 sería realmente doble y, como ya se ha dicho y repetido, los enlaces de los anillos bencénicos **no** son dobles. **La figura de la derecha de este último esquema no parece un hexágono, pero sí lo es aunque irregular; cuéntense los átomos de carbono (son 6).**

Al compuesto (3) se le llama **tetralina**. Si la hidrogenación del naftaleno es total, se obtiene:



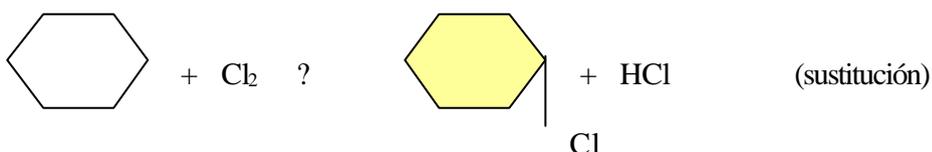


que se denomina **decalina**; tanto la decalina como la tetralina se emplean como disolventes y como detergentes; también pueden ser utilizadas como combustibles (la aplicación de “como combustible” es común para todos los hidrocarburos); dada la forma de obtener la tetralina y la decalina, fácil es intuir que la tetralina siempre contenga algo de decalina, pero la decalina si puede obtenerse bastante pura, con apenas indicios de tetralina: basta con que la hidrogenación total se practique hasta su máximo grado.

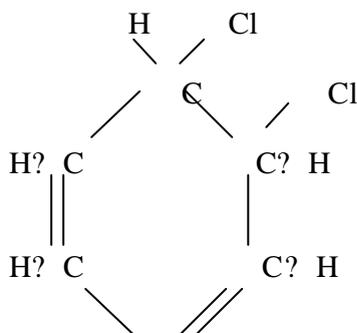
## HALOGENUROS AROMÁTICOS

Los halogenuros aromáticos suelen utilizarse como materias primas para obtener otros compuestos aromáticos, aunque tienen algunas aplicaciones prácticas directas, por ejemplo como insecticidas.

Los halógenos reaccionan directamente con los hidrocarburos aromáticos y, además, de 2 formas: por adición de las moléculas del halógeno a un grupo bencénico y por sustitución de un átomo de hidrógeno de un grupo bencénico por un átomo del halógeno; el que se realice una u otra reacción depende de las condiciones en las que se efectúen las reacciones; se exponen las 2 formas de reacción y para el anillo bencénico:



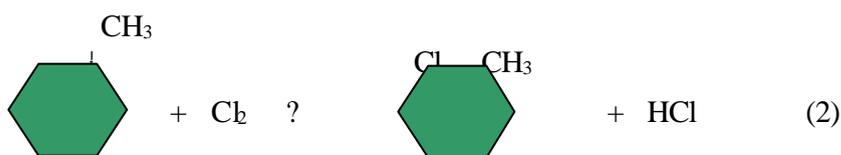
Observe el estudiante que, en el caso de la reacción de adición, la adición no puede ser parcial ya que no es posible la existencia del compuesto:





por la misma razón que se expuso al analizar la hidrogenación parcial del naftaleno: se originarían enlaces realmente dobles, lo cual es absurdo.

Caso de que el hidrocarburo aromático no sea el benceno, sino un compuesto del benceno, según las condiciones en las que se efectúen las reacciones, el halógeno puede sustituir a un átomo de hidrógeno del anillo bencénico o puede sustituir a un átomo de hidrógeno del radical unido al benceno; quiere decirse que existen estas 2 posibilidades de reacción:

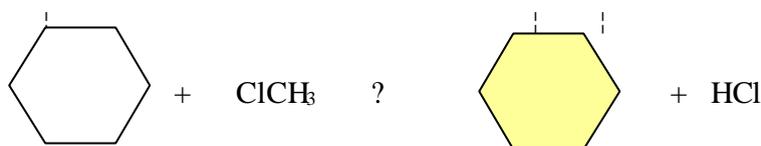


Según las condiciones en las que se efectúe la reacción, se produce la reacción (1) o se produce la reacción (2); las condiciones que hacen que se realice una u otra reacción son muy diversas, por ejemplo que haya más o menos cantidad de luz, temperaturas altas ó bajas, presencia de determinados compuestos, etc...

Fíjense en que en la reacción (2) el cloro se sitúa en la posición orto (ó para) con respecto al grupo metilo; en efecto, el grupo  $\text{CH}_3$  es polar, teniendo su carga positiva por la zona donde están los átomos del hidrógeno y la carga negativa por la zona donde está el átomo del carbono, y como el átomo de carbono del anillo bencénico (unido al átomo de carbono del grupo  $\text{CH}_3$ ) está unido a la zona de carga negativa de ese grupo polar  $\text{CH}_3$ , ese átomo de carbono del benceno será electronegativo; recuérdese la “palabra” *meta*; dado que ese átomo de carbono del benceno es electronegativo (o sea que no es más, sino que es menos), el átomo del cloro no se situará en la posición **meta**; se situará en una de las otras 2 posiciones, **orto ó para**.

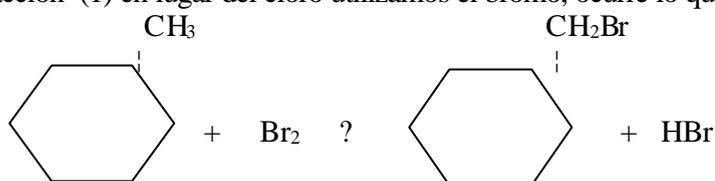
Debido a que los átomos del hidrógeno, del grupo metilo, reaccionan más fácilmente que los átomos de hidrógeno de la molécula del benceno (repetimos, los anillos bencénicos son bastante estables, por lo que no es fácil la sustitución de sus átomos de hidrógeno por otros grupos), la reacción que normalmente se genera es la (1). Para conseguir el orto-cloro-metil-benceno es más adecuado partir del cloro-benceno, por ejemplo así:





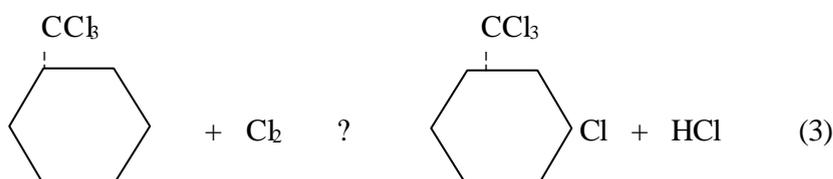
situándose el grupo metilo en posición orto ó para, con respecto al átomo de carbono unido al átomo del cloro, por la misma razón acabada de exponer: el átomo del cloro hace “negativo” (o sea menos) al átomo de carbono unido a él.

En la Química Inorgánica, al estudiar el bromo, se indica que las policías utilizan al bromo-metil-benceno como gas lacrimógeno (el bromo-metil-benceno también se llama bromuro de bencilo); veamos como se obtiene; si en la reacción (1) en lugar del cloro utilizamos el bromo, ocurre lo que sigue:



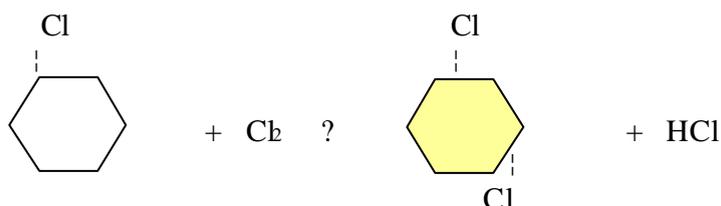
por supuesto en determinadas condiciones y en presencia de determinados catalizadores; esta última reacción requiere equipos más simples que la reacción (1) porque, al ser el bromo líquido, la reacción se realiza mezclando 2 líquidos, mientras que en la reacción (1) hay que hacer pasar el gas cloro a través de un recipiente que contenga al líquido.

Analícemos otra reacción; la que sigue:



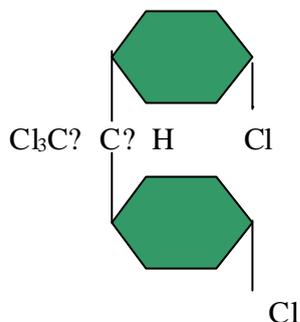
y ahora sí, ahora se sitúa el átomo de cloro en posición meta, porque el grupo polar  $CCl_3$  tiene su carga negativa por la zona donde están los átomos del cloro, con lo que la zona del átomo del carbono tendrá carga positiva; quiere decirse que el átomo de carbono (del benceno) unido al grupo  $CCl_3$  tendrá deficiencia electrónica o, lo que es lo mismo, es de signo mas y, por ello, al aplicar la “palabra” marmeta deducimos la posición meta en la reacción (3).

El cloro-benceno, en determinadas condiciones, puede reaccionar con el cloro así:



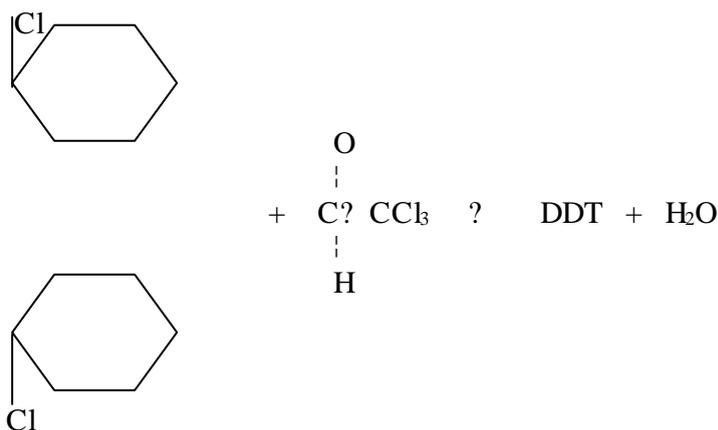
generándose el orto y el para dicloro-benceno; se producen estos 2 compuestos, y no el meta, debido a

la electronegatividad del átomo de cloro del cloro-benceno; el dicloro-benceno es un excelente insecticida. No obstante, el insecticida más empleado (que también se obtiene a partir del cloro-benceno) es el Dicloro-Difenil-Tricloroetano y en su denominación se han indicado, intencionadamente, tres letras con mayúsculas porque el insecticida es el que comercialmente se conoce como DDT; esta es su fórmula:



pudiéndose comprobar que admite esta otra denominación: etano-tricloro-1-1-1- para-cloro-benceno-2-para-cloro-benceno-2 ; ya se ha dicho que los distintos compuestos pueden tener más de una denominación, y que lo importante no es la denominación, sino la fórmula; es válida cualquier denominación que sirva para expresar la fórmula.

Se obtiene el DDT mezclando cloro-benceno con tricloro-etanal ; en determinadas condiciones reaccionan así:



y una de las determinadas condiciones es la adición de un agente deshidratante, por ejemplo ácido sulfúrico fumante (que es el llamado oleum).

Al tricloro-etanal se le conoce por el nombre de **cloral**.

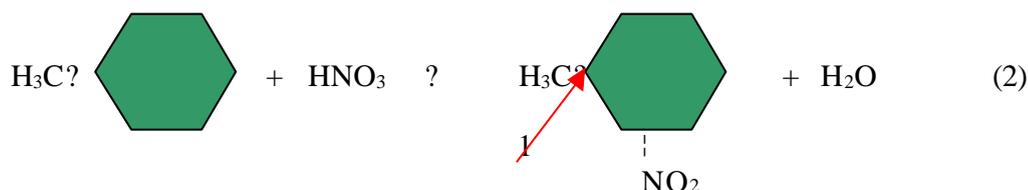
## COMPUESTOS NITRO-AROMÁTICOS

Tratando el benceno y sus derivados con una solución acuosa de los ácidos nítrico y sulfúrico concentrados, se originan fácilmente reacciones como esta:

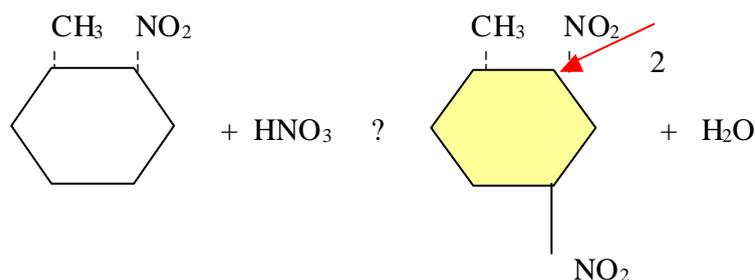


La reacción (1) ya fue analizada, y los nitro-compuestos suelen ser empleados para obtener aminas aromáticas; este empleo se estudiará más adelante.

No obstante, hay un nitro-compuesto que tiene una importante utilidad práctica directa; es el potente explosivo denominado trilita o TNT; la trilita es el Tri-Nitro-Tolueno y se han expuesto 3 letras de su nomenclatura con mayúsculas, intencionadamente, para que el alumno sepa de donde proceden las siglas TNT. El trinitro-tolueno se obtiene, por supuesto, nitrando el tolueno con una solución acuosa de los ácidos nítrico y sulfúrico concentrados, efectuándose la reacción en fases; inicialmente esta:

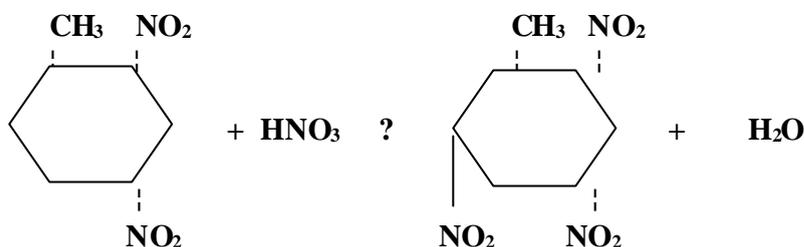


es decir que, en primer lugar, se genera una mezcla de orto y de para nitro-toluenos (recuérdese que el átomo de carbono señalado con la flecha 1 en la reacción (2) tiene signo menos al aplicar la regla nemotécnica masmeta); en la segunda fase la nitración continúa, la reacción continúa y continúa así:



Obsérvese que el átomo de carbono señalado con la flecha 2, en esta última reacción, es electropositivo (o sea más al aplicar la regla masmeta) porque el grupo polar  $\text{NO}_2$  tiene su carga negativa por la zona donde están los átomos del oxígeno, luego la carga positiva del grupo  $\text{NO}_2$  estará junto al átomo de nitrógeno y junto al átomo de carbono señalado con la flecha 2; quiere decirse que la situación del nuevo grupo  $\text{NO}_2$  estará en posición para con respecto al grupo  $\text{CH}_3$  y en posición meta con respecto al primer grupo  $\text{NO}_2$ ; por último, en la tercera fase, al seguir realizándose la nitración, es fácil deducir la posición del tercer grupo  $\text{NO}_2$ : meta con respecto a los 2 grupos

? NO<sub>2</sub> ya existentes y orto con respecto al grupo ? CH<sub>3</sub> ; la reacción es:

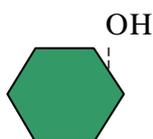


resultando el trinitro-tolueno; fíjese el alumno en que se ha alcanzado la nitración total; quiere decirse que no es posible llegar a generar el tetranitro-tolueno, ya que ello implicaría el que un grupo ? NO<sub>2</sub> se situara en posición orto con respecto a 2 grupos ? NO<sub>2</sub>, y en posición meta con respecto al grupo ? CH<sub>3</sub>, lo cual está en contra de los conceptos expuestos al aplicar la “regla” marmeta.

## FENOLES

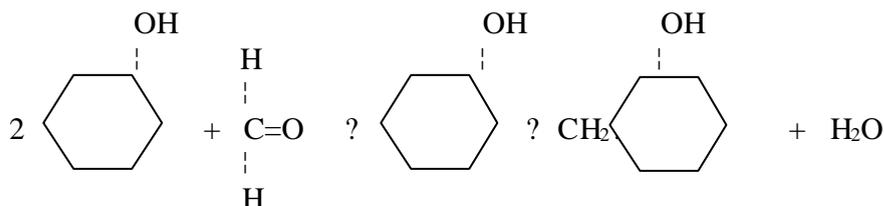
Los alcoholes de los compuestos aromáticos tienen el nombre genérico de fenoles pero, ojo, sólo cuando el grupo ? OH esté unido a un átomo de carbono de un anillo bencénico.

El compuesto más importante es el denominado simplemente fenol, cuya fórmula es:

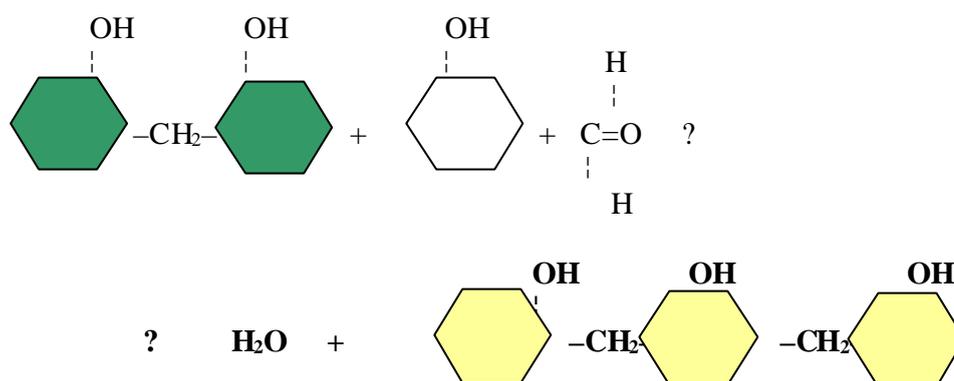


y que también se llama hidroxibenceno; más adelante se explica como se obtiene.

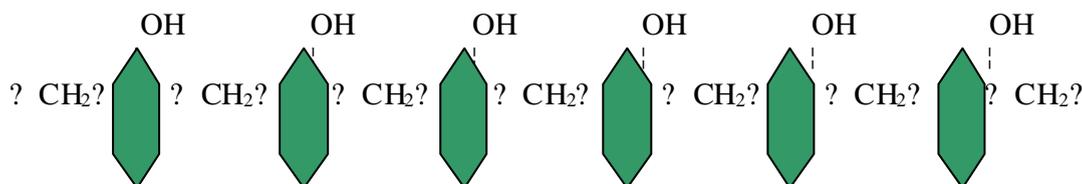
**El fenol es muy venenoso**, utilizándose como germicida y desinfectante, pero su más amplia aplicación es como materia prima para preparar gran cantidad de compuestos aromáticos; son muy importantes y muy empleadas las llamadas resinas fenólicas; las resinas fenólicas se producen haciendo reaccionar el fenol con el metanal a temperatura relativamente elevada para que el fenol se encuentre en estado líquido; el fenol es sólido a 30° C y funde a 40° C ; la reacción que se origina entre el fenol y el metanal es:



es decir, el átomo de oxígeno del metanal se une a 2 átomos de hidrógeno de 2 anillos bencénicos generando agua, y el grupo restante,  $-CH_2-$ , enlaza a esos 2 anillos bencénicos fundamentalmente en la posición orto con respecto a los grupos  $-OH$  de las dos moléculas del fenol y también, aunque en menor medida, en la posición para; dado que el grupo  $-OH$  hace que el átomo de carbono al que está unido cuente con excedencia electrónica, a ese átomo de carbono le corresponderá el signo menos (aplicando la “regla” masmeta) y, debido a ello, el grupo  $-CH_2-$  no se situará en la posición meta con respecto al grupo  $-OH$ ; pero la cosa no acaba aquí, porque el difenol-metano reacciona con otra molécula de fenol y con otra molécula de metanal, según la reacción:



y el producto generado vuelve a reaccionar con otra molécula de fenol y con otra molécula de metanal, pudiéndose realizar la reacción un número muy elevado de veces (todo, por supuesto, en determinadas condiciones) obteniéndose como resultado final una cadena de anillos fenólicos enlazados por grupos  $-CH_2-$ , formándose compuestos como el que sigue:



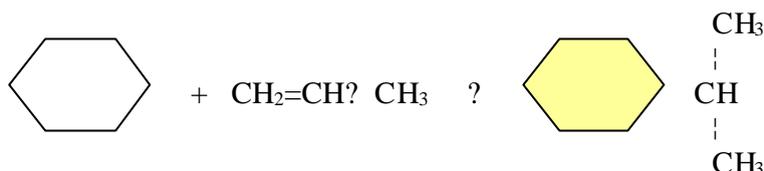
que son las resinas fenólicas; pero, además, hay una gran variedad de resinas fenólicas, según las proporciones de fenol y de metanal utilizadas como materias primas; por ejemplo, si la cantidad de fenol es mayor que la cantidad de metanal se produce una resina distinta a la que se produce cuando la cantidad de metanal es mayor que la cantidad de fenol; también, siendo las proporciones del fenol y del metanal iguales, se obtienen resinas distintas si las longitudes de sus cadenas son distintas; todas estas resinas tienen unos nombres comerciales muy conocidos, como bakelita, plaskón, vitrosil, etc...

Aunque el fenol se encuentra en el alquitrán de la hulla no suele obtenerse de él, porque lo contiene en muy pequeñas cantidades; puede producirse el fenol por hidrólisis del cloro-benceno en determinadas condiciones, de acuerdo con la reacción:

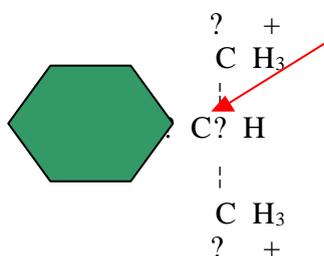




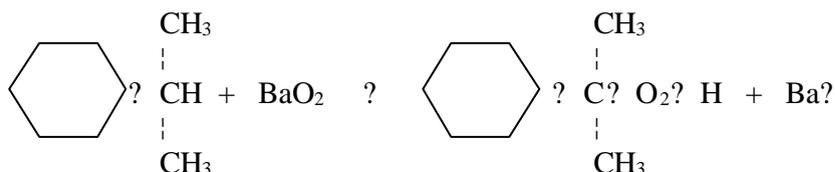
pero industrialmente suele obtenerse el fenol a partir del propeno formado cuando se aplica el tratamiento denominado cracking a los gases de los productos petrolíferos; el propeno y el benceno, en presencia de un catalizador y en determinadas condiciones reaccionan así:



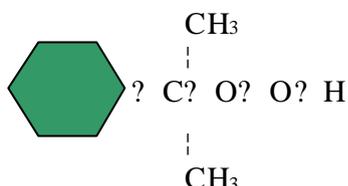
y el compuesto formado puede llamarse isopropil-benceno; después, el isopropil-benceno es sometido a un proceso de oxidación, pero veamos como; el grupo  $-\text{CH}_3$  es polar, teniendo su carga positiva por la zona donde están los átomos del hidrógeno y la carga negativa por la zona donde está el átomo del carbono; esa polaridad implica que se genere esta distribución de cargas eléctricas:



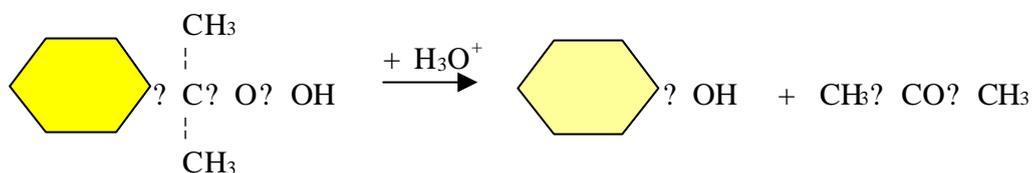
luego el átomo de carbono central, el señalado con la flecha, tendrá que tener carga positiva para que exista unión (atracción) entre los 3 átomos de carbono del radical isopropil ; siendo así, el átomo de hidrógeno enlazado con el átomo de carbono señalado por la flecha, estará unido a este átomo de carbono muy débilmente (porque el átomo de hidrógeno también es electropositivo) y, debido a esa unión débil, es fácil introducir entre los 2 átomos (el del C y el del H) un grupo peróxido, y así es como se oxida el isopropil-benceno, incorporando a su molécula un grupo peróxido; para ello, en unas condiciones puede utilizarse el peróxido de bario, en otras condiciones puede oxidarse con el peróxido de hidrógeno, etc... Por ejemplo, tratando el isopropil-benceno con el peróxido de bario, en determinadas condiciones, se genera la reacción:



y el compuesto originado (que se separa fácilmente del bario, y de los reaccionantes que no hayan reaccionado, haciendo uso de las propiedades físicas de cada uno de ellos) es inestable; es un peróxido que desarrollado así:

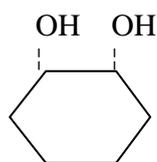


y teniendo en cuenta que la acetona es un compuesto bastante estable, podemos intuir que sea fácil su desdoblamiento (descomposición); en efecto, tratando al peróxido formado con soluciones acuosas ácidas, se descompone de esta forma:

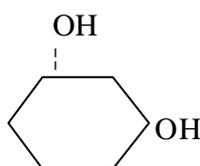


resultando como productos finales fenol y acetona; el fenol se separa de la acetona a la temperatura de 20° C, porque a 20° C el fenol es sólido y la acetona líquida; fíjense en que el método de obtención que se acaba de describir es muy anormal y sólo característico del fenol.

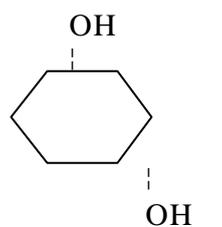
Lógicamente hay 3 dihidroxi-bencenos, el orto, el meta y el para, y los 3 tienen aplicaciones prácticas notables y unas denominaciones genéricas especiales; se exponen sus fórmulas y sus denominaciones:



**pirocatequina**



**resorcina**

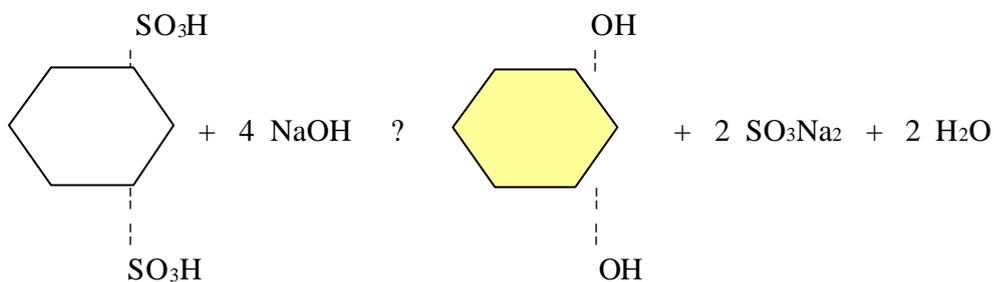


**hidroquinona**

Los 3 son sólidos que funden a temperaturas superiores a los 100° C.

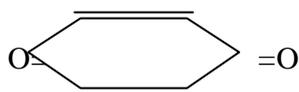
**La pirocatequina se utiliza para fabricar la adrenalina** y se produce destilando la catequina (se obtiene por **pirólisis** de la catequina; **el prefijo piro de la palabra pirólisis y la palabra catequina, unidos, dan lugar a la denominación de pirocatequina**); por el nombre de catequina se designa al alquitrán que se genera cuando se calientan las maderas de determinados árboles.

**La resorcina se emplea como antiséptico y para fabricar diversos colorantes**; se puede producir la resorcina a partir del ácido meta-benceno-disulfónico; en efecto, el ácido meta-benceno-disulfónico al fundirlo con álcalis reacciona así:

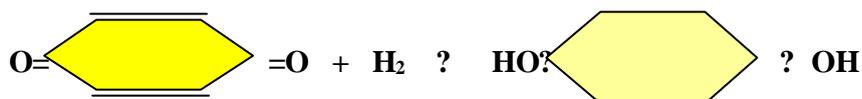


reacción que se aclarará en el capítulo siguiente.

La hidroquinona se utiliza como revelador en la industria fotográfica y se obtiene reduciendo la quinona (mediante un proceso de hidrogenación); la quinona, como más adelante se expondrá, es el compuesto que sigue:



y al reducirla con hidrógeno se origina la reacción:



produciéndose la hidroquinona.

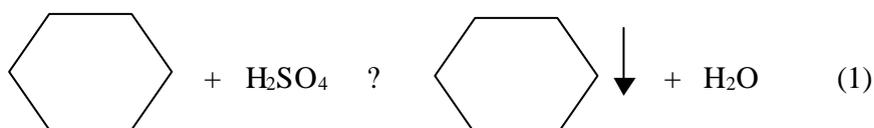
Terminemos los fenoles diciendo que con las soluciones acuosas de las bases “fuertes” reaccionan de esta manera:



resultando unas sales que se llaman fenolatos.

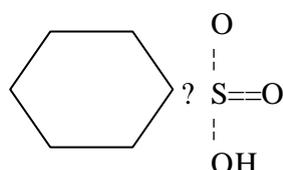
### ÁCIDOS SULFÓNICOS AROMÁTICOS

Los ácidos sulfónicos aromáticos son muy utilizados para preparar otros compuestos aromáticos, por ejemplo los fenoles, y se producen fácilmente haciendo reaccionar los hidrocarburos aromáticos con exceso de soluciones acuosas de ácido sulfúrico concentrado; con el benceno la reacción es:

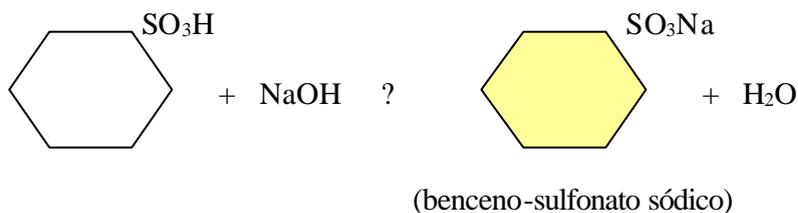




consiguiéndose una solución acuosa de ácido sulfúrico y de un ácido que se llama ácido benceno-sulfónico; inicialmente el ácido sulfúrico estaba concentrado pero, como ha reaccionado y se ha generado agua, en la solución final el ácido sulfúrico está diluido (la solución final carece de benceno porque, al existir exceso de ácido sulfúrico, el benceno reaccionó totalmente); el ácido benceno-sulfónico, y en general los ácidos sulfónicos aromáticos, son sólidos solubles en el agua; no obstante, en la mezcla generada mediante la reacción (1), el ácido benceno-sulfónico está más concentrado que el ácido sulfúrico por lo que, evaporando el agua, precipita y se obtiene el ácido benceno-sulfónico prácticamente puro; la fórmula desarrollada del grupo sulfónico es:



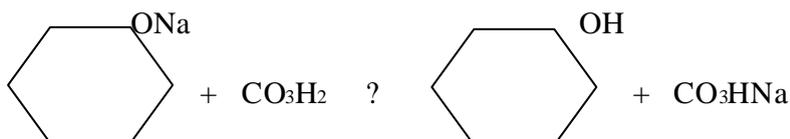
Si los ácidos sulfónicos se tratan con exceso de una solución acuosa de un álcali reaccionan, en determinadas condiciones, primeramente así:



y luego así:



separándose fácilmente el fenolato sódico porque es el compuesto más insoluble de todos los componentes de la solución; el fenolato sódico es el primero en precipitar; finalmente el fenolato se convierte en fenol si se le hace reaccionar con una solución acuosa de un ácido débil; con la solución acuosa del ácido carbónico la reacción es:



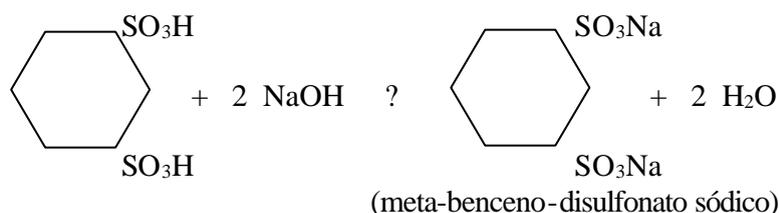
y, debido a que el fenol es muy soluble en el agua (sobre todo a temperaturas relativamente altas), para

separar los 2 productos es necesario someterlos a un proceso de cristalización fraccionada (cristalización fraccionada es, como se sabe, precipitar varias veces).

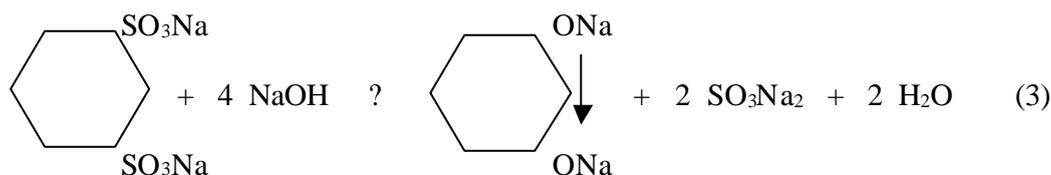
El grupo  $\text{SO}_3\text{H}$ , en cuanto a su distribución electrónica, puede equipararse al grupo  $\text{NO}_2$ , o sea la carga positiva está por la zona de los átomos del oxígeno y la carga negativa por la zona del átomo del azufre; de acuerdo con lo expuesto, si el ácido benceno-sulfónico se trata con exceso de una solución acuosa de ácido sulfúrico concentrado se obtiene, preferentemente, el ácido meta-benceno-disulfónico, que es el que se utiliza para producir la resorcina; en efecto, como el grupo polar  $\text{SO}_3\text{H}$  tiene su carga positiva por la zona que ocupa el átomo del azufre, el átomo de carbono que está unido al átomo del azufre será deficiente en electrones, luego es de signo  $+$  por lo que, aplicando la “regla” masmeta, se deduce que el ácido que preferentemente se produce sea el meta-benceno-disulfónico.

El ácido meta-benceno-disulfónico se separa del ácido sulfúrico de la misma forma que se explicó como se separaba el ácido benceno-sulfónico al analizar su obtención; por cierto que, igual que ocurría con el benceno en la obtención del ácido benceno-sulfónico, en la solución del ácido meta-benceno-disulfónico tampoco hay ácido benceno-sulfónico, por el mismo motivo de que no hubiera, entonces, benceno: exceso del ácido sulfúrico. Fíjense en que se están analizando dos procesos muy parecidos.

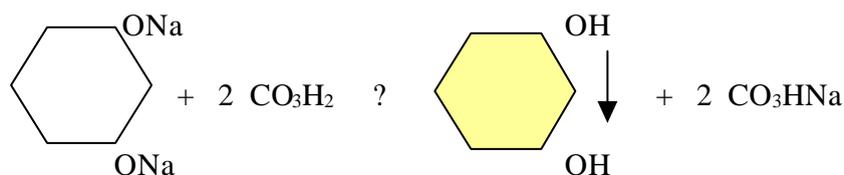
Conseguido el ácido meta-benceno-disulfónico, al mezclarlo con exceso de una solución acuosa de hidróxido sódico, reacciona primero así:



y después así:



separándose fácilmente el meta-fenolato-disódico porque es el compuesto más insoluble; el fenolato es el que precipita en primer lugar; por último tratemos al fenolato conseguido con una solución acuosa de un ácido débil; la reacción que se produce es:



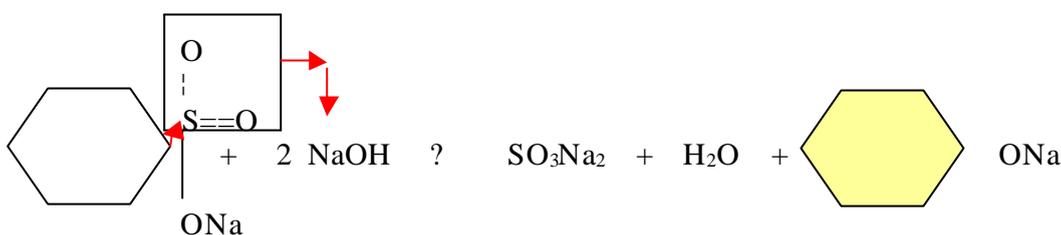
pudiéndose separar la resorcina por precipitación selectiva; la resorcina es soluble en el agua, pero es sólida por debajo de los  $100^\circ \text{C}$ ; enfriando la solución conseguimos la separación de los distintos

solutos, conforme se va saturando la solución de cada uno de ellos; esto es lo que se llama precipitación selectiva.

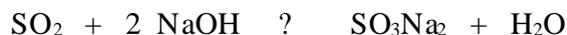
Obsérvese que, tanto en la reacción (2) como en la reacción (3), se generan sulfitos con lo que aparentemente el azufre se ha reducido, porque experimentó la transformación electrónica:



y, sin embargo, ningún otro elemento fue oxidado (recuérdese que siempre que existe una reducción tiene que existir, al mismo tiempo, una oxidación); evidentemente el concepto es “muy anormal”, y puede tener su explicación si se supone que la base fuerte “atrae” al grupo  $SO_2$  del sulfonato, y de la manera que sigue:



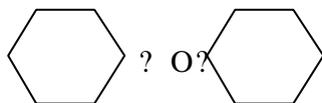
que quiere decir que el grupo  $SO_2$  introducido en el cuadrado (que es una manera de expresarse en esquema), es “arrancado”, según indican las 2 flechas (seguimos con la expresión esquemática), de su molécula para unirse a un compuesto, sin que se genere reacción alguna de oxidación-reducción; se genera la reacción:



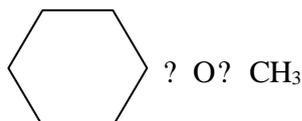
y la explicación que se acaba de citar parece que es la única explicación convincente al concepto que se ha llamado “muy anormal”.

## ÉTERES

Los éteres aromáticos tienen pocas aplicaciones prácticas. Se exponen las fórmulas de los 2 más importantes:



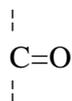
llamado éter difenilo, ó benceno-oxi-benceno; el otro es:



que es el benceno-oxi-metano y que se denomina comúnmente anisol, empleándose en perfumería.

## QUINONAS

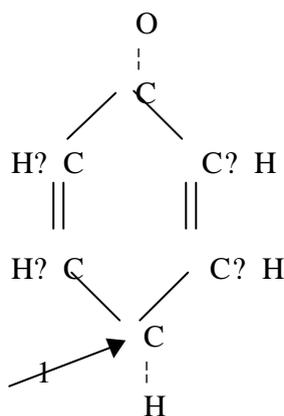
Los compuestos alifáticos que contienen al grupo



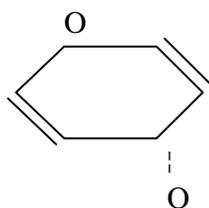
como se sabe se denominan cetonas; si un grupo



estuviera unido y “dentro” del anillo bencénico, resultaría el compuesto que sigue:



es decir, un absurdo porque el átomo de carbono inferior (el que está señalado con la flecha 1) estaría enlazado con sólo 3 valencias y, como consecuencia de ese absurdo, las “cetonas” de los compuestos aromáticos con el grupo cetona “dentro” del anillo bencénico han de contener, forzosamente, 2 grupos cetonas, por ejemplo:

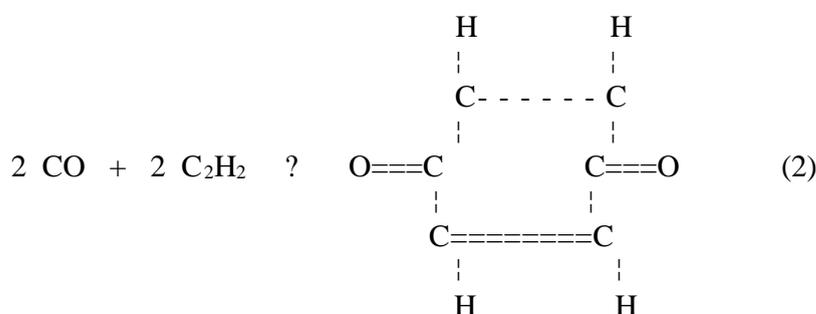


(1)

y se denominan quinonas (no se denominan cetonas sino que se denominan quinonas) ya que, entre otras razones, analizando “bien” la fórmula semi-desarrollada (1), se deduce que los enlaces del grupo cíclico (1) son realmente dobles, por lo que el anillo no es realmente bencénico; no es incorrecto el definir al anillo de la fórmula (1) como un anillo cíclico alifático.

Sin embargo, a pesar de lo acabado de decir, al compuesto (1) se le llama para-benzo-quinona, o simplemente quinona por el hecho de ser la quinona más importante. Al estudiar la hidroquinona (la hidroquinona sí es un verdadero compuesto aromático) se dijo que se produce reduciendo la quinona; si no se reducen todos los moles de la quinona, y el proceso se controla muy correctamente para que el producto final contenga el mismo número de moles de quinona que de hidroquinona, se obtiene un producto que se denomina quinhidrona; la quinhidrona se utiliza como electrodo patrón (o de referencia) en las pilas galvánicas; también se consigue la quinhidrona efectuando una mezcla equimolar de quinona y de hidroquinona.

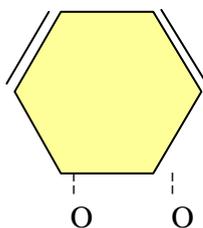
La quinona se puede obtener de varias formas; la forma más económica, por el bajo coste de los reaccionantes, es partiendo del monóxido de carbono y del acetileno (fíjense en que partimos de un compuesto alifático, el acetileno) ya que, en determinadas condiciones, reaccionan así:



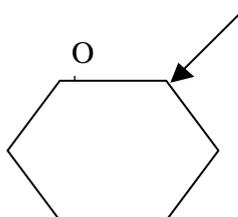
y por si algún alumno tuviera dudas, esta es la verdadera fórmula desarrollada de la fórmula (1); cuenten los enlaces y lo comprobarán.

Dado que al estudiar la hidroquinona se dijo que se obtiene reduciendo la quinona, no es correcto exponer que la quinona se obtenga oxidando la hidroquinona, porque ello implicaría un “círculo vicioso”; lo correcto es obtener la quinona mediante la reacción (2) y, si se desea obtener la hidroquinona, utilizar la quinona como materia prima.

Otra quinona importante es la orto-benzo-quinona:



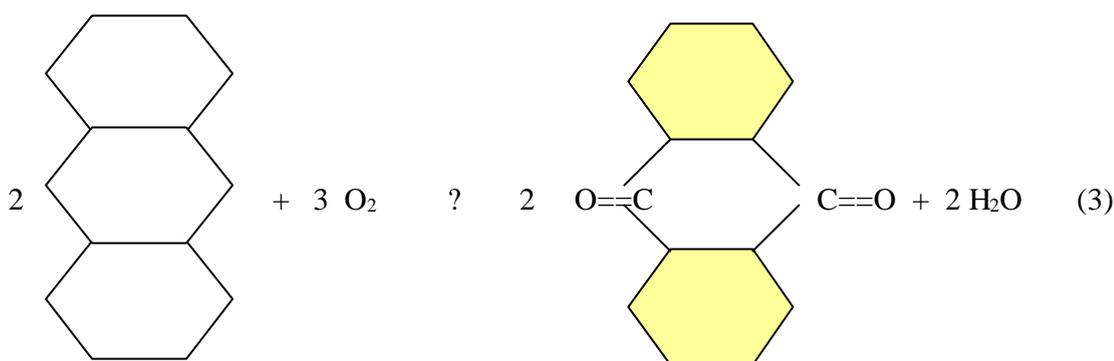
que se produce oxidando la pirocatequina; no existe la meta-benzo-quinona, o sea que no existe el compuesto cuya fórmula semi-desarrollada sería:





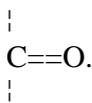
ya que su fórmula es absurda porque el anillo sólo admite un doble enlace y, debido a ello, los átomos de carbono señalados con las flechas, en la “fórmula absurda” de la meta-benzo-quinona, serían trivalentes.

Terminemos el análisis de las quinonas diciendo que, oxidando al antraceno, puede efectuarse la reacción:

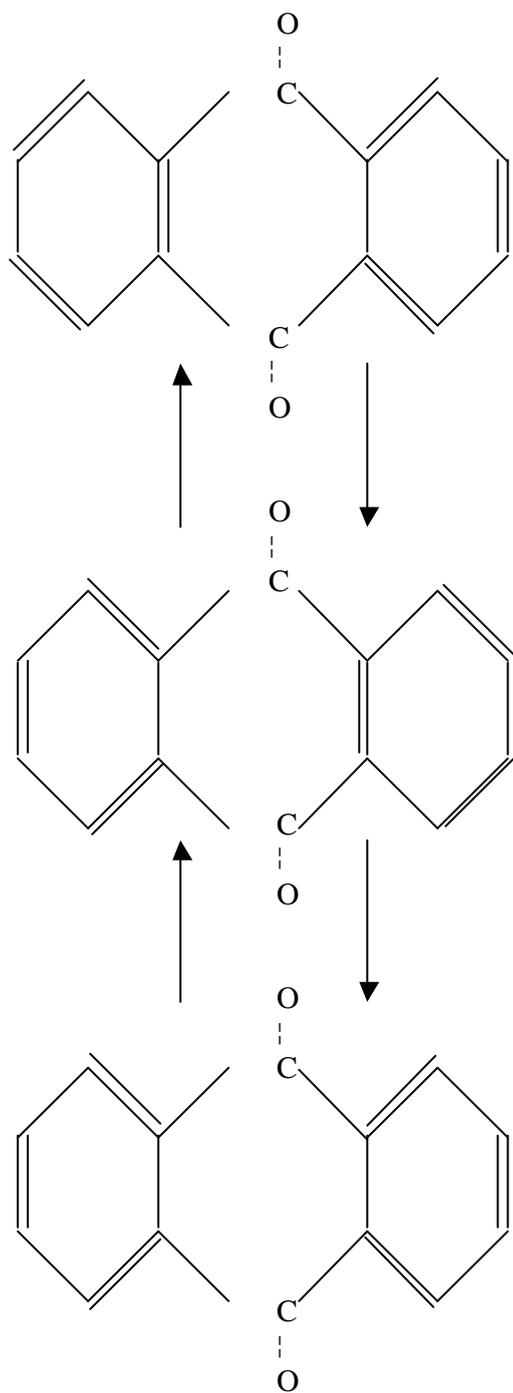


generándose la **llamada antraquinona**, que es una importante materia prima para fabricar colorantes; en la reacción (3) es fácil intuir que los 2 átomos de carbono que han reaccionado con el oxígeno son los que más fácilmente se pueden oxidar porque, recordando lo que se dijo al estudiar el antraceno, aparentemente son trivalentes (son los 2 átomos de carbono más débilmente unidos a sus átomos de hidrógeno).

Se expone un detalle: el anillo central de la antraquinona no es bencénico; la molécula de la antraquinona está formada por 2 anillos bencénicos enlazados por 2 grupos

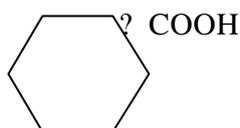


Las estructuras extremas de la antraquinona son:



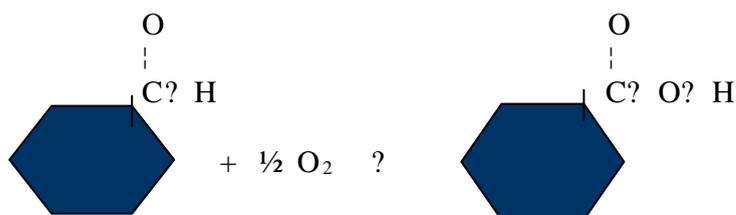
## ÁCIDOS AROMÁTICOS

Los ácidos aromáticos son compuestos en los que el grupo  $\text{COOH}$  está unido a un anillo bencénico; el más importante es:



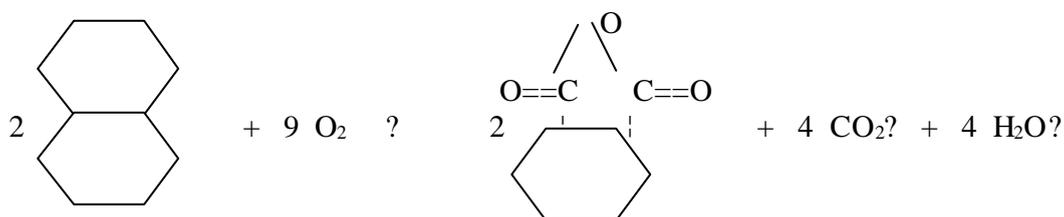
que se denomina ácido benzoico; se utiliza el ácido benzoico en medicina y como materia prima para producir numerosos compuestos.

El ácido benzoico se obtiene oxidando cualquier derivado del benceno que tenga una “cadena” unida a uno de sus 6 átomos de carbono; por ejemplo así:

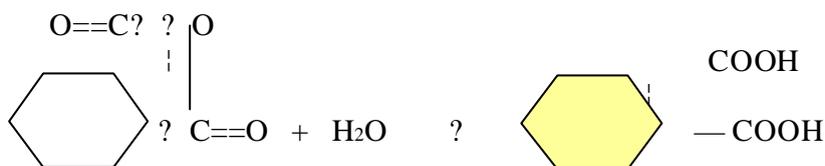


El ácido benzoico es “un sólido” que funde a unos  $120^\circ \text{C}$ ; **dado que tiene la propiedad de sublimar**, puede purificarse sublimándolo y condensando sus vapores (pasa directamente del estado de vapor al estado sólido).

Otros ácidos aromáticos importantes **son los denominados ácidos ftálicos**, que se emplean como materias primas para fabricar resinas, plásticos y otras muchas sustancias; los ácidos ftálicos tienen 2 grupos  $\text{COOH}$ , y el más importante de los 3 ácidos ftálicos es el **orto**, que se obtiene oxidando el naftaleno en determinadas condiciones; la reacción es:

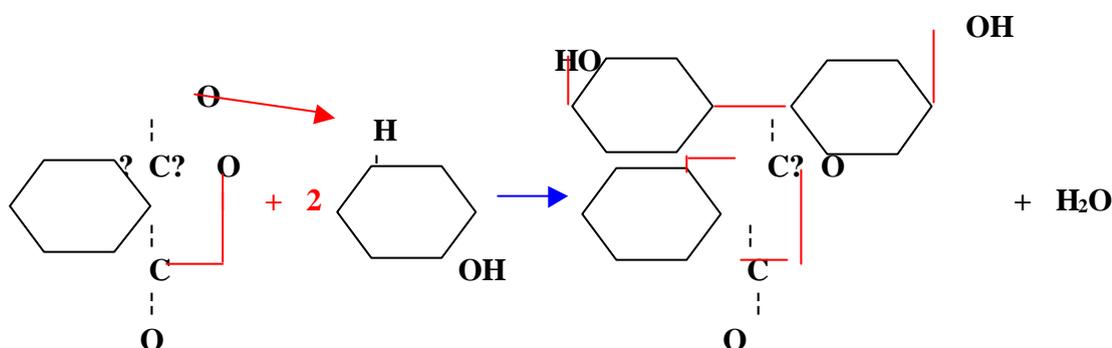


pero lo que se ha producido no es el ácido orto-ftálico sino el llamado anhídrido ftálico que, vertiéndolo en agua, se transforma en el ácido orto-ftálico según esta otra reacción:

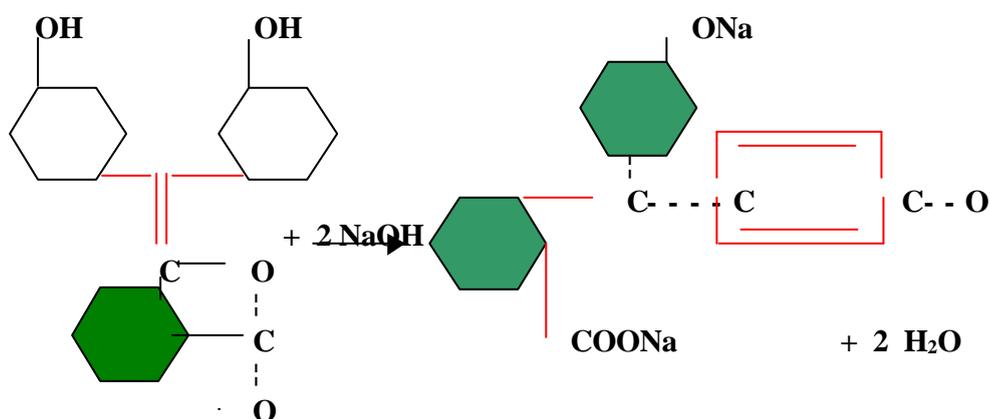


Al ácido orto-ftálico se le suele denominar, simplemente, **ácido ftálico**, por ser el más importante de los 3: **del orto, del meta y del para**.

El anhídrido ftálico se usa como materia prima para producir la fenolftaleína, que es muy utilizada en los laboratorios químicos como indicador del pH; en efecto, al combinar **un mol del anhídrido ftálico con dos moles de fenol** y con un agente deshidratante, en determinadas condiciones reaccionan así:



uniéndose un átomo de oxígeno del anhídrido con 2 átomos de hidrógeno de cada una de las 2 moléculas del fenol, como indica la flecha, pero con los átomos de hidrógeno situados en posición **para** con respecto a los grupos  $\text{OH}$  (recuérdese que el grupo  $\text{OH}$  es de signo menos al adoptar la “regla” masmeta); bien, pues lo que se ha producido es la fenolftaleína, que es incolora pero que tiene la particularidad de que, al mezclarla con soluciones acuosas alcalinas, realiza la transformación, **en esquema**, que sigue:

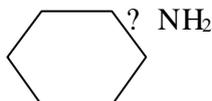


resultando un compuesto de color rosa; fíjense en que este compuesto rosa, que también se llama fenolftaleína, está formado por un benzoato, por un fenolato y por un grupo parecido a la molécula de la quinona; **como se sabe, todos los vértices de todos los hexágonos bencénicos, de la anterior**

figura esquematizada, tienen un átomo de carbono y “otro átomo”; ese “otro átomo”, en el caso de la fenolftaleína que estamos considerando, puede ser un átomo de hidrógeno, o un átomo de carbono, o un átomo de oxígeno, pero en el grupo parecido a la quinona se han incluido 2 átomos C, y los otros 4 átomos de carbono que aparentemente “faltan” están en los 4 vértices de lo que, en el esquema, parece un rectángulo (en cada vértice del “rectángulo” hay un grupo  $\text{? CH}$ ); se ha hecho así para que el esquema resulte más comprensible, no teniendo importancia que el “hexágono” parezca un rectángulo ya que se trata de un esquema; esta modalidad de la fenolftaleína suele llamarse modalidad “quinoidea”.

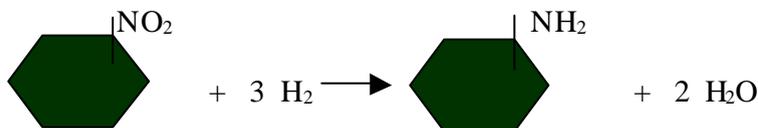
## AMINAS AROMÁTICAS

Las aminas aromáticas son más importantes que las aminas alifáticas, y la más importante de todas ellas es la denominada anilina, cuya fórmula es:



es decir, la fenil-amina ó benceno-amina.

La anilina se produce de varias maneras, por ejemplo reduciendo el nitro-benceno en determinadas condiciones, con gas hidrógeno y con un catalizador, de acuerdo con esta reacción:



separándose fácilmente la anilina por ser un líquido poco soluble en el agua.

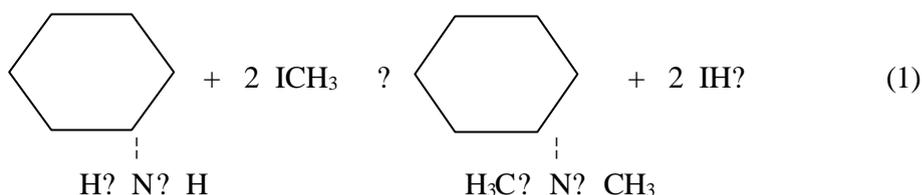
Últimamente se está obteniendo la anilina a partir del cloro-benceno y del amoníaco (el amoníaco en exceso; doble número de moles de amoníaco que de cloro-benceno) porque, en determinadas condiciones, reaccionan así:



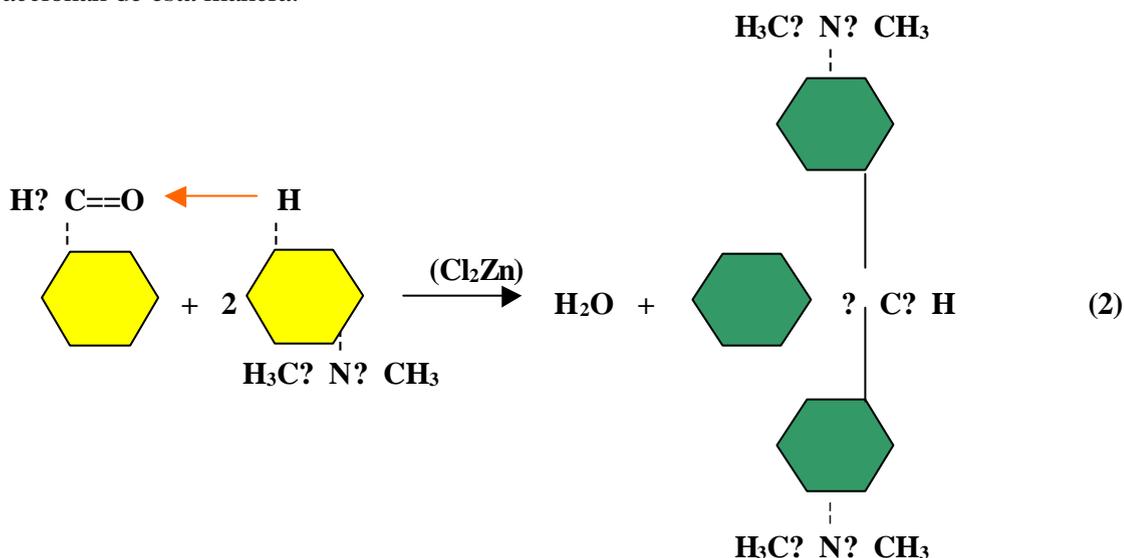
siendo unas de las determinadas condiciones altas presiones y altas temperaturas; el ácido clorhídrico producido reacciona con el exceso de amoníaco generando cloruro amónico, siendo fácil separar la anilina líquida de la sal  $\text{ClNH}_4$  sólida; también se separa la anilina si la mezcla anilina-cloruro amónico se vierte en agua, porque el cloruro amónico se disuelve en el agua y la anilina no.

La anilina es un líquido venenoso que se utiliza como materia prima para obtener una cantidad muy

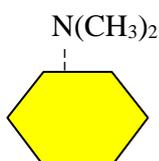
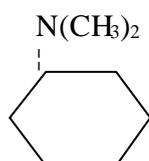
elevada de colorantes; citemos un ejemplo; la anilina con el yodo-metano (ó ioduro de metilo), en determinadas condiciones, efectúa la reacción:

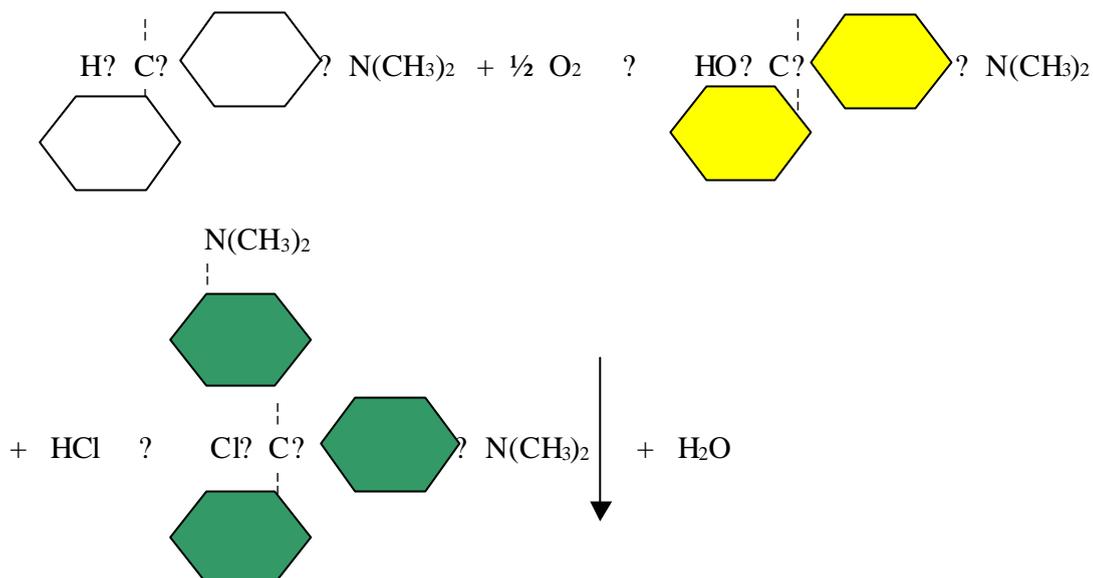


formándose la dimetil-anilina, que se separa fácilmente del ácido iodhídrico porque el IH es un gas en las condiciones en las que se efectúa la reacción (el gas que se recoge porque es un gas caro); bien, pues mezclando la dimetil-anilina (que es un líquido) con benzaldehido (que también es un líquido), en determinadas condiciones y en presencia de un deshidratante poco activo, como es el cloruro de cinc, reaccionan de esta manera:



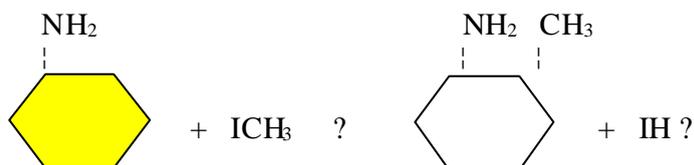
uniéndose 2 átomos del hidrógeno (uno de cada molécula de las 2 dimetil-anilinas) con el átomo de oxígeno del benzaldehido (como gráficamente indica una flecha) para formar agua; se considera necesario aclarar que el deshidratante,  $\text{Cl}_2\text{Zn}$ , ayuda a que se genere el agua y, si ayuda a que se genere el agua, ayuda a que se efectúe la reacción (2); posteriormente, el compuesto obtenido (con agua o sin agua, es lo mismo) se vierte en una solución acuosa de HCl que contenga a un oxidante; el mejor oxidante es el  $\text{PbO}_2$ , que se reduce a  $\text{PbO}$ ; en el recipiente que contiene a la solución acuosa de HCl, después del vertido, se realizan la oxidación y la combinación con el HCl que se exponen a continuación:





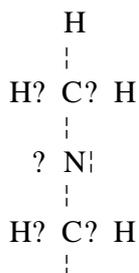
consiguiéndose una solución acuosa de una sal que se denomina verde malaquita, y que puede precipitarse concentrando la solución; esta sal se ioniza en el agua, descomponiéndose en el ión  $\text{Cl}^-$  y en un ión positivo en el que la carga positiva adopta distintas posiciones, que dan lugar a varias estructuras de resonancia. El verde malaquita es un colorante pero no está claro que sea una verdadera sal, aunque los libros que hemos consultado dicen que es una sal porque se produce haciendo reaccionar un grupo  $\text{OH}$  con el  $\text{HCl}$ .

¿Porqué se realiza la reacción (1) en lugar de esta otra reacción:



porque los átomos de hidrógeno del grupo  $\text{NH}_2$  reaccionan más fácilmente que los átomos de hidrógeno del anillo bencénico; recuérdese que el anillo bencénico es un grupo relativamente estable.

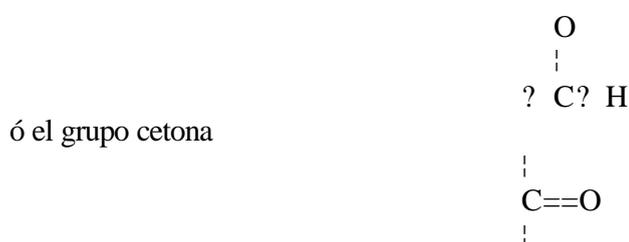
¿Porqué reacciona el hidrógeno en situación **para**, con respecto al grupo amina, en la reacción (2)? ; porque el grupo  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  tiene esta distribución electrónica:



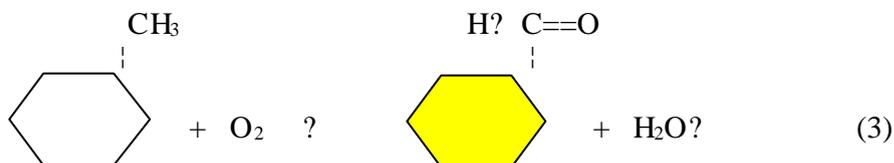
H

representando cada línea a 2 electrones; quiere decirse que el grupo es polar y que la zona de la carga positiva está en el lugar que ocupan los átomos del hidrógeno, luego la zona de la carga negativa está en el lugar que ocupa el átomo del nitrógeno; por consiguiente, el átomo de carbono que está unido al átomo del nitrógeno tiene excedencia electrónica, o sea que es de signo menos (recordando masmeta) siendo, por tanto, favorable la reacción de los átomos de hidrógeno que están en las posiciones **orto y para** (la posición **para** suele abundar más que la posición orto).

Se dijo que, para obtener la sustancia llamada verde malaquita, el primer “paso” es hacer reaccionar la dimetil-anilina con el benzaldehido; quiere decirse, **y se cita ahora por primera vez**, que hay compuestos aromáticos que contienen, fuera de los anillos bencénicos, el grupo aldehido



pero son pocos los que tienen alguna importancia, y uno de esos pocos importantes es el benzaldehido, que se puede obtener así:



es decir, oxidando parcialmente al tolueno; por ejemplo, vertiendo en tolueno  $\text{MnO}_2$  hidratado con lo que, al reaccionar, el manganeso del  $\text{MnO}_2$  se reduce a  $\text{Mn}^{++}$  o a  $\text{Mn}^{+++}$ , precipitándose los iones del manganeso en forma de hidróxidos; reaccionan con el oxígeno que “desprende” el  $\text{MnO}_2$  los átomos de hidrógeno del grupo metilo, en lugar de los átomos de hidrógeno del grupo bencilo, por lo que se ha comentado varias veces: la relativa estabilidad del anillo bencénico.

El benzaldehido se utiliza en la fabricación de diversos colorantes y en perfumería; es un líquido de olor agradable; después de concluirse la reacción (3), el benzaldehido se separa del agua, simplemente, elevando la temperatura de la mezcla a unos  $100^\circ \text{C}$ , evaporándose el agua porque el punto de ebullición del benzaldehido es de unos  $180^\circ \text{C}$ .

## APÉNDICES

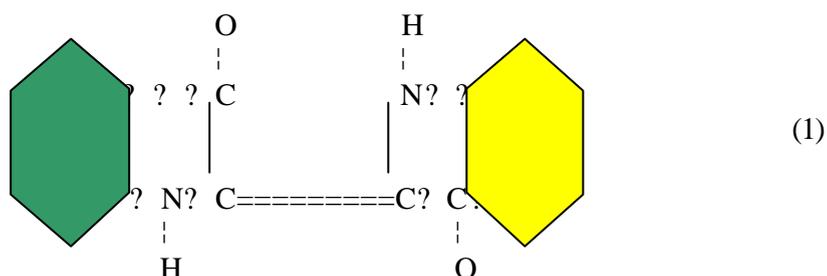
## COLORANTES

Los colorantes son los tintes; se utilizan fundamentalmente para teñir los tejidos, aunque también se emplean para teñir papeles, cueros, como pinturas, etc... Los colorantes son sólidos e insolubles en el agua a las temperaturas normales; si los colorantes fueran líquidos se deslizarían (se “escurrirían”) y abandonarían a los tejidos; si los colorantes fueran solubles en el agua, los tejidos perderían su color al ser lavados.

Hay colorantes que se unen directamente a los tejidos, pero otros colorantes no se unen directamente a los tejidos; para teñir los tejidos con estos últimos colorantes es necesario contar con una sustancia que se una (se fije) al tejido y que también se una (se fije) al colorante, quedando de esta forma el tejido teñido, es decir, la sustancia queda interpuesta entre el tejido y el colorante; estas sustancias se denominan mordientes; mordientes son, por ejemplo, algunas sales del cromo o del aluminio.

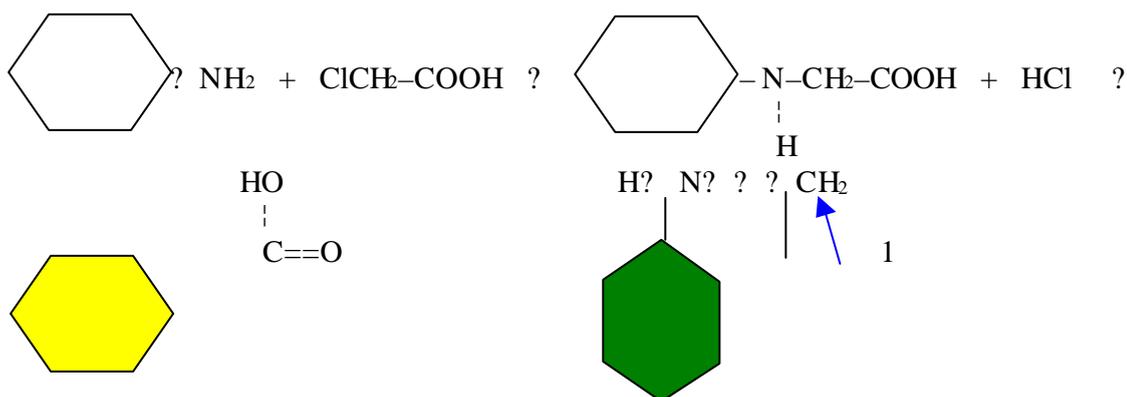
El número de colorantes es muy elevado; existen miles de colorantes y sólo citaremos algunos; se relacionan.

**ÍNDIGO.**- El índigo tiene esta complicada fórmula:



es decir, 2 anillos bencénicos enlazados por 2 grupos cetonas, por 2 grupos aminos y por 1 enlace doble. **El índigo es, seguramente, el colorante más empleado**, existiendo varios derivados del índigo y conociéndose al conjunto de todos esos derivados del índigo por el nombre genérico de colorantes del índigo; por ejemplo, si se reemplazan los 2 grupos =NH de la molécula (1) del índigo por 2 átomos de azufre se produce el llamado **tioíndigo rojo B**.

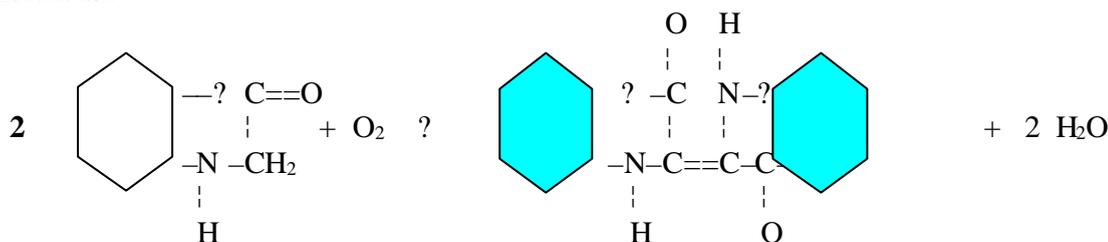
El índigo puede obtenerse a partir de la anilina y del ácido cloro-etanoico; el proceso que ha de realizarse para obtenerlo es complicado, pero lo vamos a esquematizar aunque se salga de los límites del texto; se indican las fases del proceso:





y, finalmente, oxidando las moléculas (suele utilizarse la palabra molécula porque nos estamos refiriendo a reacciones moleculares, pero en realidad se sabe que la palabra correcta es moles) que se acaban de producir, los 2 átomos de los hidrógenos señalados con la flecha 1 (pero de 2 moléculas del producto) se combinan con 2 átomos de oxígeno del oxidante, uniéndose 2 moléculas del producto de la reacción (2), a través de sus 2 átomos de carbono que estaban unidos a los átomos de los hidrógenos oxidados ( que son los que señala la flecha 1, para una y para otra molécula,; ojo, que son 2 moléculas las que se unen! ), mediante un enlace doble; hemos producido el índigo; dado que el índigo, en las condiciones ambientales, es sólido e insoluble en el agua, es fácil separarlo y aislarlo de los demás compuestos que lo acompañan al concluir la reacción (2).

Añadamos (y con esto aclaramos lo que se acaba de redactar) que como la generación del índigo se efectúa así:



la reacción se favorece si se realiza en presencia de un deshidratante, en cuyo caso no es necesario separar al índigo del agua (el agua es absorbida por el deshidratante).

En la fórmula (1), tanto los grupos cetonas como los grupos aminos están colocados en sentidos opuestos respecto al doble enlace, y esa es la fórmula normal de la molécula del índigo (se repite por su importancia: la palabra molécula es la forma normal de expresarse pero, como se sabe, **EN LA PRÁCTICA ES IMPOSIBLE HACER REACCIONAR UNA SOLA MOLÉCULA CON UNA SOLA MOLÉCULA**; las reacciones se efectúan siempre entre enormes cantidades de moléculas, o sea entre moles) ; no obstante, también hay moléculas del índigo con los grupos aminos y con los grupos cetonas situados en el mismo sentido, respecto al doble enlace.

El índigo es un colorante azul y, como se ha dicho, insoluble en el agua; por el hecho de ser insoluble en el agua, el índigo forma parte de un importante grupo de colorantes que se denominan colorantes de tina y que se estudian a continuación.

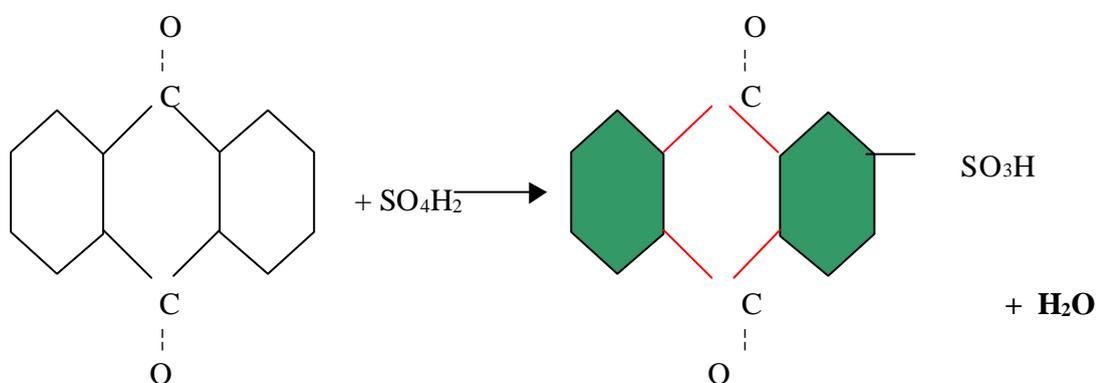
**COLORANTES DE TINA.-** Los colorantes de tina son muy utilizados en la industria textil, y se llaman “de tina” porque el tejido se introduce en un depósito o “tina”. Se analiza el proceso.

Los colorantes de tina, como es el caso del índigo, son insolubles en el agua pero, si se reducen, son solubles en soluciones acuosas alcalinas y, además, pierden su color. Al introducir el colorante reducido y

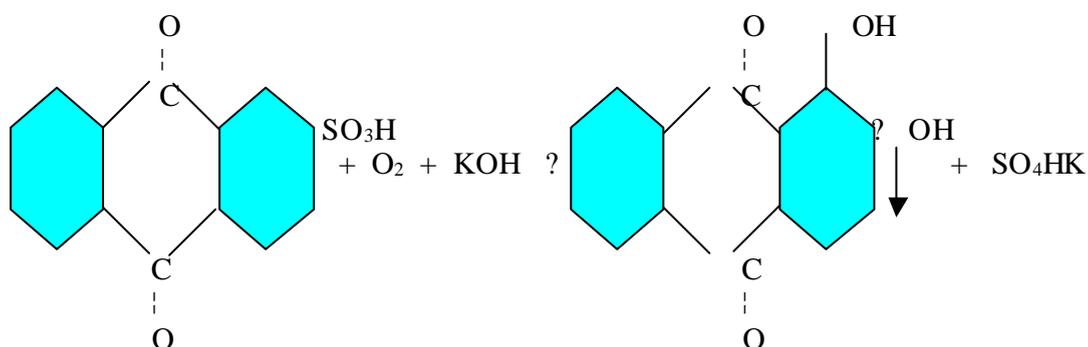
sin color en una tina que contenga una solución acuosa alcalina, el colorante se disuelve; posteriormente, se introduce el tejido en la tina, y el colorante se fija al tejido; después se saca el tejido de la tina y, aparentemente, el tejido no ha cambiado de color, pero el aire oxida al colorante transformándolo en el verdadero colorante insoluble, con el color que tenía antes de ser reducido, quedando el tejido teñido con el color del colorante.

**ALIZARINA.-** La alizarina es un colorante que se fija mediante un mordiente y, según el mordiente utilizado, puede teñir de rojo o de violeta.

La alizarina se obtiene tratando la antraquinona con una solución acuosa de ácido sulfúrico concentrado; la reacción que se produce es:

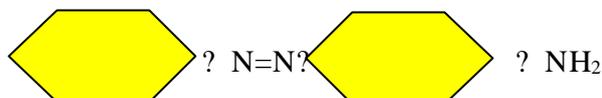


siendo el ácido producido el llamado ácido antraquinona sulfónico; después este ácido se hace reaccionar con soluciones acuosas de bases “fuertes”, en determinadas condiciones y en presencia de un oxidante, con lo que se genera esta otra reacción:

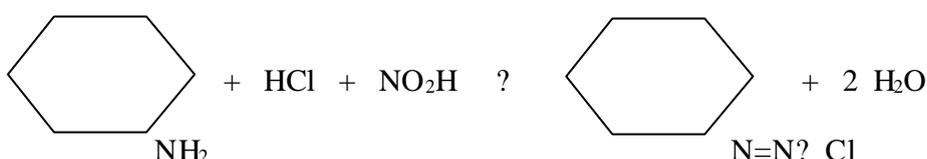


y el producto precipitado es la alizarina.

**AMARILLO DE ANILINA.-** El amarillo de anilina, por no ser sólido a las temperaturas ambientales, suele utilizarse para fabricar otros colorantes. Tiene la fórmula:



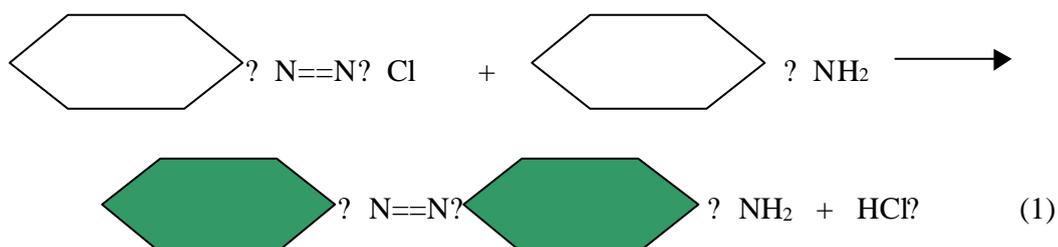
siendo su denominación para-amino-azo-benceno (**o, mejor, para-anilina-azo-benceno**); para comprender esta denominación recuérdese que al nitrógeno también se le llama azoe, que quiere decir sin vida, o sea inerte; bien, pues si la anilina se trata, en determinadas condiciones, con una solución acuosa de los ácidos nitroso y clorhídrico, siendo la mezcla de los 3 reaccionantes equimolar, se efectúa la reacción:



(la transformación electrónica de los átomos del nitrógeno de los reaccionantes es:



generándose una solución acuosa de cloruro de diazobenceno (diazobenceno quiere decir 2 nitrógenos); si en la reacción anterior, en lugar de la anilina utilizamos, como materia prima, otras aminas aromáticas, se producen también otros compuestos aromáticos “diazobenceno”, denominándose a todos ellos por el nombre genérico de **diazocompuestos**; los diazocompuestos suelen ser inestables reaccionando fácilmente con las aminas aromáticas para formar los azocompuestos, por ejemplo así:



siendo el proceso acabado de exponer el método de obtención del amarillo de anilina; como el amarillo de anilina no es sólido, para separarlo del HCl hay que calentar los productos de la reacción (1), para que el HCl pase al estado de vapor.

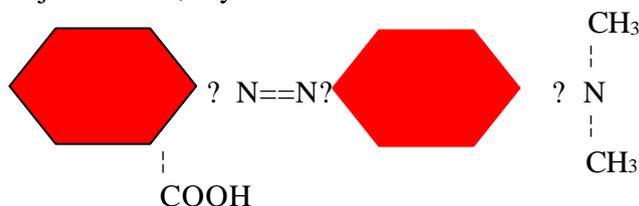
Veamos ahora por qué, en la reacción (1), al reaccionante se le llama cloruro de diazo-benceno y al producto se le llama para-amino-azo-benceno; la razón de ello es que cuando una sola molécula del benceno está unida a 2 átomos de nitrógeno (a 2 “azos”), el compuesto es “diazobenceno” porque,

por cada molécula del benceno, hay “2 azos”, pero cuando hay 2 anillos bencénicos en la molécula y, además, “2 azos”, a cada molécula del benceno le corresponde un sólo “azo” y el compuesto será “azo-benceno”.

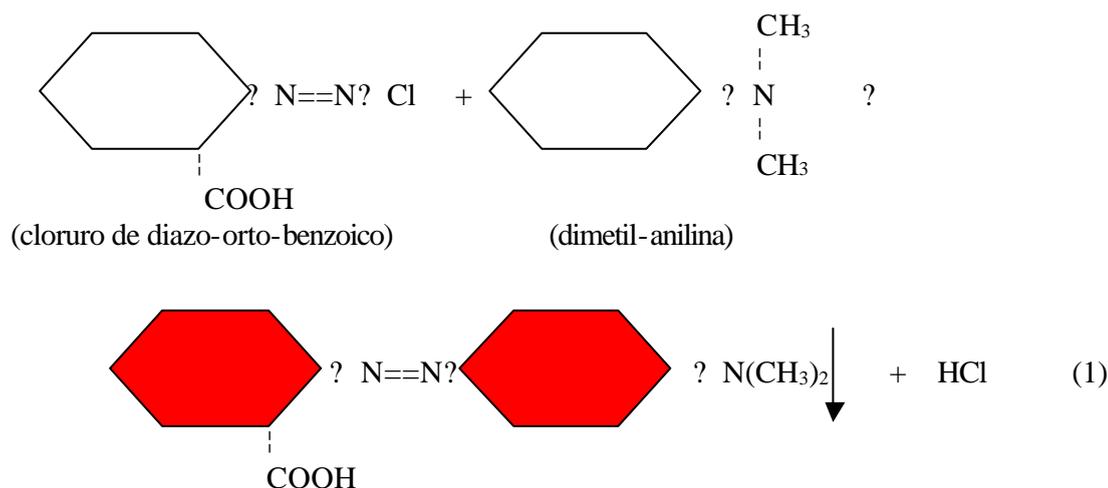
Sigamos con la reacción (1), ¿porqué reacciona el átomo de hidrógeno de la anilina situado en posición para con respecto al grupo  $\text{NH}_2$ ? ; fácilmente se deduce que como la carga positiva del grupo polar  $\text{NH}_2$  está en la zona donde están los átomos del hidrógeno, el átomo del nitrógeno contará con carga negativa, y el átomo de carbono unido a él tendrá exceso de electrones (será de signo “menos” por lo que respecta a la “regla” “masmeta”).

**COLORANTES AZOICOS.**- Son los colorantes más numerosos, conteniendo todos ellos el grupo  $\text{N}=\text{N}$ ; uno de ellos es el que se acaba de analizar, el amarillo de anilina.

Otro de ellos es el rojo de metilo, cuya fórmula es:

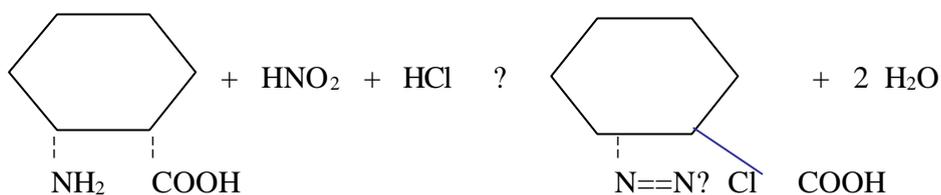


y se produce de forma análoga a como se obtiene el amarillo de anilina, o sea así:



No obstante, previamente habrá que obtener el cloruro de diazo-orto-benzoico (su obtención es muy parecida a la del cloruro del diazobenceno); si vertemos ácido orto-amino-benzoico en una solución acuosa de los ácidos nitroso y clorhídrico, en cuantía tal que la mezcla de los 3 compuestos sea

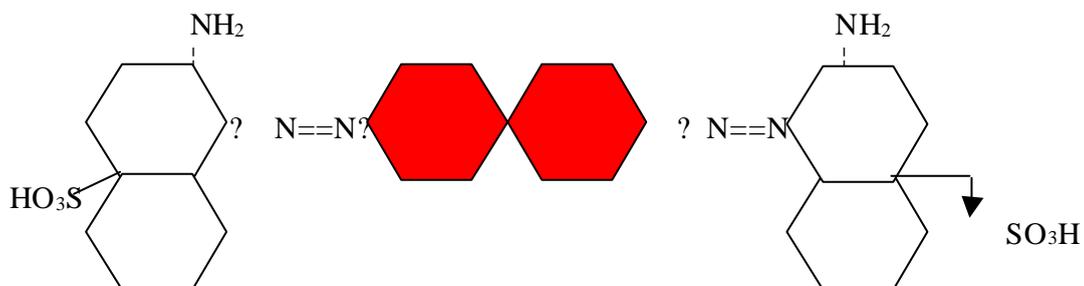
equimolar, en determinadas condiciones se efectúa la reacción:



consiguiéndose una solución acuosa del cloruro de diazo-orto-benzoico; posteriormente, el cloruro de diazo-orto-benzoico (en solución acuosa) al mezclarlo con la dimetil-anilina genera la reacción (1); el rojo de metilo precipita por ser un sólido insoluble en el agua; el HCl se queda en la solución.

NOTA.- Al ácido orto-amino-benzoico también se le llama **ácido antranílico**.

A pesar de ser bastante numeroso el grupo de los colorantes azoicos, concluiremos su estudio exponiendo la fórmula de, solamente, otro más; la del rojo Congo; es esta:



que, aún cuando se obtiene mediante un proceso análogo a los descritos anteriormente, dada su complejidad no lo estudiaremos.

Obsérvese que todos los colorantes citados son compuestos aromáticos y que, excepto los derivados de la antraquinona, son aminas aromáticas. Con los colorantes que no han sido analizados ocurre lo mismo: todos son compuestos aromáticos y casi todos ellos son aminas aromáticas.

## HIDRATOS DE CARBONO

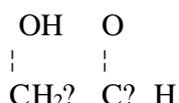
Los hidratos de carbono son unos compuestos orgánicos muy importantes, tanto desde el punto de vista biológico como desde el punto de vista industrial. Se llaman hidratos de carbono (o hidratos del carbono) porque su fórmula simplificada es:



y como el hidrógeno y el oxígeno, de sus moléculas, están en la misma proporción que están en la molécula del agua, aparentemente, según la fórmula (1), **parecen hidratos, pero realmente son polialcoholes con un grupo aldehído o polialcoholes con un grupo cetona.**

Como la glucosa es el más importante de los hidratos del carbono, también a los hidratos del carbono se les suele conocer por el nombre de **glúcidos**.

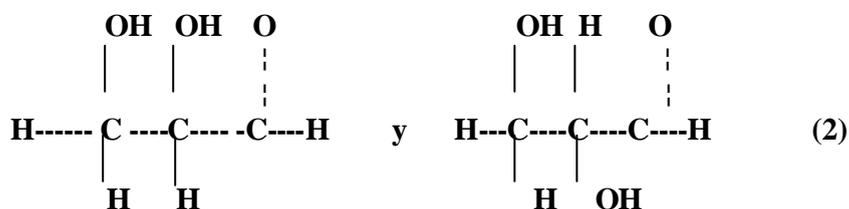
Los hidratos de carbono de fórmulas más simples son los denominados monosacáridos; los monosacáridos son los polialcoholes, con un grupo aldehído ó con un grupo cetona, cuyas moléculas tienen “cadenas” de 2, 3, 4, 5 ó 6 átomos de carbono; por ejemplo, un monosacárido es este:



que, por cierto, es el único monosacárido que tiene en su molécula 2 átomos de carbono; al aumentar en la molécula el número de átomos de carbono, a 3, a 4, a 5 ó a 6 aumenta el número de monosacáridos distintos, y de tal forma que cuantos más átomos de carbono tenga la molécula más isómeros tiene esa molécula; con 3 átomos de carbono en principio hay 2 isómeros, que son:



y se dijo en principio porque aldehídos hay 2; se exponen sus fórmulas desarrolladas:

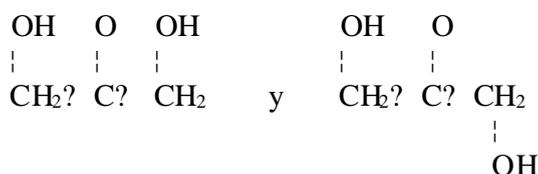


Bien, pues este último monosacárido, que realmente es el propanal-3-diol-1-2, o también el 1-2-diol-3-propanal, se llama **glicerosa**; las denominaciones de los hidratos de carbono terminan con el vocablo **osa**, excepto los de gran número de átomos de carbono (como es el caso del almidón); tanto es así que al monosacárido de 2 átomos de carbono se le conoce por el nombre de **diosa**; **triosas son los que contienen en su molécula 3 átomos de carbono**; con 4 átomos de carbono se llaman **tetrosas**,

**con 5 átomos de carbono pentosas y con 6 átomos de carbono hexosas.**

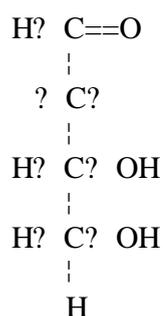
Volvamos a las fórmulas (2) que, por supuesto, son 2 triosas; la primera glicerosa, la que tiene los 2 grupos  $\text{OH}$  al mismo lado de la “línea” de los átomos del carbono, se denomina **D-glicerosa**, anteponiendo a la palabra glicerosa la letra **D** mayúscula, porque es dextrógira, ya que hace girar al plano de la luz polarizada hacia la derecha (este concepto se analizó al estudiar el ácido láctico); la segunda glicerosa, la que tiene los 2 grupos  $\text{OH}$  en lugares opuestos respecto a la “línea” de átomos del carbono, se denomina **L-glicerosa**, anteponiendo a la palabra glicerosa la letra **L** mayúscula, porque es levógira, ya que hace girar al plano de la luz polarizada hacia la izquierda.

El alumno pudiera pensar que con las 2 triosas que son cetonas, o sea con las triosas:

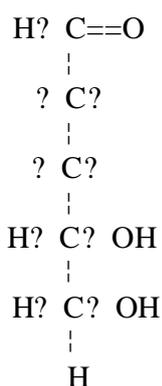


debiera de pasar lo mismo que con las triosas que son aldehidos, pero no es así; sólo hay una triosa cetona y, además, el plano de la luz polarizada no gira con ella, ni hacia la derecha ni hacia la izquierda; quiere decirse que en el caso de la cetona no existen 2 isómeros en el espacio; no hay una explicación teórica que aclare porqué para el aldehido sí y para la cetona no; para este y para otros casos que no son explicables mediante razonamientos teóricos, el comentario que siempre le hacemos a los alumnos es: “porque Dios lo hizo así”.

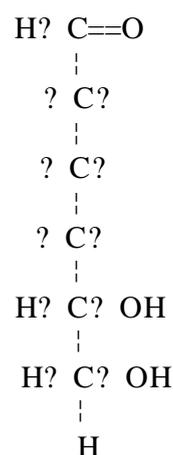
Al aumentar el número de átomos de carbono, a 4, ó a 5 ó a 6, se ha convenido en que las D-tetrosas, las D-pentosas y las D-hexosas que sean aldehidos, para asemejarlas a la D-glicerosa, sean las moléculas cuyas fórmulas desarrolladas tienen las formas que siguen:



**D-tetrosas**



**D-pentosas**



**D-hexosas**

o sea con los 2 grupos  $\text{OH}$  al mismo lado de la línea de átomos del carbono, pero los 2 grupos  $\text{OH}$  de los 2 átomos de carbono del extremo de la cadena opuesto al extremo en el que se encuentra

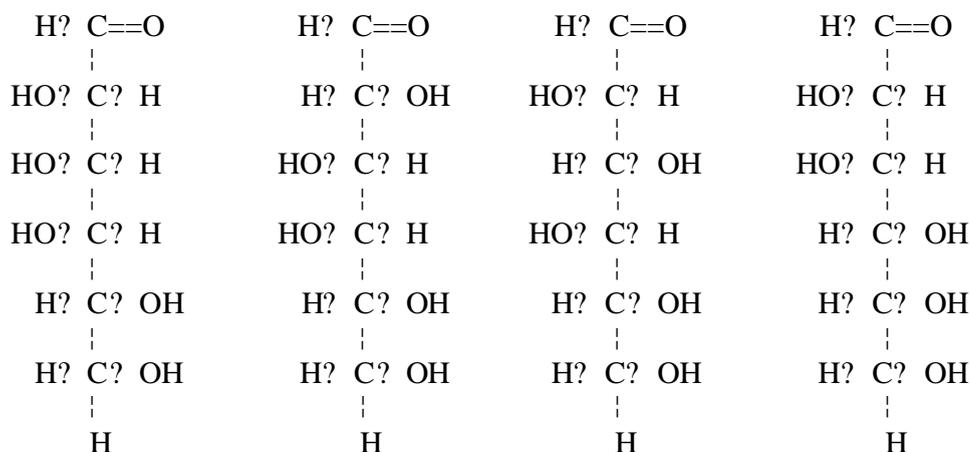
el grupo aldehído; esas mismas nomenclaturas y esas mismas fórmulas desarrolladas son las utilizadas para las L-tetrosas, las L-pentosas y las L-hexosas en las que, en el extremo de la cadena opuesto al que se encuentra el grupo aldehído, los 2 átomos de carbono tienen sus 2 grupos funcionales ? OH en lados contrarios.

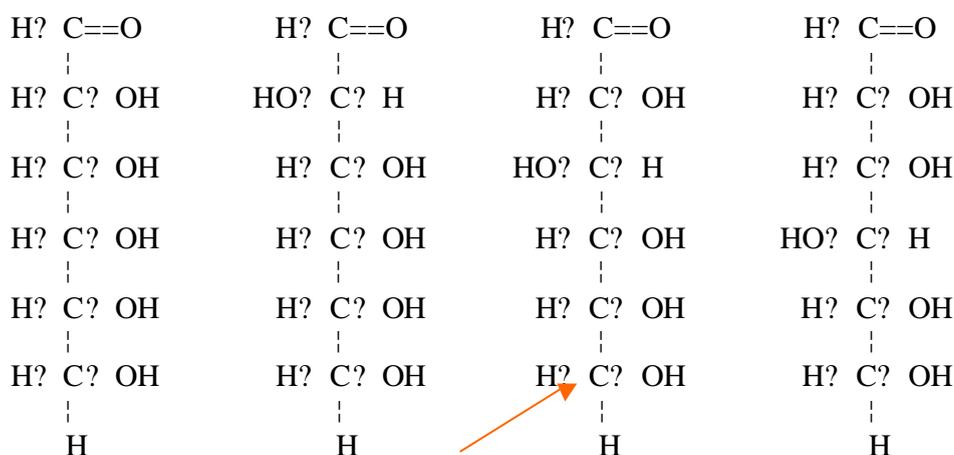
**Pero, ojo, una D-tetrosa, o una D-pentosa o una D-hexosa puede ser levógira, y lo mismo ocurre con las L-tetrosas, las L-pentosas y las L-hexosas, que pueden ser dextrógiras;** con todo esto queremos decir que las moléculas de los aldehídos cuyas cadenas de átomos de carbono contengan 4, 5 ó 6 átomos de carbono, la D y la L indican solamente la posición de los 2 grupos ? OH del extremo de la cadena opuesto al grupo funcional aldehído, careciendo de relación alguna con el significado de los conceptos dextrógiro y levógiro pero, además, no existe una regla simple, ni siquiera compleja, que nos permita deducir si una molécula de estos hidratos de carbono es dextrógira o es levógira, según la distribución de sus grupos funcionales; experimentalmente sí podemos saber el comportamiento de cualquiera de estas sustancias con respecto al plano de la luz polarizada y en el caso de que sea dextrógira, para distinguirla de la levógira, se ha convenido incluir en su denominación un signo más entre paréntesis, o sea así: (+); y en el caso de que sea levógira, el signo que se introduce entre los paréntesis es el signo menos, o sea así: (-). Por ejemplo:

D(+)-hexosa, es una hexosa dextrógira  
 D(-)-hexosa, es una hexosa levógira  
 L(+)-hexosa, es una hexosa dextrógira  
 L(-)-hexosa, es una hexosa levógira

**Recuérdese, cosa que se dijo al estudiar el ácido láctico, que estos tipos de isómeros se llaman enantiomorfos, y que son isómeros en el espacio.**

Al aumentar el número de átomos de carbono, el número de isómeros aumenta enormemente, y “menos mal” que a cada átomo de carbono sólo se le une un grupo ? OH, porque se existiera la posibilidad de que a un átomo de carbono se le pudieran unir 2 grupos ? OH (estando, por ejemplo, el átomo de carbono contiguo unido a 2 átomos de hidrógeno), el número de isómeros sería muchísimo mayor. Para dar una idea del número tan elevado de isómeros existentes, se van a exponer las fórmulas desarrolladas de las hexosas, pero sólo de las que son aldehídos y, además, sólo de las D-hexosas; se exponen:





o sea 8 D-hexosas; también hay 8 L-hexosas, y teniendo en cuenta las hexosas que existen con el grupo cetona, colocando este grupo cetona en distintas posiciones, el número de isómeros se eleva enormemente. Las hexosas más importantes son las 16 que son aldehidos y, de todas ellas, la D(+)-glucosa que es la señalada con una flecha en las 8 fórmulas que se acaban de desarrollar.

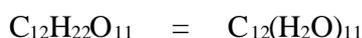
A los hidratos de carbono que son aldehidos **también se les suelen llamar aldosas, y a los que son cetonas cetosas**; todas las aldosas que sean tetrasas, ó pentosas ó hexosas, tienen denominaciones genéricas, y todas las denominaciones terminadas en **osa**, como gulosa, galactosa, xilosa, idosa, manosa, etc... Las cetosas, por ser menos importantes, no todas tienen nombres genéricos (aunque tienen nombres genéricos gran número de ellas).

La D(+)-glucosa es un azúcar y es el azúcar más ampliamente distribuido en la Naturaleza, ya que se encuentra en muchísimas plantas y en las sangres de las personas y de los animales; cada litro de sangre humana contiene cerca de 1 gramo de D(+)-glucosa, y cuando aumenta su concentración origina la enfermedad llamada diabetes; la diabetes se detecta porque, cuando en la sangre hay exceso de D(+)-glucosa, las moléculas de D(+)-glucosa pasan de la sangre a la orina y para descubrir si en la orina existe D(+)-glucosa, suele utilizarse el reactivo de Fehling ; la composición del reactivo de Fehling se analiza al estudiar el hidróxido cúprico y el ácido tartárico.

La D(+)-glucosa, que posee un alto valor nutritivo, se produce por hidrólisis de los hidratos de carbono de elevado número de átomos de carbono; fundamentalmente por hidrólisis del almidón, que es el hidrato de carbono más barato.

Hay una cetosa muy importante, la D(-)-fructosa, que también es una hexosa y que se encuentra en muchos frutos y en la miel; posee un valor nutritivo análogo al de la D(+)-glucosa. Puede intuir el estudiante que la miel afecte poco a los diabéticos.

De los monosacáridos pasemos a los disacáridos. Los disacáridos tienen esta fórmula simplificada:

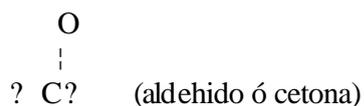


y como la fórmula simplificada de las hexosas es  $C_6H_{12}O_6$  puede exponerse la reacción:

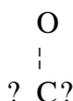


que quiere decir que, por hidrólisis de los disacáridos, se obtienen hexosas (aldosas ó cetosas, pero hexosas); fíjese el alumno en el “salto”: son desconocidos (o inestables) los hidratos de carbono que tengan cadenas de átomos de carbono cuyos números de átomos de carbono estén comprendidos entre el 7 y el 11, incluidos los de 7 y los de 11 átomos de carbono; no obstante, al hidrolizar un polisacárido (más adelante se analizan los polisacáridos) puede formarse un hidrato de carbono con, por ejemplo, 11 átomos de carbono pero, rápidamente, se hidroliza ese hidrato de 11 átomos de carbono transformándose en una hexosa y en una pentosa.

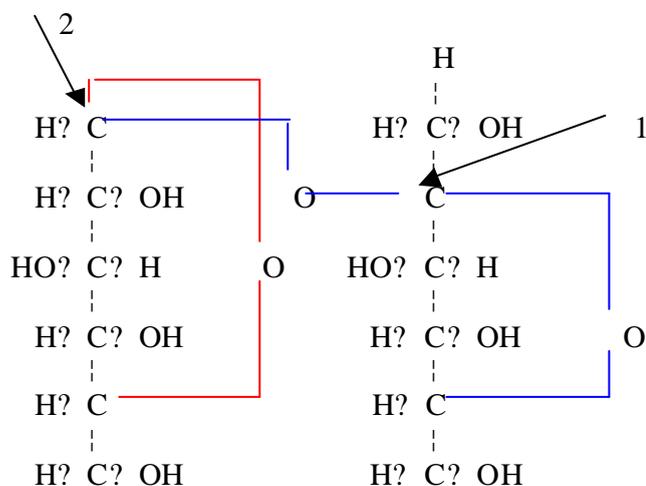
Las moléculas de los disacáridos y, en general, las moléculas de los polisacáridos, carecen del grupo



pero son “glúcidos” porque este grupo se origina al hidrolizarlas; suele afirmarse que en los disacáridos (y en los polisacáridos) lo que existen son grupos



en **potencia**, porque contienen, en sus moléculas, átomos de carbono enlazados a través de átomos de oxígeno; se aclara este último concepto desarrollando la fórmula del disacárido más importante: la sacarosa; su fórmula es:





que, como se ve, es una fórmula muy compleja; puede intuirse que, al hidrolizarse, y romperse la molécula de la sacarosa transformándose en 2 moléculas de 6 átomos de carbono cada una, el átomo de carbono señalado con la flecha 1 generará un grupo cetona, y el átomo de carbono señalado con la flecha 2 generará un grupo aldehído porque, cada uno de esos átomos de carbono, están unidos a 2 átomos de oxígeno; en efecto, al hidrolizarse la sacarosa produce glucosa y fructosa; cada molécula de sacarosa produce una molécula de glucosa y una molécula de fructosa.

Las hidrólisis, tanto de los disacáridos como de los polisacáridos, como más fácilmente se realizan es tratándolos con soluciones acuosas de ácidos débiles y diluidos (también se hidrolizan con enzimas diversas).

La sacarosa es el azúcar común del mercado alimentario y no se utiliza como materia prima para, al hidrolizarla, obtener glucosa y fructosa, porque la glucosa y la fructosa se obtienen hidrolizando otros hidratos de carbono que son aún más baratos que la sacarosa; el uso normal de la sacarosa es el mercado alimentario.

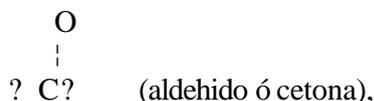
La sacarosa se encuentra en la caña de azúcar y en la remolacha azucarera y se extrae de ellas, después de triturarlas (de molerlas), disolviendo sus componentes solubles (sacarosa y otras sustancias) en agua a elevadas temperaturas; posteriormente, la solución acuosa de sacarosa se somete a diversos tratamientos industriales de purificación, consiguiéndose sacarosa prácticamente pura.

Se citan otros 2 disacáridos importantes:

**la maltosa**, que se encuentra en la cebada y que, al hidrolizarla, se convierte en glucosa; cada molécula de maltosa produce 2 moléculas de glucosa.

**la lactosa**, que se encuentra en la leche y que, al hidrolizarla, se convierte en glucosa y en galactosa.

Dejemos a los disacáridos para pasar a los polisacáridos. **Los polisacáridos** son hidratos de carbono muy complejos que, igual que los disacáridos, no contienen (aunque dada la complejidad de sus moléculas es mejor decir no suelen contener) en sus moléculas el grupo



pero contienen a este grupo en potencia ya que, al ser hidrolizados, generan al citado grupo (aldehído ó cetona). Los polisacáridos se hidrolizan con soluciones acuosas de ácidos débiles y diluidos, formando generalmente hexosas (algunos forman pentosas, y algunos otros mezclas de diversos monosacáridos).

Los polisacáridos más importantes y más abundantes son el almidón y la celulosa; se van a analizar.

Las moléculas del **almidón** están integradas por numerosas moléculas de glucosa aunque sin grupos =C=O, porque sus moléculas de glucosa están unidas, entre sí, mediante átomos de oxígeno careciendo,

por tanto, las moléculas del almidón de los grupos  $=C=O$ . El número de moléculas de glucosa que tiene cada molécula del almidón es muy variable, que es lo mismo que decir que es muy variable el tamaño de las moléculas del almidón; para dar una idea de esa variabilidad diremos que puede existir una cadena principal, formada por unas 30 moléculas de glucosa, y que a la cadena principal se le unen cadenas laterales ramificadas, en número variable; **algunas moléculas del almidón llegan a tener hasta 3.000 moléculas de glucosa.**

**El almidón** se encuentra ampliamente distribuido en la Naturaleza; se encuentra en los granos de los cereales, en las patatas, en los guisantes, etc... y, dado que en los intestinos humanos hay enzimas que lo hidrolizan, el valor nutritivo del almidón es muy notable. Industrialmente el almidón se hidroliza en varias fases; la hidrólisis se acelera con catalizadores, que suelen ser enzimas diversas ; como el almidón es insoluble en el agua, las fases de su hidrólisis (catalizadas con enzimas diversas, como se ha dicho) son las que siguen:

<b>almidón insoluble</b>	?	<b>almidón soluble</b>
<b>almidón soluble</b>	?	<b>dextrina</b>
<b>dextrina</b>	?	<b>maltosa</b>
<b>maltosa</b>	?	<b>glucosa</b>

**La dextrina** es un polisacárido que, por otro lado, tiene utilización práctica directa, como pasta para pegar; por consiguiente, el almidón es materia prima tanto para fabricar glucosa como para fabricar dextrina.

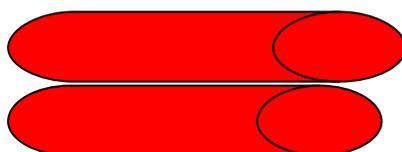
**Las moléculas de la celulosa**, igual que las del almidón, están integradas por moléculas de glucosa pero, así como en el almidón las cadenas de las moléculas de glucosa tienen una estructura ramificada, en la celulosa las cadenas de las moléculas de glucosa tienen una estructura lineal, y debido a esa estructura lineal los cuerpos celulósicos son fibrosos. Obsérvese que lo correcto sería hablar de almidones y de celulosas, en plural, porque estamos tratando de moléculas de tamaños variables, pero hablamos del almidón y de la celulosa, en singular, por ser la forma habitual de llamarlos.

**La celulosa es el hidrato de carbono más abundante en la Naturaleza**, y tiene notables aplicaciones industriales; las fibras del algodón, del lino, del cáñamo, etc..., son, fundamentalmente, de celulosa; también contienen grandes cantidades de celulosa las maderas (la madera es la materia prima que se utiliza para obtener las pastas con las que se elabora el papel).

La celulosa difiere del almidón, como se ha dicho, en que la estructura que adoptan sus moléculas de glucosa es lineal; este hecho, y también otras pequeñas diferencias químicas internas (nos referimos a pequeñas diferencias químicas internas que existen entre las moléculas del almidón y las moléculas de la celulosa), tienen una importante consecuencia: la celulosa carece de valor nutritivo para el ser humano, por no haber en los intestinos humanos enzimas capaces de hidrolizarla; sin embargo, si tiene valor nutritivo para algunos animales.

La celulosa se hidroliza tratándola con ácidos concentrados que no la oxiden (generalmente con ácidos débiles), y la celulosa totalmente hidrolizada puede utilizarse para producir D(+)-glucosa; parcialmente hidrolizada, la celulosa puede ser empleada como alimento para el ganado e, incluso, para obtener alcohol (etanol) aplicándole un tratamiento de fermentación.

Una importantísima aplicación de la celulosa es para producir papel; la materia prima, como se acaba de decir, es la madera, que se tritura finamente hasta formar una masa que se somete a varios procesos de purificación; al finalizar los procesos de purificación se obtiene la denominada “pasta de papel” que, después de prensarla (la “pasta de papel”) haciéndola pasar por unos rodillos cilíndricos como, en esquema, estos:



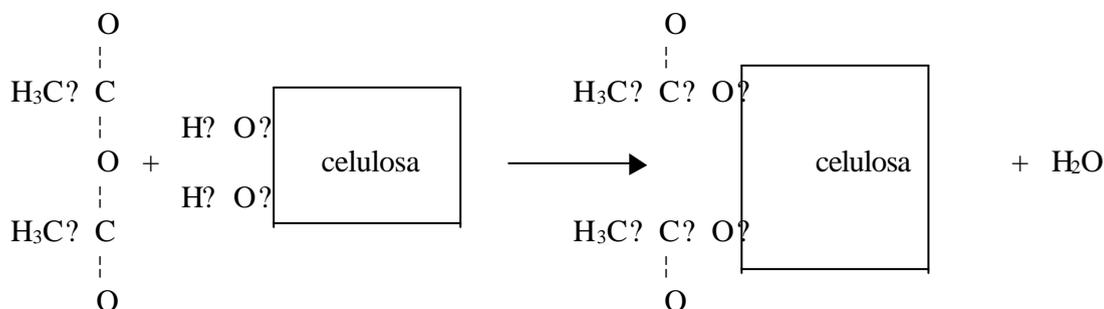
se seca la “pasta”, consiguiéndose el papel.

Si la celulosa se hace reaccionar con ácido nítrico, en presencia de ácido sulfúrico concentrado que actúa como deshidratante, en determinadas condiciones, los grupos  $-OH$  de la celulosa reaccionan con el ácido nítrico así:



es decir, no son grupos nitros  $-NO_2$  los que reemplazan a los grupos  $-OH$ , sino que son grupos nitratos,  $-NO_3$ . En el caso de que la celulosa esté muy nitrada se obtiene el explosivo llamado algodón pólvora, pero nitrando poco la celulosa lo que se genera es un derivado nitrado de notable aplicación industrial: la piroxilina; **el concepto de nitrar mucho ó de nitrar poco es muy fácil de realizar, ya que solamente depende de las proporciones en que se mezclen los reaccionantes**; la piroxilina es materia prima para fabricar el celuloide; mezclando piroxilina (que es, no se olvide, un nitrato de celulosa) con alcanfor y con un poco de alcohol etílico, se produce un material transparente que es el celuloide; de celuloide, como se sabe, están hechas las películas de fotografía y de cinematografía (del alcanfor diremos solamente que es un sólido de la “familia” de los terpenos; los terpenos son hidrocarburos de fórmulas complejas, aunque el alcanfor tiene en su molécula un grupo  $=C=O$ ).

Tratando la celulosa con anhídrido acético se obtiene **acetato de celulosa, que se utiliza como vidrio de seguridad; la reacción es:**

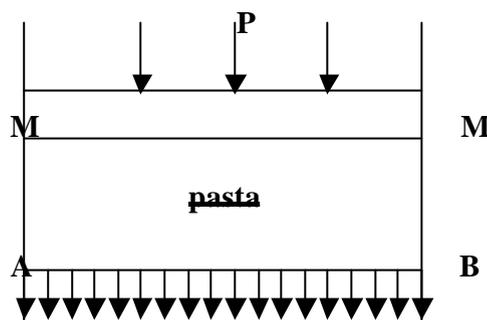


favoreciéndose la reacción si se emplea un agente deshidratante; la reacción anterior expone la unión de una sola molécula de anhídrido acético a la molécula de la celulosa, pero no es una sola molécula de

anhídrido acético la que se une a la molécula de la celulosa, sino que a cada molécula de celulosa se le unen numerosas moléculas de anhídrido acético reaccionando todas ellas exactamente igual a como indica esta última reacción.

Tratando el acetato de celulosa con alcanfor se produce un material parecido al celuloide.

Al mezclar la celulosa con **pasta** acuosa de acetato de celulosa (y también al mezclar la celulosa con **pasta** acuosa de nitrato de celulosa ó con **pasta** acuosa de otras sales de la celulosa) se produce una **pasta** que puede ser prensada en cilindros como el que indica este esquema:



en el que sobre el émbolo M-M se ejerce una presión P ; en la base del cilindro, A-B, existen unos orificios de muy pequeño diámetro; pues bien, la **pasta** que sale según indican las flechas, en forma de hilos, al secarse se transforman en las denominadas sedas artificiales, como es el caso del rayón; hay diversos tipos de sedas artificiales, dependiendo cada tipo de la **pasta** acuosa de la sal de la celulosa con la que se mezcle la celulosa.

El celofán está constituido por láminas delgadas de celulosa; **fíjense en la enorme cantidad de importantes productos industriales que pueden elaborarse a partir de la celulosa.**

El reactivo de Schweitzer, analizado al estudiar el hidróxido cúprico, disuelve a la celulosa siendo utilizado, el citado reactivo, cuando interese disolver a la celulosa, por ejemplo al elaborar algunas sedas artificiales. Se dice que a Schweitzer, después de preparar su reactivo, se le cayó, dentro del reactivo, un filtro de celulosa; intentó recuperar el filtro con una varilla de vidrio, pero desapareció el filtro porque se disolvió en el reactivo, ya que el filtro estaba fabricado con celulosa ; así se descubrió la propiedad del reactivo Schweitzer; no sabemos si será cierto lo acabado de decir, pero es divertido; la realidad es que muchos descubrimientos han sido productos de casualidades.

Concluimos con los hidratos de carbono analizando un concepto que quizás ha sido explicado muy someramente: sus fermentaciones. La fermentación de los hidratos de carbono, en general, consiste en “romper” sus moléculas; los productos que se obtienen de las fermentaciones, lógicamente, tendrán moléculas de tamaño inferior al de las moléculas del hidrato inicial; lo que hace la fermentación es hidrolizar a las moléculas. Las fermentaciones se suelen realizar añadiendo a los hidratos de carbono agua conteniendo enzimas diversas, o agua conteniendo diversos microorganismos, y están siendo muy experimentadas y utilizadas industrialmente durante los últimos años; en los estómagos de algunos animales las fermentaciones se pueden generar de una forma natural, espontánea.

## ÁCIDOS IMPORTANTES NO CITADOS ANTERIORMENTE

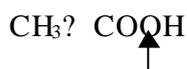
Empecemos por aclarar la fórmula del anhídrido acético, expuesta al estudiar la celulosa. Las fórmulas de los anhídridos se pueden deducir de sus ácidos, siendo en algunos casos muy fáciles de deducir; pongamos el ejemplo del ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , que cuenta con 2 átomos de hidrógeno ionizables; si hacemos esto:



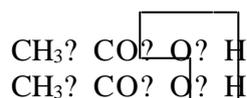
sabemos que el anhídrido sulfúrico es  $\text{SO}_3$ , pero si el ácido tiene un sólo átomo de hidrógeno ionizable, como ocurre con el ácido nítrico (fíjense en que estamos citando los ácidos más fáciles),  $\text{HNO}_3$ , se necesitarán 2 moléculas del ácido para deducir su anhídrido, porque 2 moléculas del ácido son las que se necesitan para reunir 2 átomos de hidrógeno y el anhídrido se deduciría así:



aunque el pentóxido de nitrógeno, por ser inestable, no es el verdadero anhídrido nítrico pero sirve como ejemplo; pasemos al ácido acético, cuya fórmula es:



siendo su único átomo de hidrógeno ionizable el señalado con una flecha, porque los otros 3 átomos de hidrógeno pertenecen al grupo metilo y no tienen en absoluto nada que ver con la acidez; por tanto, el ácido acético es ácido de un sólo átomo de hidrógeno, y para deducir su anhídrido se necesitarán 2 moléculas del ácido, o sea:



y, al prescindir de la molécula del agua, que es la que está “encerrada” entre líneas, queda el anhídrido cuya fórmula coincide con la que se citó al estudiar la celulosa.

Estudiemos los ácidos “importantes” de los que, casi todos, tienen nombres genéricos ó comunes.

**ÁCIDO LÁCTICO.**- Al analizar la isomería óptica se habló de él. Se utiliza el ácido láctico en medicina, para fabricar refrescos, como mordiente en tintorería, etc... Su fórmula es:



es decir, es el ácido propanoico-2-ol ó el 2-propanol-3-oico; se obtiene el ácido láctico, industrialmente, por fermentación de la lactosa mediante bacterias; por fermentación, no por hidrólisis porque por hidrólisis de la lactosa lo que se producen son glucosa y galactosa; la fermentación interesa realizarla en medio alcalino, para ir neutralizando al ácido que se vaya formando, ya que el ácido láctico contamina, y destruye, a las bacterias; quiere decirse que lo que se obtiene es un lactato, y el lactato se

separa de los demás componentes de la mezcla haciendo uso de las propiedades físicas de cada uno de ellos, que es lo mismo que decir “en unas determinadas condiciones”, exactamente igual que como se dijo al estudiar el ácido fórmico; también se dijo, cuando se estudió el ácido fórmico, la manera de elaborar el ácido a partir de un formiato; pues bien, de igual manera es como hay que transformar un lactato en el ácido láctico.

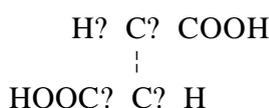
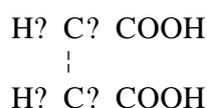
**ÁCIDO MÁLICO.**- Se utiliza el ácido málico en medicina y, también, para mezclarlo con los alimentos porque les aporta un olor agradable. Su fórmula es:



o sea que es el ácido butanodioico-3-ol ; también se le podría llamar ácido butanoldioico, porque el hecho de situar el grupo  $-\text{OH}$  en la posición 2 o en la posición 3 es indiferente; resulta el mismo compuesto, ya que la fórmula citada es la misma que esta otra:

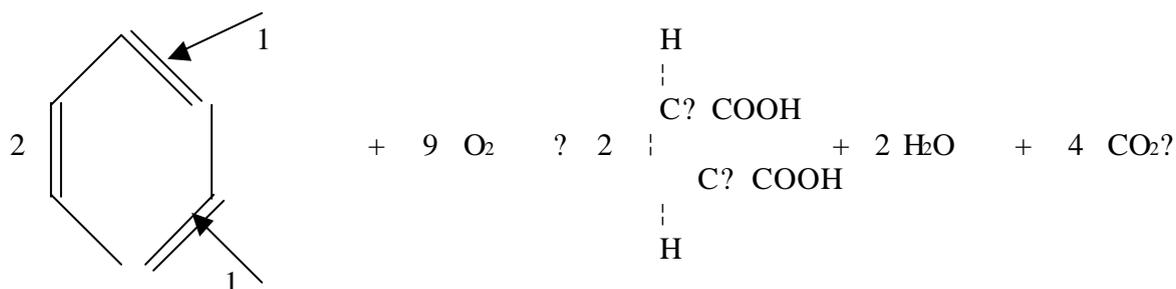


Puede obtenerse el ácido málico por hidrólisis del ácido maleico; seguidamente analizamos al ácido maleico; el ácido butenodioico tiene estas 2 fórmulas:

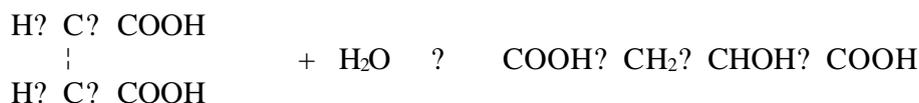


siendo el primero el ácido cis-butenodioico, que es precisamente el ácido maleico; el segundo es el ácido trans-butenodioico, conociéndose por el nombre de ácido fumárico.

Pues bien, el ácido maleico se obtiene por oxidación del benceno en presencia de un catalizador (por ejemplo en presencia del pentóxido de vanadio,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) ; la reacción es:

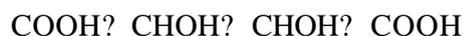


es decir, la molécula del anillo bencénico se “rompe” por donde indican las flechas 1; una vez obtenido el ácido maleico (mezclado con agua) puede hidrolizarse, con un ácido débil, así:

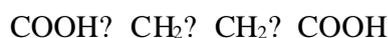


resultando el ácido málico.

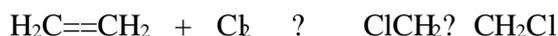
**ÁCIDO TARTÁRICO.**- El ácido tartárico tiene unas aplicaciones muy análogas a las del ácido láctico, o sea: en medicina, para fabricar refrescos, como mordiente en tintorería, etc... Su fórmula es:



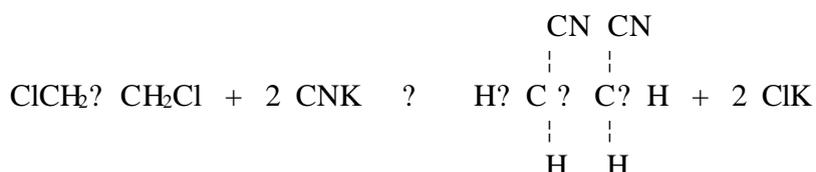
es decir, es el ácido butanodioico-dio-2-3 o el ácido butanodioldioico. El ácido tartárico tiene 3 isómeros, y los 3 son conocidos por el mismo nombre de ácido tartárico, por ser "solamente" isómeros ópticos (enantiomorfos ó formas opuestas); analizaremos su método de obtención más económico: a partir del ácido succínico; también se obtienen los ácidos tartáricos por otros procesos, normalmente mediante fermentaciones de los compuestos vegetales que los contienen, por ejemplo del mosto de la uva; la fórmula del ácido succínico es:



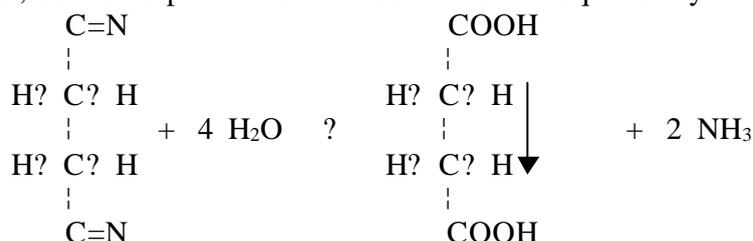
produciéndose el ácido succínico a partir del eteno; se analiza esta obtención; el eteno, con el cloro, reacciona de la forma que sigue:



resultando el dicloro-etano-1-2; después, el dicloro-etano, que es un líquido, se mezcla con una solución acuosa de cianuro potásico, efectuándose la reacción:



y el producto resultante puede hidrolizarse, en determinadas condiciones, con el agua de su misma solución acuosa, o sea sin separar el ClK ni los reaccionantes que no hayan reaccionado; la reacción es:



separándose el ácido succínico, de la mezcla acuosa resultante, por ser el compuesto más insoluble de todos los solutos. El amoníaco es un gas pero es muy soluble en el agua, y por eso no "escapa" de la solución.

Bien, pues el ácido succínico, en determinadas condiciones, se oxida según la reacción:





generándose el ácido tartárico.

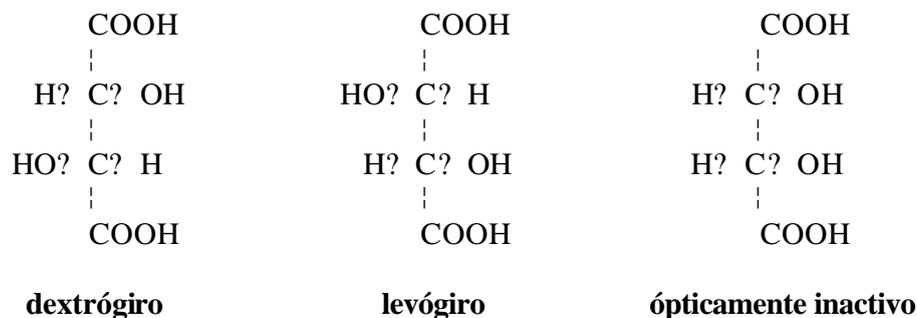
Las sales del ácido tartárico, en lugar de denominarse tartaratos se llaman tartratos. El tartrato de sodio y de potasio, cuya fórmula semi-desarrollada es:



es uno de los componentes del reactivo de Fehling ; el reactivo de Fehling se analiza al estudiar el hidróxido cúprico, que es el otro componente del citado reactivo.

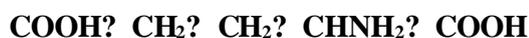
Los ácidos tartáricos son sólidos y muy solubles en el agua.

Acabemos exponiendo las fórmulas desarrolladas de los 3 ácidos tartáricos:



Fíjense en que si colocamos delante de un espejo la fórmula desarrollada de la molécula dextrógira, lo que vemos en el espejo es la fórmula desarrollada de la molécula levógira. Por ser ópticamente inactiva la tercera fórmula, es posible que algún estudiante interprete que esa tercera fórmula no es isómera óptica sino, simplemente, isómera de las otras 2 fórmulas, concepto que es correcto y admisible.

**AMINO-ÁCIDOS.-** Los amino-ácidos son ácidos que contienen en su molécula un grupo amina (o más de uno). Los amino-ácidos son los constituyentes fundamentales de las proteínas; hay una gran variedad de amino-ácidos; tal es la variedad que reseñarlos (y no todos) sería alargar demasiado este capítulo; quizás el más abundante entre los vegetales sea el **ácido glutámico**, cuya fórmula es:



es decir el ácido pentanodioico-4-amina.

**Analizamos las proteínas.** Las proteínas tienen unas fórmulas muy complejas, y sus constituyentes fundamentales son los amino-ácidos. Para tener una idea clara de la complejidad de las moléculas de las proteínas y, en especial, de su enorme tamaño, se indican los pesos moleculares de 2 de ellas:

la albúmina del huevo (ovo-albúmina) tiene un peso molecular superior a 44.000,

la hemoglobina tiene un peso molecular cercano a 70.000,

y, además, existen otras proteínas cuyo peso molecular supera a la cifra de 100.000 e, incluso, de 200.000.

Dadas las cifras citadas podemos afirmar que las proteínas están formadas por macro-moléculas de fórmulas complejísimas.

Las proteínas son alimentos esenciales para la vida animal; las proteínas existen en el interior de los animales y en el interior de los vegetales; los vegetales tienen la cualidad de poder generar proteínas mediante síntesis de compuestos simples, pero los animales no; en general, los animales vegetarianos se nutren de las proteínas de los vegetales, y los animales carnívoros se nutren de las proteínas de los animales vegetarianos; quiere decirse que la vida animal sería imposible sin la vida vegetal ya que, de no existir vegetales, los animales vegetarianos carecerían de un producto indispensable para su alimentación; los humanos nos nutrimos de las proteínas de los animales y de las proteínas de los vegetales.

Debido a la complejidad de las fórmulas de las proteínas, es fácil intuir que haya un número muy elevado de ellas; puede establecerse una primera clasificación dividiéndolas en proteínas sencillas y en proteínas complejas; las proteínas complejas están integradas por proteínas sencillas y por otros compuestos no proteínicos. Las proteínas sencillas están clasificadas en grupos; concretamente están clasificadas en 7 grupos, y cada grupo está integrado por proteínas que tienen propiedades físicas y químicas análogas; por ejemplo, uno de los 7 grupos es el de las albúminas, y las proteínas más importantes de este grupo son:

la ovo-albúmina, que existe en la clara de los huevos,

la lacto-albúmina, que la contienen las leches y

la sero-albúmina, que está en las sangres.

Los otros 6 grupos son los que siguen:

Globulinas (sero-globulina, edestina,...)

Glutelinas (glutelina, que abunda en el trigo,...)

Prolaminas (gliadina, zeína,...)

Protaminas (salmina, esturina,...)

Histonas (histona, globina,...)

Albuminoides (queratina, elastina,...).

Al hidrolizar las proteínas sencillas se originan amino-ácidos (o sus derivados). Al hidrolizar las proteínas complejas se generan proteínas sencillas y, además, grupos no proteínicos. Las proteínas complejas pueden dividirse en 6 grupos, y esa división se fundamenta, esencialmente, en la sustancia no proteínica unida a las proteínas sencillas. Los 6 grupos de las proteínas complejas son:

1°. **Cromo-proteínas:** proteínas unidas a sustancias colorantes (la hemoglobina es una cromo-proteína que contiene globina, o sea una histona).

2°. **Gluco-proteínas:** proteínas unidas a hidratos del carbono.

3°. **Fosfo-proteínas:** proteínas unidas con ácidos fosfóricos.

4°. **Núcleo-proteínas:** proteínas unidas con ácidos nucleicos. Los ácidos nucleicos son unas sustancias complejas integradas por ácido fosfórico, hidratos del carbono y derivados halogenados.

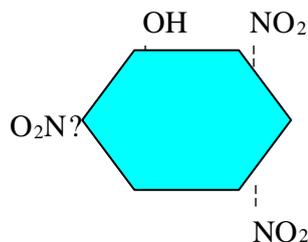
5°. **Lecito-proteínas:** proteínas unidas por fosfo-lípidos. Los fosfo-lípidos, igual que los ácidos nucleicos, son unas sustancias complejas integradas por ácido fosfórico, alcoholes, ácidos grasos y derivados nitrogenados.

6°. **Lipo-proteínas:** proteínas unidas con ácidos grasos.

Pero aún hay más porque, tanto las proteínas sencillas como las proteínas complejas, mediante reacciones diversas, pueden transformarse en las denominadas proteínas derivadas.

Se han relacionado sólo las proteínas más importantes, y no es práctico relacionar los nombres de más proteínas porque fácilmente se olvidan; no es posible retener en la memoria tantos nombres “raros”; es posible que lo que se aprenda hoy se recuerde mañana, pero a los 15 días se ha olvidado. Sin embargo, la extensa relación de nombres “raros” sirve para que, siempre, se recuerde la amplia gama de sustancias proteínicas existentes.

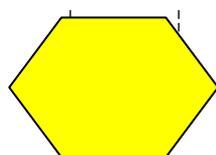
**ÁCIDO PÍCRICO.-** El ácido pícrico se usa como antiséptico y para fabricar explosivos. Su fórmula es:



es decir, es el trinitro-fenol. Se obtiene el ácido pícrico nitrando el fenol, pero nitrándolo al máximo, o sea, al nitrar el fenol se produce el nitro-fenol pero, si se sigue nitrando al nitro-fenol se consigue el dinitro-fenol y, si se sigue nitrando al dinitro-fenol, llegamos a la total nitración del fenol, resultando como producto el ácido pícrico. Obsérvese que el grupo  $\text{NO}_2$  no puede situarse en posición meta con respecto al grupo  $\text{OH}$  (recuérdese “másmeta”).

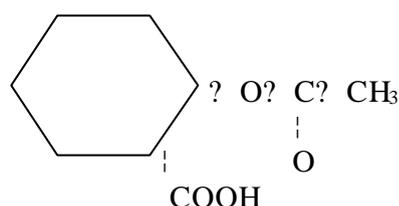
**ÁCIDO SALICÍLICO.-** Tanto el ácido salicílico como sus sales, los salicilatos, se encuentran libres en numerosos vegetales. El ácido salicílico se emplea en la industria conservera y en medicina pero, sobre todo, para fabricar el conocido analgésico llamado aspirina; la aspirina es el ácido acetil-salicílico. La fórmula del ácido salicílico es:



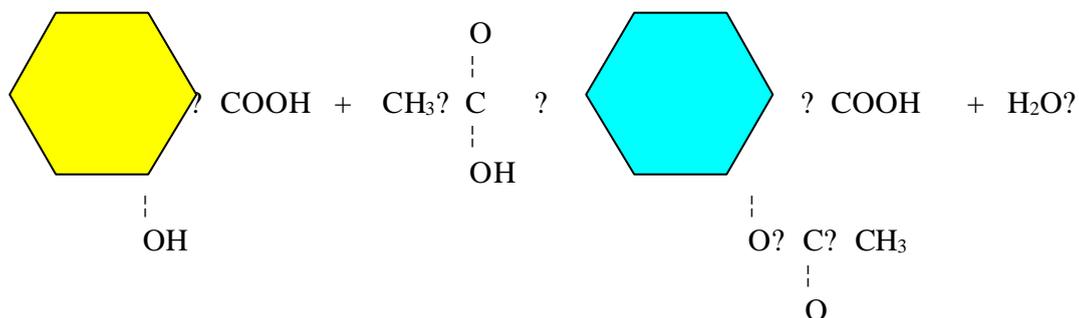


(1)

es decir, es el ácido orto-hidroxibenzoico; fíjense en que como el grupo  $\text{OH}$  unido al anillo bencénico forma el fenol, la nomenclatura de la fórmula (1) no puede ser ácido orto-fenolbenzoico, porque se repetiría 2 veces en la nomenclatura al anillo bencénico, una con la palabra fenol y otra con la palabra benzoico; debido a ello, es más correcto nombrar al grupo  $\text{OH}$  con el vocablo hidroxí (recuérdese al hidróxido sódico,  $\text{NaOH}$ ). La fórmula del ácido acetil-salicílico es:

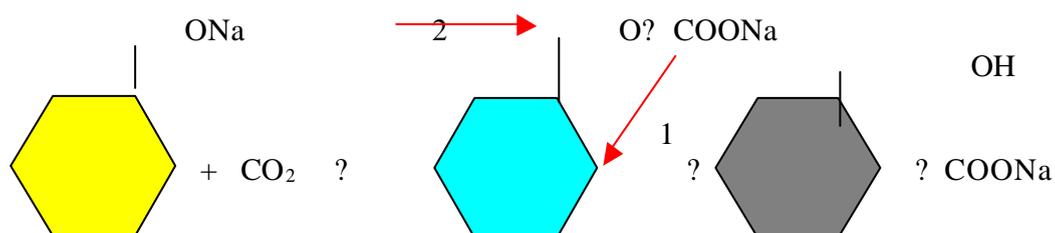


es decir, el compuesto que resulta al unir el ácido salicílico con el ácido acético, ya que el ácido salicílico y el ácido acético, en determinadas condiciones, reaccionan así:

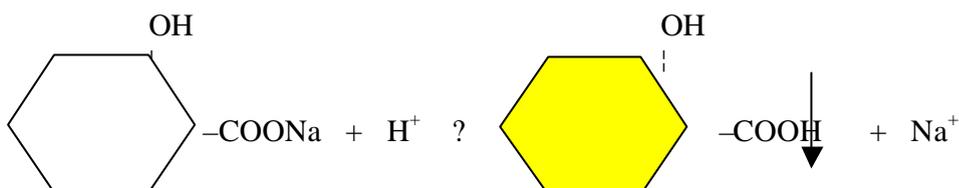


separándose el agua simplemente calentando y por eso se ha colocado una flecha junto a su fórmula.

El ácido salicílico, aunque exista libre en la Naturaleza, se obtiene industrialmente a partir del fenol, porque la cantidad de ácido que hay en la Naturaleza no es suficiente para abastecer la demanda que el mercado solicita de él. El fenol, primeramente, se hace reaccionar con una solución acuosa de hidróxido sódico, para producir fenolato sódico; después, el fenolato sódico, en determinadas condiciones (altas presiones y temperaturas relativamente elevadas), reacciona con el gas  $\text{CO}_2$  de esta forma:

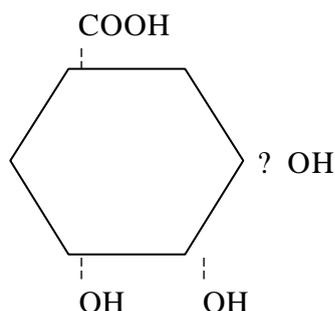


o sea, el átomo de hidrógeno unido al átomo de carbono señalado con la flecha 1, a unos 130° C y a alta presión, se une al átomo de oxígeno señalado con la flecha 2, “ocupando” el lugar que ha “dejado” ese átomo de hidrógeno el grupo  $\text{COONa}$ . Por último, el salicilato sódico generado reacciona, con una solución acuosa ácida, así:



precipitándose el ácido salicílico por ser poco soluble en el agua.

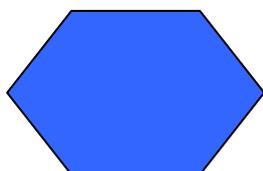
**ÁCIDO GÁLICO.-** El ácido gálico se utiliza para fabricar tintas, y en medicina como astringente (para curar las diarreas). La fórmula del ácido gálico es:



o sea que es el ácido trihidroxi-benzoico-3-4-5 ; siempre que se encuentre unido al anillo bencénico un sólo átomo de carbono, formando el grupo “que sea”, como ocurre en el ácido gálico con el grupo  $\text{COOH}$ , la numeración de los átomos de carbono del anillo bencénico se empieza por el átomo de carbono unido al grupo ajeno al anillo. El ácido gálico se encuentra libre en la Naturaleza, en numerosos vegetales, pero donde más abunda es en los compuestos denominados taninos; los taninos son unos hidratos de carbono complejos que, por hidrólisis, se descomponen en glucosa y en una mezcla de ácidos; de esa mezcla de ácidos, y mediante un complicado tratamiento que “se sale” de los límites de esta obra, se produce el ácido gálico.

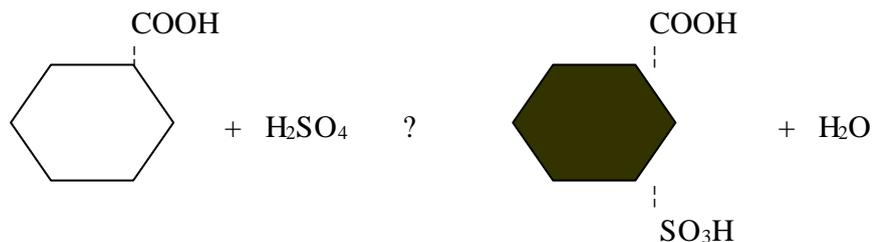
Los taninos tienen utilidad práctica directa, por ejemplo para curtir pieles, y en medicina como astringentes; los taninos se encuentran, fundamentalmente, en las cortezas de los robles y de los pinos.

**ÁCIDO ORTO-SULFOBENZOICO.-** El ácido orto-sulfobenzoico es importante porque de él se obtiene el edulcorante llamado sacarina. La fórmula de ácido orto-sulfobenzoico es:

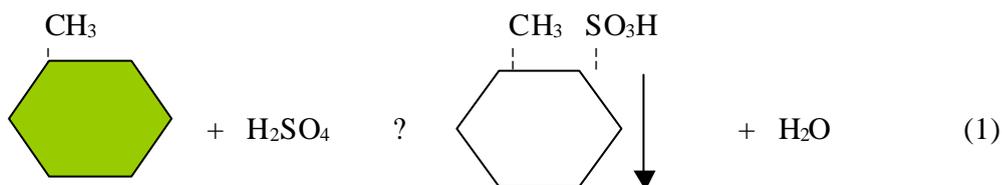




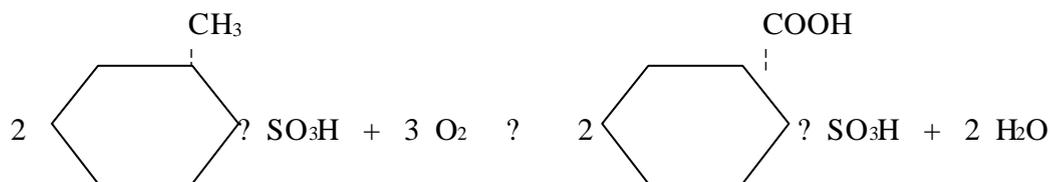
y no se produce “sulfonando” al ácido benzoico, porque la “sulfonación” del ácido benzoico se realizaría de la forma que sigue:



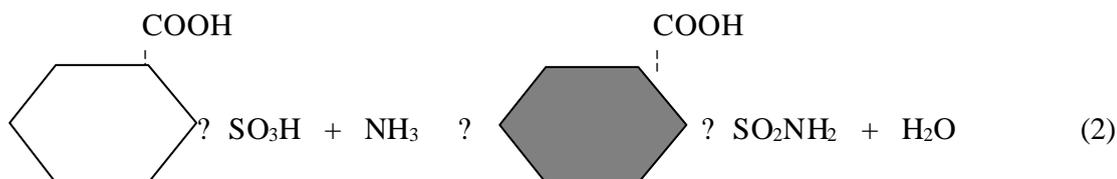
es decir, se produciría el ácido meta-sulfobenzoico, ya que el grupo  $\text{COOH}$  hace deficiente en electrones al átomo de carbono del anillo bencénico unido a él (recuérdese la “palabra” masmeta). Debido a ello, el ácido orto-sulfobenzoico se obtiene a partir del tolueno que, con el ácido sulfúrico concentrado, puede reaccionar así:



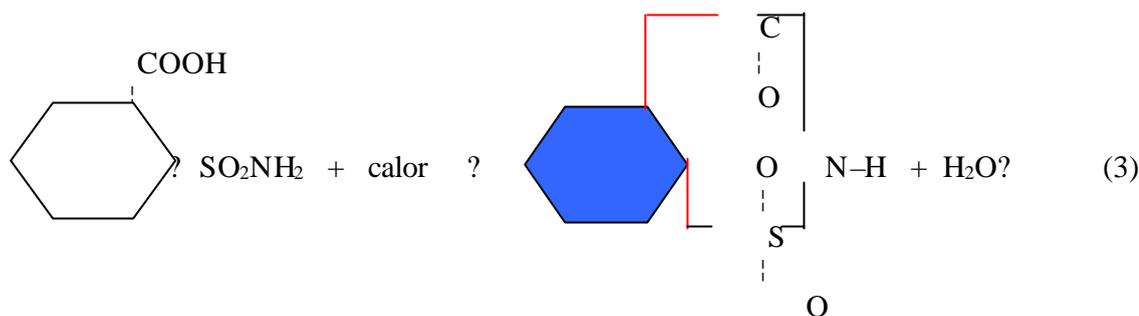
aunque también se forma el compuesto **para** pero en menor proporción que el compuesto **orto**; los ácidos sulfónicos son sólidos solubles en el agua, pero en el sistema (1) hay poca cantidad de agua, porque el ácido sulfúrico por estar concentrado “la retiene”, y por eso precipita el ácido orto-tolueno-sulfónico; después, el sólido, o sea el ácido orto-tolueno-sulfónico, se disuelve en agua y, entonces, oxidando al ácido con un oxidante fuerte se produce el ácido orto-sulfobenzoico; la reacción es:



y la sacarina se produce haciendo pasar, a través de la solución acuosa del ácido orto-sulfo-benzoico, gas amoníaco; en determinadas condiciones reaccionan así:



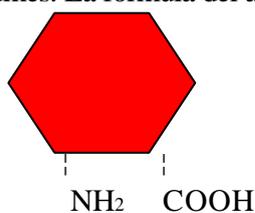
pero este compuesto aún no es la sacarina; los productos obtenidos mediante la reacción (2), al calentarlos, pasan al estado de vapor los moles del agua, tanto los que existían formando la solución acuosa como los generados por la misma reacción (2); también pasan al estado gaseoso los moles de amoníaco que no reaccionaron y que se hubieran disuelto en el agua y, por último y debido al calor, el ácido **orto-sulfamido-benzoico** (que es como se llama el producto de la reacción (2)) se descompone de esta forma:



y ahora sí, ahora hemos producido la sacarina, que también puede llamarse anhídrido orto-sulfamido-benzoico.

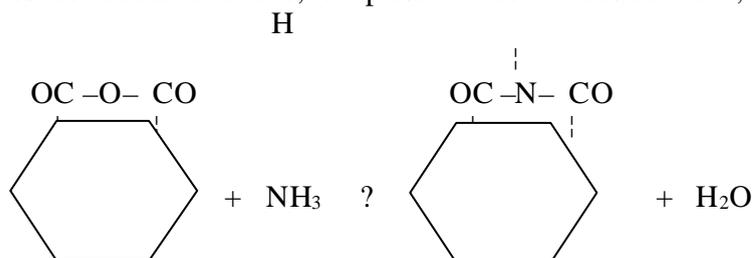
Se dijo que mediante la reacción (1) también se origina el compuesto **para**, aunque en menor proporción que el **orto**; no obstante, la pequeña cantidad del compuesto **para** que se pueda producir, se separa fácilmente al obtener la sacarina mediante la deshidratación (3), ya que el compuesto **para** no se deshidrata; en efecto, como en el compuesto **para** el grupo  $\text{COOH}$  está muy “alejado” del grupo  $\text{SO}_2\text{NH}_2$ , no es posible que estos 2 grupos se unan desprendiendo una molécula de agua. La sacarina se separa del compuesto **para** vertiendo la mezcla producida en agua fría, porque la sacarina es poco soluble en el agua fría.

**ÁCIDO ANTRANÍLICO.**- El ácido antranílico se usa para fabricar el índigo y otros colorantes; también se emplea para fabricar perfumes. La fórmula del ácido antranílico es:

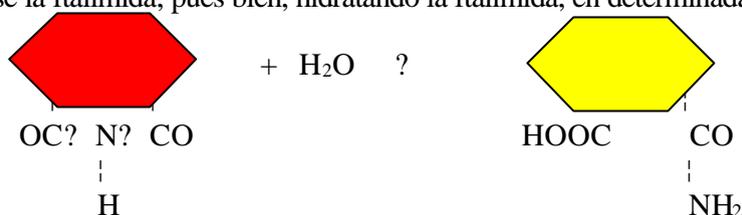


es decir, el ácido orto-amino-benzoico.

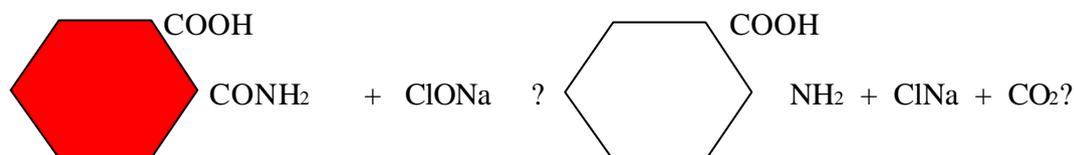
Aún cuando el ácido antranílico pueda obtenerse reduciendo al ácido orto-nitro-benzoico, como suele obtenerse es a partir de la ftalimida. **La ftalimida** es la amida del anhídrido ftálico; al hacer pasar gas amoníaco a través de anhídrido ftálico, en presencia de un deshidratante, se origina la reacción:



produciéndose la ftalimida; pues bien, hidratando la ftalimida, en determinadas condiciones, reacciona así:



produciéndose un ácido que se llama **ácido ftalimídico**, y este ácido se oxida fácilmente con un oxidante no muy “fuerte”, como puede ser una solución acuosa de un hipoclorito o de un hipobromito; se oxida de la siguiente forma:

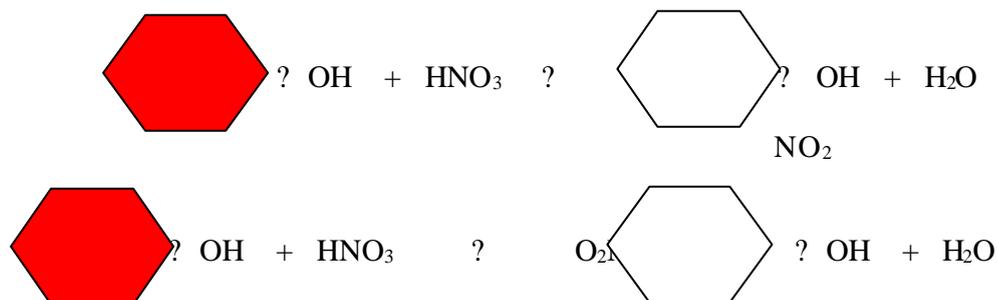


consiguiéndose el ácido antranílico, que se separa del ClNa por ser poco soluble en el agua (bastante menos soluble que el cloruro sódico).

Observe el estudiante que a la ftalimida también se le podría llamar **anhídrido ftalimídico**.

### OTROS COMPUESTOS IMPORTANTES

**NITROFENOLES.-** Al tratar el fenol con ácido nítrico diluido se efectúan estas 2 reacciones:

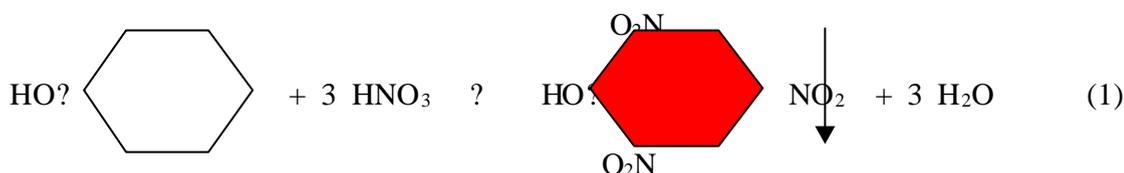


separándose el compuesto **orto** del compuesto **para** simplemente calentando la solución y haciendo pasar vapor de agua a través de ella, porque sólo destila el compuesto orto (el vapor de agua, caliente, sólo “arrastra” al compuesto orto) que, posteriormente, al enfriar esos vapores se transforma en una solución acuosa del orto-nitro-fenol; quiere decirse que conseguimos al mismo tiempo 2 soluciones acuosas: la que queda en el recipiente inicial, que es la solución del para-nitro-fenol, y la que se consigue al enfriar los vapores, que es la solución del orto-nitro-fenol; el ácido nítrico prácticamente desaparece si la mezcla  $\text{HNO}_3 + \text{fenol}$  es equi-molar.

Aclaremos que como el grupo  $\text{OH}$  es electronegativo, el átomo de carbono al que está unido tiene exceso de electrones y, por ello, no puede formarse el compuesto meta (recuérdese la “palabra” masmeta).

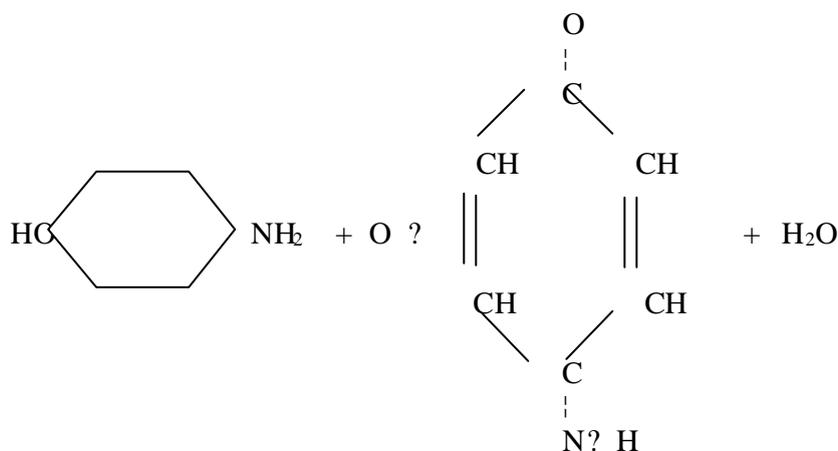
Los nitro-fenoles, aún cuando no sean ácidos “fuertes”, son ácidos más “fuertes” que el fenol y carecen de aplicaciones prácticas directas; se utilizan como productos intermedios para obtener otros compuestos.

Se acaba de demostrar que los nitro-fenoles se producen tratando el fenol con ácido nítrico diluido, que es lo mismo que decir que se obtienen nitrando el fenol “débilmente”. Con nitración “fuerte”, que se efectúa tratando el fenol con los ácidos nítrico y sulfúrico concentrados, se genera el trinitro-fenol, que es el ácido pícrico y que ya fue estudiado; la reacción es:



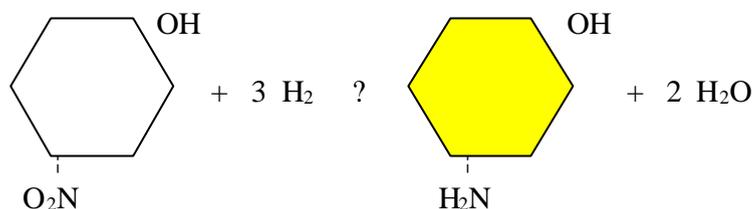
pudiéndose aislar el ácido pícrico por ser el compuesto menos soluble de todos los componentes de la mezcla; los moles de agua generados en la reacción (1) sirven para diluir al ácido sulfúrico, que es quien los “absorbe” pero, adicionando más cantidad de agua a la solución todos los componentes de la mezcla se diluyen, y casi todo el ácido pícrico precipita por ser poco soluble en el agua. Añadamos aquí, por haber sido citada la acidez de los nitro-fenoles, que el ácido pícrico si es un ácido “fuerte” (es poco soluble en el agua pero la poca cantidad del ácido disuelto en el agua está muy ionizada, con una constante de ionización del orden de  $10^{-1}$ ).

**AMINO-FENOLES.**- El para-amino-fenol y sus derivados se utilizan en fotografía como reveladores, porque se oxidan muy fácilmente; se utilizan más los derivados del para-amino-fenol que el mismo para-amino-fenol, y al oxidarse adquieren una estructura quinónica; en teoría se oxidan así:



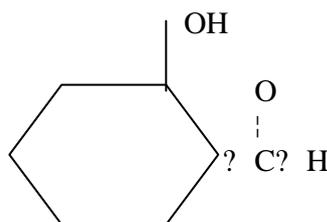
Se obtienen los amino-fenoles reduciendo los nitro-fenoles; un reductor muy adecuado es el gas

hidrógeno; haciendo pasar gas hidrógeno a través de una solución acuosa del para-nitro-fenol (mejor en presencia de un catalizador) se produce el para-amino-fenol; la reacción es:



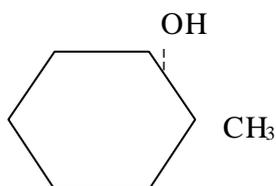
Los amino-fenoles son anfóteros, ya que mediante el grupo  $\text{OH}$  pueden reaccionar como ácidos, y mediante el grupo  $\text{NH}_2$  pueden reaccionar como bases.

**ALDEHIDO SALICÍLICO.-** El aldehido salicílico se utiliza en perfumería, encontrándose en los aceites esenciales de algunas plantas y flores; su fórmula es:

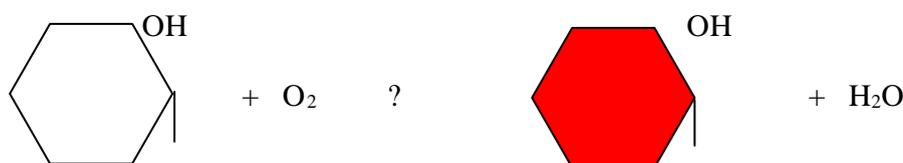


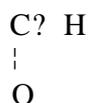
o sea el orto-hidroxi-benzaldehído; compárense las fórmulas del ácido salicílico y del aldehído salicílico; son exactas excepto en los grupos ácido y aldehído.

El aldehído salicílico puede obtenerse oxidando el orto-metil-fenol (que también puede llamarse orto-hidroxi-tolueno) en presencia de un deshidratante; los “metil-fenoles”, orto, meta ó para, se llaman **creosoles**; el orto-creosol tiene la fórmula:

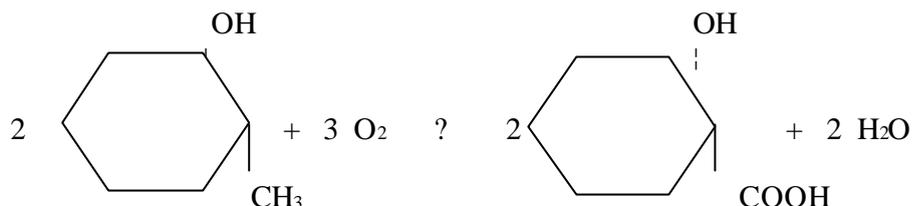


y al oxidarlo parcialmente en presencia de un deshidratante se transforma en el aldehído salicílico, según la reacción:



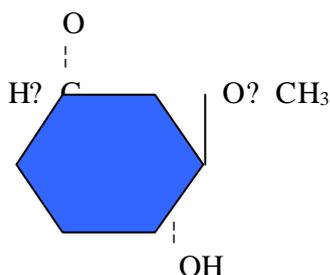


pero si se oxida totalmente llegamos a producir el ácido salicílico, de acuerdo con esta otra reacción:



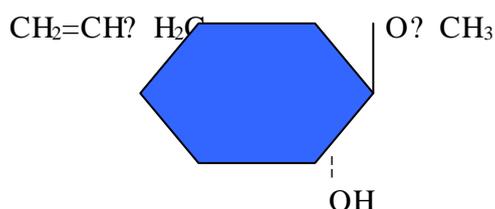
De todas formas, siempre, al fabricar el aldehído salicílico se produce algo de ácido salicílico, pero se separan fácilmente porque el aldehído salicílico es líquido y el ácido salicílico es sólido, por supuesto a las temperaturas ambientales.

**VANILLINA.-** La vanillina es muy utilizada en la industria alimentaria por tener un sabor muy agradable; su fórmula es:



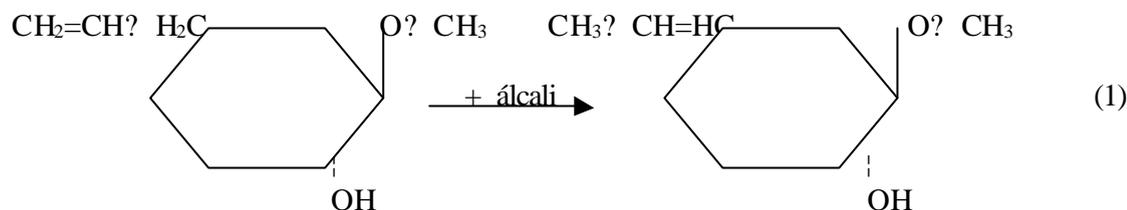
o sea, es un benzaldehído con un grupo  $\text{OH}$  en posición **para** con respecto al grupo aldehído, y con un grupo oxi-metano en posición **meta**, también con respecto al grupo aldehído; puede denominarse la vanillina así: meta-metoxi-para-hidroxi-benzaldehído o, también, meta-oximetil-para-hidroxi-benzaldehído.

La vanillina, que es un sólido con olor a vainilla, suele obtenerse oxidando un compuesto que se llama **eugenol**; el eugenol se encuentra libre en la Naturaleza (en las esencias de algunos vegetales, como el clavo) y su fórmula es:

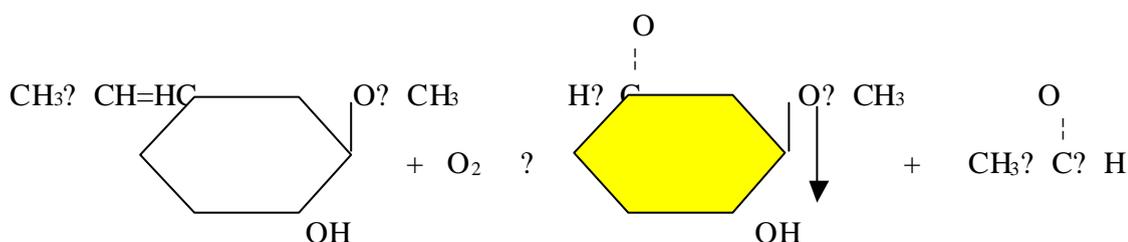


Obsérvese que para producir la vanillina, a partir del eugenol, interesa “romper” el doble enlace del radical propileno pero, si “rompemos” el doble enlace del radical propileno del eugenol, su cadena de 3

átomos de carbono queda reducida a una cadena de 2 átomos de carbono, con lo que no se conseguiría la vanillina; el proceso a seguir es transformar el eugenol en el denominado **iso-eugenol**, de acuerdo con la reacción:

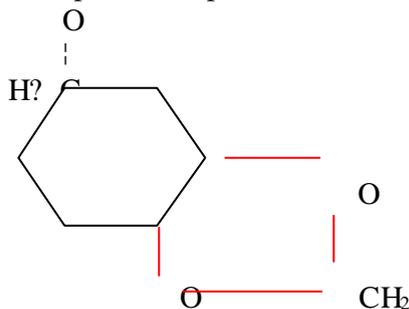


El eugenol es poco soluble en el agua, pero su solubilidad aumenta en las soluciones acuosas alcalinas efectuándose, entonces, la reacción (1); se explica teóricamente la reacción (1) por la tendencia de los álcalis a “atraer” átomos H (fíjense en que en el iso-eugenol los átomos H están más “fuera” de la molécula que en el eugenol); después, adicionando a la solución acuosa alcalina del iso-eugenol un oxidante, se genera la vanillina; la reacción es:



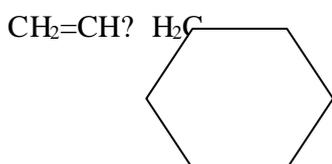
precipitándose la vanillina al concentrar la solución (téngase en cuenta que la vanillina es sólida y el etanal es líquido en las condiciones ambientales; la vanillina funde a unos 80° C).

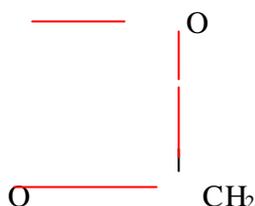
**PIPERONAL.**- El piperonal se utiliza en perfumería por tener un olor muy agradable; su fórmula es:



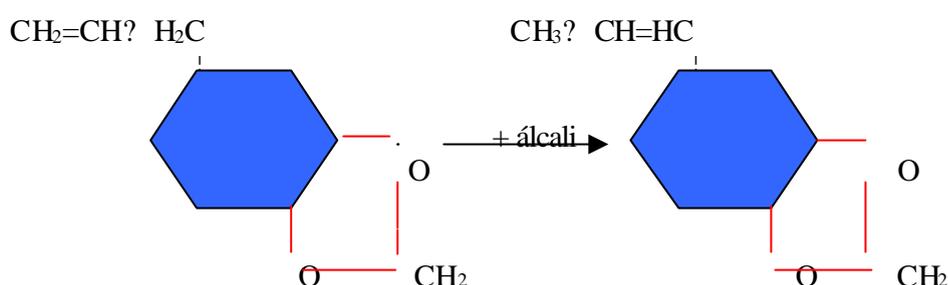
o sea, un benzaldehído con un grupo **dioximetileno** unido a los átomos de carbono que están en las situaciones meta y para, con respecto al átomo de carbono unido al grupo aldehído.

Se obtiene el piperonal de una forma análoga a como se obtiene la vanillina, pero a partir del **safrol** en lugar de a partir del eugenol; el safrol se encuentra en las esencias de algunos vegetales, como por ejemplo el sasafrás, y tiene esta fórmula:

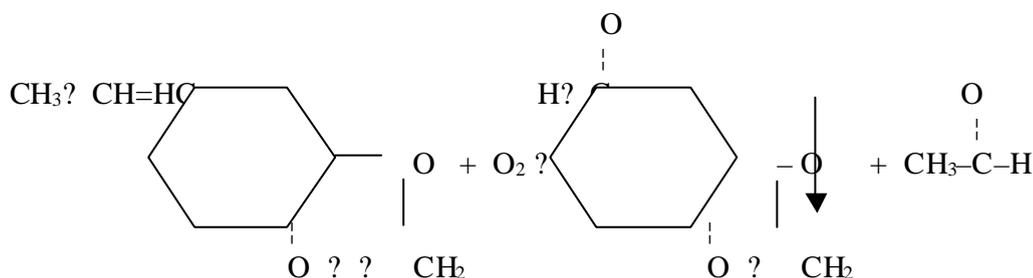




Primeramente el safrol (igual que el eugenol; se pueden repetir los mismos conceptos que se dijeron para el eugenol) se vierte en una solución acuosa alcalina, transformándose en el **iso-safrol**, de acuerdo con la reacción:



y, posteriormente, se oxida la solución alcalina del iso-safrol según esta otra reacción:

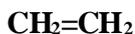


precipitándose el piperonal al concentrar la solución (téngase en cuenta que el piperonal es sólido en las condiciones normales; el piperonal funde a unos  $40^\circ\text{C}$ ).

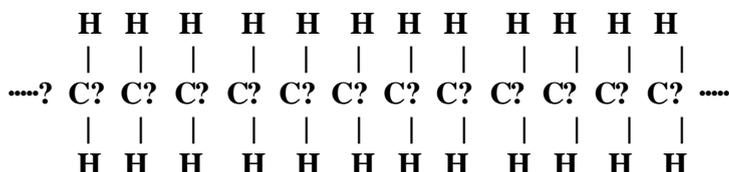
El alumno habrá observado que estudiando la vanillina (la que "sabe" bien) es muy fácil el estudio del piperonal (el que "huele" bien).

## POLÍMEROS

Por el nombre genérico de polímeros se conoce a unas sustancias cuyas moléculas pueden calificarse como moléculas "gigantes" y que, además, esas moléculas "gigantes" se forman al unirse moléculas normales ó simples (la palabra polímeros quiere decir muchos-meros ó muchos-simples). A la reacción que se efectúa cuando se unen las moléculas normales, para generar las moléculas "gigantes", se la llama reacción de polimerización. Por ejemplo, consideremos la molécula del eteno ó etileno:



y esta otra molécula:



que continúa, a la derecha y a la izquierda, con más grupos  $\text{CH}_2$ ; fíjense que, en los 2 casos, a cada átomo de carbono le “corresponden” 2 átomos de hidrógeno, por lo que la proporción entre átomos de carbono y átomos de hidrógeno es la misma en las 2 moléculas; pues bien, la segunda molécula se genera por polimerización del etileno, y se denomina **polietileno**.

De todos los polímeros los más importantes son los plásticos y, debido a que está ampliamente difundida la utilización de los plásticos, es frecuente que a las materias primas de las industrias que elaboran objetos de plásticos se las denominen polímeros, aunque esa denominación sea incorrecta porque hay polímeros que no son plásticos; los 4 grupos fundamentales de polímeros son los que siguen:

**plásticos**  
**resinas**  
**elasto-plásticos y**  
**fibras sintéticas.**

Es importante destacar que los polímeros tienen unas propiedades físicas y químicas muy distintas que las de las sustancias que, al polimerizarse, los originan; por ejemplo, el etileno es un gas en las condiciones normales, y el polietileno es un sólido; el etileno reacciona (por adición, desapareciendo el doble enlace) con numerosos compuestos, y el polietileno es muy estable.

Los polímeros suelen ser inertes químicamente, resistiendo bien a los ácidos, a las bases y a los agentes atmosféricos. En cuanto a las propiedades físicas, unos son muy resistentes a la rotura y al desgaste, otros son buenos aislantes eléctricos, otros son elásticos, etc...; quiere decirse que su gama de utilidades es muy amplia. Además, como sus densidades varían entre 0'9 y 1'5, son fácilmente manejables; añadamos una última propiedad: pueden adquirir colores diversos mezclándolos con óxidos metálicos pulverizados.

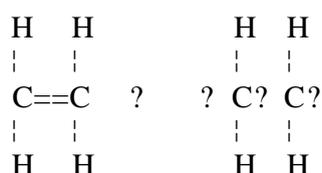
## PLÁSTICOS

El calificativo de plástico se aplica a las sustancias que se moldean con facilidad (que cambian de forma con facilidad); se denominan polímeros plásticos a los polímeros que, mediante calor, podemos conseguir elaborar con ellos cualquier tipo de objeto y, después, al enfriarlos a la temperatura ambiente, teniendo los objetos fríos el modelo (la forma) adquirido en el molde cuando se calentaron, son bastante estables y resistentes a los agentes físicos (excepto al calor; el calor suele ablandarlos) y químicos; no obstante, algunos polímeros plásticos son “atacados” por determinados agentes químicos.

Con plásticos se construyen botellas, sacos, tubos, recubrimientos de conductores eléctricos, mesas, sillas, carrocerías e, incluso, embarcaciones ligeras; su gama de aplicaciones es tan amplia que algunos científicos han llegado a afirmar que la era actual es la era del plástico. Fijémonos en lo que tenemos a nuestro alrededor; podemos ver un bolígrafo cuyo mango es de plástico, un teléfono cuyo conjunto exterior es de plástico, una carpeta de plástico, unas “tomas” de corriente eléctrica de plástico, etc...; quiere decirse que estamos utilizando objetos de plásticos en cantidades importantísimas; el plástico ha reemplazado en notables usos a materias tan fundamentales como el vidrio, la madera, los metales, las fibras textiles naturales, el cuero, etc...

Se van a estudiar los compuestos plásticos más usuales.

**POLIETILENO.-** El eteno, o etileno, puede considerarse como la materia prima más importante de todas las materias primas utilizadas para la elaboración de plásticos. Al estudiar el etileno se dijo que, en presencia de catalizadores y en determinadas condiciones, **se origina la denominada “apertura de su doble enlace”**; recordémosla:



Bien, pues al efectuarse la “apertura” de gran número de moléculas, las moléculas de los etilenos “abiertos” se une entre sí (a través de los enlaces libres) formándose el compuesto llamado polietileno, cuya fórmula simplificada es:



que quiere decir que se repite  $n$  veces (un número elevado de veces) el grupo “encerrado” entre los corchetes.

La polimerización del etileno (o, lo que es lo mismo, la “apertura de su doble enlace”) se conseguía, antes, sometiéndolo a altas temperaturas y a muy altas presiones; en la actualidad se han descubierto catalizadores mediante los que se consigue, la polimerización del etileno, a temperaturas no muy altas y a presiones del orden de las 50 atmósferas.

Pero el polietileno es más complejo de como se acaba de decir. Comencemos diciendo que es más correcta la denominación de polietilenos, en plural, porque hay muchos tipos de polietilenos, ya que existen los denominados polietilenos de baja densidad y los llamados polietilenos de alta densidad; los polietilenos de baja densidad tienen cadenas de átomos de carbono más cortas que los polietilenos de alta densidad; aclaremos que el peso molecular de los polietilenos varía entre 13.000 y 23.000.

Dentro de los polietilenos de baja densidad, que podemos definir como aquellos cuya densidad es del orden de 0,92 y que comienzan a fundirse entre los 94° C y los 97° C (o sea, antes de alcanzar los 100° C), hay varios tipos de polietilenos con aplicaciones específicas: unos son más adecuados para hacer bolsas, otros para hacer tubos, otros para hacer botellas, etc... En todos los procesos de

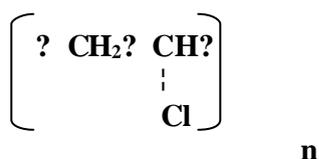
fabricación el polietileno se funde, en las máquinas de fabricación del objeto de que se trate, calentándolo mediante resistencias eléctricas y, durante el proceso, dentro de la máquina productora del objeto de que se trate, la masa del polietileno fundido adquiere la forma del objeto a fabricar ; después se extrae el polietileno fundido de la citada máquina productora y se enfría, solidificándose y transformándose en el objeto (bolsa, tubo, botella, etc...) que elabora la correspondiente máquina de fabricación.

Lo que **se ha dicho para los polietilenos de baja densidad es válido para los polietilenos de alta densidad**, siendo la densidad de estos últimos del orden de 0'95, y comienzan a fundirse a poco más de los 100° C. No obstante, para que los polietilenos adquieran la fluidez suficiente para su moldeo, las temperaturas a las que hay que calentarlos en las máquinas de fabricaciones de objetos son unos 50° C superiores a las acabadas de indicar; los polietilenos de baja densidad se moldean a temperaturas ligeramente inferiores a los 150° C, y los de alta densidad se moldean a temperaturas ligeramente superiores a los 150° C.

Con los polietilenos de alta densidad se pueden elaborar los mismos objetos que con los polietilenos de baja densidad, pero hay una importante diferencia: los objetos fabricados con polietilenos de alta densidad son más resistentes (y más duros, de mayor dureza) que los objetos fabricados con polietilenos de baja densidad; se va a citar un ejemplo que aclara perfectamente lo que se acaba de decir; con polietilenos de baja densidad se fabrican las bolsas para las basuras, las bolsas de los supermercados y, en general, las bolsas que sirvan para contener materiales poco pesados pero, con esos polietilenos de baja densidad no se pueden fabricar (porque se romperían) los sacos para cementos, o los sacos para los piensos ni, en general, los sacos que hayan de contener materiales pesados; para elaborar estos sacos se necesitan polietilenos de alta densidad.

Terminemos los polietilenos diciendo que suelen comercializarse en forma de gránulos (por supuesto, son sólidos en las condiciones ambientales) y que su color natural es el blanco; se pueden teñir fácilmente.

**POLICLORURO DE VINILO.**- Otro plástico muy importante es el policloruro de vinilo, cuya fórmula simplificada sabemos que es:



y se produce por polimerización del cloruro de vinilo:

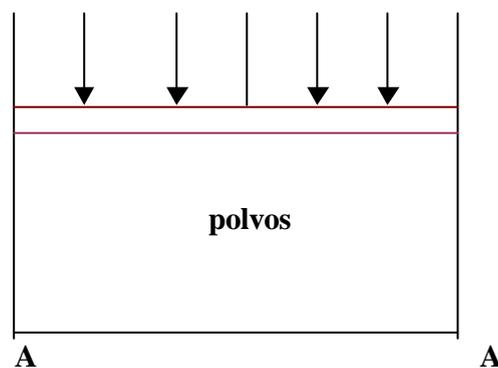


que es el cloruro de etileno (ya se dijo que al radical etileno se le suele llamar radical vinilo). El cloruro de vinilo es un gas en las condiciones normales, pero a -20° C se licua; si a la temperatura de -20° C se vierte el cloruro de vinilo líquido en agua que esté a unos 2° C ó 3° C, se genera una suspensión coloidal siendo el agua el suspensor, o sea una emulsión (recuérdese que las emulsiones son las suspensiones coloidales formadas por 2 líquidos), y en esa situación de emulsión, en determinadas condiciones, se origina la polimerización del cloruro de vinilo consiguiéndose el cloruro de polivinilo ó policloruro de vinilo, que comercialmente se conoce por las siglas P.V.C. (ó P.C.V.), pero aún no hemos producido al verdadero plástico; se explica a continuación como se produce.

El policloruro de vinilo obtenido directamente de la emulsión se descompone al calentarlo, transformándose en un cuerpo esponjoso no plastificable ; quiere decirse que es una resina (más adelante se comprenderá mejor este concepto cuando se estudien las resinas). Para transformar la resina del cloruro de polivinilo en un plástico hay que adicionarle unos compuestos que se **denominan plastificantes y que hacen flexible y moldeable a la resina (porque eliminan sus fuerzas dipolares; o sea los dipolos que generan el cloro y el hidrógeno); el número de plastificantes es elevado; podrían citarse nombres de plastificantes, pero no es práctico porque se olvidan enseguida; diremos solamente que la mayor parte de los plastificantes son compuestos orgánicos, aunque también los hay inorgánicos.**

Analicemos, brevemente, el proceso industrial mediante el que se consigue plastificar a las resinas de policloruro de vinilo. En unas plantas industriales en las que los equipos fundamentales son una mezcladora (donde se mezclan los distintos compuestos) y una homogenizadora (donde se consigue una distribución homogénea de esos distintos compuestos), se introducen pulverizados el plastificante y la resina de policloruro de vinilo y, a la salida de la homogenizadora, se recoge el denominado ~~compuesto~~ de policloruro de vinilo, que es el verdadero plástico y que es el que se conoce comercialmente por las siglas P.V.C., **aunque lo normal es no utilizar la palabra “compuesto”,** (creemos que con objeto de simplificar), y llamar directamente policloruro de vinilo al producto que sale de la homogenizadora.

El P.V.C. que sale de la homogenizadora se encuentra en el estado físico de polvos, y en forma de polvos puede venderse a los fabricantes de objetos de plásticos, pero los polvos son molestos y es necesario, porque así lo exige el mercado, transformar los polvos en gránulos, cosa que se consigue tratando los polvos en unas máquinas denominadas granuladoras; hay varios tipos de granuladoras y vamos a describir el tipo más simple; si se someten los polvos (ligeramente calentados) a elevada presión en un equipo industrial cilíndrico que, en esquema, sea así:



y en la base A-A existen unos orificios circulares cuyos diámetros sean, por ejemplo, de 3 mm., los polvos prensados salen por esos orificios transformados en cilindros (los cilindros tienen, por supuesto, un diámetro de 3 mm), y al cortar los cilindros cada 3 mm de su longitud se consiguen los gránulos.

Los P.V.C. pueden tener los colores que se deseen ; para ello, al iniciar el proceso en las plantas industriales citadas antes (mezcladora y homogenizadora) se adicionan a los componentes de la mezcla óxidos metálicos pulverizados; el color que adquiere el plástico depende del óxido metálico que se le adicione. Este mismo proceso industrial, o sea con mezcladora y con homogenizadora, es el que se utiliza

para colorear los polietilenos y, en general, para colorear cualquier material plastificable.

A los P.V.C. se les pueden añadir (pero, ojo, hablamos ahora de las fábricas de objetos de P.V.C.), y en cantidades notables, diversos aditivos baratos que reduzcan el valor de los objetos a fabricar, consiguiéndose unos objetos de plásticos relativamente impuros que pueden servir, por ejemplo, para hacer recubrimientos pero lo normal y lo habitual es emplear los P.V.C. puros. Las botellas para envasar aceites tienen que ser, y son, de P.V.C. puro, aunque últimamente el P.V.C. (de las botellas que envasan aceites de P.V.C.) está siendo reemplazado por otro plástico, que estudiaremos más adelante y que se conoce por las siglas P.E.T.

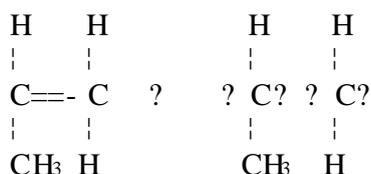
Puede intuirse, no sólo por lo que se acaba de exponer sobre el policloruro de vinilo sino también por lo que se expuso cuando se estudiaron los polietilenos, que son muchas las clases que hay tanto de los polietilenos como de los P.V.C., y que cada clase es el material plástico más adecuado para elaborar cada uno de los muy diversos objetos que pueden fabricarse con estos 2 importantes plásticos.

**POLIPROPILENO.**- El propileno (o propeno), cuya fórmula es:

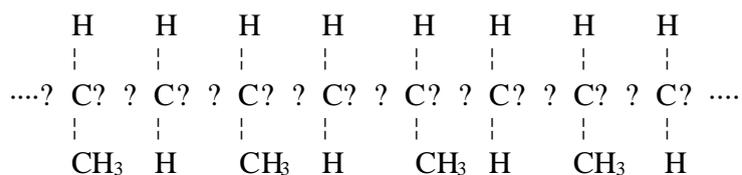


se produce, igual que el etileno, sometiendo los gases de los petróleos al tratamiento llamado cracking, pero controlándolo (aplicando el cracking parcialmente) para no llegar a la rotura total de los enlaces de todas las moléculas, ya que podrían romperse también los enlaces de las moléculas del propileno; quiere decirse que si, en un momento determinado, el cracking se suspende y los gases producidos son sometidos a presión, puede separarse el propileno, porque es el gas que primeramente se licua de todos los gases generados por el cracking, en el supuesto de que se hayan roto los enlaces de las moléculas de 4 átomos de carbono. No obstante, si los gases generados por el cracking contuvieran buteno (ó butileno) no existe inconveniente alguno: primero se licua el buteno y después se licua el propeno.

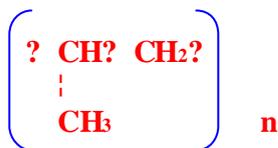
El propileno se polimeriza sometándolo a un tratamiento análogo al utilizado para polimerizar al etileno; la reacción de “apertura del doble enlace” del propileno es:



y al unirse las moléculas “abiertas”, unas con otras, se obtiene el polipropileno, cuya fórmula desarrollada es:



y la simplificada:



El polipropileno puro tiene el inconveniente de que no es estable a bajas temperaturas; a bajas temperaturas el polipropileno puro se vuelve frágil, y se rompe con facilidad cuando su espesor es pequeño; este inconveniente ha sido corregido adicionándole estabilizantes (empleando mezcladoras y homogenizadoras, como se dijo anteriormente para procesos análogos).

El polipropileno es muy usado para fabricar las denominadas rafias, que son unas cuerdas de plástico de gran resistencia.

Las rafias se fabrican con unos equipos instalados unos a continuación de otros, formando una línea de fabricación. Las líneas de fabricación de las rafias constan:

1°. **Equipo de calentamiento** mediante resistencias eléctricas, donde el polipropileno es calentado a cerca de 200° C para que adquiera la suficiente fluidez.

2°. **Equipo de laminación.** El polipropileno sale del equipo de calentamiento a través de una ranura delgada (**de menos de 1 mm de espesor**) de, por ejemplo, 1 metro de ancho; la lámina de polipropileno fundido que sale de la ranura delgada se sumerge en un baño de agua para bajarle un poco su temperatura (para que adquiera una determinada solidez) y, después, se hace pasar la lámina de polipropileno a través de pares de rodillos cilíndricos que concluyen su laminación; la laminadora son precisamente esos pares de rodillos cilíndricos; quiere decirse que al finalizar este segundo proceso el polipropileno queda transformado en una lámina continua.

3°. **Equipo de corte.** En este equipo la lámina continua es cortada longitudinalmente, mediante discos cortantes verticales, con los que se divide a la lámina continua en 6 ó en 7 láminas de anchos más pequeños, y todas ellas también continuas.

4°. **Equipo de torcido.** En el equipo de torcido cada lámina (cada una de las 6 ó 7 láminas acabadas de citar) es “retorcida” hasta adquirir la forma de cuerda que es, precisamente, la rafia.

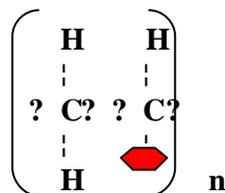
También se utiliza el polipropileno para aumentar la rigidez de ciertas piezas plásticas. Por ejemplo, con polietilenos de alta densidad pueden fabricarse bidones de 200 litros, o de 300 litros; estos bidones tienen una “boca” circular que es por donde se llenan y por donde se vacían, y que puede ser (la “boca”) de unos 30 cm. de diámetro; la citada “boca” tiene que ser cerrada mediante una tapa; pues bien, si la tapa se fabrica con polietileno existe la posibilidad de que se “alabee” (de que se tuerza) al ser manipulada; **fabricando la tapa con una mezcla de polietileno y de polipropileno, se aumenta la rigidez de la tapa y no se “alabea” al ser manipulada.**

Podría preguntarse el alumno si las rafias pueden fabricarse con polietilenos; evidentemente sí, pero serían poco resistentes.

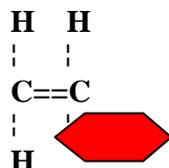
Concluamos el polipropileno exponiendo que también se utiliza para fabricar objetos de los más

variados tipos y usos, por ejemplo recogedores de basuras.

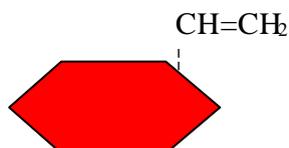
**POLIESTIRENO.**- Sabemos que la fórmula simplificada del poliestireno es:



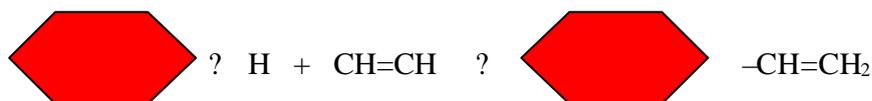
pero comencemos por el estireno, cuya fórmula es:



aunque es mejor darle mayor importancia a la molécula del benceno y, por eso, la fórmula anterior vamos a colocarla de la forma que correspondería al fenil-eteno (el radical del benceno también se denomina radical fenilo ó radical fenil), o sea así:

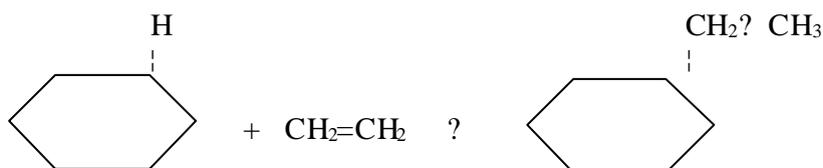


El fenil-eteno, ó etileno-benceno, ó estireno, se obtiene a partir del benceno; en determinadas condiciones, el benceno y el acetileno reaccionan de esta manera:



(el anillo bencénico, como se sabe, tiene 6 átomos de hidrógeno, pero se le ha señalado solamente 1 átomo de hidrógeno para comprender mejor el origen de los 3 átomos de hidrógeno que aparecen en el radical vinilo generado).

También el benceno puede reaccionar con el eteno, en determinadas condiciones; la reacción es:



y para generar el estireno hay que deshidrogenar al etil-benceno conseguido ; la deshidrogenación se efectúa a altas temperaturas y en presencia de un catalizador.

Una vez obtenido el estireno, pasemos a su polimerización; el estireno se polimeriza mediante un proceso análogo al empleado para polimerizar el cloruro de vinilo (a partir de una emulsión), aunque a las temperaturas normales porque el estireno es líquido a las temperaturas normales. Estas polimerizaciones, que implican la unión, o adición, de unas moléculas con otras, se conocen por el nombre de **polimerizaciones por adición**, para distinguirlas de otro tipo de polimerización, que son las polimerizaciones que, al realizarse, se producen desprendimientos de moléculas (generalmente desprendimientos de moléculas del agua) y que se conocen por el nombre de **polimerizaciones por condensación** ; la polimerización mediante la que se obtiene el polietileno-tereftalato es por condensación y se analiza en el próximo capítulo.

Bien, pues el poliestireno es un plástico transparente (aunque puede colorearse) y frágil, muy empleado para hacer las pantallas protectoras de los tubos de iluminación (de los tubos fluorescentes); es parecido al cristal; también se utiliza como aislante eléctrico; el poliestireno deja de ser frágil cuando el estireno se copolimeriza con otros productos; aclaremos que copolimerizar es realizar 2 polimerizaciones al mismo tiempo; por ejemplo, el butadieno se polimeriza y el estireno también se polimeriza pero, si las 2 sustancias, butadieno y estireno, se polimerizan mezclados, que eso es precisamente la **copolimerización**, lo que se consigue es un caucho sintético llamado “buna”, y en este polímero llamado “buna” el poliestireno ~~no es frágil~~; estos conceptos serán ampliados al estudiar los elasto-plásticos.

Si el poliestireno se somete a un complicado proceso industrial se obtiene el llamado poliestireno expandible; el poliestireno expandible, ó expansionable, tiene la propiedad de expansionarse cuando se calienta con vapor de agua, a unos 100° C de temperatura, durante un tiempo determinado y siendo la presión del vapor del agua de alrededor de 0'2 atmósferas; este último proceso se realiza en unos aparatos denominados **pre-expansores**, porque la expansión del poliestireno no ha sido completa ; después, el poliestireno pre-expansionado **pasa a unos aparatos llamados bloqueras**, porque el poliestireno queda bloqueado entre 2 moldes; calentando las bloqueras, el poliestireno que está metido dentro de ellas se acaba de expansionar totalmente, quedando ajustado a los moldes de las bloqueras; finalmente se abren los moldes de las bloqueras y se obtiene la pieza definitiva con la forma que le han dado los moldes de las bloqueras, que suele ser en forma de cajas o de paralelepípedos rectos rectangulares; es normal que el alumno se pregunte que a qué viene tanto “rollo”; ahora lo comprenderá.

Se acaba de describir la forma de fabricar un producto de enormes aplicaciones: el llamado “corcho” blanco; en efecto, de poliestireno expandido son las cajas, blancas y muy ligeras de peso, con las que se embalan las piezas y objetos que necesiten un transporte seguro, protegido. **El “corcho” blanco tiene 2 propiedades fundamentales: densidad muy baja y un importante poder aislante**; las piezas paralelepípedicas citadas antes pueden ser empleadas como aislante barato (el corcho es mejor aislante pero es mucho más caro), y últimamente se están usando para fabricar con ellas, cortándolas, piezas que sustituyen a las bovedillas y a otros elementos de la construcción; por ejemplo, las bovedillas convencionales de hormigón, además de ser algo pesadas, no son aislantes y, esas mismas bovedillas, pero de poliestireno expandido, tienen casi la misma resistencia que las de hormigón, prácticamente carecen de peso y, lo que es más ventajoso, aíslan los pisos unos de otros.

¿Cómo se consigue que el poliestireno se transforme en expansionable?; primeramente digamos que son muy pocas las factorías que lo elaboran; en Europa 4 ó 5 (nos referimos al año 2000); se sabe que al

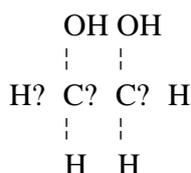
poliestireno se le adiciona un "líquido" muy volátil y que, al volatilizarse ese líquido, se origina la separación de las moléculas de poliestireno unas de otras (se dice que ese "líquido" es el pentano); pero, además, adicionan al estireno (antes de polimerizarlo) otros compuestos que, parece ser, son secretos de cada fábrica. **Particularmente opinamos que la emulsión del estireno y su posterior polimerización es realizada mezclándolo con pentano, en lugar de mezclándolo con agua.**

**POLIETILEN-TEREFTALATO.-** El polietilen-tereftalato (aunque no es necesario, se ha preferido separar su denominación con un guión para que la palabra no sea demasiado larga) es un plástico que modernamente se está utilizando mucho para fabricar las botellas que han de contener a las bebidas refrescantes ya que, en forma de botellas, tiene unas características físicas (elasticidad, dureza, impermeabilidad, etc...) tales que hacen que las botellas sean muy resistentes; las botellas de polietilen-tereftalato, llenas de su líquido, pueden ser tiradas "por lo alto" y sufrir golpes sin deteriorarse; además, esas botellas tardan años en perder el gas  $\text{CO}_2$  disuelto en el líquido contenido en ellas.

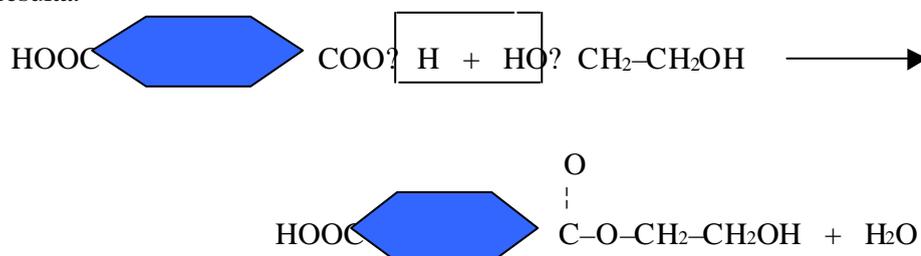
Para comprender mejor la composición del polietilen-tereftalato, vamos a completar la nomenclatura (iniciada al estudiar los ácidos aromáticos) de los ácidos ftálicos. Cuando 2 grupos carboxilos están unidos a una misma molécula del benceno, al ácido resultante se le denomina ácido ftálico; sin embargo, la denominación de ácido ftálico se "reserva" sólo para el orto; al ácido **meta** se le llama **ácido isoftálico**; al ácido **para** se le conoce por el nombre de ácido **tereftálico**; los 3 ácidos pueden obtenerse oxidando los xilenos (el ácido ftálico, como ya se dijo, también se obtiene oxidando al naftaleno). El ácido tereftálico es, por tanto:



Bien, pues si este ácido se esterifica con etilen-glicol, que también se denomina simplemente glicol (los glicoles son los alcoholes saturados que tienen dos o más grupos  $\text{OH}$ ), cuya fórmula es:

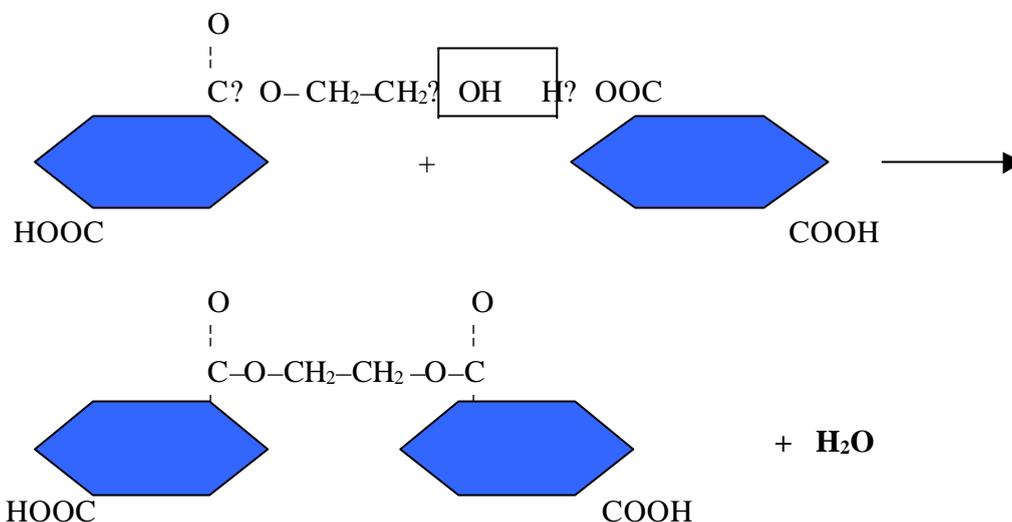


resulta:

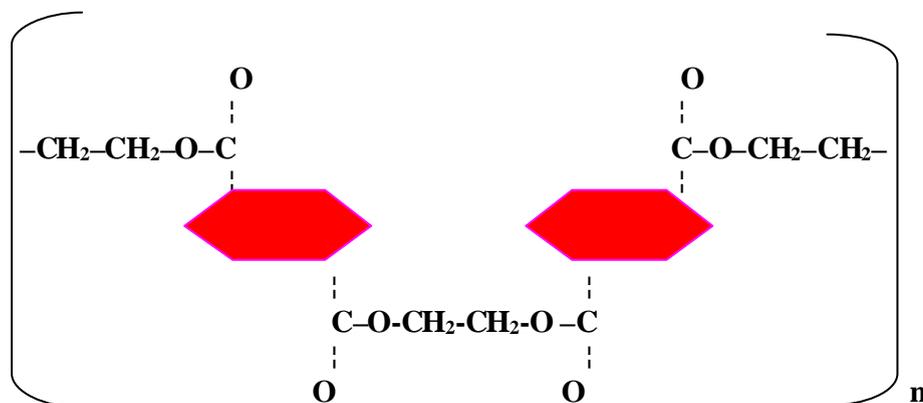


reaccionando los átomos que están dentro del recuadro para generar agua y, lo que se ha producido es, realmente, un éster porque ha reaccionado el átomo  $\text{H}$  del ácido con el radical  $\text{OH}$  del alcohol; pero

la reacción continua con el otro radical  $\text{OH}$  del alcohol; en efecto, en determinadas condiciones se efectúa esta otra reacción:



también reaccionando los átomos que están dentro del recuadro generando agua; pero la cosa no acaba aquí porque, en las mismas determinadas condiciones que sirvieron para realizar la anterior reacción, reaccionan los grupos carboxilos (del compuesto producido) situados en posición para con otras moléculas del glicol, continuando la operación de reaccionar los grupos carboxilos de los ácidos tereftálicos con los grupos hidroxilo de los glicoles un número elevado de veces, siendo el resultado final el polímero:



que es una polimerización por condensación, ya que se desprenden moléculas del agua; esta última fórmula es la fórmula simplificada del polietileno-tereftalato, conocido comercialmente por las siglas P.E.T. ó PET.

Recordemos que, al estudiar el poliestireno, se dijo que la polimerización por condensación implica el desprendimiento de moléculas, generalmente de moléculas del agua.

Además de en gránulos para fabricar botellas, también el PET puede elaborarse en forma de fibras; de polietileno-tereftalato es la fibra sintética **llamada terylene**.

También el PET, y gran número de plásticos, pueden elaborarse en forma de barras, de planchas, de láminas, etc..., aunque, de momento, estos últimos productos elaborados con los plásticos suelen tener dimensiones pequeñas.

## RESINAS

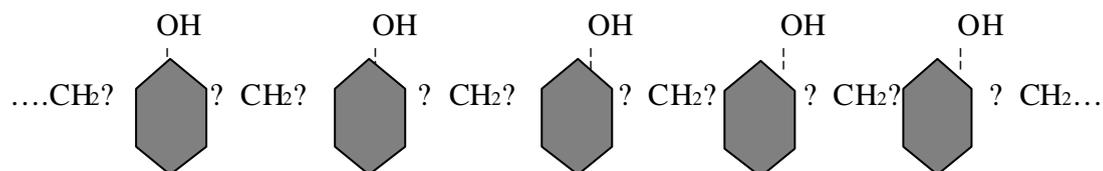
No está concretada la diferencia que hay entre una resina y un plástico; sometiendo algunas resinas a determinados tratamientos se convierten en materias plastificables, o sea en plásticos. Dado que hay resinas naturales, y que todos los plásticos son artificiales, parece correcto el que la resina tenga cierta prioridad sobre el plástico; debido a ello algunos científicos opinan que la palabra resina sirva, a la vez, para designar a las resinas y para designar a los plásticos; respetando esta opinión, las resinas se dividen en 2 grupos; son:

1º. **Resinas termoplásticas;** las resinas termoplásticas son las que, al calentarlas, se vuelven maleables, o sea que se vuelven plásticas, y pueden moldearse fácilmente para transformarlas en los más diversos tipos de objetos que, al enfriarlos a la temperatura ambiente, se endurecen. Las resinas termoplásticas son los plásticos.

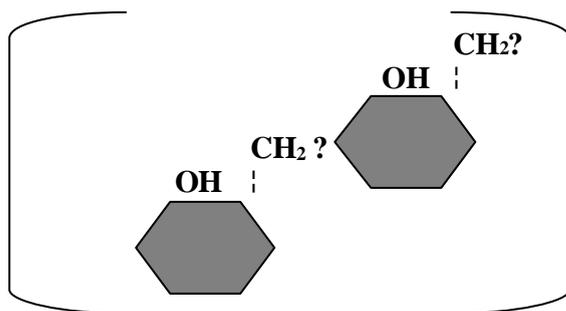
2º. **Resinas termofijas;** las resinas termofijas al calentarlas se quedan “fijas”, y esto quiere decir que no experimentan una transformación tal que se vuelvan plásticas; algunas, al calentarlas, incluso se descomponen (se desmoronan, o se deshacen, o se hinchan,...). Las resinas termofijas son las resinas.

Las resinas se utilizan para hacer colas, pinturas, barnices, lacas, adhesivos, etc..., y además objetos “duros”, como se explicará más adelante. Las pinturas elaboradas con resinas termofijas se llaman, vulgar e incorrectamente, pinturas plásticas.

Las resinas más abundantes en el mercado son las resinas fenólicas. Al estudiar el fenol se dijo que cuando reacciona con el metanal genera el compuesto:



cuya fórmula simplificada es:





$$|$$

$$n$$

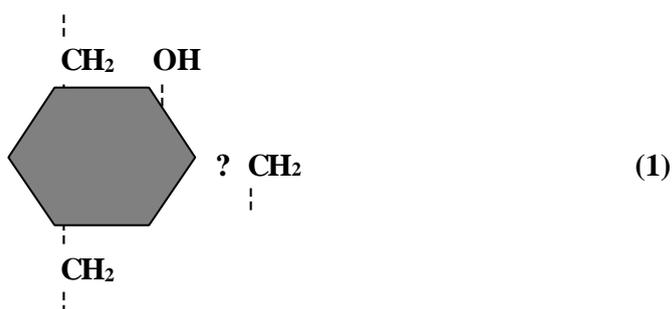
y estas son las resinas fenólicas. También se dijo que las propiedades de las resinas fenólicas varían según las proporciones en las que se mezclen el fenol y el metanal; si se mezcla gran cantidad de fenol con poca cantidad de metanal se obtiene una resina distinta, a la que se obtiene cuando se mezcla gran cantidad de metanal con poca cantidad de fenol. Con exceso de fenol se originan las llamadas novolacas que, aunque sean termoplásticas, no se endurecen al enfriarlas por lo que no pueden considerarse como verdaderos plásticos. Disminuyendo la proporción de fenol se producen 3 tipos de resinas:

disminuyendo algo la proporción fenol se consiguen las resinas denominadas **resoles**,

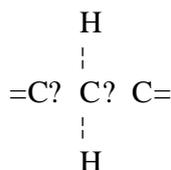
disminuyendo más la proporción de fenol se obtienen las resinas denominadas **resitoles y**

disminuyendo aún más la proporción de fenol resultan las resinas llamadas **resitas**.

Fíjense en que los 3 nombres, resoles, resitoles y resitas, contienen al vocablo res, que son las 3 primeras letras de la palabra resina, y los 2 primeros nombres contienen al vocablo ol porque los resoles y los resitoles tienen mayor proporción de fenol que las resitas; en las resitas el anillo bencénico llega a estar unido a 3 grupos  $?\text{CH}_2?$ , o sea así:



continuando la cadena de la macromolécula por los 3 enlaces libres indicados en la fórmula (1); aplique el alumno la “palabra” masmeta para deducir que el grupo  $?\text{CH}_2?$  no puede situarse en la posición meta con respecto al grupo  $?\text{OH}$ , ni tampoco en las posiciones orto ó para con respecto a los demás grupos  $?\text{CH}_2?$ ; el grupo  $?\text{CH}_2?$  es de signo más en la “regla masmeta”, porque los 2 átomos de hidrógeno hacen que el átomo de carbono unido a esos 2 átomos de hidrógeno sea positivo; no es exactamente un grupo dipolar, ya que su distribución atómica real es:



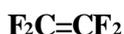
y, por no generarse un dipolo, el átomo de carbono situado en el centro es positivo por la incidencia que en ese átomo ejercen las cargas de los átomos del hidrógeno.

Dentro del grupo de las resinas fenólicas, además de las citadas, si en lugar del fenol utilizamos como materia prima un compuesto análogo, como puede ser un cresol o un xilol (xiloles son los xilenos con un grupo  $-OH$ ), es posible la elaboración de otras resinas que también se conocen por el **nombre de fenólicas**; igual ocurre si en lugar del metanal empleamos otro aldehído que, polimerizado con fenoles, pueda producir resinas; todas estas resinas también se conocen por el nombre de resinas fenólicas; quiere decirse que el grupo de las resinas fenólicas es amplísimo. Resinas fenólicas son las marcas comerciales denominadas bakelita, plaskón, vitrosil, etc...

Aprovechemos el estudio de las resinas para analizar una, muy importante, que se cita al estudiar los compuestos del flúor en la Química Inorgánica: el teflón; el teflón es una resina muy resistente al calor y a los agentes químicos, y su fórmula simplificada es:



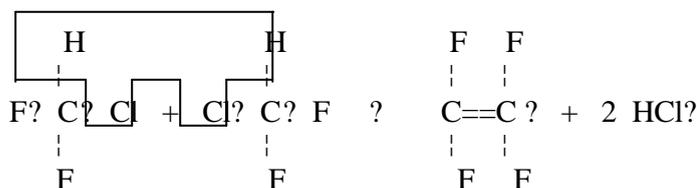
por lo que es fácil intuir que se produzca a partir del tetraflúor-etileno, cuya fórmula es:



Primeramente veamos como podemos elaborar al tetraflúor-etileno; una materia prima fácilmente deducible es el ácido fluorhídrico y otra materia prima, no tan fácilmente deducible, es el cloroformo; en un reactor, mezclando el mismo número de moles de  $H_2F_2$  que de  $CHCl_3$ , calentándolos a  $100^\circ C$  y en presencia de catalizadores, los 2 compuestos reaccionan así:

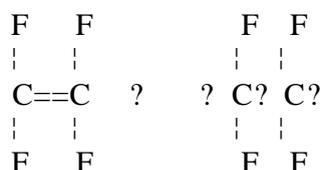


y, al abrir el reactor, se extraen los 2 gases originados que, al enfriarlos, se separan con facilidad porque uno licua antes que el otro. Posteriormente, el cloro-diflúor-metano se introduce en otro reactor y se calienta a unos  $600^\circ C - 700^\circ C$  y, a estas temperaturas, se efectúan roturas de los enlaces  $C-H$  y  $C-Cl$  (no se "rompe" el enlace  $C-F$  porque el átomo del flúor está muy unido, muy "pegado", al átomo del carbono; a mayor temperatura sí llegaría a "romperse" el enlace  $C-F$ ) generándose ácido clorhídrico según la reacción:



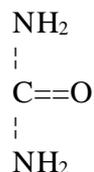
o sea que al efectuarse la rotura de los enlaces  $C-H$  y  $C-Cl$  se unen los átomos señalados entre líneas resultando los productos que la reacción indica; después, al abrir el reactor se extraen los 2 gases producidos que, al enfriarlos, se separan porque el tetraflúor-etileno licua antes que el ácido clorhídrico; **es necesario que el enfriamiento sea rápido para que el HCl no llegue a reaccionar con el  $C_2F_4$ .**

Una vez separado el tetraflúor-etileno, sometiéndolo a una temperatura de unos  $150^\circ C$  y a altas presiones se realiza la denominada "apertura de su doble enlace":

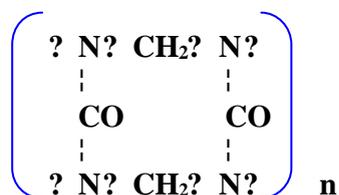


polimerizándose y resultando el teflón; es, por supuesto, una polimerización por adición.

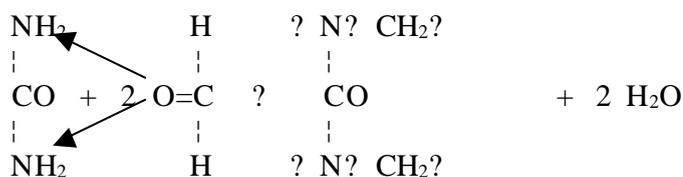
Otras resinas importantes son las resinas de la urea y las resinas de la anilina; el estudio de estas resinas es análogo al de las resinas fenólicas, por lo que nos limitaremos a exponer sus fórmulas. Empecemos con las resinas de la urea; la fórmula de la urea es:



bien, pues la resina fundamental de la urea tiene la fórmula simplificada que sigue:

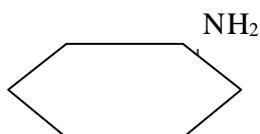


y se produce polimerizando la urea con metanal, según la reacción básica:

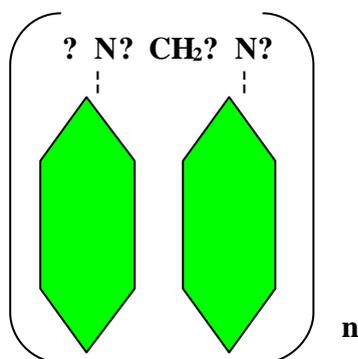


que es una polimerización por condensación; las flechas aclaran como se forman las moléculas del agua y, al reaccionar los 2 átomos de oxígeno de las 2 moléculas del metanal **los grupos CH<sub>2</sub>, de estas 2 moléculas del metanal**, se unen a los átomos de nitrógeno de la molécula de la urea.

Por lo que respecta a las resinas de la anilina, la fórmula de la anilina es:



bien, pues la fórmula simplificada de la resina fundamental de la anilina es:



En las 2 resinas citadas, las de la urea y las de la anilina, las cadenas se consiguen por medio de radicales  $\text{? CH}_2\text{?}$ , y esos radicales se intercalan (generando la macromolécula) cuando reaccionan, la urea ó la anilina, con el metanal, efectuándose polimerizaciones por condensación, ya que se desprenden moléculas del agua.

Terminemos el estudio de las resinas diciendo que algunas, como la bakelita, son sólidos duros que oponen gran resistencia al calor, no reblandeciéndose al calentarlas. Las resinas de la anilina suelen ser sólidos duros, con gran resistencia eléctrica, empleándose para elaborar aparatos de los equipos eléctricos de alta tensión; quiere decirse que no todas las resinas son colas, barnices, lacas, pinturas, etc...que es el concepto “vulgar” con el que se conocen a las resinas; precisamente nosotros comenzamos el estudio de las resinas aludiendo a este concepto “vulgar”, aunque enseguida dijimos que hay muchas resinas “duras”.

## ELASTOPLÁSTICOS

Como su nombre indica, los elasto-plásticos son los polímeros que se pueden moldear (son “plásticos”) y que, una vez solidificados, son elásticos (son “elastos”); dadas estas cualidades, el comportamiento físico de los elasto-plásticos es parecido al de las gomas.

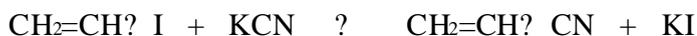
Los elasto-plásticos más usuales son los derivados del acrilonitrilo y del butadieno.

Al estudiar los nitrilos se dijo que la fórmula del acrilonitrilo, que también puede denominarse cianuro de vinilo, es:



y recordemos que se expuso que su polímero se emplea en la fabricación del caucho artificial; ampliemos ahora conceptos.

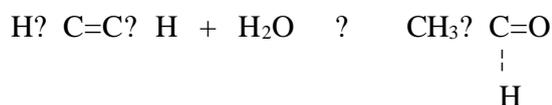
**El acrilonitrilo** se obtiene (se cita un proceso normal de obtención de los nitrilos) haciendo reaccionar un halogenuro de vinilo con cianuro sódico o con cianuro potásico, por ejemplo así:



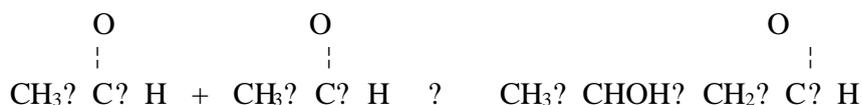
Ahora dejemos el acrilonitrilo; pasemos al butadieno; el butadieno se puede obtener deshidrogenando el buteno que se genera en las refinerías de los petróleos; su fórmula es:



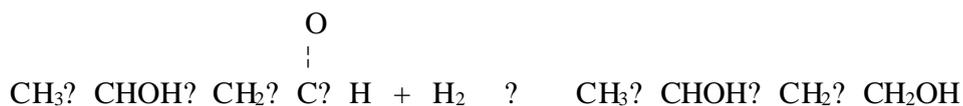
pero como el buteno se consigue aplicando el tratamiento llamado cracking a los gases de los petróleos, y lo económico es aplicar a estos gases un cracking total (con lo que se “romperían” las moléculas del buteno), para producir butadieno es más económico partir de una de estas 2 materias primas que, además, son baratas: el acetileno ó el alcohol etílico; en los 2 casos el procese es análogo y algo complejo; analicemos la obtención del butadieno a partir del acetileno; en determinadas condiciones y en presencia de catalizadores, el acetileno se combina con el agua así:



generándose etanal; después, el etanal, que es un líquido, en determinadas condiciones reacciona consigo mismo según:



seguidamente, el “aldol” (“ald” de aldehido y “ol” de alcohol, unidos, forman la palabra “aldol”) producido puede ser reducido (igual que se reducen todos los aldehidos a alcoholes) para obtener un “diol”; es decir:



y por último deshidratando el “diol” conseguimos el butadieno, o sea:



Si de lo que disponemos es de alcohol etílico, oxidando el alcohol generamos etanal y, a partir del etanal, el proceso es idéntico al acabado de explicar.

El butadieno es un gas que se licua fácilmente; enfriándolo a ? 5° C ya es líquido.

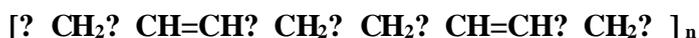
Unos científicos alemanes descubrieron que, en determinadas condiciones y en presencia de sodio pulverizado, se lograba la polimerización del butadieno, resultando un producto análogo al caucho al que llamaron buna; la denominación buna procede de las 2 primeras sílabas de las palabras butadien natrium (natrium es el sodio), que es el nombre que los alemanes dieron al producto, porque suponían que el proceso se iniciaba uniéndose 1 átomo de sodio a 2 moléculas de butadieno, generándose una

sustancia intermedia, el butadieno-sodio-butadieno, y actuando el átomo de sodio de enlazador de 2 moléculas de butadieno; posteriormente (seguimos con la suposición alemana) el mismo átomo de sodio (u otro átomo del sodio), que une a las 2 moléculas de butadieno enlazadas a él, enlaza estas 2 moléculas de butadieno con otra molécula de butadieno, y después con otra más, continuando el proceso hasta elaborar una cadena de moléculas que implican la polimerización; estimamos que también es posible la polimerización si, en lugar del sodio, se empleara el litio o el potasio; la misión de los metales alcalinos en esta polimerización es catalítica, pero no profundicemos más en estos conceptos porque están en desuso.

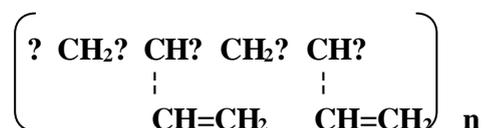
No obstante, el butadieno se puede polimerizar en determinadas condiciones (6 atmósferas y 50° C) sin necesidad de añadirle sodio (el sodio tendría el inconveniente de quedar incrustado entre las macromoléculas del buna, siendo muy difícil su separación), y al polímero obtenido se le sigue llamando **buna**, para respetar el descubrimiento alemán de la polimerización del butadieno, en lugar de denominarlo polibutadieno, que sería su denominación correcta.

Hay varios tipos de bunas, porque si la cadena de la macromolécula es larga (o, lo que es lo mismo, la polimerización es grande), el buna obtenido tiene un comportamiento físico distinto que el buna de cadenas cortas (este concepto de cadenas cortas ó largas es común para todos los polímeros; no se ha repetido otras veces para no ser “pesados”); uno de esos tipos de bunas es la masa elástica parecida al caucho que se citó antes.

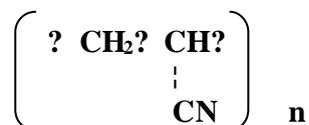
Añadamos a lo anterior que el butadieno puede polimerizarse uniéndose sus moléculas linealmente, o sea así:



o uniéndose sus moléculas en forma ramificada, o sea así:



Volvamos al acrilonitrilo, o cianuro de vinilo; su polimerización (recordemos al poliestireno) da lugar al compuesto:



Bien, pues resulta que como mejor se polimeriza el butadieno (estos son los “secretos” y la “grandeza” de la Química) es copolimerizándolo. En efecto, uniendo un 25 % de acrilonitrilo con un 75 % de butadieno (los tantos por ciento en peso), en determinadas condiciones se polimerizan conjunta y fácilmente (la polimerización conjunta de 2 compuestos distintos, como se dijo y se repite, se llama copolimerización) obteniéndose un producto que se denomina buna-N (la N procede de la primera letra de la palabra nitrilo), que es idéntico a la goma natural pudiendo, incluso, vulcanizarse igual que la goma natural.

Un producto parecido al buna-N se obtiene si, en lugar de con el acrilonitrilo, copolimerizamos el

butadieno con el estireno; a este último producto se le llama buna-S. La copolimerización del butadieno y del estireno también se efectúa con relativa facilidad.

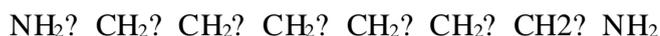
## FIBRAS SINTÉTICAS

Las fibras sintéticas son unos polímeros que, debido a que sus macromoléculas tienen una estructura muy lineal, adquieren fácilmente la forma de fibras, por lo que se utilizan para hacer tejidos, igual que las fibras naturales de lana, de algodón,....; **son las denominadas fibras artificiales.**

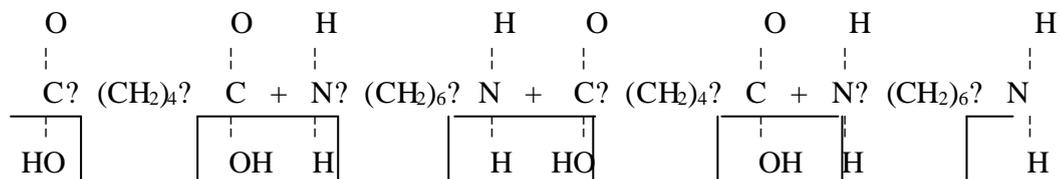
La fibra sintética más conocida es el nylon; hay diversos tipos de nylon, porque el nylon se obtiene polimerizando un ácido que contenga 2 grupos carboxilos con una diamina y, según el diácido utilizado y según la diamina utilizada, resulta una determinada clase de nylon; el ácido que normalmente se utiliza para fabricar el nylon es el ácido adípico, cuya fórmula es:



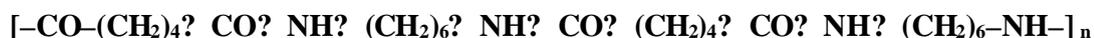
y la diamina más normal es la hexametilén-diamina (o hexanodiamina-1-6), cuya fórmula es:



y los 2, el ácido y la amina, en determinadas condiciones reaccionan así:



uniéndose los átomos que están dentro de los recuadros generando moléculas de agua, o sea que es una polimerización por condensación, resultando un polímero con una estructura muy lineal, cuya fórmula simplificada es:



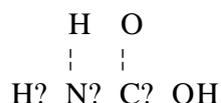
El nylon acabado de analizar se llama nylon-66, porque cada una de las 2 moléculas que lo originan, de ácido y de amina, tienen 6 átomos de carbono; otros tipos de nylon se elaboran a partir de ácidos, también con 2 grupos carboxilos, cuyas moléculas tengan 7, 8, 9 ó 10 átomos de carbono; si, por ejemplo, se polimeriza la hexametilén-diamina con el ácido cuya molécula tenga 10 átomos de carbono, el nylon producido se denomina nylon-610; quiere decirse que el primer número que califica al nylon, o sea el 6, es el de la diamina; el número de átomos de carbono de la molécula de la diamina es el primer número que se coloca detrás de la palabra nylon; el número de átomos de carbono de la molécula del diácido es el segundo número que se coloca detrás de la palabra nylon. Si tenemos en cuenta que, además de la hexametilén-diamina, también es posible la polimerización con la tetrametilén-diamina, con la pentametilén-diamina y con la decametilén-diamina fácil es intuir que el número de tipos de nylon es

muy elevado, pero los más utilizados son los 2 expuestos; el nylon-66 es el habitualmente usado para hacer tejidos, siendo los tejidos del nylon-66 muy ligeros y resistentes; con el nylon-610 se hacen cerdas muy duras y resistentes que, además de para fabricar cepillos de dientes, se emplean en factorías diversas, por ejemplo para hacer redes e hilos de pescadores.

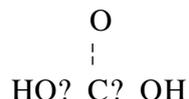
**ESPUMAS DE POLIURETANO.-** Se conocen por el nombre de espumas de poliuretano a unos polímeros utilizados para elaborar colchones, almohadas, esponjas, cojines y objetos análogos; no son realmente elasto-plásticos (ni tampoco resinas, plásticos o fibras), ya que su comportamiento físico es el de un cuerpo que fácilmente se deforma al ser presionado pero que, al dejar de ser presionado, adquiere enseguida sus dimensiones iniciales; su comportamiento físico es análogo al de las esponjas de los mares; con las espumas de poliuretano, como se acaba de decir, se fabrican colchones y, debido a ello, está enormemente extendida su utilización.

Pensamos que las espumas de poliuretano podrían encuadrarse, al clasificar los polímeros, en un quinto grupo que se llamara “espumas”, con lo que los 5 grupos de polímeros serían: plásticos, resinas, elasto-plásticos, fibras sintéticas y espumas; sin embargo, algunos científicos califican a las espumas de poliuretano como resinas.

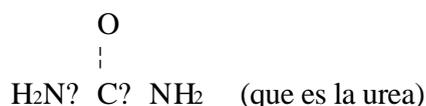
Empecemos por definir a los uretanos; los uretanos son los ésteres del ácido carbámico; el ácido carbámico tiene esta fórmula desarrollada:



por lo que también podría denominarse monoamida del ácido carbónico,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , ya que la fórmula desarrollada del ácido carbónico es:



y la diamida del ácido carbónico es:



Bien pues un uretano es, por ejemplo:



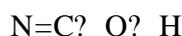
La palabra uretano tiene su origen en la palabra urea, y comparando la fórmula (1) con la fórmula de la urea se deduce que tienen en común al grupo:





Expuesto lo anterior, las espumas de poliuretano se producen cuando se polimerizan 2 sustancias que, además, se polimerizan muy fácilmente (solamente mezclándolas en las condiciones ambientales) y que son: toluendiisocianato y unos polialcoholes complejos denominados polioles.

El toluendiisocianato es, por supuesto, un derivado del tolueno; por lo que respecta al isocianato recordemos que el ácido ciánico tiene esta fórmula desarrollada:



y el ácido isociánico esta otra:



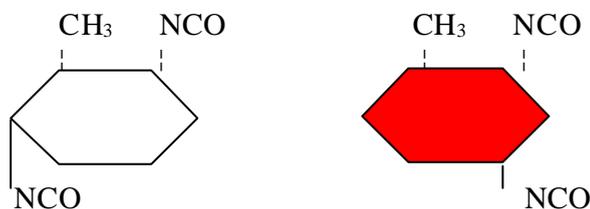
por lo que, por ejemplo, el isocianato sódico sería:



Quiere decirse que un isocianato tiene el radical:



**El toluendiisocianato**, comercialmente denominado T.D., es una mezcla de las 2 moléculas que siguen:

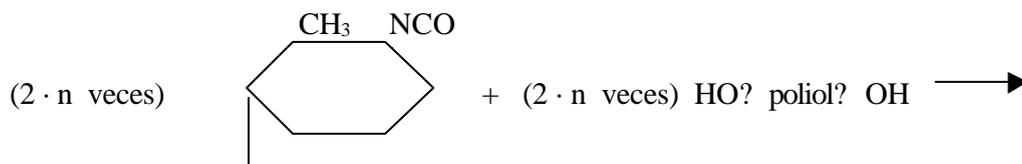


estando los dos radicales isocianatos en posiciones **orto y para** con respecto al radical metilo (por ser el átomo de carbono del radical metilo “de signo menos”). En las fórmulas que siguen utilizaremos la posición **orto** por tener fórmulas cuyos esquemas son de más fácil comprensión.

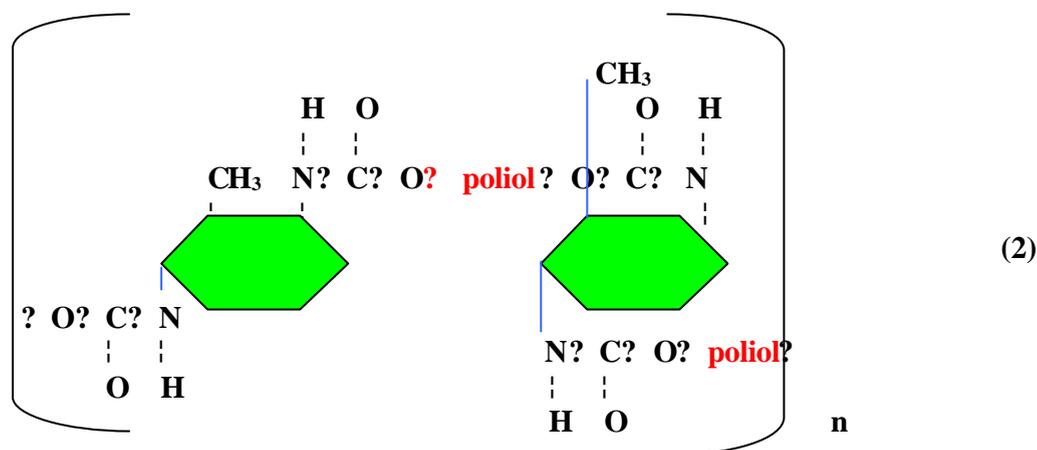
Los polioles, como se dijo, son polialcoholes complejos y, como hay varios tipos de polioles, vamos a simplificar su fórmula así:



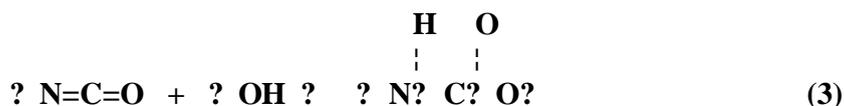
Pasemos a la formación de las espumas de poliuretano; la reacción del toluendiisocianato con el poliol es:



NCO



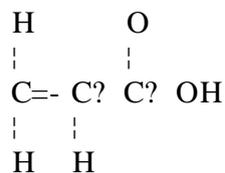
o sea que el grupo  $\text{OH}$  y el grupo isocianato se unen de esta forma:



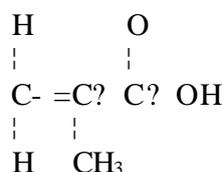
resultando un grupo que realmente es un uretano, como se comprueba comparando las fórmulas (1) y (3). El producto (2) es la espuma de poliuretano que es una macromolécula que contiene, lógicamente, un número elevado de grupos uretanos; dado que los grupos uretanos son los que enlazan a los grupos polioles con los grupos toluenos, se estimó conveniente que la espuma adoptara el nombre de poliuretano.

**METACRILATOS.-** Por el nombre genérico de metacrilatos se conoce a unos polímeros que realmente son plásticos, pero que algunos científicos los definen como resinas acrílicas ó resinas poliacrílicas; son plásticos porque los más usuales pueden moldearse a unos  $150^\circ \text{C}$ .

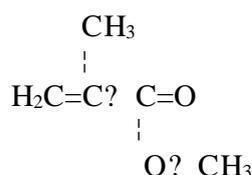
Recordemos que el ácido acrílico es el ácido propenoico, cuya fórmula desarrollada es:



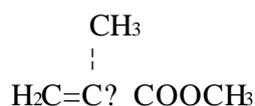
Bien, pues el ácido metacrílico es este otro:



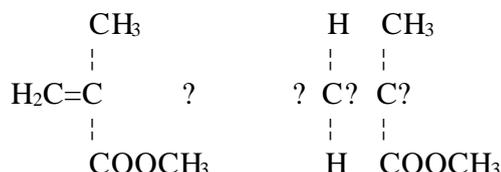
Los metacrilatos son las sales del ácido metacrílico, siendo su sal más fundamental el metacrilato de metilo:



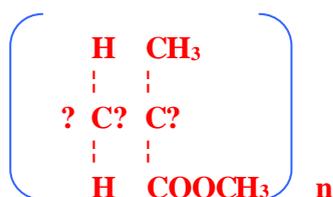
que realmente es un éster y que simplificaremos así:



En determinadas condiciones, el metacrilato de metilo experimenta esta apertura de su doble enlace:



y al unirse gran número de moléculas por los enlaces abiertos se genera el producto:



cuyo nombre correcto sería polimetacrilato, pero vulgarmente se llama metacrilato.

El metacrilato descrito, como se ha dicho, es el más fundamental, y tiene tan altas propiedades mecánicas que, unidas a su gran estabilidad química, hacen que sea muy extenso su campo de aplicación; por ser transparente suele denominarse “vidrio orgánico”.

De otros ésteres del ácido metacrílico, y también de otros ésteres del ácido acrílico, es posible conseguir otros polímeros (todos ellos a través de las “aperturas” de sus dobles enlaces); al conjunto de todos ellos se les conoce por el nombre de resinas poliacrílicas, nombre que estimamos incorrecto porque no son concretamente resinas; **parece más correcto llamarlos poliacrilatos y polimetacrilatos o, si se**

**quiere, acrilatos y metacrilatos.**