

Haluros metálicos

.

Sigue en pág siguiente

Compuestos no estequiométricos. Fases de sustitución, adición y sustracción.

HIDRUROS DE LOS METALES ene2004

CARÁCTER IÓNICO Y ESTABILIDAD

–queda confirmado por la concordancia entre el valor de la E reticular (U_0) calculado y el obtenido de datos experimentales mediante el ciclo de Born–Haber. Los valores de U_0 de los hidruros alcalinos son del mismo orden que el de los haluros, sin embargo la H_0 de formación de los haluros es mucho más alta que la de los hidruros (la de los haluros, más negativa). Hay que atribuir esa diferencia a que la entalpía de formación del H^- es positiva, mientras que la del Cl^- tiene un alto valor negativo. Esta es la causa de que los hidruros sean menos estables que los correspondientes haluros y de que sólo existan hidruros iónicos de elementos de bajo potencial de ionización y baja E de sublimación, como alcalinos y alcalinotérreos.

PROPIEDADES ene2002

–Hidruros alcalinos y alcalinotérreos son sólidos cristalinos incoloros, no conductores en estado sólido. El HLi funde a $680^\circ C$ con parcial descomposición. El resto se descomponen por debajo de la T^a de fusión. Con agua reaccionan violentamente con desprendimiento de H_2 . Son reductores enérgicos. Arden cuando se calientan con O_2 y se descomponen en sus elementos cuando se calientan en atmósfera inerte. La estabilidad térmica decrece de HLi a CsH y de CaH_2 a BaH_2 .

QUIÉNES LOS FORMAN?

Los elementos de las series s (alcalinos y alcalinotérreos) forman con el H compuestos iónicos.

ESTRUCTURA ene2002

–en hidruros alcalinos: tipo $NaCl$, con las posiciones del Cl^- ocupadas por H^- —en MgH_2 : tipo rutilo

–alcalinotérreos: $PbCl_2$, en la que los iones metálicos forman una estructura, aproximadamente, hexagonal compacta, con distancia $Ca-Ca$ más corta que en la estructura cúbica compacta del metal.

OBTENCIÓN

–Se obtienen por reacción directa del metal con H_2 a T^a moderada.

IÓNICOS

sept2004, feb2003

METÁLICOS

INTRO

–Compuestos de propiedades metálicas. Estructura de los átomos de metal en el hidruro y las propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas etc. son diferentes de las del metal originario. Hay en muchos casos formación de nuevas fases cristalinas. Ad. Cr: cúbica centrada en el espacio, CrH hexagonal compacta, CrH₂ cúbica compacta.

SON COMPUESTOS NO ESTEQUIOMÉTRICOS feb2005

–Estos hidruros no pueden considerarse en la mayoría de los casos como compuestos intersticiales en el sentido de disolución sólida de átomos de H en el metal, si bien los átomos de H– al igual que en otros compuestos metálicos ocupan intersticios, normalmente tetraédricos, de la estructura de los átomos metálicos. Son, sin embargo, compuestos no estequiométricos, deficientes de H, aunque suelen utilizarse formulas idealizadas. Ad. TiH₂ es realmente TiH_{1,8}.

A VUELTAS CON LA FORMACIÓN Y EL H

–El cambio de estructura de los átomos metálicos por formación del hidruro, y el aumento de las distancias metal–metal, ya indica que el H modifica las bandas de conductividad y, por tanto, la E del sistema. La formación del hidruro a partir de sus elementos es reacción exotérmica, reversible (aunque requiere proceso inicial endotérmico de disociación del H₂).

–Dependiendo del carácter electropositivo del metal y de la proporción de H del hidruro, el H puede desempeñar, en parte, el papel de átomo metálico (enlace parcialmente metálico) o de ion negativo (parcialmente iónico). La situación es probablemente intermedia: átomos de H en los intersticios de la estructura del metal, sin modificación del número de electrones de la banda de conductividad.

–La mayoría de los metales forman, con muy baja proporción de H, hidruro intersticial (fase β) en el que se conserva la estructura del metal, sin modificación (o muy pequeña) de las propiedades de éste. A una mayor proporción del H: fase γ , corresponde al hidruro metálico MH₂, en ésta hay cambio en la estructura de los átomos del metal, salvo en muy pocos casos. Existe un intervalo de variación de composición en el que las dos fases están en equilibrio.

HIDRUROS CON ENLACE COVALENTE METAL–H

sept2001

BERILIO

–El Be forma el hidruro covalente BeH₂ que, como el de Al, tiene tendencia a la polimerización con formación de enlaces mediante H puente, entre los átomos de Be. El Be emplea orbitales sp³ para formar dos enlaces de 3 centros Be–H–Be, semejantes al de diborano. Es poco estable, polímeros de poca longitud.

a) ANIONES COMPLEJOS CON H COMO LIGANDO

Entre ellos figuran el tetrahidroaluminato [AlH₄][–] y el tetrahidrogallato [GaH₄][–]. El átomo central emplea los orbitales híbridos sp³, con un electrón adicional, para formar 4 enlaces con el H.

Son muy pocos los metales de transición que forman aniones complejos con H como única clase de ligando. Los mejor conocidos son el [ReH₉]^{2–} y el [TcH₉]^{2–}.

b) ENLACES METAL–H ESTABILIZADOS POR OTROS LIGANDOS:

Es frecuente la existencia de compuestos de coordinación de elementos de transición en los que existe H como

ligando, juntamente con CO (hidruros carbonilos), fosfinas, ion cianuro, radical ciclopentadienilo etc. La característica común de estos ligandos es la de ser fuertemente aceptores, lo que produce un efecto estabilizador del orbital molecular ocupado de más alta E del complejo. Este fenómeno se manifiesta también como efecto estabilizador del enlace metal-C.

-Grupo muy numeroso de compuestos con grandes diferencias de propiedades, desde las de sólidos iónicos como NaCl a las de compuestos moleculares volátiles como SnCl₄ (estos últimos son semejantes en muchos aspectos a los haluros de los no metales).

-Estas variaciones de propiedades pueden considerarse consecuencia de una participación creciente de enlace covalente, por aumento de la capacidad de polarización de los cationes y de la polarizabilidad del halógeno.

-Haluros metálicos simples más frecuentes: monovalentes, divalentes, trivalentes, tetravalentes, de valencia superior a cuatro

Clasificación:

-Haluros con enlace metal-metal: binucleares, trinucleares, hexanucleares. Criterios experimentales sobre la existencia de este enlace. Factores necesarios para la formación de este enlace en haluros.

a) Haluros alcalinos

Haluros de metales monovalentes:

b) Haluros de metales pesados monovalentes

Las diferencias entre ambos grupos radican en diferencias en la configuración electrónica de los cationes.

a) Haluros de metales alcalinotérreos

Haluros de metales divalentes:

b) Haluros de los restantes metales bivalentes

PROPIEDADES GENERALES

-Compuestos típicamente iónicos

-Anión y catión, configuración electrónica s²p⁶ de gas inerte

-Sólidos cristalinos, incoloros, diamagnéticos, con alto punto de fusión y de ebullición, alto calor de vaporización, no conductores de la corriente eléctrica en estado sólido pero muy conductores en estado fundido.

-Solubles en agua y otros disolventes polares y las disoluciones conducen la corriente eléctrica. Poco solubles en disolventes no o poco polares (ad orgánicos). Los iones son estables en disolución acuosa estas sales no experimentan hidrólisis.

-Las diferencias en estas propiedades generales dependen de las diferencias de radio de los iones correspondientes.

MONOVALENTES

a) Haluros alcalinos

PUNTOS DE FUSIÓN Y EBULLICIÓN

–Los valores son en conjunto altos, por la natura iónica del enlace. Asimismo las variaciones son, en la mayoría de los casos, las que eran de esperar por las variaciones de U_0 debido a variaciones en suma de radios.

–Sales de Li y NaI: irregularidades. En estos haluros el tamaño del catión es muy pequeño respecto del anión. Pauling: explicación semicuantitativa basándose en que en estos casos no existe contacto anión–catión, lo que representa mayor energía potencial y por tanto valores más bajos de U_0 que si existiese contacto.

ESTRUCTURAS CRISTALINAS feb 2004

–Todos tienen estructura NaCl excepto CsCl, CsBr y CsI que tienen CsCl. Sin embargo, éstos a alta presión también adoptan estructura NaCl.

–Forman, por cristalización de las disoluciones acuosas, cristales cúbicos bien constituidos, que suelen tener ocluidas gotas de disolución, por eso cuando se calientan se rompen, por la presión de vapor de la disolución ocluida, y se dice que la sal decrepita.

–El NaCl natural y el que ha sido irradiado con rayos X tiene un ligero color azulado. Se debe a defectos reticulares de exceso de sodio, las posiciones reticulares correspondientes a Cl^- están ocupadas por un electrón, con posibilidad de adoptar estados excitados con diferencias de energía correspondientes a radiaciones visibles (se llaman centros de color).

–La presencia de ciertas sustancias en las disoluciones de estos haluros retardan o aceleran el crecimiento de caras correspondientes a poliedros del sistema regular y en vez de cubos pueden formarse, en la cristalización, octaedros.

FORMACIÓN DE HIDRATOS sept 2003, ene2005

–La tendencia a formar hidratos se da en haluros con grandes diferencias de tamaño entre el anión y el catión.

–En los haluros de Li^+ solo cristaliza anhidro el fluoruro, en los de sodio el fluoruro y el cloruro. Si de una disolución cristaliza un hidrato es porque es menos soluble que la sal anhidra.

SOLUBILIDAD EN AGUA sept 2003, ene2005, feb2004

–Si radio catión anión parecidos poco solubles. Así, Na^+ y Li^+ tienen solubilidad mínima para los fluoruros y aumenta de fluoruros a ioduros, para el Cs^+ la mínima es para el ioduro, y en K^+ y Rb^+ (tamaño intermedio) mínima para Cl^- y Br^- respectivamente.

–En conjunto la solubilidad en agua de los alcalinos es grande.

–Aumenta al aumentar la T^a , menos en el NaCl, que es constante.

ESTRUCTURA Y ENLACE QUÍMICO

–Radios de los principales cationes de este grupo, semejantes a los de los alcalinos, sin embargo los haluros de cobre y el AgI tienen más baja coordinación que los alcalinos de radio semejante. Esto es por el carácter parcialmente covalente del enlace, mediante orbitales híbridos sp^3 del átomo metálico.

–El carácter covalente del enlace es muy acusado en los haluros de TlI y AuI y los mercuriosos que tienen estructura laminar, en cadenas y molecular respectivamente.

TlI: pares de Tl–I situados paralelamente formando una lámina, dicha lámina formada por dos capas, en cada una el Tl unido a 4 yoduros y el I a 4 talios, coordinación 5. La sexta posición de la configuración octaédrica ocupada por el par inerte

AuI: formado por cadenas –Au–I– La participación del enlace covalente en los haluros de plata aumenta al aumentar la polarizabilidad del halógeno. AuF es predominantemente iónico.

Ion mercurioso: no es un catión sencillo como Cu^+ o Ag^+ , sino un ion Hg_2^{2+} con enlace metal–metal entre los átomos de mercurio. En los haluros existen moléculas lineales X–Hg–Hg–X en las que el mercurio emplea orbitales híbridos sp para formar un enlace covalente con el mercurio contiguo y otro con el átomo de halógeno. Son por tanto, excepto el Hg_2F_2 , compuestos moleculares.

MONOVALENTES

b) Haluros de metales monovalentes de las últimas series d (Cu^+ , Ag^+ , Au^+) y de series p (Hg_2^{2+} y Tl^+) (haluros de metales pesados monovalentes).

ESTABILIDAD

–Estos haluros son mucho menos estables que los alcalinos, como era de esperar por el carácter mucho más noble de los metales. Sin embargo, la descomposición no consiste, en general, en la formación de metal y halógeno, sino en haluro superior y metal, por ejemplo, el Hg_2I_2 , se descompone fácilmente por el calor en metal y yoduro de mercurio (II).

–Cuando el estado de oxidación superior es poco estable –que es el caso de la plata– la descomposición conduce a metal y halógeno. En la descomposición térmica o fotoquímica de los haluros de plata puede seguirse por método gravimétrico la pérdida de cloro.

–En medio acuoso el fluoruro mercurioso se hidroliza produciendo inicialmente hidróxido mercurioso. El fluoruro de plata es estable en disolución. En los haluros poco solubles de metales como mercurio y cobre, por ejemplo, los cationes monovalentes que se encuentran en muy baja concentración en la disolución, están en equilibrio con los cationes del estado superior de oxidación, y reactivos que reducen la concentración del catión de más alta valencia pueden originar la disolución del precipitado y su transformación en el compuesto de alta valencia y metal. Por el contrario, la presencia de metal impide la transformación porque reduce la concentración del catión de más alta valencia.

CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

–La mayoría de los haluros de este grupo con estructura tipo blenda o wurtzita son polimorfos. La conductividad eléctrica es dependiente de la forma cristalina y de ciertos aspectos peculiares del compuesto. Ad, AgI tiene baja conductividad, correspondiente a semiconductor, en dos fases (blenda y wurtzita) y otra fase con alta conductividad, semejante a los metales, sin embargo esta conductividad no es electrónica sino debida a transporte de iones, se llaman conductores superiónicos. Otro ad, TlCl, TlBr y TlI a altas presiones adquieren conductividad metálica.

OBTENCIÓN

–Un procedimiento general basado en la baja solubilidad de estos compuestos consiste en la precipitación de las sales solubles del ion metálico con la disolución del haluro correspondiente. Este es el único

procedimiento empleado para la obtención de los haluros de plata y de talio. Otro procedimiento consiste en tratar el haluro superior con metal.

SOLUBILIDAD

–En general baja solubilidad en agua. Esto es por el carácter parcialmente covalente del enlace. Los fluoruros, que son predominantemente iónicos, son solubles, el resto poco solubles y la solubilidad decrece de cloruros a ioduros. Extremadamente baja solubilidad de los haluros de plata y sobre todo de mercurio.

PUNTOS DE FUSIÓN Y EBULLICIÓN

–Los constituidos por redes tridimensionales tienen puntos de fusión y ebullición altos, si bien algunos experimentan descomposición. Por el contrario los haluros moleculares de mercurio monovalente subliman sin fundir.

COLOR

La mayoría son incoloros, sin embargo por estar formados de pequeños cristales son blancos. AgBr y AgI color amarillo pálido, AuI también. TlI por encima de 170°C rojo, por debajo amarillo, molecular.

PUNTOS DE FUSIÓN Y EBULLICIÓN

–Los de estructura iónica: puntos fusión y ebullición muy altos, algunos son refractarios.

–Bromuros y ioduros, de estructura polarizada, puntos fusión más bajos en conjunto.

ESTRUCTURA CRISTALINA Y NATURALEZA DEL ENLACE ene2004

Por la mayor carga y comparativamente menor radio los cationes alcalinotérreos poseen mayor capacidad de polarización que los alcalinos, lo que se manifiesta en las estructuras cristalinas. Estructuras:

–Iónicas: Tipo fluorita: CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 . Tipo rutilo: MgF_2 . Tipo rutilo deformado: CaCl_2 , SrCl_2 , CaBr_2

–La mayoría de los bromuros y resto de cloruros: tridimensionales pero distintas de las típicamente iónicas.

–En todos los ioduros el enlace es parcialmente covalente con estructuras polarizadas, laminares.

Sólidos cristalinos, incoloros.

BIVALENTES

a)Haluros alcalinotérreos

Feb2003

PROPIEDADES EN ESTADO FUNDIDO Y EN ESTADO DE VAPOR

–Fundido: conductores, lo que indica existencia de iones.

–Vapor: poco conductor.

SOLUBILIDAD Y FORMACIÓN DE HIDRATOS ene2004

–Todos los fluoruros alcalinotérreos (excepto BeF_2) tienen muy baja solubilidad en agua. Por eso se pueden obtener por precipitación.

–En contraste con los fluoruros, el resto de haluros alcalinotérreos son solubles en agua. La solubilidad aumenta en cada serie de cloruros a yoduros y del bario al calcio (excepto CaI_2). Es de destacar la alta solubilidad de CaCl_2 y CaBr_2 .

–La tendencia a formar hidratos aumenta, en cada tipo de haluro, al disminuir el tamaño del catión y, para el mismo catión, al aumentar el tamaño del halógeno, así el mayor número de moléculas de agua de cristalización existe en el CaI_2 . Por consiguiente la tendencia a formar hidratos aumenta al aumentar la diferencia de tamaño del anión y el catión, como en el caso de los haluros alcalinos.

–Por calentamiento de los haluros hidratados de calcio, estroncio y bario se pueden obtener las correspondientes sales anhidras, sin que se produzca hidrólisis. En cambio, los haluros hidratados de berilio y de magnesio se hidrolizan al calentar (en lo que se asemejan los haluros de los restantes metales bivalentes).

–Estos haluros adicionan también moléculas de NH_3 , formando compuestos semejantes a los hidratos.

–Son solubles en alcohol etílico, con excepción del BaCl_2 . También se disuelven en otros disolventes orgánicos.

OBTENCIÓN Y APLICACIONES

–El más importante de los haluros alcalinotérreos, desde el punto de vista técnico, es el CaF_2 . Se encuentra en la naturaleza en el mineral llamado fluorita. Además de sus aplicaciones como fundente en metalurgia y en cerámica, es punto de partida para la obtención de flúor y de los compuestos de este elemento.

–El MgCl_2 , se encuentra en el mineral carnalita

BIVALENTES

b) Haluros de los restantes metales bivalentes

En los haluros de elementos metálicos de las series d y p, por la existencia en éstos de orbitales estables no ocupados, la participación de enlace covalente es mayor de lo que correspondería por la capacidad de polarización. Sin embargo, los haluros de berilio y magnesio, por su alta capacidad de polarización, se asemejan más a los de este grupo, que a los alcalinotérreos propiamente dichos.

ESTRUCTURA CRISTALINA Y NATURALEZA DEL ENLACE feb2005

–Además de redes tridimensionales, características de compuestos iónicos, hay en estos haluros redes laminares, redes en cadenas y, en algunos casos, cristales moleculares. Lo que representa, en ese orden, aumento de participación de enlace covalente entre el halógeno y el metal.

–Las redes laminares características son las de CdCl_2 y CdI_2 . Pueden considerarse derivadas de una aglomeración compacta de iones halógeno, formada por capas sucesivas de éstos, de forma que cada esfera de una capa es tangente a tres de la capa contigua; así se forman intersticios tetraédricos y octaédricos. Las dos capas de aniones halógeno, con los intersticios octaédricos ocupados por cationes bivalentes, forman una lámina de CdCl_2 o de CdI_2 . Las láminas están situadas paralelamente en el cristal.

–La diferencia entre ambas estructuras es que en la de CdCl_2 las capas de halógeno forman aglomeración cúbica compacta y en la de CdI_2 aglomeración hexagonal compacta. Si en la ordenación cúbica estuviesen

todos los intersticios octaédricos ocupados, resultaría la estructura de NaCl, en la de CdCl₂, hay capas de intersticios ocupados y vacíos, alternativamente, por lo que resultan las láminas descritas y la fórmula MX₂ (es decir, doble número de aniones que de cationes). Las láminas de CdCl₂ y CdI₂ son, por tanto, eléctricamente neutras. Están unidas entre sí, por fuerzas de van der Waals. Son de extensión indefinida y espesor fijo. Las estructuras laminares como las indicadas, representan polarización de los aniones por los cationes; es decir, desplazamiento de la carga de aquéllos al interior de la lámina, donde están situados los cationes. La estructura CdI₂ es más polarizada que la de CdCl₂. Las estructuras CdCl₂ y CdI₂ representan tipos estructurales.

–Si la polarización es más intensa se forman redes cristalinas en cadenas. Ejemplo típico lo constituye el PdCl₂. Cada paladio está unido a cuatro átomos de cloro, en un plano, los paladios están unidos por cloros puente. La cadena es de longitud indefinida. En el cristal las cadenas están situadas paralelamente, unidas por fuerzas de van der Waals. En la formación de los enlaces el paladio utiliza orbitales híbridos dsp².

–El BeCl₂ también tiene estructura en cadenas, pero la coordinación del berilio es tetraédrica. Consiste en tetraedros unidos mediante aristas comunes. El enlace es predominantemente covalente; el berilio utiliza los orbitales híbridos sp³ para la formación de los cuatro enlaces con los cloros.

–La estructura cristalina de los haluros de cobre es intermedia entre las de tipo laminar y las de cadenas de tipo PdCl₂. Por el efecto Jahn–Teller dos de los halógenos situados en vértices opuestos de los intersticios octaédricos de una lámina de tipo CdCl₂ se encuentran a mayor distancia que los otros cuatro, lo que determina la formación de cadenas semejantes a las de PdCl₂. También se manifiesta este efecto en los haluros de Cr²⁺.

–En general, en este grupo los fluoruros están incluidos entre los haluros con redes tridimensionales, como corresponde a la pequeña polarizabilidad del F[–].

–RESUMEN: La mayoría de los dihaluros de los elementos de transición forman redes laminares, pero mientras entre los tipo CdCl₂ predominan los cloruros, en la de tipo CdI₂, abundan los bromuros y yoduros, ya que esta última estructura supone mayor polarización. Forman redes en cadenas los dihaluros de cationes muy polarizantes, por su pequeño radio, como Be²⁺, o por su configuración electrónica, como Pd²⁺, también están incluidos los dihaluros de Cu²⁺ y Cr²⁺ porque por deformación del octaedro por efecto Jahn–Teller resultan cadenas como se indicó antes.

–Por último los haluros de mercurio, salvo el fluoruro, forman redes cristalinas moleculares. En el cristal las moléculas poseen la misma forma (lineal) y semejante distancia interatómica que en estado de vapor. El HgI₂, sin embargo, forma a la temperatura ordinaria cristales laminares –con el mercurio en coordinación tetraédrica– de color rojo; pero a 126°C, esta modificación se transforma en otra amarilla, molecular.

Sigue

PUNTOS DE FUSIÓN Y DE EBULLICIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LOS CRISTALES

–Son sólidos cristalinos a la temperatura ordinaria. La estructura laminar de muchos de ellos, se manifiesta en la textura hojosa, por la existencia de planos de exfoliación (con uniones débiles de van der Waals) en direcciones perpendiculares al eje c del cristal.

–Los de cationes con niveles electrónicos completos, como los de berilio y magnesio, y los de cinc, cadmio y mercurio (con excepción de yoduros) son incoloros, pero la mayoría, que corresponden a elementos de la primera serie de transición tienen color y son paramagnéticos.

–La mayoría funden sin descomposición y son estables en estado de vapor (los de cobre se descomponen en el

haluro inferior con pérdida de halógeno; el ioduro se descompone a la temperatura ordinaria; los de titanio se descomponen fácilmente).

–Por lo general, el punto de fusión disminuye al aumentar la polarización –es decir, la participación de enlace covalente–. En consecuencia, en haluros del mismo metal, con diferente tipo de red cristalina, el punto de fusión varía en el orden: tridimensional > laminar > cadenas > molecular

–Teniendo en cuenta esta variación y la distribución de los haluros en las distintas clases de estructuras, los puntos de fusión más altos corresponden a los fluoruros y los más bajos a los ioduros.

ENERGÍA RETICULAR

–El valor disminuye al aumentar la polarización de la estructura.

–Sin embargo, los valores experimentales de la energía reticular están por encima de los datos previstos. La diferencia entre los valores experimentales y los correspondientes a los previstos, es la energía reticular adicional, debida al campo del cristal. Por tanto, en muchos casos, el valor es suficientemente grande para que se manifieste en propiedades dependientes de la energía reticular.

SOLUBILIDAD Y FORMACIÓN DE HIDRATOS

– Los difluoruros son en general muy poco solubles en agua. De los restantes dihaluros son poco solubles los de plomo, el bromuro y ioduro de paladio y el ioduro de mercurio. Por consiguiente, puede decirse que con las pocas excepciones indicadas, la solubilidad en agua es una propiedad general de los cloruros, bromuros y ioduros de este grupo.

–Sin embargo, en algunos casos, las disoluciones no son estables porque el ion metálico descompone al agua o se oxida con facilidad por el oxígeno del aire.

Los iones Ti^{2+} , V^{2+} y Cr^{2+} descomponen el agua con desprendimiento de hidrógeno y son reductores muy enérgicos. Los restantes son estables, los dihaluros de hierro, sin embargo, se oxidan fácilmente con el oxígeno del aire, especialmente en medio ácido. El $CoCl_2$ es estable en disolución acuosa; pero en presencia de agentes complejantes pasa fácilmente a $Co(III)$.

–Los dihaluros de níquel, cobre y elementos metálicos de las series p, son estables en disolución. Las disoluciones acuosas de los dihaluros de los elementos de transición son conductoras de la corriente, en cambio las de zinc y cadmio son electrolitos débiles, y las de $HgCl_2$, no son conductores. Éste último se encuentra en disolución en forma molecular.

–Los dihaluros no electrolitos son fácilmente solubles en disolventes orgánicos.

–En general, en las disoluciones de los dihaluros, el catión se encuentra en forma de acuocomplejo (salvo en los de mercurio) y cristaliza el hexahidrato, aunque se conocen además otros hidratos.

PROPIEDADES EN ESTADO FUNDIDO Y EN ESTADO DE VAPOR

– La conductividad eléctrica de los dihaluros en estado fundido es muy variable. Depende del carácter iónico o covalente, predominante, del enlace. Los que forman redes cristalinas moleculares forman fundidos también moleculares y, por tanto, muy poco conductores de la corriente, este es el caso de los haluros de mercurio: $HgCl_2$, $HgBr_2$ y HgI_2 , en cambio el HgF_2 , con estructura tipo fluorita, posee conductividad electrolítica en estado fundido.

–En general, los fluoruros de redes tridimensionales son electrólitos en estado fundido.

–Los de redes laminares son conductores en estado fundido pero la conductividad se debe a la existencia de aniones complejos, MX_4^- o MX_6^- , junto a cationes sencillos (por la gran aptitud de los cationes de las series d y p a formar compuestos de coordinación). El vapor de estos haluros está constituido por moléculas sencillas: MX_2 . Los haluros con redes cristalinas moleculares son sublimables, aunque es posible fundirlos. En los casos en que ha sido estudiada la estructura de la molécula en estado de vapor –que incluyen haluros con redes moleculares y laminares– la forma es lineal o angular. En los haluros con redes moleculares, las distancias $M-X$, en el vapor, difieren poco de las del cristal.

ESTRUCTURAS CRISTALINAS

–Los trihaluros forman redes tridimensionales, laminares, cadenas y cristales moleculares; en este sentido aumenta el carácter covalente del enlace. La tendencia a la formación de haluros con enlace metal–metal, es menor que en el caso de los bivalentes (está reducido casi sólo a los haluros de W y Re).

–Las redes tridimensionales –en las que es predominante el enlace iónico– corresponden a los fluoruros. Las variantes observadas en este tipo de redes cristalinas pueden considerarse derivadas de aglomeración compacta de iones F^- , con los cationes metálicos ocupando $1/3$ de los intersticios octaédricos correspondientes. Dicha aglomeración compacta puede ser hexagonal o cúbica y puede ser incompleta. Se trata, en todos los casos de octaedros de iones flúor que comparten los seis vértices, con otros tantos octaedros. En muchos casos son octaedros deformados.

–Las estructuras representativas de redes laminares son, en estos haluros, la cúbica de YCl_3 , y la hexagonal de BiI_3 , correspondientes, respectivamente, a las de CdCl_2 y CdI_2 , por sustitución en éstas de tres cationes bivalentes por dos trivalentes. Por consiguiente, en lugar de estar ocupados todos los intersticios octaédricos de las láminas, están ocupados dos y uno está vacío; de este modo, la lámina sigue siendo eléctricamente neutra. Los octaedros ocupados por cationes tienen aristas comunes y los intersticios vacíos están distribuidos con regularidad.

–En los trihaluros con estructura en cadenas los octaedros comparten caras, lo que representa mayor proximidad entre los átomos metálicos, sin que necesariamente exista enlace metal–metal. Una estructura típica de esta clase es la del ZrI_3 .

–Por último, los cristales moleculares de este grupo están constituidos, en general, por moléculas dobles M_2X_6 , por ejemplo el Ga_2Cl_6 , en las que el metal tiene coordinación tetraédrica. Esta clase de moléculas existe también en numerosos trihaluros en estado de vapor. La estructura de los trihaluros de los elementos 4f y 5f forman por lo general estructura tridimensional de más alta coordinación.

–De modo semejante a los dihaluros los trifluoruros poseen estructura tridimensional mientras que los trihaluros de los restantes halógenos tienen estructura polarizadas. En conjunto las características estructurales de los trivalentes son parecidas a los divalentes, si bien el carácter covalente del enlace es mayor.

TRIVALENTES

La capacidad de polarización del catión es mayor que en los haluros bivalentes, como consecuencia, para el mismo halógeno, el carácter covalente del enlace se acentúa.

Sin embargo, aún con estas diferencias, las características estructurales y propiedades generales son, en cierto modo, paralelas a las del anterior grupo de haluros.

PUNTOS DE FUSIÓN Y DE EBULLICIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LOS CRISTALES

- Son sólidos cristalinos a la temperatura ordinaria. Los de elementos de transición tienen en general color y son paramagnéticos (también tienen color algunos ioduros, como el de bismuto). Los de estructura laminar suelen tener forma de escamas brillantes.
- Por el calor se descomponen, en muchos casos, con formación de dihaluro. Sin embargo, la mayoría pueden fundir y pasar al estado de vapor sin descomponerse.
- Los trifluoruros tienen puntos de fusión altos. Los restantes trihaluros tienen, en conjunto, puntos de fusión más bajos que sus correspondientes dihaluros.
- Los que forman redes moleculares tienen puntos de fusión bajos y aumentan de cloruro a ioduro, como era de esperar de las variaciones de las fuerzas intermoleculares entre halógenos.
- La mayoría subliman.
- El vapor está constituido por moléculas. A baja temperatura, dímeros, al aumentar la temperatura: equilibrio entre dímero y monómero, y a alta solo monómero.

HIDRÓLISIS

La tendencia a la hidrólisis es mayor que en los dihaluros. Es frecuente que las disoluciones acuosas de los trihaluros contengan hidróxido en estado coloidal. No se puede obtener la sal anhidra por deshidratación por el calor de los hidratos. En su lugar se obtiene hidróxido.

SOLUBILIDAD Y FORMACIÓN DE HIDRATOS

Con excepción de los fluoruros, muchos de los trihaluros son solubles en disolventes orgánicos y en estas disoluciones están en forma de moléculas sencillas.

La tendencia a la formación de moléculas es mayor, por tanto, en los trihaluros que en los dihaluros, como corresponde al mayor carácter covalente del enlace.

Por lo general, los trifluoruros son poco solubles en agua, en cambio son muy solubles los restantes trihaluros.

La disolución en agua es una reacción química con formación de complejos-acuo: $[M(H_2O)_6]^{3+}$. Si el trihaluro es de un elemento de transición, la disolución va acompañada de cambio de color, debido a que el catión cambia la coordinación con halógenos por la coordinación con moléculas de agua, lo que representa cambio en los orbitales moleculares, que originan la absorción de radiaciones en el espectro visible y en el ultravioleta.

De las disoluciones acuosas de estos haluros cristalizan sales hidratadas. Son frecuentes los hexahidratos. La existencia de hidratos superiores es más frecuente que en los dihaluros. Algunas de las sales hidratadas son higroscópicas.

También se disuelven los trihaluros anhidros en amoníaco líquido, con formación de cationes complejos $[M(NH_3)_6]^{3+}$. De estas disoluciones cristalizan amoniacatos.

PUNTOS DE FUSIÓN Y DE EBULLICIÓN

- Como era de prever por su constitución molecular, los haluros de los metales tetravalentes son volátiles.
- Algunos, $TiCl_4$, VCl_4 y $SnCl_4$ son líquidos a la temperatura ordinaria, con alta presión de vapor. Los

sólidos poseen puntos de fusión y ebullición relativamente bajos; algunos subliman sin fundir.

– Los tetrahaluros con redes moleculares tienen puntos de fusión y ebullición más bajos que los de redes formadas por cadenas, como los de circonio. En los primeros, los valores son comparables a los de los haluros tetraivalentes de no metales, como los de germanio, y aumentan en el orden: cloruro < bromuro < yoduro; lo que indica que las uniones, en el cristal y en el fundido, son por fuerzas de van der Waals, entre halógenos.

TETRAVALENTES

ESTRUCTURAS CRISTALINAS feb2003

– La participación de enlace covalente es grande, por eso la tendencia a formar moléculas discretas es mayor que en los haluros inferiores. Las moléculas tienen configuración tetraédrica. Si se trata de tetrahaluros de metales de la segunda y tercera serie de transición se forman polímeros por la mayor tendencia del metal a la coordinación seis con los halógenos.

La mayoría de los cloruros, bromuros y yoduros de metales tetraivalentes corresponden a los elementos de los grupos del titanio, vanadio y cromo, además del Re y el Pt, entre los elementos de transición; y el Ge y Sn entre los de las series p.

– Las estructuras cristalinas más frecuentes son redes moleculares, y redes en cadenas, formadas por polimerización de las moléculas MX_4 .

– Se conocen dos tipos de cadenas, representadas por las del $ZrCl_4$, y las del $-NbI_4$. Ambas están formadas de octaedros de halógenos con aristas comunes, la diferencia es que en las primeras los halógenos terminales (los no compartidos) están en posición *cis* y en las segundas en posición *trans*.

– El SnI_4 es representativo de redes moleculares formadas por unidades discretas MX_4 , puede considerarse derivada de una aglomeración cúbica compacta de átomos de iodo en la que, de los dos intersticios tetraédricos existentes por átomo, sólo 1/8 están ocupados por Sn, de modo que los tetraedros SnI_4 no tienen átomos de iodo comunes.

– Un tetrahaluro con estructura laminar es el $MoCl_4$, la red cristalina puede considerarse derivada de la del BiI_3 , con el molibdeno ocupando 3/4 de las posiciones octaédricas, en lugar de 2/3. Se conoce también algún tetrahaluro con red cristalina tridimensional. Asimismo, con el metal en coordinación 8.

PROPIEDADES QUÍMICAS

– La propiedad química más destacada de los tetrahaluros es su alta reactividad frente a sustancias con propiedades dadoras de pares de electrones.

– La existencia, en el átomo central, de orbitales no ocupados y su relativamente baja coordinación, explica la facilidad de solvolisis y de formación de aductos por reacciones ácido-base de Lewis.

– La reacción de estos haluros con el agua es, por lo general, muy violenta, por la elevada energía del enlace con el oxígeno de los metales correspondientes. Los tetrahaluros más volátiles desprenden humos en contacto con el vapor de agua de la atmósfera y reaccionan con el agua líquida con gran desprendimiento de calor. Los productos de la hidrólisis son, además del haluro de hidrógeno correspondiente, óxidos hidratados y complejos con ion OH^- como ligando.

– En amoníaco líquido se producen reacciones de amonólisis.

–En general, la reacción de estos haluros con compuestos que contengan enlaces X–H (X = O, N, S, P) puede formar aductos o productos de solvolisis. Además de la hidrólisis y la amonolisis, mencionadas, son conocidas reacciones de amonolisis y alcoholisis; y formación de aductos con nitrilos, aminas, piridina, cetonas, ácidos carboxílicos, etc.

HALUROS METÁLICOS DE VALENCIA SUPERIOR A 4

–Al aumentar la valencia del metal, la estabilidad de los haluros varía mucho con la naturaleza del halógeno, en el orden: flúor > cloro > bromo > yodo. Se conocen más de veinte fluoruros de este grupo, alrededor de siete cloruros, tres bromuros y dos ioduros.

–La mayor parte de los elementos de la segunda y tercera series de transición forman pentafluoruros y hexafluoruros (de los de la primera serie se conocen dos pentafluoruros VF₅, y CrF₅, y un hexafluoruro: CrF₆). Los haluros de más alta valencia son el ReF₇, y el OsF₇, (este último es térmicamente inestable por encima de 20 °C.).

–Todos ellos son sustancias covalentes, constituidas por moléculas. En los pentahaluros las moléculas son bipirámides trigonales. Pero sólo existen, como tales, en estado gaseoso; en estado sólido las moléculas están unidas formando polímeros.

ESTRUCTURAS CRISTALINAS

–Se conocen dos clases de pentafluoruros polimeros:

a) con formación de moléculas discretas (MF₅)₄ (tetrámeros)

b) con formación de cadenas (MF₅)_n de número indefinido de moléculas.

–En ambos casos, el metal está hexacoordinado con átomos de flúor; por tanto, puede considerarse la polimerización como resultado de la tendencia del metal a adoptar la coordinación seis con el halógeno.

–En el primer caso, se trata de cuatro octaedros de flúor, con vértices comunes, cada octaedro comparte un átomo de flúor con cada uno de dos contiguos, formando un anillo de cuatro octaedros. Los flúor compartidos están en posición *cis*, con puentes lineales M– F – M.

–En el segundo caso, se trata de cadenas de moléculas unidas por puentes de átomos de flúor en posición *cis*; los átomos de flúor forman octaedros deformados alrededor de los átomos del metal. La polimerización se mantiene en el fundido.

–En los hexafluoruros no hay polimerización: los cristales están constituidos por moléculas octaédricas sencillas, unidas entre sí por fuerzas de van der Waals. En los casos previstos, los octaedros están deformados por efecto Jahn–Teller.

–El ReF₇ está constituido por moléculas que tienen forma de bipirámide pentagonal, como el IF₇.

–En los pentacloruros, pentabromuros y pentaioduros, no existen moléculas sencillas en estado sólido, pero a diferencia de los pentafluoruros, existen dímeros, formados por unión de dos octaedros de halógeno que comparten una arista.

–Los hexahaluros (distintos de los fluoruros) están formados por moléculas octaédricas sencillas.

PROPIEDADES

–Son compuestos volátiles. La polimerización de los pentafluoruros se manifiesta en que tienen más altos puntos de fusión y de ebullición que los hexafluoruros (que están constituidos por moléculas sencillas). En estos últimos los valores son muy bajos, como corresponde a interacciones entre átomos de flúor en moléculas más pequeñas (fuerzas de van der Waals muy débiles). El ReF_7 es muy volátil.

–Los pentafluoruros fundidos son líquidos viscosos, lo que muestra que se conservan, al menos en parte, los polímeros existentes en estado sólido.

–Los pentacloruros y los hexacloruros son moderadamente volátiles, con puntos de fusión y ebullición más altos que los fluoruros correspondientes, salvo el hexacloruro de renio que funde a temperatura muy baja.

–En estado fundido no son conductores de la corriente; lo que indica que se encuentran en estado molecular; sin que, en general, exista tendencia a la autoionización. Sin embargo algunos pentafluoruros tienen mucha tendencia a adicionar iones halógeno, con formación de aniones complejos, como se indica más adelante.

–En los elementos de transición la energía media del enlace $\text{M}-\text{F}$ aumenta en cada grupo, al pasar del primer periodo al segundo y de este al tercero; de modo que los de mayor energía de enlace son los del tercer periodo.

–La estabilidad de los penta y hexafluoruros aumenta al aumentar la energía media de enlace. De modo que los fluoruros superiores del tercer periodo son comparativamente los más estables y menos reactivos. La estabilidad de los hexafluoruros del tercer periodo es máxima en los elementos centrales: del W al Ir. Dentro de estos la estabilidad sigue el orden: $\text{WF}_6 > \text{ReF}_6 > \text{OsF}_6 > \text{IrF}_6$

–Hay datos para suponer la existencia de enlaces π , además de los enlaces σ , entre el metal y los átomos de flúor. El átomo de flúor actúa como dador de electrones p y el átomo metálico como aceptor.

–Son agentes halogenantes enérgicos; la reactividad disminuye al aumentar la estabilidad. Los hexafluoruros son muy corrosivos por el flúor que queda libre en la descomposición.

–Todos los haluros de metales con alta valencia se comportan como ácidos de Lewis frente a sustancias dadoras de electrones.

–En estado de vapor los fluoruros se hidrolizan con la humedad del aire. Reaccionan violentamente con agua, con formación de compuestos oxigenados del metal. También los demás halogenuros se hidrolizan con facilidad. De los hexafluoruros el más resistente a la hidrólisis es el WCl_6 .

HALUROS CON ENLACE METAL–METAL

–Entre los grupos de compuestos con enlace metal–metal, además de los carbonilos y compuestos relacionados, figuran haluros de metales en bajo estado de oxidación.

–Aunque en el ión mercurioso, Hg^{2+} , existe enlace covalente entre los dos átomos de mercurio, no es característico de estos compuestos. Por el contrario, la tendencia a formar asociaciones de átomos metálicos, unidos entre sí, existe, especialmente, entre metales de alta energía de vaporización, es decir, muy refractarios, de la segunda y tercera series de elementos de transición. Es el caso de haluros en los metales: Zr Hf Nb Ta Mo W Tc Re Ru Os Rh Ir.

–La presencia de CO y otros ligandos con capacidad para formar enlaces de retrodonación estabiliza los enlaces metal–metal; por eso en carbonilos existe este tipo de enlaces incluso en elementos de la primera serie de transición: Mn, Fe, Co, Ni

–El número de átomos metálicos unidos directamente entre sí es, en haluros, por lo general de: 2.3 y 6;

aunque se conocen otros menos frecuentes.

HALUROS CON ENLACE METAL–METAL, BINUCLEARES sept 2002

–El ion octaclorodirrenato (III) $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, es un compuesto bien estudiado de esta clase. Se conoce también el bromuro y los correspondientes haluros de molibdeno, $[\text{Mo}_2\text{X}_8]^{4-}$.

–Estructura $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$: dos aspectos: muy corta distancia Re–Re, y el hecho de que los átomos de cloro formen un prisma de base cuadrada y no un antiprisma (que representaría mayor distancia entre ellos y, por tanto, menor efecto repulsivo). La distancia Re–Re es menor que en el renio metálico, la distancia entre dos átomos de cloro más próximos, unidos a distinto Re, es ligeramente menor que la distancia de van der Waals entre átomos de cloro. Relacionado con estos datos está el hecho de que cada átomo de renio no esté situado en el cuadrado formado por los cuatro átomos de cloro unidos a él, sino que forma con estos una pirámide de base cuadrada. La corta distancia entre los átomos de renio indica la existencia de enlace múltiple, la de los enlaces renio–cloro, corresponde a enlace simple.

–Una visión simplificada del tratamiento de P.A. Cotton, mediante la teoría de orbitales moleculares: entre los dos átomos de renio existen cuatro orbitales moleculares enlazantes. Como la configuración electrónica del Re(III) es d^4 , hay en total ocho electrones para ocupar los cuatro orbitales moleculares formados por enlace cuadruple entre los dos átomos de renio, que justifica la corta distancia observada. Los átomos de Re emplean todos los orbitales 5d, 6s y 6p, para la formación de cuatro enlaces entre sí, y otros cuatro con átomos de cloro. Resulta, por tanto, de este tratamiento, que en el ion $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ todos los electrones están apareados. En efecto, las medidas de susceptibilidad magnética muestran que el compuesto es diamagnético, a pesar de que el Re(III) es de configuración d^4 .

–Isoelectrónico con el $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ es el octacloromolibdato(II), $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$, que tiene las mismas características estructurales y forma de enlace.

–Otro ejemplo: compuestos del grupo del cromo: $[\text{Cr}_2\text{Cl}_9]^{3-}$, $[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]^{3-}$, $[\text{WCl}_9]^{3-}$. Estado de oxidación del metal es (III) y está octaédricamente coordinado con los halógenos; de modo que la estructura de los iones consiste en dos octaedros que comparten una cara (por tanto, con tres halógenos puente). Se observa, sin embargo, una diferencia importante entre el compuesto de cromo y el de wolframio. En ambos casos existe deformación de los octaedros, pero mientras en el compuesto de wolframio ésta consiste en una aproximación de los átomos de W, en el compuesto de cromo la deformación consiste en separación de los átomos metálicos, hasta una distancia mayor que la de los átomos de wolframio, a pesar de que éstos son más voluminosos que los de cromo. Los datos de carácter geométrico indicados, pueden interpretarse suponiendo la existencia de enlace metal–metal en el compuesto de wolframio y no en el de cromo. Esta suposición está apoyada en el hecho de que el primero es diamagnético mientras que el segundo tiene un paramagnetismo correspondiente a tres electrones por átomo de cromo. Los datos espectroscópicos confirman, asimismo, este resultado. Entre los átomos de cromo no existe, por tanto, enlace.

–El compuesto de molibdeno tiene una situación intermedia. La deformación de los octaedros es muy pequeña y corresponde a un débil acercamiento de los átomos metálicos; pero el compuesto es diamagnético; lo que indica interacción de espín Mo–Mo y, por tanto, enlace metal–metal aunque más débil que en el caso del wolframio.

–La interpretación de estos resultados se basa en que, por estar los orbitales de enlace del cromo muy concentrados sobre el átomo, la formación de enlace requeriría una aproximación de los átomos de cromo muy grande y una deformación excesiva de la molécula. La única interacción entre los átomos metálicos consiste en la repulsión, debida a sus cargas positivas. En cambio, en el wolframio los orbitales están más extendidos en el espacio y se produce interpenetración, –es decir, formación de enlace– a distancia mayor con moderada deformación de la molécula.

–A la diferente extensión en el espacio de los orbitales de enlace de los átomos metálicos (que crece, como es sabido, de la primera serie de transición a la segunda y de esta, a la tercera) se atribuye, la mayor tendencia de los elementos 5d a la formación de haluros con enlaces metal-metal.

HALUROS CON ENLACE METAL-METAL, TRINUCLEARES

–Un ejemplo muy conocido es el Re_3X_9 (cuya fórmula corresponde a un trihaluro). Los tres átomos de renio están unidos directamente, formando un triángulo e indirectamente, por tres halógenos puente, en el mismo plano de los átomos de Re. Cada átomo de Re está unido, además, a dos halógenos situados encima y debajo de ese plano. Las distancias Re-Re corresponden a doble enlace. El estado de oxidación del Re es (III) de modo que tienen cuatro electrones, d4. Cada átomo de Re del Re_3X_9 puede adicionar un ligando neutro L, originándose el compuesto $\text{Re}_3\text{X}_9\text{L}_3$ o un ion halógeno X^- , con lo que resulta $[\text{Re}_3\text{X}_{12}]^{3-}$

–Los compuestos de adición indicados muestran que en cada átomo de Re, del Re_3X_9 , existe una posición de coordinación vacante. Esta puede ser ocupada –además de por los ligandos indicados– por átomos de halógeno X terminales de otras moléculas Re_3X_9 formándose polímeros. En estado de vapor existen moléculas individuales Re_3X_9 , pero en estado sólido existe polimerización.

HALUROS CON ENLACE METAL-METAL, HEXANUCLEARES

–Los seis átomos metálicos están unidos entre sí, formando un octaedro regular, al cual están unidos los átomos de halógeno.

–Compuestos característicos: a) el de molibdeno, $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ y b) los de niobio y tántalo, $[\text{M}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$.

–En el primero, los átomos de cloro están situados sobre el centro de las caras del octaedro formado por los átomos de Mo; en los segundos, los átomos de cloro están situados sobre el centro de las aristas del octaedro de átomos metálicos.

–En el compuesto $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ el estado de oxidación de los átomos de molibdeno es (II) al que corresponde d4 electrones. Cada átomo de molibdeno emplea un electrón para unirse a otros cuatro átomos de molibdeno, contiguos, del octaedro; de modo que cada enlace Mo-Mo equivale a un enlace simple (los orbitales moleculares están deslocalizados *en* el conjunto del octaedro). Los ocho iones Cl^- forman enlaces dativos con orbitales no ocupados de los átomos metálicos.

–En el compuesto $[\text{M}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ de Nb y Ta, el número medio de electrones por átomo metálico es inferior a dos, de modo que hay menos electrones de los necesarios para formar el número de enlaces de los átomos metálicos del octaedro, que existen en el compuesto de Mo. Se trata de un caso semejante al de los boranos. Existen menos electrones de los necesarios para que el orden de cada enlace metal-metal sea 1. En este caso es de 2/3. El niobio y el tántalo forman, por consiguiente, haluros con enlaces metal-metal hexanucleares, menos estables que el molibdeno.

CRITERIOS EXPERIMENTALES SOBRE LA EXISTENCIA DE ENLACE METAL-METAL

–Los datos más utilizadas para la identificación de enlaces metal-metal son: estructurales, magnéticos, espectroscópicos y térmicos. Los datos estructurales se refieren a la distancia entre los átomos metálicos, y a la deformación de la molécula respecto a una estructura ideal. Los datos magnéticos son un complemento importante a los datos estructurales.

–Sin embargo, el hecho de que una sustancia sea diamagnética, a pesar de que del estado de oxidación que corresponde al átomo metálico en el compuesto habría que esperar paramagnetismo, no es un dato decisivo. Puede haber compensación de espines entre átomos metálicos de un compuesto por otras causas que la de

enlace metal-metal.

-Existen casos de interacción muy débil entre átomos metálicos, en los que la decisión es dudosa. No son, por tanto, en estos casos, las limitaciones experimentales lo que impone esa incertidumbre, sino la naturaleza del problema.

-Se ha propuesto un criterio general de carácter térmico (aunque no fácil de aplicar en todos los casos): puede afirmarse que existe enlace metal-metal cuando su contribución al calor de formación del compuesto es apreciable.

FACTORES NECESARIOS PARA LA FORMACIÓN DE ENLACE METAL-METAL EN HALUROS

-Enlace metal-metal, favorecido para bajos estados de oxidación. Los más frecuentes: (II) y (I). Puede existir con (III) si las características de la molécula son favorables para la formación de alto número de enlaces, como en el $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$.

-Al aumentar el estado de oxidación los orbitales se concentran más sobre los átomos, y la formación de enlace exigiría distancias interatómicas muy cortas. Esto representa aumento de la repulsión mutua entre la parte interna de los átomos y, por tanto, debilitación del enlace.

-En elementos del mismo grupo del SP, el enlace metal-metal está favorecido en el orden: $3d < 4d < 5d$, pq aumenta la extensión en el espacio de los orbitales de los átomos.

-En elementos del mismo periodo de las series d, la tendencia a la formación de enlace metal-metal es muy baja en los elementos finales. En éstos, por ser muy alto el número de electrones externos, la formación del enlace requeriría que parte de ellos pasaran a ocupar orbitales moleculares antienlazantes; con debilitación del enlace. Por esta causa se conoce algún haluro con enlace metal-metal de Cr, pero no de Mn, Fe, Co, Ni. Estos últimos forman enlace metal-metal con ligandos como el CO con capacidad aceptora de electrones.

Concepto de cluster metálico. Características ene2004

-En los compuestos binarios de algunos elementos de transición y especialmente en haluros, existen razones muy convincentes para la formación de enlaces metal-metal en bajos estados de oxidación. Debido al solapamiento d-d, existe un enlace covalente extensivo a todo el metal, particularmente en torno a los grupos del vanadio y el cromo, donde el número de electrones d es prácticamente igual al número de orbitales de valencia. Esto significa que la energía de atomización del metal, a partir del sólido es muy grande, tan grande que la formación de haluros + 1 o +2 a partir del elemento sólido es muy endotérmica.

-Se puede esperar que si se forman haluros tales como el NbBr_2 , exista una notable contribución de enlace covalente en los enlaces Nb-Br, e incluso en los enlaces Nb-Nb. Hay dos ejemplos más o menos clásicos de tales compuestos: MoCl_2 y NbCl_2 ,³³. Estructuralmente se trata de los "**Clusters**" metálicos $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}(\text{Cl}^-)_4$ y $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}(\text{Cl}^-)_2$. Los haluros de niobio y tántalo, molibdeno y wolframio, y, en cierta extensión, paladio y platino, en estados de oxidación próximos a 2+, tienden a formar una de estas dos estructuras.

-En este tipo de compuestos llamados clusters metálicos se cumple el hecho de que el número de coordinación de los átomos metálicos entre si ha de ser siempre inferior al que le correspondería dentro de la red metálica del elemento metálico puro en cuestión. Estos "clusters" son bastante estables. En ellos existe una gran variedad de enlaces múltiples. Si se considera el conjunto de los OM se puede apreciar que es teóricamente posible la existencia de enlace sextuple.

CLUSTERS

Lo que entra en los exámenes

Exponga brevemente los modelos que describen el enlace de los clusters metálicos. feb2004

–Son dos las aproximaciones con carácter general que se han mostrado útiles para correlacionar el número de ligandos CO y la carga neta, si bien ninguna de las dos en su forma actual constituyen un modelo que pueda hacer predicciones con absoluta fiabilidad. Ambos son extensiones de cálculos con orbitales moleculares sencillos, y poseen puntos comunes, aunque ponen su énfasis en aspectos distintos.

–El primer modelo es el conocido como **Reglas de Wade**. Comenzó siendo un recurso para predecir las estructuras de los boranos, carboranos y metaloboranos, que pertenecen por derecho propio al gran grupo de los compuestos "cluster". Sin embargo, Wade generalizó sus reglas, casi inmediatamente, a los clusters organometálicos de los compuestos de transición, e incluso a algunos compuestos orgánicos poligonales. Como reconocimiento al modelo cabe decirse que éste predice correctamente la geometría y la estequiometría de dicho tipo de compuestos.

–El segundo modelo acerca del enlace en los clusters es el de **Lauher**. Éste toma también en consideración el conteo de electrones sobre un sistema de orbitales moleculares para cada una de las posibles geometrías de un cluster dado. Sin embargo, Lauher hace un cálculo de orbitales moleculares por separado para cada posible geometría de los átomos metálicos en el cluster, sin tomar en consideración a los ligandos en absoluto, utilizando el rodio como un metal generador de clusters típico.

–Al igual que las reglas de Wade el modelo de Lauher no predice correctamente la cuenta de electrones, o alternativamente la geometría, de algunos sistemas. Este modelo es particularmente inadecuado para los clusters de Pt, que tienen orbitales p de energía tan elevada que no todos los CVMO están completamente ocupados. Sin embargo, el modelo es ciertamente capaz y supone una mejora en la comprensión y estabilidad de los clusters.

Óxidos de los metales

–Un factor importante de las características estructurales de los óxidos metálicos es la baja polarizabilidad del ion O^{2-} . A esto se debe que la mayoría de estos compuestos, incluidos algunos de metales de alta carga, posean estructuras tridimensionales (en contraste con los haluros, en los que, a excepción de los fluoruros, son frecuentes las estructuras polarizadas).

–La mayoría de los óxidos metálicos poseen estructuras iónicas, con la coordinación que corresponde a la razón de los radios iónicos. Son, en muchos casos, estructuralmente semejantes a los fluoruros de la misma fórmula.

–Hay numerosos cationes cuyo radio es menor que el del oxígeno. Por eso muchas estructuras de óxidos metálicos consisten en aglomeración compacta de oxígenos (o semejante a ella) con los iones metálicos situados en los intersticios que corresponden al valor de su radio (generalmente, los octaédricos). El enlace puede considerarse, en una primera aproximación, iónico, con las modificaciones previstas –en el caso de los elementos de transición– por la teoría del campo del cristal. Sin embargo, en general, existe una participación importante de enlace covalente.

–En los óxidos de metales con muy alta valencia, el enlace es covalente y las redes cristalinas son laminares, en cadenas, o moleculares. Estos óxidos metálicos de muy alta valencia tienen muchas analogías con los óxidos de los elementos no metálicos.

–En algunos óxidos metálicos existe enlace metálico, que influye en las propiedades físicas, muchas de las cuales tienen aplicaciones técnicas. Por otra parte, es frecuente, en ellos, la existencia de defectos reticulares, que afectan a la composición química, con falta de estequiometría, y es causa de semiconductividad.

–La participación, en la constitución de los óxidos, de dos o más clases de iones metálicos –de diferente elemento químico, o del mismo, en diferente estado de oxidación– da lugar a los llamados óxidos mixtos.

MONOVALENTES

Óxidos de metales alcalinos

Óxidos M_2O con estructuras polarizadas

Óxidos tipo cuprita

BIVALENTES

Óxidos con estructura tipo wurtzita

Óxidos con estructura tipo NaCl

a) Óxidos de metales alcalinotérreos

b) Monóxidos de los metales de transición

Monóxidos metálicos con estructuras laminares y en cadenas

- **Monóxidos de estructura laminar**
- **Monóxidos con estructura en cadenas**

TRIVALENTES

Sesquióxidos con estructuras tridimensionales

Sesquióxidos de As y Sb

TETRAVALENTES

Bióxidos tipo fluorita

Bióxidos tipo rutilo

ÓXIDOS DE METALES CON VALENCIA SUPERIOR A 4

Pentóxidos metálicos

Trióxidos metálicos

Eptóxidos metálicos

Tetróxidos metálicos

ÓXIDOS DE METALES ALCALINOS

–Excepto Cs_2O , los óxidos alcalinos tienen estructura de tipo antifluorita. El ion alcalino ocupa las posiciones del ion F^- y el O^{2-} , las del Ca^{2+} , de la estructura CaF_2 .

–El enlace es predominantemente iónico.

–Por la baja coordinación del catión, la estructura es muy abierta y existe contacto anión–catión.

–La energía reticular crece al disminuir los radios del cristal.

–Son sólidos cristalinos, que se volatilizan a alta temperatura. La temperatura de volatilización más alta es la del Li_2O . Se disuelven fácilmente en agua con formación de hidróxido. Reaccionan con el CO_2 , con formación de carbonatos. El Li_2O es menos reactivo que los restantes óxidos alcalinos.

–El Li_2O se forma directamente por combustión del metal en el aire. En cambio, los restantes metales alcalinos forman, al arder en el aire, peróxidos. El Li_2O se puede obtener por descomposición térmica del hidróxido y del carbonato; de modo semejante a los óxidos de los metales alcalinotérreos, con los cuales tiene semejanzas.

ÓXIDOS DE TIPO CUPRITA feb2003

–En la estructura tipo cuprita, los átomos de oxígeno están situados en los vértices, centros de las caras y en los centros de cuatro de los ocho cubos en que puede dividirse el cubo fundamental, los átomos de cobre están unidos a dos átomos de oxígeno. Por tanto, cada oxígeno está unido a cuatro átomos de cobre en posiciones tetraédricas, y éstos, a dos oxígenos. Este modelo estructural, de baja coordinación, corresponde a enlaces covalentes: cada oxígeno utiliza los orbitales sp^3 y los átomos de cobre los sp , para la formación de los enlaces.

–La estructura es semejante a la de la cristobalita (una forma cristalina de la sílice, SiO_2). Sin embargo, la distancia O–Cu–O es considerablemente mayor que la Si–O–Si , lo que representa, en la cuprita, una estructura muy abierta, de muy baja densidad. A esto puede atribuirse el que el tipo estructural cuprita consista en la interpenetración de dos redes cristalinas del modelo descrito sin enlace entre ellas; de modo que cada una ocupa los huecos existentes en la otra.

–En las redes de tipo cuprita existen vacantes de cationes de modo que la fórmula es, en realidad, Cu_{2-x}O . El desequilibrio de carga, que representaría la ausencia de cationes Cu^+ de la red cristalina, se compensa mediante sustitución de éstos por iones Cu^{2+} . Los iones Cu^{2+} adicionales no están situados en posiciones definidas, sino que emigran con facilidad a través del cristal por transferencia de un electrón de un ion Cu^+ al Cu^{2+} contiguo.

–El Cu_2O es de color rojo; se forma por descomposición térmica del precipitado que se produce al mezclar una sal cuprosa con un hidróxido alcalino. Aunque el Cu_2O es muy poco soluble en agua cuando está húmedo se oxida con facilidad por el oxígeno del aire, con formación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. También se oxida fácilmente por el oxígeno del aire cuando está en contacto con disolución acuosa de amoníaco, formándose el catión complejo tetraamincobre (II) soluble, de color azul intenso.

–El Ag_2O tiene estructura tipo cuprita. Es un sólido casi negro. Se forma al tratar disoluciones de ion Ag^+ con un hidróxido alcalino. El precipitado no es de hidróxido de plata, sino Ag_2O . Este es muy poco soluble en agua, pero la pequeña cantidad disuelta se encuentra en forma de iones Ag^+ y OH^- ; por lo que las suspensiones acuosas de Ag_2O tienen reacción alcalina. El Ag_2O se disocia a baja temperatura en plata metálica y oxígeno. La descomposición del Cu_2O requiere, en cambio, temperaturas próximas a los 2.000°C .

MONOVALENTES

ESTRUCTURAS CRISTALINAS, RESUMEN

anti-CaF₂: Li₂O, Na₂O, K₂O, Rb₂O

Tridimensionales

cuprita: Cu₂O, Ag₂O, Pb₂O

anti.CdCl₂: Cs₂O

Laminares

anti-CdI₂: Ti₂O

ÓXIDOS M₂O CON ESTRUCTURAS POLARIZADAS

–Las estructuras del Cs₂O y Ti₂O están determinadas por el hecho, excepcional, de que el catión es más polarizable que el anión. Se forman estructuras como las de CdCl₂ y CdI₂, pero con las posiciones de los aniones y cationes invertidas.

–En el Cs₂O existen láminas formadas por átomos de cesio entre las cuales, ocupando intersticios octaédricos, se encuentran los átomos de oxígeno. La polarización de la estructura, que supone participación de enlace covalente, con deformación de la envoltura electrónica del ión Cs⁺, se manifiesta en que la distancia Cs–Cs de capas contiguas es muy grande comparada con la suma de radios iónicos y la distancia Cs–O es más pequeña que la suma de radios iónicos.

–El Ti₂O puede considerarse como una de las fases ordenadas que se forman en la estructura hexagonal compacta del titanio metálico, por incorporación de átomos de oxígeno en las posiciones octaédricas. Existe una fase metaestable con la mitad de las posiciones octaédricas ocupadas, distribuidas al azar (cuya composición es, por tanto, TiO_{0,5}). Esta fase se transforma en la ordenada, correspondiente a la estructura anti-CdI₂. Existen también fases con menor contenido de oxígeno. La característica fundamental es que se mantiene la estructura del metal, y el óxido posee propiedades metálicas; es un compuesto intersticial del titanio metálico.

ÓXIDOS CON ESTRUCTURA TIPO WURTZITA

–El BeO y el ZnO son óxidos con estructura cristalina tipo wurtzita. Como el radio del ión O^{2–} es 1.40 Å, el límite entre las coordinaciones tetraédricas y octaédricas con oxígenos es 0,58 Å (por debajo de este valor, hasta 0,32 Å corresponde coordinación tetraédrica y por encima, hasta 1.02 Å, octaédrica). El radio del Be²⁺ es de 0.35 Å, lo que justifica la coordinación tetraédrica existente en el BeO. En cambio, al Zn²⁺, de radio 0.75 Å, le correspondería, supuesto enlace iónico con el oxígeno, coordinación octaédrica. La coordinación tetraédrica observada hay que atribuirla a la existencia de enlace covalente mediante orbitales híbridos sp³.

–El BeO es más semejante, por sus propiedades, al Al₂O₃ que a los óxidos alcalinotérreos. Es polimorfo: por encima de unos 800 °C, la estructura tipo wurtzita (que es la forma estable a bajas temperaturas) se transforma en la forma designada por BeO, que consiste en pares de tetraedros con aristas comunes, que comparten vértices con otros pares iguales. La estructura puede considerarse derivada de la wurtzita, por desplazamiento de la mitad de los átomos de berilio a posiciones tetraédricas contiguas. Es refractario y muy inerte desde el punto de vista químico.

–El ZnO es blanco, muy estable. Se utiliza como pigmento llamado blanco de zinc; no es afectado por la luz ni por el H₂S; por el calor adquiere color amarillo. Sublima, sin descomposición, a muy alta temperatura. En el cristal existen defectos reticulares que consisten en la existencia de átomos de zinc en intersticios que no son posiciones reticulares. Hay, por esta causa, falta de estequiometría; la fórmula es Zn_{1+x}O. El defecto reticular se produce por calentamiento a alta temperatura.

–El ZnO tiene propiedades básicas: se disuelve en los ácidos con formación de sales; pero también tiene propiedades ácidas: por fusión alcalina, se forman zincatos; también se forman zincatos por disolución del hidróxido con álcalis. Se forma el ZnO por combustión del zinc al aire, cuando se calienta el metal hasta su temperatura de ebullición. Se obtiene también por descomposición térmica del carbonato o del nitrato.

–Aunque el BeO y el ZnO poseen estructura cristalina semejante, manifiestan diferencias de propiedades que, en gran parte, son expresión de la diferente naturaleza del enlace.

ESTRUCTURAS CRISTALINAS. RESUMEN

W: BeO ZnO

Tridimensionales

NaCl: MgO CaO SrO BaO CdO TiO ZrO VO NbO Cro MnO FeO CoO NiO UO EuO SmO YbO NpO PuO

Laminares: SnO PbO (rojo)

Cadenas: PdO PtO CuO AgO HgO PbO (amarillo)

BIVALENTES

MONÓXIDOS METÁLICOS CON ESTRUCTURAS LAMINARES

Y EN CADENAS

a) Monóxidos de estructura laminar

b) Monóxidos con estructura en cadenas

En estos óxidos predomina el carácter covalente del enlace. Este es el factor determinante de sus características estructurales y sus propiedades. **sep2002, feb2005, feb2002, feb2004**

SIGUE EN PÁG SIGUIENTE

b) Monóxidos con estructura en cadenas

sep2002, feb2005, feb2002, feb2004

–Está más acentuado el carácter covalente del enlace.

–Una estructura representativa es la del PdO y PtO. Consiste en cadenas del metal, en coordinación cuadrada con oxígenos, que son compartidos por átomos de diferente cadena. Cada oxígeno está unido a cuatro átomos metálicos, en posiciones tetraédricas, mediante los híbridos sp³ y cada metal, a cuatro oxígenos, en disposición cuadrada, mediante los híbridos dsp².

–El CuO y AgO poseen una estructura semejante. El CuO es, por tanto, desde el punto de vista estructural, muy diferente de los monóxidos de los demás metales de la primera serie de transición. Su estructura no consiste, como podría esperarse, en una deformación de la de tipo NaCl por efecto Jahn–Teller, sino la ya indicada, que representa enlace con marcado carácter covalente.

–Las cadenas de los restantes óxidos de este grupo (PbO amarillo y HgO), son más sencillas.

–Las cadenas del PbO amarillo, rómbico: Cada átomo de plomo está unido a dos oxígenos y cada oxígeno a dos átomos de plomo. El plomo utiliza los orbitales atómicos p, y el oxígeno los híbridos sp².

–El HgO forma cadenas, en las que cada mercurio está unido a dos oxígenos y cada oxígeno a dos mercurios. Existe una forma ortorrómbica, estable y otra hexagonal, metaestable. La primera está constituida por cadenas planas: los oxígenos emplean los orbitales atómicos p y los mercurios los híbridos sp, para la formación de los enlaces. En la forma hexagonal, las cadenas tienen forma de espiral y están situadas a lo largo del eje c en el cristal.

–De todos los óxidos de metales bivalentes, los de este grupo son los de metales menos electropositivos y son los menos estables. El más estable del grupo es el CuO que se descompone alrededor de 1000 °C; pero el HgO se descompone a temperaturas relativamente bajas en Hg y O₂; el PtO se descompone con facilidad en el óxido superior PtO₂ y Pt, por eso no se puede obtener puro por deshidratación del Pt(OH)₂. El AgO es el menos estable.

Son insolubles en agua.

–Se obtienen por calentamiento del metal al aire; el CuO, además, por descomposición del carbonato básico, hidróxido o nitrato.

• Monóxidos de estructura laminar

sep2002, feb2005, feb2002, feb2004

–La estructura representativa es la del PbO (rojo). Es tetragonal; consiste en láminas formadas por planos de átomos de oxígenos, a los cuales están unidos los átomos de plomo. Cada átomo metálico está unido a cuatro oxígenos (a un lado y a otro, alternativamente, de los cuadros existentes en el plano de oxígenos), formando pirámides cuadradas; cada oxígeno está unido a cuatro átomos de metal, de la misma capa, en posiciones tetraédricas. El contacto de las láminas se realiza mediante átomos metálicos.

–La orientación de los enlaces es indicadora de enlace covalente. El oxígeno utiliza los híbridos sp³, y los átomos metálicos híbridos de orbitales p y d. Tanto los átomos de Pb, en el PbO, como los de Sn, en el SnO, poseen un par de electrones no compartidos en posición opuesta a la base de las pirámides. Las estructuras de algunos oxihaluros pueden considerarse derivadas de la del PbO.

–La estructura del PbO tiene relación con la del tipo CsCl; puede considerarse como una estructura deformada de ésta. El cubo del CsCl está transformado en un prisma tetragonal de oxígenos, y el átomo metálico del interior está más próximo a una de las bases. Con lo cual, las posiciones de aniones y cationes ya no son equivalentes; cada oxígeno está unido a cuatro átomos metálicos, en la misma lámina y –en posiciones más distantes– a dos de cada una de las dos láminas contiguas.

–Cuando el PbO laminar, tetragonal, se calienta al aire, se transforma en un polvo cristalino amarillo, rómbico, con estructura en cadenas. La temperatura de transformación es de 500 °C.

–El PbO rojo, llamado litargirio, tiene puntos de fusión y ebullición relativamente altos. Por ser la forma

estable a la temperatura ordinaria, es menos soluble que el Pb. Por esta causa, por tratamiento prolongado en agua del PbO amarillo, se transforma en PbO rojo.

–El PbO es un óxido básico; se disuelve en los ácidos, con formación de sales de plomo bivalente. Pero se disuelve, aunque poco, en álcalis, con formación de plumbitos; de modo que también tiene propiedades ácidas.

–El PbO rojo se puede obtener por oxidación al aire del plomo fundido y por descomposición de sales, como el PbCO₃.

–El SnO tiene la misma estructura que el PbO rojo. Forma cristales azul–negros. Calentado al aire arde con formación de SnO₂. Se disuelve en ácidos con formación de sales estannosas, y tiene más tendencia que el PbO a reaccionar con álcalis, con formación de estannitos, que son muy reductores. Tiene, por tanto, como era de esperar, más carácter ácido que el PbO. El SnO se forma por deshidratación, fuera del contacto del aire, del Sn(OH)₂, a 100°C.

feb2004: es útil la teoría del campo del cristal para explicar el enlace y las propiedades de los monóxidos de los metales de transición? explique por qué no lo es o sí lo es.

• Óxidos de los metales alcalinotérreos

sep2003 y 2004, feb2005

–Son sólidos, blancos, cristalinos. Existe una variación regular entre las propiedades físicas y el valor de la energía reticular calculada para enlace iónico.

–Por su elevado punto de fusión pueden considerarse como materiales refractarios; tienen relativamente bajo coeficiente de dilatación térmica. Al ser calentados a muy alta temperatura desprenden una luz muy intensa; a esto se debe el fuerte destello luminoso que produce el magnesio, cuando arde en el aire.

–El carácter iónico es más acentuado en los óxidos de los alcalinotérreos pesados.

–El MgO es relativamente inerte, sobre todo si se ha calcinado a muy alta temperatura

–Se disuelve muy poco en agua. Los restantes óxidos reaccionan con el agua, con fuerte desprendimiento de calor. Expuestos a la atmósfera, reaccionan con el vapor de agua y el bióxido de carbono, formándose, en la superficie, una mezcla de hidróxido y carbonato. Se disuelven fácilmente en los ácidos, con formación de la sal correspondiente.

ÓXIDOS CON ESTRUCTURA TIPO NaCl

a) Óxidos de los metales alcalinotérreos

b) Monóxidos de los metales de transición

b) Monóxidos de los metales de transición

–Aunque todos los óxidos de los metales de la primera serie de transición poseen la misma estructura (tipo NaCl) existen (como en el caso de los haluros) irregularidades en los valores de las distancias metal–oxígeno, obtenidas por rayos X. La interpretación de estas irregularidades y de algunas propiedades, relacionadas con dichas distancias, figuran entre los primeros resultados de la teoría del campo del cristal. La variación observada en las distancias interiónicas, se atribuye a la energía de estabilización del campo del cristal, la cual

influye, como era de esperar, en la energía reticular de los óxidos, y por tanto, en las propiedades relacionadas con esta magnitud térmica.

–El O^{2-} es un anión de campo débil. Uniendo esto a la energía de apareamiento electrónico de los cationes bivalentes de transición, tenemos que el campo de cristal es débil y las configuraciones electrónicas de los iones $d4$ $d5$ $d6$ y $d7$ son de alto spin. Este hecho se manifiesta en las propiedades magnéticas de estos óxidos y también influye en los radios de los cationes. Sin embargo, el modelo iónico del enlace, con las modificaciones introducidas por la teoría del campo del cristal, proporciona sólo una interpretación semicuantitativa de los valores de la energía reticular (calculados mediante el ciclo de Born–Haber) y no explica la existencia de propiedades metálicas en los óxidos TiO y VO .

–En general, aparte de los efectos debidos a la energía de estabilización del campo del cristal, hay una variación de propiedades en los óxidos, a lo largo de cada serie de transición, que tiene relación con el aumento progresivo del potencial de ionización, por el pequeño efecto de pantalla que ejercen estos electrones sobre la carga nuclear, al aumentar ésta, de un elemento al siguiente de la serie. Los orbitales son, en el Ti y el V , relativamente grandes, muy extendidos en el espacio; al avanzar en la serie hasta el Ni y Cu , estos orbitales están, por el aumento de la carga nuclear, progresivamente menos extendidos en el espacio, más localizados sobre el átomo metálico. Esto tiene relación con la posibilidad, o no, de enlace entre los átomos metálicos del óxido.

–Propiedades: TiO y VO tienen propiedades metálicas. El TiO es negro, el VO gris oscuro; tienen intenso brillo metálico; su alta conductividad eléctrica y la disminución de ésta, al aumentar la temperatura, indica carácter metálico. Por el contrario, el CoO y el NiO tienen propiedades iónicas: son, cuando su composición es estequiométrica, verdes, sin brillo metálico, aisladores (sin embargo, cuando hay falta de este estequiometría, son negros y semiconductores).

–Las propiedades magnéticas de estos óxidos son, en gran parte, dependientes de la existencia, o no, de banda de conducción. Los óxidos que son conductores metálicos, tienen las propiedades que corresponden a la débil interacción magnética, que existe en electrones deslocalizados. En cambio, los óxidos MnO , FeO , CoO y NiO son antiferromagnéticos. A alta temperatura son paramagnéticos, con un momento magnético que corresponde al número de electrones desapareados en los átomos metálicos (configuración electrónica de alto espín).

–La falta de estequiometría, que es propiedad muy general de los óxidos metálicos, existe también en los monóxidos de los metales de transición. En los primeros términos de los óxidos MO , de la primera serie, como TiO y VO , que poseen bandas de conducción metálica, existen vacantes, tanto de metal como de oxígeno, en la red cristalina ideal tipo $NaCl$.

TRIVALENTES

La mayoría de los óxidos de metales trivalentes (sesquióxidos) tienen estructuras tridimensionales. Sólo forman estructuras laminares, en cadenas y moleculares, los óxidos trivalentes de arsénico y antimonio, cuyas características son intermedias entre las de los óxidos de metales y de no metales. Aparte de los óxidos de los elementos $4f$ y $5f$, las estructuras tridimensionales de los óxidos metálicos M_2O_3 son las de tipo corindón y la denominada $C-M_2O_3$.

SESQUIÓXIDOS CON ESTRUCTURAS TRIDIMENSIONALES

–La estructura tipo corindón consiste en una aglomeración compacta hexagonal de iones O^{2-} , con $2/3$ de las posiciones octaédricas existentes, ocupadas por Al^{3+} (el $1/3$ restante de las posiciones octaédricas está sin ocupar). Por consiguiente, cada metal está coordinado a seis oxígenos y éstos, a cuatro átomos metálicos en coordinación aproximadamente tetraédrica.

–Los octaedros MO₆ de la red cristalina comparten caras en la dirección del eje c y aristas en el plano basal. Por tanto, cada catión tiene un catión contiguo en la dirección del eje c y tres en el plano basal. Esto explica la existencia, en algunos óxidos de metales de transición con esta estructura, de la formación de bandas de conducción metálica. Los supuestos octaedros están deformados.

–Mayor deformación de los poliedros de coordinación existe en la estructura tipo C–M₂O₃. Puede considerarse relacionada con la de tipo CaF₂ con 1/4 de los aniones vacantes (esto conduciría a la fórmula MO_{1,5}, que equivale a la M₂O₃).

–En la estructura tipo C–M₂O₃ cada poliedro comparte sus seis aristas con los adyacentes.

–En los sesquióxidos de los metales 4f y 5f, además de la estructura C–M₂O₃, existen otras, A–M₂O₃ y B–M₂O₃.

–La mayoría de los sesquióxidos metálicos son polimorfos. De los de estructura tipo corindón todos, excepto el Al₂O₃ () y el Ga₂O₃, son de elementos de transición.

Entre aquellos dos y éstos, existen importantes diferencias, especialmente en propiedades físicas.

El óxido que da nombre al tipo estructural es el Al₂O₃ () o corindón. Puede considerarse como un compuesto predominantemente iónico. Su energía reticular es muy alta. Como consecuencia, tiene muy alto punto de fusión y muy alta dureza. Es no conductor de la corriente eléctrica; muy inerte desde el punto de vista químico: insoluble en agua, inatacable por ácidos y álcalis. Es transparente e incoloro; varias piedras preciosas consisten en corindón que, por contener trazas de elementos metálicos de transición, poseen colores característicos. Se obtiene por combustión de aluminio en oxígeno y por calcinación de hidróxido, nitrato o sulfato de aluminio. Si el hidróxido se deshidrata a temperatura moderada, se obtiene el Al₂O₃ (), de muy grande superficie específica, absorbente, atacable por los ácidos. Es metaestable, su estructura es de tipo espinela. Por calcinación se transforma en corindón, que es la forma estable del óxido de aluminio.

En el Ti₂O₃, a unos 200 °C, se produce una transición: semiconductor ! metálico; por debajo de dicha temperatura es semiconductor y, por encima, tiene conductividad metálica, así como color negro y brillo metálico. En general el Ti₂O₃ es no estequiométrico, con deficiencia de cationes.

El V₂O₃ es metálico a la temperatura ordinaria. Es no estequiométrico, con deficiencia de cationes.

En el Cr₂O₃ las distancias Cr–Cr, en el cristal, son mayores que la que requiere la interacción metal–metal. Los electrones d están localizados en los iones Cr³⁺. Es semiconductor de alta resistencia, que disminuye al aumentar la temperatura; refractario. Es un compuesto no estequiométrico, con deficiencia de cationes; el defecto de carga eléctrica positiva se compensa con la presencia de iones Cr⁴⁺.

El Fe₂O₃ es polimorfo, como el Al₂O₃,. Además de la forma Fe₂O₃ (), semejante al corindón, tiene la forma Fe₂O₃ () metaestable, relacionada con la estructura tipo espinela; ésta se transforma, por calcinación, en la forma estable Fe₂O₃ (). Este óxido es muy duro, inerte, difícilmente atacable.

A la existencia, en el Ti₂O₃ y V₂O₃ de enlace metálico hay que atribuir el color negro y brillo metálico de estos óxidos. En cambio, el Cr₂O₃ es verde y el Fe₂O₃ () es rojo. Son difícilmente atacables. El Ti₂O₃ se disuelve en H₂SO₄, concentrado; también el Cr₂O₃ se disuelve en H₂SO₄ y es atacado por los álcalis con formación, fuera del contacto del aire, de cromitos.

El Fe₂O₃ () se encuentra en la naturaleza, formando el mineral hematite. Es el producto final de la calcinación de los hidróxidos de hierro. El Cr₂O₃ se obtiene por combustión del metal, a muy alta

temperatura, o descomposición térmica de los óxidos superiores. El Ti_2O_3 se obtiene por reducción del TiO , a 1000°C , con H_2 ; el V_2O_3 por reducción del V_2O_5 , con H_2 , o CO .

SESQUIÓXIDOS DE ARSÉNICO Y ANTIMONIO

Son polimorfos. Ambos poseen una forma molecular cúbica, metaestable a la temperatura ordinaria y una forma polimerizada, laminar, en el caso del As_2O_3 , y en cadenas en el caso del Sb_2O_3 . Estas últimas, estables a temperaturas bajas, son más pobres en energía y más inertes.

La forma estable del As_2O_3 , por debajo de 110°C , está constituida por cristales laminares, cada átomo de arsénico está unido a tres oxígenos que forman la base triangular de una pirámide, cuyo vértice está ocupado por el átomo de arsénico. Las láminas están ordenadas paralelamente en el cristal. Por encima de 110°C la forma estable es molecular; las moléculas son dímeros, As_4O_6 , semejantes a las del trióxido de fósforo. Las moléculas del cristal son estables, en estado de vapor, hasta 800°C . De esta temperatura hasta 1.800°C está en equilibrio la forma dimerica As_4O_6 , con la monómera As_2O_3 ; por encima de esta última temperatura sólo existe esta última. La forma estable del Sb_2O_3 , por debajo de 606°C , está constituida por cadenas dobles. Por encima de esa temperatura, la forma estable es un cristal molecular constituido por dímeros, también Sb_4O_6 . Estas, por encima de 1560°C , se disocian en el monómero Sb_2O_3 .

Ambos sesquióxidos son muy poco solubles en agua. Se disuelven en ácidos concentrados con formación de las sales correspondientes, fácilmente hidrolizables. Se disuelven también en álcalis, con formación de arsenitos o antimonitos. Ambos óxidos tienen más propiedades ácidas que básicas, por eso se les llama anhídrido arsenioso y anhídrido antimonioso; aquél tiene más propiedades ácidas que éste.

Ambos se presentan ordinariamente en forma de polvos blancos; el As_2O_3 es muy venenoso; la dosis letal para el hombre es de alrededor de $0,1\text{ g}$. Ambos, por oxidación, pasan a óxido superior. El As_2O_3 , se comporta, por esta causa, como reductor frente a los halógenos, ozono, agua oxigenada, ácido hipocloroso, ácido nítrico, etc.

Se obtienen por combustión al aire de los elementos; o por oxidación del arsénico con ácido nítrico diluido; en el caso del Sb_2O_3 se obtiene también por hidrólisis del SbCl_3 .

BIÓXIDOS DE TIPO FLUORITA

Los cationes más voluminosos (los de los primeros elementos de la 2ª y 3ª serie de transición: Zr y Hf, y algunos elementos de las series de transición interna, forman estructuras tipo fluorita. Por tanto, la coordinación del metal con el oxígeno es ocho.

Por la alta carga del ion metálico, el enlace es parcialmente covalente. Los orbitales s y d, no ocupados, del ion metálico tienen energía de valor muy próximo y, por ello, posibilidad de formación de híbridos.

Los oxígenos utilizan los híbridos sp^3 para la unión covalente. Sin embargo, el átomo metálico sólo dispone de cuatro orbitales para la unión con ocho oxígenos. El resultado es un enlace intermedio entre iónico y covalente: cada átomo metálico se une por enlace covalente a cuatro oxígenos, en vértices alternos, (disposición tetraédrica) y cada oxígeno se une, por enlace covalente, a sólo dos átomos metálicos, de los cuatro contiguos.

La polaridad del enlace está localizada, en cada caso, en aquellos vértices del cubo y del tetraedro, respectivamente, en los que no existe enlace covalente. Esto origina atracción electrostática, que contribuye, con la unión covalente, al enlace del conjunto de los átomos.

Son óxidos refractarios. Son polimorfos.

En el ZrO_2 , la forma tipo fluorita es estable a alta temperatura; existen, a más baja temperatura, otras formas, ninguna de las cuales es rutilo. El ThO_2 , es uno de los mejores refractarios conocidos.

Los óxidos de este grupo son semiconductores.

TETRAVALENTES

A pesar de tratarse de óxidos de metales de alta carga y, por tanto, de muy elevada capacidad de polarización, los óxidos de este grupo forman estructuras tridimensionales. La mayoría tienen estructura de tipo rutilo.

BIÓXIDOS DE TIPO RUTILO

La estructura básica de los óxidos de este grupo es la de tipo rutilo. Cada átomo del metal ocupa el centro de un octaedro de oxígenos, y cada oxígeno, el centro de un triángulo formado por átomos del metal. Resultan, así, cadenas de octaedros que comparten una arista, y los octaedros de cadenas contiguas comparten vértices. Las características de la estructura indican participación de enlace covalente (como era de esperar por la alta carga del metal). El oxígeno emplea los orbitales híbridos sp^2 y el metal los híbridos d^2sp^3 para la formación de los enlaces covalentes $M-O$. Existe polaridad en el enlace y, por tanto, efecto del campo del cristal.

En el TiO_2 , como no existen electrones d en el ion metálico, no hay posibilidad de formación de enlaces entre los átomos de titanio. Así, el TiO_2 estequiométrico es blanco y se usa como pigmento; es aislador de la corriente eléctrica; es diamagnético y, por la alta energía del enlace $Ti-O$, es muy estable y es inerte desde el punto de vista químico. Con otros óxidos metálicos forma óxidos mixtos.

Por parcial reducción (por hidrógeno o calentamiento al vacío) del TiO_2 se producen vacantes de oxígeno; el defecto de carga negativa se compensa con Ti^{3+} en sustitución de Ti^{4+} . La falta de estequiometría, en la red cristalina rutilo, tiene límites estrechos: La falta de estequiometría lleva consigo cambio en las propiedades: el color es azul, es semiconductor y paramagnético.

En el VO_2 , existe posibilidad de formación de enlace metálico. En la forma cristalina tetragonal, tipo rutilo, es negro, tiene conductividad metálica y es paramagnético, con susceptibilidad magnética correspondiente a un electrón desapareado por átomo.

Esta forma del VO_2 es estable por encima de 340 K; por debajo de esta temperatura, la forma estable es monoclinica. En el VO_2 monoclinico no existe conductividad metálica y es diamagnético.

El VO_2 se obtiene por reducción del V_2O_5 . Es soluble, tanto en ácidos como en bases; con éstas forma vanadatos (IV) cuyos aniones poseen tendencia a la polimerización.

En el NbO_2 , la estructura tetragonal tipo rutilo es estable por encima de unos 1000 K. Por debajo de esta temperatura existen, del mismo modo que en el VO_2 , enlaces $Nb-Nb$. Esta fase cristalina, que no posee bandas de conducción metálica, es semiconductora y la susceptibilidad magnética es casi nula.

Óxidos MoO_2 , WO_2 , TcO_2 y ReO_2 : En ellos, la forma más estable es la monoclinica.

En los bióxidos de Cr y Mn, por una parte, y en los de metales que poseen cuatro o más electrones d , existe sólo la forma tetragonal tipo rutilo, y, en ella, bandas de conducción metálica.

Estos óxidos tienen una conductividad metálica, brillo metálico, son negros. Se acentúa en ellos el enlace metálico y desaparecen los enlaces entre metal y oxígeno, lo que influye en la estabilidad del óxido. Son los menos estables térmicamente y los más fácilmente reducibles.

PENTÓXIDOS METÁLICOS

El V_2O_5 es sólido de estructura laminar. Las láminas están constituidas por pirámides cuadradas, que comparten aristas y vértices de las bases. Se pueden considerar formadas por cadenas de pirámides con aristas de las bases comunes; las cuales se unen compartiendo vértices. Están dispuestas paralelamente, de modo que los vértices de las pirámides de una lámina corresponden a los centros de las bases de la lámina contigua.

El Nb_2O_5 es de constitución muy compleja. Puede considerarse constituido por láminas de octaedros NbO_6 , unidas entre sí por agrupaciones de octaedros que no forman láminas completas. Existe no sólo polimorfía, sino óxidos de diferente composición. El Ta_2O_5 tiene formas cristalinas que son isomorfas con algunas del Nb_2O_5 .

El enlace, en estos tres óxidos, es covalente, sin interacción entre los metales. Cuando oseen la composición estequiométrica, el Nb_2O_5 y el Ta_2O_5 son blancos, el V_2O_5 amarillo o rojo; son aisladores y diamagnéticos. Por reducción se producen vacantes de oxígenos y adquieren semiconductividad.

En el V_2O_5 y Nb_2O_5 el carácter de semiconductor permanece en el fundido. La falta de oxígenos en la red cristalina se compensa, por lo que se refiere a la neutralidad electrostática del cristal, por sustitución M^{5+} M^{4+} en proporción equivalente.

El V_2O_5 , es soluble en ácidos concentrados y las soluciones experimentan fácilmente reducción. El Nb_2O_5 y Ta_2O_5 son relativamente inertes a la acción de los ácidos. Con álcalis forman las oxosales correspondientes, que al acidular forman isopoliácidos.

El V_2O_5 se obtiene por combustión de vanadio metálico finamente dividido, en exceso de oxígeno. También por deshidratación de los productos de acidular los vanadatos; este método se emplea también para la obtención del Nb_2O_5 y Ta_2O_5 .

ÓXIDOS DE METALES CON VALENCIA SUPERIOR A 4

Al aumentar la valencia del metal, se acentúa el carácter covalente del enlace. Los óxidos de los metales pentavalentes, no obstante, son sólidos de altos puntos de fusión; pero los de metales octovalentes: RuO_4 , y OsO_4 , son volátiles, moleculares; con moléculas de las mismas características en el cristal que en el vapor.

HEPTÓXIDOS METÁLICOS

Mn_2O_7 y Tc_2O_7 son compuestos moleculares, las moléculas consisten en dos tetraedros MO_4 con un vértice común, el Re_2O_7 es diferente, cristales constituidos por cadenas formadas por octaedros ReO_6 con vértices comunes, las cadenas contiguas están unidas mediante tetraedros ReO_4 . El vapor constituido por moléculas.

TETRÓXIDOS METÁLICOS

RuO_4 y OsO_4 . Son los óxidos metálicos de más alta valencia conocidos. Compuestos moleculares con enlace covalente. Del RuO_4 se conocen dos especies cristalinas, ambas moleculares. Moléculas tetraédricas tanto en cristal como en vapor. Puntos fusión y ebullición bajos. Los dos son venenosos. Muy oxidantes. Solubles en disolventes orgánicos. Y también en agua y álcalis.

TRIÓXIDOS METÁLICOS

En los trióxidos metálicos existen estructuras tridimensionales, laminares y en cadenas; en este orden, el carácter covalente del enlace se acentúa, como era de esperar por la variación de electronegatividad de los elementos del grupo Cr, Mo y W.

El tipo estructural en los trióxidos de redes tridimensionales es el ReO_3 . La estructura consiste en cubos, cuyos vértices están ocupados por el átomo metálico y el centro de las aristas, por oxígenos. Consiste en octaedros MO_6 , que comparten los seis vértices.

La estructura del MoO_3 está constituida por láminas (perpendiculares al plano del dibujo), formadas por asociaciones de octaedros que comparten aristas; se forman así cadenas que se unen por vértices comunes, formando las láminas. Estas láminas están ordenadas paralelamente por fuerzas de van der Waals, formando el cristal.

Los cristales de CrO_3 , están constituidos por cadenas, formadas por tetraedros CrO_4 , que comparten dos vértices con cada uno de los contiguos, semejantes a las del SO_3 . Las cadenas están unidas entre sí por fuerzas de van der Waals.

Al aumentar el grado de polarización de la estructura aumenta el punto de fusión.

El CrO_3 es rojo; en estado fundido se descompone con desprendimiento de oxígeno y formación de Cr_2O_3 . Se disuelve fácilmente en agua, formándose ácido crómico y los productos de polimerización de éste; es venenoso. Se descompone de forma explosiva en presencia de sustancias orgánicas.

El MoO_3 es blanco y el WO_3 amarillo. Si la composición es estequiométrica, son aisladores y diamagnéticos. Sin embargo, por reducción adquieren semiconductividad. Son muy poco solubles en agua.

Aunque puede considerarse como anhídridos de los ácidos molíbdico y wolfrámico, respectivamente, no forman hidratos directamente, pero se pueden obtener por deshidratación de éstos. Son insolubles en ácidos.

El ReO_3 tiene propiedades metálicas.

El UO_3 , por sus propiedades físicas, tiene más analogías con los óxidos MoO_3 y WO_3 que con el ReO_3 . Es higroscópico.

Óxidos mixtos. Bronces de wolframio sept2004, feb2001

Se llaman óxidos mixtos a óxidos metálicos con dos o más elementos metálicos diferentes en la misma fase cristalina, o con un sólo elemento en diferentes estados de oxidación.

Gran parte de las investigaciones recientes sobre estas sustancias han tenido su origen en el interés de la industria electrónica por las aplicaciones de sus propiedades eléctricas y magnéticas. Estas propiedades experimentan grandes modificaciones por cambios de composición y de estructura, que han proporcionado datos interesantes sobre la naturaleza del enlace químico en los cristales y sus variaciones con la composición y la estructura.

La mayor parte de los óxidos mixtos conocidos pueden considerarse, desde el punto de vista estructural y de su composición, derivados de óxidos binarios, por reemplazamiento, en estos, de parte de sus cationes por otros diferentes. Las sustituciones originan fenómenos de orden-desorden, vacantes de aniones o de cationes, cambios estructurales, falta de estequiometría. Por otra parte, las variaciones de composición y de estructura originan en los óxidos mixtos cambios de reactividad química y de propiedades físicas.

CLASIFICACIÓN sept2004, feb2001

Atendiendo a sus caracteres estructurales, los óxidos mixtos pueden clasificarse en los siguientes grupos:

–Derivados de óxidos MO de estructura cloruro sódico o wurtzita. La fórmula ideal es ABO_2 .

–Derivados de los óxidos de cationes trivalentes de estructura corindón; en ellos están incluidas las ilmenitas. La fórmula es ABO_3 .

–Espinelas. Derivadas de estructura cúbica compacta de oxígenos con posiciones octaédricas y tetraédricas ocupadas por cationes. La fórmula es AB_2O_4 .

–Perovskitas. Derivados de la estructura trióxido de renio ReO_3 . La fórmula es ABO_3 .

–Óxidos "bronces". Derivados de la estructura tipo perovskita. Por lo general, son compuestos no estequiométricos.

Óxidos mixtos ABO_2 , derivados de estructura cloruro sódico o wurtzita.

Óxidos mixtos con los átomos metálicos en el mismo estado de oxidación

Si dos óxidos de fórmula MO con los átomos metal en el mismo estado de oxidación poseen la misma estructura pueden formar una fase cristalina única en la que ambos cationes se encuentran distribuidos en los intersticios octaédricos –si la estructura es $NaCl$ – o tetraédricos si la estructura es W . Se consideran como disolución sólida de un óxido en otro o como sustitución isomórfica de un catión metal por otro.

La distribución de los dos cationes en la estructura del óxido puede realizarse estadísticamente o puede ser ordenada, constituyendo lo que se denomina una superestructura.

Óxidos mixtos ABO_2 , con los átomos metálicos en diferente estado de oxidación

En los óxidos simples de estructuras tetraédricas (tipo blenda de zinc o wurtzita) y octaédricas (tipo cloruro sódico), la sustitución de dos cationes M^{2+} por uno M^+ y otro M^{3+} origina óxidos mixtos en diferente estado de oxidación. La fórmula es ABO_2 ($A = M^+$ y $B = M^{3+}$).

En óxidos ABO_2 que, con distribución al azar, poseen estructura $NaCl$, pueden darse dos tipos de superestructuras: tetragonal y romboédrica.

En los óxidos mixtos ABO_2 con Pd o Pt como cationes monovalentes existe conductividad metálica, en cambio con cobre o plata como catión monovalente, semiconductor.

Óxidos mixtos ABO_3 , derivados de estructura tipo corindón. Ilmenitas.

Oxidos mixtos $A_3+B_3+O_3$ con estructura tipo corindon.

Numerosos cationes trivalentes de elementos de transición los forman. Por ejemplo $FeVO_3$, $TiVO_3$

Óxidos mixtos de tipo ilmenita

La especie característica es el mineral ilmenita $Fe^{2+}Ti^{4+}O_3$, la estructura puede referirse a la del corindón por reemplazamiento alternativo de capas de Al^{3+} por capas de Fe^{2+} y Ti^{4+} , respectivamente. En el mineral existe sustitución isomórfica de Mg por Fe .

También poseen estructura de tipo ilmenita óxidos mixtos de fórmula $A+B^{5+}O_3$.

Espinelas, AB_2O_4

Es el grupo de óxidos mixtos con más diversidad de especies. La fórmula ideal es AB_2O_3 , en la que A es un

cación bivalente y B trivalente. El mineral espinela tiene la fórmula $MgAl_2O_4$. La estructura puede considerarse como aglomeración compacta cúbica de oxígenos con 1/8 de las posiciones tetraédricas ocupadas por Mg^{2+} y 1/2 de las octaédricas ocupadas por Al^{3+} .

Clases de espinelas

Atendiendo a la distribución de los cationes A^{2+} y B^{3+} en los intersticios tetraédricos y octaédricos de la aglomeración compacta cúbica de oxígenos, las espinelas pueden dividirse en los siguientes grupos:

1) Espinelas normales

2) Espinelas inversas

3) Espinelas mixtas

En las normales, los cationes A^{2+} se encuentran en intersticios tetraédricos y los B^{3+} en los octaédricos. En las inversas, la mitad de los cationes trivalentes B^{3+} ocupan los intersticios tetraédricos y la otra mitad, con los bivalentes A^{2+} , ocupan los octaédricos; las mixtas son estructuralmente intermedias entre las normales y las inversas.

Propiedades de las espinelas **feb2005**

El empaquetamiento compacto de los iones constitutivos de las espinelas es causa de su elevada estabilidad, que se manifiesta en sus elevados puntos de fusión y su frecuencia como especies mineralógicas.

Por la transparencia y brillo de las espinelas de aluminio se emplean en joyería como piedras preciosas; en cambio, la espinela de hierro es negra y opaca. Los cristales de $MgAl_2O_4$, son diamagnéticos y no conductores de la electricidad. La magnetita Fe_3O_4 , ferromagnetismo y conductora de la electricidad.

Sin embargo, en las espinelas con elementos de transición, las propiedades varían mucho dependiendo de que exista estructura ordenada de los cationes o vacantes y distribución al azar. Esta se acentúa al aumentar la temperatura de preparación y la velocidad de enfriamiento.

Perovskitas. Derivados de la estructura trióxido de renio. ReO_3 . La fórmula es ABO_3 .

Caracteres estructurales

Mineral perovskita: $CaTiO_3$ posee estructura relacionada con ReO_3 . El Ti^{4+} ocupa la posición del Re^{6+} y el Ca^{2+} el centro del cubo de celdilla unidad. Ti^{4+} coordinación octaédrica de oxígenos y el Ca^{2+} está coordinado a 12 oxígenos. Calcio y oxígenos forman aglomeración compacta cúbica y en los intersticios está el Ti^{4+} .

Propiedades

Algunas presentan color. Se pueden preparar en forma vítrea. Presentan ferroelectricidad, que consiste en la formación de dipolos eléctricos en el cristal por acción de un campo eléctrico externo. El fenómeno es reversible.

Óxidos "bronces". Derivados de la estructura tipo perovskita

La base estructural de los óxidos bronce puede referirse al trióxido de un metal de transición MO_3 de estructura tipo ReO_3 en el que parte de los cationes M^{6+} se convirtieran en M^{5+} , el defecto de carga +

quedaría compensado por la incorporación de cationes alcalinos alcalinotérreos etc. en las posiciones del catión voluminoso en las perovskitas. Esta estructura presenta numerosas variantes.

Propiedades generales de los óxidos bronceados

Color oscuro o casi negro, brillo metálico, conductividad metálica o semiconductividad, inercia química al ataque de ácidos no oxidantes, falta de estequiometría, alta densidad.

Características estructurales

La unidad estructural es el octaedro MO_6 . Las variantes dependen de la ordenación relativa de dichos octaedros, hay tres tipos fundamentales: cúbicos, hexagonales y tetraédricos. Los cúbicos tienen estructura tipo perovskita. La proporción del número de intersticios para cationes alcalinos por un átomo de W es: 1 para la estructura cúbica, 0,6 para la tetragonal, y 0,33 para la hexagonal.

INTRO

Como es sabido, la idea de que un compuesto químico debe tener una composición constante fue una de las bases de la química del siglo XIX. Fue el químico francés Joseph Louis Proust (1754–1826) quien en el año 1806 enunció la ley de las proporciones definidas: "cuando dos o más elementos se combinan para formar un determinado compuesto lo hacen en una relación de peso invariable. En general, se supone que ésta es la base de la definición de cualquier tipo de combinación química, especialmente en la química del estado gaseoso. Sin embargo, según se ha puesto de manifiesto, particularmente de forma progresiva en los últimos años, cualquier sólido puede presentar un rango de composición variable en general pequeño, pero en determinados casos muy grande.

Existen numerosos ejemplos de compuestos que presentan desviaciones de la llamada Ley de Proust, en lo que concierne a los compuestos sólidos. Este tipo de compuestos no poseen las composiciones exactas que puedan ser predichas a partir solamente, de la estructura electrónica de los elementos que lo integran; a estos compuestos se les conoce con el nombre de "Bertólidos", (en honor al químico francés Claude Berthollet, 1748–1822) o "no estequiométricos" en oposición a los denominados "Daltónidos" (en honor al físico y químico inglés John Dalton 1766– 1844) o "estequiométricos".

EJEMPLOS

Como ejemplos de compuestos no estequiométricos se pueden citar:

–hidruros metálicos: $VH_{0,56}$, $CeH_{2,69}$

–óxidos $TiO_{1,7-1,8}$, $FeO_{1,055}$

–sulfuros y seleniuros: $SeCe_{1,6}$, $S_{1,94}CuFe$

–bronceados de wolframio, WO_{3N_x}

–silicatos, feldespatos, zeolitas, etc.

DEFECTOS Y PROPIEDADES

En los compuestos sólidos la falta de estequiometría va generalmente asociada a la existencia de redes cristalinas con defectos. En una red cristalina los defectos son causa de desviaciones de la regularidad que caracteriza al conjunto del cristal. La existencia de defectos se ha puesto de manifiesto mediante el estudio de

los sólidos por difracción de rayos X, difracción electrónica o de neutrones. Por otra parte, existen determinadas propiedades de algunos sólidos que sugieren la presencia de defectos en los cristales.

Los compuestos no estequiométricos presentan con frecuencia semiconductividad, fluorescencia/fosforescencia y centros coloreados.

El ion OH^- en los cristales de hidróxidos metálicos

Por su constitución (unión de un O^{2-} a un protón) el ion OH^- tiene carácter polar. En los cristales puede encontrarse en tres situaciones límites, dependientes de la naturaleza del catión metálico.

a) Libre rotación u orientación al azar en el cristal

Con cationes de muy baja capacidad de polarización el ion OH^- se comporta, en el cristal, como un anión monovalente de radio 1,53 Å, de simetría esférica; por tanto, semejante a los iones halógenos (su radio está comprendido entre el del F^- y el del Cl^-). La simetría esférica del anión –que se manifiesta en la estructura NaCl de la forma estable del KOH a alta temperatura– puede atribuirse a la libre rotación del OH^- o a orientación al azar. La simetría cúbica del cristal es compatible con ambas posibilidades. No se sabe, en este caso, cual de esos dos estados del OH^- existe, de hecho, en el cristal.

b) Orientaciones definidas del OH^- . En numerosos hidróxidos laminares de metales bivalentes, la acción del catión consiste en la orientación de los aniones OH^- polares –aunque simultáneamente exista aumento de la polaridad de éstos–. En el $\text{Mg}(\text{OH})_2$, se ha comprobado, por determinaciones de resonancia magnética nuclear, que los hidrógenos de los OH^- están dirigidos hacia las superficies de las láminas de OH^- –entre las cuales están situados los cationes–. El OH^- tiene, en estos casos, simetría cilíndrica.

c) Formación de enlaces de hidrógeno entre los OH^- . La acción polarizante del catión facilita la distribución tetraédrica de los orbitales externos ocupados del oxígeno (representa participación de enlace covalente que estabiliza los orbitales híbridos sp^3 , respecto a los orbitales atómicos). Con ello, se facilita la formación de enlaces de hidrógeno entre los OH^- del cristal.

El tránsito de la situación b) a la c) se acentúa al aumentar la capacidad de polarización del catión; por ejemplo, de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a $\text{Al}(\text{OH})_3$

Hidróxidos metálicos

Los hidróxidos metálicos están constituidos por iones OH^- y cationes metálicos. Al aumentar la capacidad de polarización del catión se acentúa el carácter parcialmente covalentes del enlace metal–oxígeno, y la estabilidad del hidróxido disminuye.

Los hidróxidos de los elementos más electropositivos pueden fundir sin descomposición –los de metales alcalinos pueden, incluso, vaporizarse–. En cambio, no se conocen hidróxidos de cationes en muy alto estado de oxidación; ni de cationes que, aunque poseen baja carga, tienen –por su configuración electrónica– alta capacidad de polarización.

La reacción de descomposición de los hidróxidos consiste en la transformación de los grupos OH^- en moléculas de agua. Puede afectar a todos o a parte de los grupos

OH^- , con formación de óxidos o de hidroxidatos metálicos.

Algunos compuestos de metales en alto estado de oxidación, que por su fórmula se habían considerado hidróxidos –como el $\text{Pt}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – son compuestos de coordinación.

Características estructurales de los hidróxidos metálicos feb2003

a) Redes tridimensionales.

En las formas cristalinas, a alta temperatura, de los hidróxidos KOH, RbOH y, probablemente, de NaOH, la estructura es de tipo NaCl. El OH^- posee libre rotación u orientación al azar en el cristal.

Los hidróxidos de cationes bivalentes de pequeño radio, Be^{2+} y el Zn^{2+} , en una de sus diversas formas cristalinas, forman redes tridimensionales de tipo cristobalita deformada. El enlace es, en gran proporción, covalente.

Los cationes trivalentes, Sc^{3+} , In^{3+} , poseen estructura tipo ReO_3 , deformada por la existencia de enlaces de hidrógeno entre los OH^- de octaedros contiguos.

b) Redes laminares. La mayoría de los hidróxidos metálicos forman redes laminares o pseudolaminares.

– Láminas derivadas de la red de NaCl: La estructura del NaOH, a temperatura ordinaria, puede considerarse derivada de la red NaCl, por aumento de distancia y desplazamiento de algunos planos de átomos. Las láminas están formadas de dos planos de átomos. En ellas existen átomos más próximos formando parejas. Las orientaciones de los OH^- son paralelas y antiparalelas, en la dirección del eje c.

– Láminas de tipo CdI_2 o derivadas. La mayoría de los hidróxidos de cationes bivalentes poseen estructura tipo CdI_2 , por ejemplo: Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni y Cd. La estructura es, por tanto, hexagonal. En la lámina el catión ocupa intersticios octaédricos y cada OH^- está unido a tres cationes. Estructura muy característica de este tipo es la de la brucita. En estos hidróxidos no existe enlace de hidrógeno.

Una de las formas cristalinas del $\text{Zn}(\text{OH})_2$ es laminar semejante a la de la brucita pero con el zinc en los intersticios tetraédricos de las capas de OH^- que existen en cada lámina. El enlace es en gran parte covalente (el Zn emplea los orbitales híbridos sp^3). Existe enlace de hidrógeno entre los OH^- de láminas contiguas.

– Red laminar de tipo BiI_3 o relacionada. Si en la red cristalina de la brucita se sustituyesen tres Mg^{2+} por 2 Al^{3+} resultarían láminas de las formas cristalinas del $\text{Al}(\text{OH})_3$. Por cada tres intersticios hay uno vacante. Las formas cristalinas del $\text{Al}(\text{OH})_3$ difieren en la disposición relativa de las láminas.

– Láminas anti-PbO (rojo). La estructura del LiOH también es laminar. Átomos de Li tienen coordinación tetraédrica. La estructura es anti-PbO (rojo). Los OH^- están orientados con los H hacia la parte externa de las láminas.

Propiedades de los hidróxidos metálicos feb2003, feb2004

– Estabilidad:

– Los más estables son los alcalinos, a excepción del LiOH, cuyo comportamiento se asemeja al $\text{Mg}(\text{OH})_2$. La estabilidad decrece al aumentar la capacidad de polarización del catión. Los hidróxidos alcalinos funden (excepto LiOH) incluso se volatilizan sin descomposición.

– En estado vapor las moléculas de KOH, RbOH y CsOH son lineales. Del fundido cristalizan en masas microcristalinas, blancas.

– LiOH, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y $\text{Be}(\text{OH})_2$ se descomponen con facilidad por el calor, en óxido y agua. La estabilidad aumenta en los alcalinotérreos del Mg al Ba. Los hidróxidos de los metales bivalentes de las series d y p son menos estables que los alcalinotérreos. Son pocos los hidróxidos de metales trivalentes de metales de las

series d conocidos. El más importante: $\text{Al}(\text{OH})_3$.

–Solubilidad en agua:

–Los alcalinos y el TiOH son los únicos muy solubles en agua. La solubilidad aumenta mucho con la T^a .

–En disolución están completamente ionizados. Son las bases más fuertes que se conocen. Forman numerosos hidratos. En estado anhidro son higroscópicos. La disolución en agua se realiza con fuerte desprendimiento de calor.

– $\text{Be}(\text{OH})_2$ muy poco soluble, Mg también pero más, Ca Sr Ba va aumentando.

–Los restantes muy poco solubles. Forman precipitados coloidales de apariencia amorfa, que se convierten en agregados microcristalinos.

–Reactividad química: feb2005

–los más reactivos son los alcalinos y alcalinotérreos pesados. La propiedad más destacada es el carácter básico.

–con el CO_2 del aire forman carbonatos.

–los hidróxidos alcalinos fundidos atacan al platino y a metales capaces de formar oxosales.

Métodos de obtención de los hidróxidos metálicos sep2003, sep2004, feb2004

Varían de unos hidróxidos a otros. Los generalmente empleados en los casos que se indican, son los siguientes:

- Electrolisis del cloruro del elemento correspondiente en disolución acuosa. Se aplica a los hidróxidos alcalinos. Tiene gran importancia industrial en el caso del NaOH –principalmente– y del KOH .

b) Por reacción del óxido correspondiente con el agua: Se aplica a los hidróxidos alcalinotérreos: calcio, estroncio y bario. Se usa mucho para la obtención del producto empleado en construcción, llamado cal apagada.

c) Por precipitación de sales del elemento correspondiente con hidróxidos alcalinos o amoníaco: Se utiliza en el caso de los hidróxidos muy poco solubles.

A continuación se hace referencia a la obtención del hidróxido de mayor importancia técnica, en cada caso.

a) Obtención de NaOH :

Por electrolisis. Un método –llamado de diafragma– consiste en la separación de los compartimentos catódico y anódico mediante un tabique o diafragma poroso, que dificulta la difusión de los iones; por tanto la llegada de los iones OH^- al ánodo. Cuanto más eficaz es el diafragma es mayor el consumo de energía eléctrica. Por evaporación posterior de las llamadas lejías se deposita el NaCl , menos soluble, y la disolución de NaOH puro se concentra hasta que por eliminación total del agua se obtiene el NaOH fundido.

Otro método es el llamado de cátodo de mercurio. Se basa en que la sobretensión del hidrógeno en cátodo de mercurio es tan alta, que se alcanza el potencial de descarga del sodio; el cual, forma amalgama con el mercurio empleado como cátodo. El mercurio se hace circular a una segunda célula en la que actúa de ánodo;

en ella se obtiene NaOH puro, que se concentra posteriormente por evaporación hasta el producto fundido. El mercurio vuelve a la primera célula donde forma nuevamente la amalgama.

b) Obtención de Ca(OH)_2 :

Suele obtenerse en forma de lechada de cal tratando el CaO (cal viva), obtenido de la caliza, con exceso de agua. Si a la cal viva se añade sólo la cantidad necesaria de agua para su transformación en Ca(OH)_2 , se obtiene un polvo blanco, llamado cal apagada.

• Obtención de hidróxidos insolubles:

Se pueden obtener por precipitación de las sales con hidróxidos alcalinos o amoníaco. Los geles formados suelen retener grandes proporciones de los iones presentes en la disolución. El lavado de los geles es muy difícil porque facilita la dispersión del coloide. También se puede obtener por hidrólisis de las sales; que se facilita por el calor. Los carbonatos tienen la ventaja de que el anión CO_3^{2-} se transforma, en parte, en CO_2 volátil. En general, hay que facilitar la hidrólisis por la adición de hidróxido amónico.

a) Estructura derivada del rutilo.

La estructura consiste en dobles cadenas como las del rutilo unidas entre sí, de la misma forma que en éste. Pero la estructura está deformada por la existencia de enlaces de hidrógeno. Poseen esta estructura el InO(OH) y una de las formas cristalinas del CrO(OH) .

Caracteres estructurales de los hidroxioxidos

Por sus características estructurales pueden dividirse en los siguientes cuatro grupos:

- a) Estructura derivada del rutilo
- b) Tipo diásporo
- c) Tipo lepidocrocita
- d) Estructura derivada del CdI_2

Existen además otros, de constitución más compleja.

Hidroxioxidos No ha entrado en exams, resumen.

Existen numerosos compuestos de cationes trivalentes de la fórmula MO(OH) llamados oxihidróxidos o hidroxioxidos ($\text{M}=\text{Al, Sc, Y, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ga, In}$). Varios de ellos son importantes especies mineralógicas.

b) Estructura tipo diásporo.

Se trata de aglomeración compacta hexagonal de O^{2-} y OH^- , con los cationes trivalentes ocupando la mitad de los intersticios octaédricos. Existen enlaces de H en el cristal. La tienen el diásporo ($-\text{AlO(OH)}$) y la goetita ($-\text{FeO(OH)}$).

c) Tipo lepidocrocita

Laminar. Puede referirse a una aglomeración compacta de O^{2-} y OH^- , incompleta. Lepidocrocita:

-FeO(OH). Los grupos OH están situados en la superficie de las láminas y entre ellos existen enlaces de H.

d) Estructura derivada del CdI₂

Láminas semejantes a las del CdI₂, pero no la disposición de éstas entre sí. Los átomos de una lámina están situados sobre los de la contigua. La distancia entre O de láminas contiguas es muy corta, lo que indica fuerte enlace de H. Ad. CoO(OH).

Propiedades de los hidroxidatos metálicos

Muchos de ellos son especies mineralógicas. Por lo general, son productos intermedios de la deshidratación de los hidróxidos para la formación de óxidos. Esta operación tiene, en el caso del aluminio, interés técnico para la preparación de catalizadores y absorbentes.

El diásporo (-AlO(OH)) se transforma directamente por deshidratación en corindón.

La boemita (-AlO(OH)) se deshidrata a muy baja temperatura con formación de diferentes fases cristalinas, de distinta reactividad, que se designan, en general, como alúmina activada. Por calentamiento prolongado se transforma corindón, que es la forma más estable y por ello menos reactiva del óxido de aluminio.

Hidroxisales feb2005, feb2004, feb2002 (hidroxisales, características generales y ads)

Son compuestos intermedios entre los hidróxidos y las sales. Consisten en fases cristalinas constituidas por el anión de una sal (Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, etc.), iones OH⁻ y cationes metálicos, generalmente de metales bivalentes.

Dentro de este numeroso grupo de compuestos figuran: Minerales bien conocidos, como atacamita, malaquita, hidroxiapatito, etc. Algunas tienen interés tecnológico.

Son compuestos cristalinos, que sólo tienen existencia en estado sólido. Por consiguiente, los informes relativos a su estructura proceden, principalmente, de datos de difracción de rayos X.

Estructuras cristalinas de las hidroxisales

Las estructuras pueden considerarse derivadas de la de tipo brucita, que es la general en los hidróxidos de metales bivalentes. Las clases de modificaciones observadas, en dicha estructura, por introducción de aniones de la sal -a las que corresponden diferentes tipos de hidroxisales- son los siguientes:

a) Hidroxisales de láminas sencillas.

b) Hidroxisales de láminas dobles.

Características de los cristales y propiedades

Las hidroxisales de láminas dobles y las de láminas simples son compuestos cristalinos de estructura laminar, con exfoliación fácil en planos perpendiculares al eje c. Es frecuente en hidroxisales de láminas dobles la existencia de moléculas de agua en el espacio interlaminar. En éste pueden introducirse también moléculas orgánicas, como aminas, alcoholes, etc. La introducción de las moléculas orgánicas produce aumento del espaciado basal.

Hay, sin embargo, modificaciones en la forma de los cristales. Por ejemplo, en las hidroxisales de cobre, por efecto Jahn-Teller se originan cadenas y, en lugar de láminas, se forman filamentos, como es característico de

las redes cristalinas en cadenas.

La formación de hidroxisales por hidrólisis de las sales correspondientes conduce a precipitados muy dispersos coloidales que, con el tiempo, forman agregados microcristalinos. La hidrólisis se realiza agregando disolución de un hidróxido alcalino a la disolución de la sal. Las fases cristalinas, en equilibrio con la disolución, quedan determinadas por el producto de solubilidad respectivo y por la composición de la disolución. Hay un intervalo de composición de la disolución dentro del cual existe una fase cristalina única en el equilibrio. En disoluciones concentradas de la sal, con baja concentración del hidróxido alcalino, precipita la hidroxisal; en disoluciones diluidas de la sal, y alta concentración de hidróxido alcalino, precipita el hidróxido del catión de la sal. Hay un intervalo de composición de la disolución dentro del cual precipita la hidroxisal. Los límites quedan establecidos por la solubilidad de la sal y por la del hidróxido.

Si la hidroxisal se pone en contacto con agua pura se transforma en hidróxido.

En general, las hidroxisales tienen poca estabilidad térmica, se descomponen con desprendimiento de agua y del ácido del catión y formación del óxido del metal.

Peróxido de Hidrógeno feb2005

Es compuesto molecular, de composición H_2O_2 . Forma de la molécula, según datos en estado de vapor:

Los átomos están en dos planos, que forman un ángulo diedro de $111,5^\circ$. La asociación del agua oxigenada a otras moléculas modifica ese ángulo. Las variaciones observadas en el valor del ángulo diedro del peróxido de hidrógeno asociado a otras sustancias, muestran que la forma de la molécula es muy sensible a efectos o interacciones externas.

Puede interpretarse la formación del enlace mediante hibridación sp^3 en los átomos de oxígeno. Uno de estos orbitales se emplearía, por cada oxígeno, para formar el enlace $O-O$, otro para la formación del enlace con el hidrógeno; y quedarían dos orbitales en cada oxígeno, con pares de electrones no compartidos. La forma de la molécula sería consecuencia, en gran parte, de la repulsión entre estos orbitales ocupados de ambos oxígenos.

La molécula de peróxido de hidrógeno tiene alto momento bipolar. El líquido es azul pálido, muy viscoso. Como en el caso del agua existen enlaces de H tanto en estado sólido como en el líquido. Es buen disolvente de compuestos iónicos, pero con esta propiedad interfiere su facilidad de descomposición. Está poco ionizado. Es inestable por su tendencia a descomponerse con producción de oxígeno. Es miscible en agua en todas proporciones. Gran poder oxidante, mayor en medio ácido que básico pero reacción ocurre más rápido en básico. También actúa como reductor, pero su tendencia es mucho menor.

El peróxido de hidrógeno se produce al tratar con agua algunos peroxi-compuestos.

Peroxi-compuestos

Lo característico de los peroxi-compuestos es el puente peroxídico $O-O$, dos átomos de O unidos mediante enlace covalente. Pueden considerarse derivados del peróxido de H. El puente peroxídico puede estar unido a cationes metálicos o formar parte de oxoaniones de elementos no metálicos.

Peróxidos alcalinos. Feb2003, feb2005

—Se conocen peróxidos, con anión O_2^{2-} (ad. Li_2O_2 , Na_2O_2 , K_2O_2 , Rb_2O_2 , Cs_2O_2) y superóxidos, con anión O_2^- (ad. LiO_2 , NaO_2 , KO_2 , RbO_2 , CsO_2).

–Son compuestos iónicos. La red cristalina de los peróxidos M_2O_2 está formada por los cationes alcalinos y los aniones O_2^{2-} en una red de tipo antifluorita. Los superóxidos tienen el anión O_2^- . La red cristalina es de tipo NaCl, deformada; en lugar de cúbica, es tetragonal por la posición paralela de los aniones O–O a lo largo de una de las aristas del cubo –lo que origina el alargamiento de esta–. En el NaO_2 , a la temperatura ordinaria, la red es cúbica.

–Los peróxidos son incoloros y diamagnéticos. Los superóxidos, amarillos y paramagnéticos.

–Algunos se forman por combustión del metal en el aire: Na_2O_2 , KO_2 , RbO_2 , CsO_2

–Algunos de estos compuestos pueden obtenerse por oxidación, con oxígeno gaseoso, de las disoluciones de color azul de los metales correspondientes, en amoníaco líquido.

–Son oxidantes enérgicos, por calentamiento. Se disuelven en agua con formación de agua oxigenada y, en el caso de los superóxidos, de agua oxigenada y oxígeno.

–También se conocen ozónidos, que poseen el anión O_3^- como el KO_3 .

–Se conocen hidratos de los peróxidos y compuestos con peróxido de hidrógeno de cristalización.

Peroxocompuestos de elementos de transición

Muchos de los elementos de transición forman una gran variedad de peroxicompuestos, de algunos de ellos no se conoce la constitución. Sin embargo, pueden destacarse características comunes a muchos de ellos.

Hay compuestos de coordinación con el ligando bidentado peroxo únicamente, con ligando peroxo y otros ligandos, complejos peroxo binucleares

Peróxidos alcalinotérreos Feb2003, feb2005

El Ca, Sr y Ba forman peróxidos de fórmula MO_2 , constituidos por el anión peróxido O_2^{2-} . El BaO_2 y el KO_2 (cationes de radio muy parecido) son isoestructurales, pero el primero está constituido del ion peróxido O_2^{2-} y el segundo del superóxido O_2^- como consecuencia, aquél es incoloro y diamagnético.

Se descomponen, por el calor, en el óxido normal, con desprendimiento de oxígeno.

Peroxiácidos y peroxosales de elementos no metálicos sep2002, sep2004

Muchos de los no metales forman oxoaniones con uno o varios grupos peroxo. Estos pueden estar unidos por los dos átomos de O a diferente átomo central (peroxo puente) o por un solo O (peroxo terminal).

–Peroxoboratos

El más importante, el peroxoborato sódico. Existen dos grupos peroxo puentes, cada boro está unido a dos OH que no están ionizados. Los dos átomos de boro tienen coordinación tetraédrica. No se ha aislado el ácido correspondiente. Es muy estable, muy poco soluble en agua. Tiene propiedades oxidantes.

–Ácidos peroxofosfóricos y peroxofosfatos

Se conocen el ácido peroxodifosfórico y el peroxomonofosfórico y sus sales correspondientes. Se hidrolizan en medio ácido. Son oxidantes enérgicos.

-Ácidos peroxosulfúricos y peroxosulfatos

Los dos ácidos se pueden aislar cristalizados. Funden a T^a baja. Son deshidratantes. Los cristales son muy higroscópicos. Son oxidantes enérgicos. Reaccionan violentamente con sustancias orgánicas. Se hidrolizan en disolución acuosa. De estas reacciones se hace uso industrialmente para la obtención del peróxido de H. Los más conocidos son los peroxodisulfatos alcalinos.