

6 Carbono y los Elementos del Grupo IVA

El grupo IVA de la clasificación periódica está formado por los elementos carbono (C), silicio (Si), germanio (Ge), estaño (Sn) y plomo (Pb). Existen más compuestos de carbono que de cualquier otro elemento excepto el hidrógeno. Sin embargo, a la gran mayoría de ellos se les considera compuestos orgánicos. En este capítulo sólo consideraremos algunos de los compuestos que tradicionalmente se clasifican como compuestos inorgánicos.

A los elementos carbono, estaño y plomo se les conoce desde la antigüedad, siendo el plomo quizás el metal más antiguo conocido. El silicio fue aislado por primera vez por Jean J. Berzelius en 1824, mientras que el germanio, elemento no conocido para el momento en que Mendeleev publica su tabla periódica y para el cual dejó un espacio vacío llamándolo eka-silicio, fue descubierto por Clemens Winkler en 1886.

6.1 Propiedades de los elementos

De todos los grupos de la tabla periódica, el grupo IVA es el que muestra la mayor discontinuidad entre las propiedades de los elementos del segundo y tercer períodos, seguido de un cambio relativamente suave hacia el carácter metálico. El carbono es, indiscutiblemente, un no metal, y mientras que la química del silicio es en ciertos aspectos característica de un no metal, sus propiedades eléctricas, su energía de ionización y otras propiedades físicas son las de un semimetal. El germanio es en todos los aspectos un semimetal; sus propiedades son más metálicas que no metálicas. Por último, el estaño y, especialmente, el plomo muestran características tanto químicas

como físicas de metales, aunque les quedan algunos vestigios de carácter no metálico. Así, por ejemplo, los óxidos e hidróxidos de estaño y plomo son anfóteros, y una de las formas alotrópicas del estaño tiene las propiedades eléctricas de un semimetal.

En la Tabla 6.1 se resume algunas de las propiedades características de los elementos. Como podemos observar, siguen los patrones de comportamiento observados en los otros grupos. Las electronegatividades de los elementos son generalmente bajas.

El carbono existe en redes cristalinas con los átomos unidos por enlaces covalentes (Sección 6.2.1). Se requiere una gran cantidad de energía para romper estos enlaces durante la fusión o la vaporización, por lo que el carbono tiene los puntos de fusión y de ebullición más altos de todo el grupo. El miembro más pesado del grupo, el plo-

Tabla 6.1 Propiedades de los elementos del grupo IVA.

| | C | Si | Ge | Sn | Pb |
|---|---|--------|-------------------|--|--|
| Abundancia en la corteza terrestre (%) | 0,09 | 28 | $\sim 10^{-3}$ | $\sim 10^{-3}$ | $\sim 10^{-3}$ |
| Color | incoloro o negro | gris | gris metálico | blanco metálico o gris | gris azulado plateado |
| Densidad (g cm^{-3}) | 3,51 ^a 2,25 ^b | 2,32 | 5,35 | 7,28 | 11,34 |
| Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$) | > 3550 ^a sublima ^b | 1410 | 937,4 | 231,9 | 327,5 |
| Punto de ebullición ($^{\circ}\text{C}$) | 4827 | 2355 | 2830 | 2603 | 1750 |
| Energía de ionización (kJ mol^{-1}) | | | | | |
| primera | 1086,4 | 786,5 | 762,2 | 708,6 | 715,5 |
| segunda | 2352,6 | 1577,1 | 1537,2 | 1411,8 | 1450,4 |
| tercera | 4620,5 | 3231,6 | 3302 | 2943,1 | 2081,5 |
| cuarta | 6222,6 | 4355,5 | 4410 | 3930,3 | 4083 |
| Afinidad electrónica (kJ mol^{-1}) | -122,3 | -133,6 | -120 | -121 | -110 |
| Electronegatividad | 2,55 | 1,90 | 2,01 ^c | 1,80 ^d 1,96 ^c | 1,87 ^d 2,33 ^c |
| Radio covalente (pm) | 77 | 118 | 122 | 140 | 144 |
| Radio iónico (X^{2+} , pm) | | | | 163 | 121 77,5 ^c |
| E° (V) ($\text{M}^{2+} + 2e \rightarrow \text{M}$) | | | | -0,14 | -0,13 |
| $D(\text{X}_{2(\text{g})})$, kJ mol^{-1} | 602 | 338,9 | | | 54,4 |
| $D(\text{X-X})$, kJ mol^{-1} ^g | 345,6 | 222 | 189 | 146,4 | |

^aDiamante. ^bGrafito. ^cM(IV). ^dM(II).

mo, existe en una red cristalina típicamente metálica. Los otros miembros muestran una transición entre los dos extremos representados por el carbono y el plomo, y esto explica las tendencias en los puntos de fusión y de ebullición de los elementos.

6.2 Carbono

6.2.1 Ocurrencia, formas alotrópicas y obtención

El carbono constituye aproximadamente el 0,09% de la corteza terrestre. Además, la atmósfera contiene un 0,03% en volumen de dióxido de carbono (Tabla 4.2) y el carbono también es un constituyente fundamental de la materia animal y vegetal. En estado elemental, el carbono se presenta en la naturaleza en dos formas alotrópicas, *diamante* y *grafito*, y mucho más abundantemente en el *carbón de piedra*, el cual se formó de plantas fósiles y está constituido por carbono amorfo muy contaminado con diversos compuestos orgánicos e inorgánicos. En forma combinada, se presenta principalmente en el gas natural, el petróleo y los carbonatos minerales como la *piedra caliza*, CaCO_3 .

El diamante tiene una estructura cristalina con una celda unidad cúbica análoga a la de la blenda de cinc pero en la cual todos los átomos son átomos de carbono (Figura 6.1a). Para ciertos propósitos, sin embargo, esta estructura se puede considerar como formada por capas infinitas plegadas (Figura 6.1b). Todos los átomos son equivalentes estando cada uno rodeado por otros cuatro en una disposición perfectamente tetraédrica. Cada átomo forma un enlace covalente sencillo con cada uno de sus vecinos mediante orbitales híbridos sp^3 . La estructura explica claramente la extremada dureza y los elevados puntos de fusión y de ebullición del diamante.

El grafito, en cambio, tiene la estructura de capas mostrada en la Figura 6.2. La separación entre las capas es de 335 pm, aproximadamente la suma de los radios de van der Waals del carbono, indicando que las fuerzas que mantienen unidas a las capas son las débiles fuerzas de London. Esto explica la blandura y propiedades lubricantes del grafito, ya que las capas se pueden deslizar fácilmente una sobre la otra. Dentro de cada capa, cada átomo de carbono está rodeado por sólo tres átomos vecinos. Después de formar enlace σ con cada vecino mediante orbitales híbridos sp^2 , cada átomo de

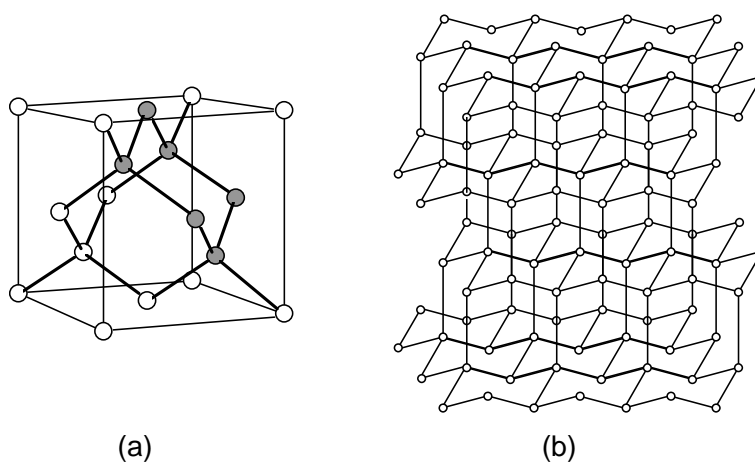


Figura 6.1 La estructura del diamante desde dos puntos de vista. (a) La celda unidad convencional; los átomos sombreados muestran uno de los anillos hexagonales en la conformación de silla. (b) El empaquetamiento de los anillos hexagonales con forma de silla.

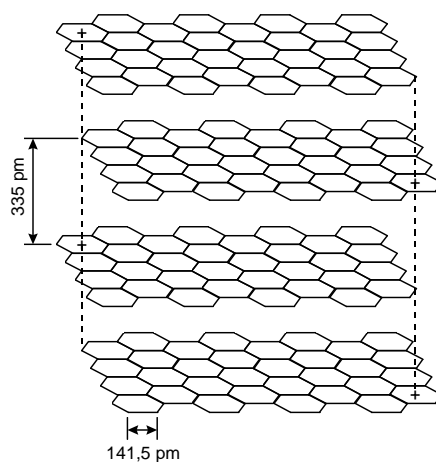
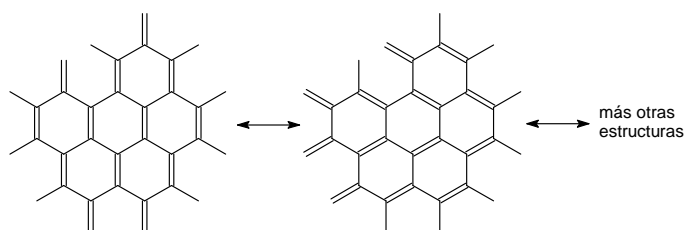


Figura 6.2 Estructura del grafito.

carbono tiene todavía un electrón en el orbital p no hibridizado, y estos orbitales están dispuestos de manera ideal para la superposición $p\pi-p\pi$ y la consiguiente existencia de diferentes estructuras resonantes:



El resultado de esta superposición es la existencia de una nube electrónica π deslocalizada que se extiende por arriba y por debajo del plano de los átomos de carbono y de una a otra parte de las capas del grafito. El movimiento libre de los electrones en esta nube π explica la conductividad eléctrica del grafito en las direcciones paralelas a las capas.

La resonancia conduce a equivalencia, de manera que las distancias de enlace son todas de 141,5 pm. Esto es un poco más que la distancia de enlace en el benceno, donde el orden de enlace es 1,5, y corresponde a un orden de enlace en el grafito de 1,33. En realidad, existen dos modificaciones del grafito las cuales difieren en la disposición de las capas. En ningún caso todos los átomos de carbono de una capa se encuentran directamente sobre los de la siguiente capa, pero en la estructura mostrada en la Figura 6.2 los átomos de carbono de cada capa alterna se encuentran superpuestos. Este tipo de disposición, el cual puede designarse como ABABA..., es aparentemente el más estable y existe en la forma más común del grafito, el grafito hexagonal. También hay una forma romboédrica, frecuentemente presente en el grafito natural, en la cual la disposición de las capas es ABCABCA..., es decir, cada tercera capa está superpuesta.

Las dos formas alotrópicas difieren tanto en sus propiedades físicas como químicas debido a las diferencias en la disposición y enlace de los átomos. El diamante es más denso que el grafito (Tabla 6.1), pero el grafito es más estable en $2,90 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 300 K y 1 atm. Teniendo en cuenta que para el equilibrio



$\Delta G^\circ = 2,90 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\Delta H^\circ = 1,90 \text{ kJ mol}^{-1}$, se obtiene $\Delta S^\circ = -3,34 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a 300 K. Por lo tanto, el diamante y el grafito estarán en equilibrio a la temperatura de -567 K, temperatura imposible por estar por debajo del cero absoluto. El diamante, sin embargo, persiste en condiciones ordinarias porque la velocidad de desplazamiento del equilibrio 6.1 hacia la formación de grafito es inmensurablemente lenta.

De las densidades se deduce que para transformar grafito en diamante se debe aplicar presión. De las propiedades termodinámicas de los dos alótropos y de la ecuación

$$\left(\frac{d \Delta G}{d \Delta P}\right)_T = \Delta V \quad (6.2)$$

en donde ΔV es la diferencia de volúmenes molares de las dos formas y P es la presión, podemos estimar la presión a la cual las dos formas estarán en equilibrio a 300 K. Para el equilibrio 6.1

$$\begin{aligned} \left(\frac{d \Delta G}{d \Delta P}\right)_T = \Delta V &= P \cdot A \cdot (C) \left(\frac{1}{d_{\text{diamante}}} - \frac{1}{d_{\text{grafito}}} \right) \\ &= 12 \left(\frac{1}{3,51} - \frac{1}{2,25} \right) \times 10^{-3} = -1,91 \times 10^{-3} \text{ l} \end{aligned}$$

Integrando la ecuación 6.2 entre los estados 1 y 2 a las presiones de 1 y P atmósferas, respectivamente, tenemos que

$$\begin{aligned} \int_1^2 d \Delta G &= \int_1^P \Delta V dP = \Delta G_2 - \Delta G_1 = \Delta V(P - 1) \\ 0 - 2,9 \times 0,082 / 8,31 &= -1,91 \times 10^{-3} (P - 1) \end{aligned}$$

luego,

$$P = 15.000 \text{ atm}$$

En consecuencia, se puede producir diamante a partir de grafito sólo a altas presiones y, además, se necesita altas temperaturas para que la velocidad de conversión sea apreciable. Los diamantes naturales se formaron cuando los procesos geológicos crearon esas condiciones.

La primera síntesis de diamantes a partir de grafito se reportó en 1955. Hoy día, para efectuar la síntesis, se usa temperaturas de alrededor de 3.000 K, presiones por encima de 12.500 atm y metales de transición, cromo, hierro o platino, como catalizadores para obtener velocidades de conversión útiles.

Las diversas formas del carbono amorfo, tales como carbón vegetal, hollín y negro humo, son en realidad formas microcristalinas del grafito. Las propiedades físicas de tales materiales están determinadas principalmente por la naturaleza y extensión de sus áreas superficiales. Las formas finamente divididas, las cuales presentan superficies relativamente grandes con fuerzas atractivas parcialmente saturadas, absorben fácilmente grandes cantidades de gases y solutos en solución.

El carbono natural tiene la composición isotópica ^{12}C , 98,89% y ^{13}C , 1,11%. El isótopo ^{14}C , el cual decae por emisión β y tiene una vida media de 5570 años, se usa ampliamente como marcador radioactivo y se prepara por irradiación de nitruro de litio o de aluminio con neutrones térmicos: $^{14}\text{N} (n, p) ^{14}\text{C}$.

6.2.2 Química del carbono

La estructura electrónica de la capa de valencia del carbono en su estado fundamental es $2s^2 2p^2$, por lo que para alcanzar la tetravalencia normal el átomo debe promoverse al estado de valencia $2s^1 2p^3$. Debido a lo elevado de los potenciales de ionización, el ion C^{4+} no se forma en ningún proceso químico ordinario, pero el ion C^{4-} posiblemente existe en algunos carburos de los metales más electropositivos. En general, sin embargo, el carbono sólo forma enlaces covalentes.

Una característica única del carbono es la *catenación*; es decir, su tendencia a enlazarse consigo mismo formando cadenas o anillos, no sólo por medio de enlaces simples C-C sino también con enlaces múltiples C=C y C≡C. El azufre y el silicio son los otros elementos con cierta tendencia a la catenación, pero son muy inferiores al carbono en este sentido.

Se puede apreciar la elevada tendencia del carbono a la catenación, comparado con el silicio o el azufre, considerando las energías de enlace dadas en la Tabla 6.2. Uno de los factores que contribuye a que la estabilidad térmica de las cadenas de átomos de carbono sea alta es la fuerza intrínseca de los enlaces C-C; los enlaces Si-Si y S-S son más débiles. El otro factor importante es la diferencia en energía entre los enlaces homo y heteronucleares. Mientras que los enlaces C-X son de energías compara-

Tabla 6.2 Algunas energías de enlace D (en kJ mol^{-1}) para enlaces en los cuales participan carbono, silicio y azufre.

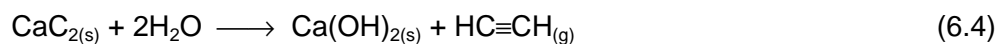
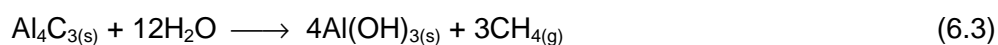
| Enlace | D | Enlace | D | Enlace | D |
|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
| C-C | 347,3 | Si-Si | 192,5 | S-S | 267,8 |
| C-H | 414,2 | Si-H | 318,0 | S-H | 368,2 |
| C-Cl | 326,4 | Si-Cl | 401,7 | S-Cl | 272,0 |
| C-O | 359,8 | Si-O | 464,4 | | |

bles a la de los enlaces C-C, los enlaces Si-X y S-X son mucho más fuertes que los enlaces Si-Si y S-S, respectivamente. En consecuencia, dada la energía de activación necesaria, los compuestos con enlaces Si-Si o S-S se convierten muy exotérmicamente en enlaces Si-X o S-X.

En prácticamente todos sus compuestos estables, el carbono forma cuatro enlaces covalentes y tiene números de coordinación de 2 en enlaces $-C\equiv$ o $=C=$, 3 en enlaces $=C<$ o 4 en enlaces $>C<$, con geometrías lineal, triangular o tetraédrica, respectivamente.

Carburos

La interacción directa del carbono con los metales o los óxidos metálicos a elevadas temperaturas da compuestos llamados carburos. Los metales muy electropositivos se comportan como si tuvieran los iones C^{4-} o C_2^{2-} dando *carburos iónicos* o *salinos*, los cuales reaccionan con el agua para dar hidrocarburos, por ejemplo,



Los metales de transición producen *carburos intersticiales* en los cuales los átomos de carbono ocupan huecos octaédricos en los empaquetamientos compactos de los átomos metálicos. Tales materiales son generalmente muy duros, conductores eléctricos, y tienen puntos de fusión muy elevados (3000-4800 °C). Los metales de transición más pequeños, Cr, Mn, Fe, Co y Ni, dan carburos que son intermedios entre los carburos químicamente iónicos y los intersticiales y que hidrolizan con el agua o los ácidos diluidos. Las fórmulas de estos carburos intersticiales dependen mucho del tamaño del átomo metálico y de la facilidad con la cual el átomo de carbono se pueda insertar en el retículo. Así, el carburo de tungsteno es W_2C , mientras que el carburo de hierro tiene la fórmula Fe_3C .

El silicio y el boro forman los *carburos covalentes* SiC y B_4C , los cuales también son muy duros, infusibles y químicamente inertes. El carburo de silicio tiene la estructura del diamante en la cual cada átomo está rodeado tetraédricamente por

cuatro átomos del otro tipo. Se le usa como abrasivo o en herramientas cortantes bajo el nombre comercial de *carborundum*.

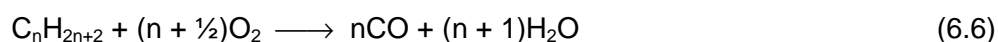
Oxidos y oxiácidos de carbono

El monóxido de carbono, CO, es uno de los pocos compuestos en los cuales el carbono exhibe un número de coordinación de 1. Es un gas incoloro, tóxico, de punto de ebullición $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$, el cual se forma cuando el carbono se quema en una atmósfera deficiente en oxígeno, por ejemplo, en los motores de combustión interna:



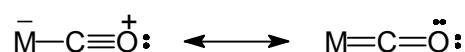
También es producido por ciertas plantas marinas y, como resultado de todos estos procesos, el monóxido de carbono se encuentra en cantidades muy pequeñas en la atmósfera.

Comercialmente, el monóxido de carbono se prepara junto con el hidrógeno mediante el proceso reformador del vapor (Sección 2.2), por la reacción 6.5, y por combustión parcial de hidrocarburos



También se forma monóxido de carbono durante los procesos de reducción en los cuales se emplea carbono, por ejemplo, en la obtención de fósforo a partir de la roca fosfática (Sección 5.3.1).

El monóxido de carbono es formalmente el anhídrido del ácido fórmico (HCOOH), pero éste no es un aspecto importante de su química. Aunque el monóxido de carbono es una base extremadamente débil, una de sus propiedades importantes es su capacidad de actuar como ligando hacia los metales de transición. En términos de la teoría de enlace valencia, el enlace M-CO entre un metal de transición y el grupo carbonilo¹ se puede formular en términos de un híbrido de resonancia de las estructuras canónicas



las cuales sugieren que el enlace M-CO tiene un cierto grado de doble enlace $d\pi-p\pi$.

¹ Cuando el monóxido de carbono actúa como un ligando recibe el nombre de carbonilo.

Sin embargo, la formulación por medio de la teoría de orbitales moleculares es más detallada y exacta. El enlace está formado por la superposición del orbital σ del carbono que contiene al par de electrones no compartido con un orbital σ vacío del metal (Figura 6.3a), y por la superposición de un orbital d de simetría π (orbital $d\pi$), o un híbrido $d\rho\pi$, ocupado del metal con un orbital $p\pi$ antienlazante vacío del carbonilo (Figura 6.3b). Este mecanismo de enlace es un mecanismo *sinérgico*, ya que el desplazamiento de electrones del metal a los orbitales π^* del carbonilo tiende a hacer a este último más negativo y, en consecuencia, a aumentar la basicidad del par de electrones solitario del carbono. A su vez, el desplazamiento de electrones hacia el metal a través del enlace σ tiende a hacer al carbonilo positivo, aumentando la capacidad aceptora de los orbitales π^* . Por lo tanto, los efectos de la formación del enlace σ fortalecen al enlace π y viceversa. La toxicidad del monóxido de carbono proviene precisamente de esta habilidad para unirse al átomo de hierro de la hemoglobina de la sangre y bloquear el mecanismo de respiración.

Solamente el hierro y el níquel reaccionan directamente con el monóxido de carbono bajo condiciones prácticas para dar pentacarbonilo de hierro y tetracarbonilo de níquel:



El dióxido de carbono, CO_2 , se encuentra presente en la atmósfera (300 ppm, Tabla 4.2), en gases volcánicos y en solución supersaturada en ciertas aguas termales.

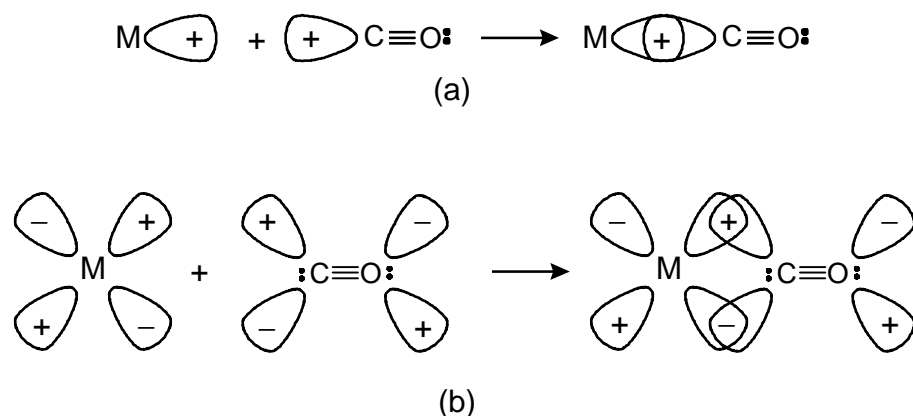


Figura 6.3 Enlace metal-carbonilo. (a) Superposición σ de un orbital vacío del metal con el orbital del carbono que contiene al par de electrones no compartido. (b)

Superposición π entre un orbital $d\pi$ ocupado del metal y uno de los orbitales π^* vacíos del carbonilo.

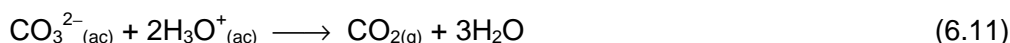
Se produce en gran escala durante los procesos de fermentación, de calcinación de la piedra caliza



y en todas las formas de combustión completa del carbono y de los compuestos orgánicos



En el laboratorio, se puede preparar dióxido de carbono por la acción del calor (reacción 6.8) o de los ácidos sobre los carbonatos:



El dióxido de carbono es el anhídrido del ácido simple más importante del carbono, el ácido carbónico H_2CO_3 . Este es un ácido diprótico cuyas constantes de disociación se expresan normalmente como

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,2 \times 10^{-7} \quad (6.12a)$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,8 \times 10^{-11} \quad (6.12b)$$

Sin embargo, la expresión de equilibrio 6.12a es incorrecta porque no todo el dióxido de carbono disuelto y no disociado está presente como ácido carbónico. De hecho, la mayor parte del dióxido de carbono disuelto (99,79%) se encuentra como CO_2 hidratado, de manera que, usando la verdadera concentración de ácido carbónico en solución, K_{a1} tiene el valor 2×10^{-4} , más acorde con la estructura $(\text{OH})_2\text{CO}$ del ácido.

La velocidad a la cual el dióxido de carbono se equilibra con el ácido carbónico y sus productos de disociación cuando se disuelve en agua es bastante lenta. Esto se puede verificar agregando, por una parte, una solución acuosa saturada de dióxido de carbono y, por otra, una solución diluida de ácido acético a soluciones diluidas de

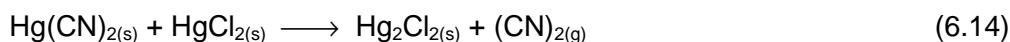
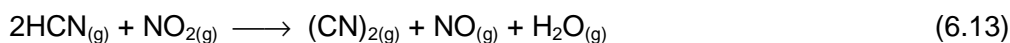
hidróxido de sodio con indicador de fenolftaleína. La neutralización con el ácido acético es instantánea, mientras que con el dióxido de carbono el color tarda varios segundos en desaparecer.

Aunque el ácido carbónico nunca se ha obtenido puro, existen sus dos series de sales: los carbonatos, los cuales contienen el anión CO_3^{2-} , y los bicarbonatos, los cuales contienen el anión HCO_3^- .

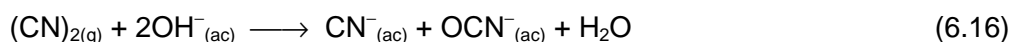
Compuestos de carbono con nitrógeno, azufre y halógenos

Un área importante de la química inorgánica del carbono es la de los compuestos con enlace carbono-nitrógeno. Las especies más importantes son los iones cianuro, CN^- , cianato, OCN^- , tiocianato, SCN^- , y sus derivados.

El *cianógeno*, $(\text{CN})_2$, es un gas incoloro, inflamable, tóxico de punto de ebullición $-21\text{ }^\circ\text{C}$ y estable a pesar de su naturaleza muy endotérmica ($\Delta H_f^\circ = 297\text{ kJ mol}^{-1}$). Aunque el carbono no reacciona directamente con nitrógeno, se puede obtener cianógeno por la oxidación catalítica del cianuro de hidrógeno con dióxido de nitrógeno, y por la oxidación del ion cianuro con Hg(II) o, en solución acuosa, con peroxodisulfato acidificado o con Cu(II) :

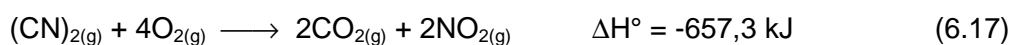


En ciertos aspectos el cianógeno se parece a los halógenos; por ejemplo, en solución básica desproporciona



Termodinámicamente, esta reacción también puede ocurrir en medio ácido, pero sólo es rápida en medio básico.

La mezcla estequiométrica de cianógeno y oxígeno arde produciendo una de las llamas más calientes conocidas ($4777\text{ }^\circ\text{C}$) a partir de la reacción química:

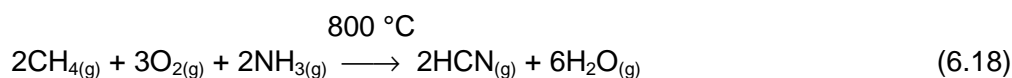


El cianuro de hidrógeno, HCN, al igual que los haluros de hidrógeno, es un compuesto molecular capaz de disociarse en solución acuosa para dar soluciones de ácido cianhídrico. El cianuro de hidrógeno es un líquido incoloro, volátil (p.e. 25,6 °C) y extremadamente tóxico, aunque menos que el sulfuro de hidrógeno, el cual se produce cuando se trata a los cianuros con ácido. El cianuro de hidrógeno líquido tiene una constante dieléctrica muy alta la cual, al igual que en el caso del agua, se debe a la asociación de las moléculas polares mediante puentes de hidrógeno.

Se cree que el cianuro de hidrógeno fue una de las moléculas pequeñas que existieron en la atmósfera primitiva de la Tierra y que fue un intermediario o fuente de compuestos biológicamente importantes. Por ejemplo, bajo presión y en presencia de trazas de agua y de amoníaco el cianuro de hidrógeno pentameriza a *adenina* (Figura 6.4), un componente de los ácidos nucleicos.

En solución, el ácido cianhídrico es un ácido muy débil ($pK_a = 9,21$) y las soluciones de los cianuros solubles están extensamente hidrolizadas, pero el líquido puro es un ácido fuerte.

Industrialmente, el cianuro de hidrógeno se prepara a partir de metano y amoníaco mediante las reacciones catalíticas



Por su parte, el cianuro de sodio se prepara por fusión de la cianamida de calcio con carbón y carbonato de sodio



La cianamida de calcio, a su vez, se prepara por la reacción 5.5.

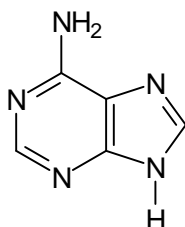


Figura 6.4 Estructura de la adenina.

El ion cianamida, NCN^{2-} , lineal es isoelectrónico e isoestructural con el dióxido de carbono. La cianamida misma, H_2NCN , se puede obtener por acidificación de la cianamida de calcio. El cianuro de sodio también se puede preparar por medio de la reacción



Los cianuros de los metales electropositivos son solubles en agua, pero los cianuros de Ag(I) , Hg(I) y Pb(II) son muy insolubles. La fusión de los cianuros alcalinos con azufre da tiocianatos alcalinos



El disulfuro de carbono, CS_2 , es un líquido muy tóxico de punto de ebullición $46,2\text{ }^\circ\text{C}$ y de color amarillo pálido. Se prepara en gran escala por la interacción del metano con el azufre sobre catalizadores de dióxido de silicio o alúmina (Al_2O_3) a aproximadamente $1000\text{ }^\circ\text{C}$:



Además de su elevada inflamabilidad en aire, el disulfuro de carbono es una molécula muy reactiva y tiene una química muy extensa, gran parte de ella de naturaleza orgánica. Industrialmente, se usa para preparar tetracloruro de carbono, CCl_4 ,



El tetracloruro de carbono, un líquido tóxico, no es inflamable y es un buen solvente para materiales no polares. El tetrafluoruro de carbono, CF_4 , es un gas muy estable el cual puede obtenerse por fluoración de casi cualquier compuesto que contenga carbono. Las mezclas de compuestos cloro-flúor de carbono, $\text{CCl}_{4-n}\text{F}_n$, $n = 1$ a 3 , en particular el CCl_2F_2 , reciben el nombre de *freones*. Son gases no tóxicos, muy estables, inodoros, los cuales se utilizan principalmente como refrigerantes. El tetrabromuro de carbono, CBr_4 , y el tetrayoduro de carbono, CI_4 , son sólidos térmicamente inestables,

presumiblemente debido a la dificultad del átomo de carbono para acomodar a su alrededor cuatro átomos voluminosos.

6.2.4 Usos del carbono

Los usos del carbono son múltiples y variados. El diamante encuentra aplicaciones en joyería, en la fabricación de instrumentos cortantes y como abrasivo. El grafito se utiliza como moderador de neutrones en los reactores nucleares, como lubricante sólido y en la elaboración de electrodos y lápices. Los diferentes carbones naturales sirven como combustible, para la fabricación de coque y como reductor en la metalurgia extractiva (Sección 7.2). El negro humo se emplea en la fabricación de tintas (china y de imprenta) y en la obtención de gomas. El carbón activado se usa como adsorbente y como soporte de catalizadores.

6.3 Silicio, germanio, estaño y plomo

6.3.1 Ocurrencia y obtención

El silicio es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre (Tabla 6.1) encontrándose presente en una gran variedad de silicatos y en el cuarzo, SiO_2 . El germanio, estaño y plomo son elementos raros (Tabla 6.1). El germanio se encuentra ampliamente distribuido en muchos minerales y se recupera de los minerales de carbón y cinc. El estaño se encuentra en algunos minerales como la *casiterita*, SnO_2 , que acompañan al granito, la arena y las arcillas. El plomo se encuentra principalmente como *galena*, PbS .

El silicio se obtiene en forma comercial a partir de la reducción del dióxido de silicio con carbón o con carburo de calcio en un horno eléctrico:



Similarmente, el germanio se obtiene por reducción del GeO_2 con carbón o hidrógeno. Al silicio y al germanio se les usa ampliamente como semiconductores, especialmente en transistores. Para este propósito es esencial un elevado grado de

pureza (menos de 10^{-9} átomos % de impurezas), y se requiere métodos especiales para obtener dichos materiales. Primero se convierte el elemento al tetracloruro



el cual luego se reduce de nuevo al metal con hidrógeno a elevadas temperaturas



Después de moldearlo en varillas cilíndricas, se refina por zonas: En un horno móvil, cilíndrico, se calienta una varilla del elemento cerca de un extremo para que funda. Como las impurezas son más solubles en el elemento fundido que en el sólido, se concentran en la parte fundida. Entonces, se hace mover la parte fundida hacia el otro extremo de la varilla desplazando sobre ella la fuente de calor. Esto lleva las impurezas al otro extremo de la varilla. Por último, se elimina el extremo que contiene las impurezas. Este proceso se puede repetir varias veces. El germanio superpuro se prepara en forma análoga.

El estaño y el plomo pueden obtenerse por reducción de sus óxidos o sulfuros con coque. Luego, se puede disolver a los metales en ácido y depositarlos electrolíticamente para refinarlos.

6.3.2 Química de los elementos

A diferencia del carbono, estos elementos no forman enlaces múltiples $p\pi-p\pi$. Por lo tanto, aunque hay semejanzas estequiométricas como, por ejemplo, los pares CO_2 y SiO_2 , no hay ni semejanza estructural ni semejanza química entre ellos. El dióxido de carbono es un gas y sus moléculas tienen la estructura $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, mientras que el dióxido de silicio es un sólido cristalino formado por una molécula gigante en la cual cada átomo de silicio está enlazado sencillamente a cuatro átomos de oxígeno y cada uno de éstos, a su vez, a átomos de silicio, dando tetraedros SiO_4 interconectados (Figura 6.5).

A pesar de la ausencia de enlace $p\pi-p\pi$, los elementos pueden usar sus orbitales d vacíos en enlaces múltiples. Por lo tanto, ciertas estructuras y características químicas de los compuestos de silicio y de germanio, particularmente aquellos con enlaces Si-O y Si-N, se explican mejor por medio de cierto carácter de doble enlace del tipo $p\pi-d\pi$.

Por ejemplo, en la Sección 5.2.2 mencionamos que, como resultado de este tipo de enlace, el $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ es plano mientras que el $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ es piramidal.

A diferencia del carbono, no se observa la formación de iones -4 . Por otra parte, las energías de ionización de los elementos (Tabla 6.1) indican que la energía necesaria para extraer los cuatro electrones de valencia es excesivamente alta. Por consiguiente, tampoco se conoce los iones $+4$ sencillos. El germanio, el estaño y el plomo están en capacidad de formar iones $(n - 1)d^{10}ns^2$ por pérdida de los dos electrones p . Sin embargo, sólo algunos compuestos de $\text{Pb}(\text{II})$, tales como PbF_2 y PbCl_2 , son iónicos. Los compuestos de $\text{Ge}(\text{II})$ y $\text{Sn}(\text{II})$ son predominantemente covalentes, y los de $\text{Ge}(\text{II})$ son relativamente inestables a la desproporción a los estados de oxidación $+4$ y 0 .

En la mayoría de sus compuestos, los elementos están covalentemente enlazados. Los elementos pueden satisfacer su capacidad de enlace mediante la formación de cuatro enlaces covalentes por átomo, y los compuestos AB_4 resultantes son tetraédricos. Todos los elementos pueden formar tales compuestos, pero en el caso del plomo sólo se conoce unos pocos de ellos, como PbF_4 , PbCl_4 y PbH_4 , aunque solamente el PbF_4 es termodinámicamente estable.

En el caso del átomo de carbono, la formación de cuatro enlaces covalentes satura la capacidad de enlace. Sin embargo, como ya dijimos, los otros elementos del grupo disponen de orbitales d desocupados en sus capas de valencia, y pueden formar compuestos en los cuales exhiben coordinación 5 o 6 como, por ejemplo, SiF_5^- , SiF_6^{2-} , GeCl_6^{2-} , $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ y PbCl_6^{2-} .

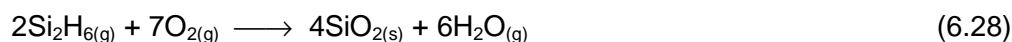
Ordinariamente, el silicio es bastante poco reactivo. Lo atacan los halógenos, dando los tetrahaluros, y los álcalis dando soluciones de silicatos, pero no lo atacan los ácidos excepto el ácido fluorhídrico, presumiblemente debido a la estabilidad del SiF_6^{2-} formado.

El germanio es algo más reactivo que el silicio y se disuelve en ácido sulfúrico y ácido nítrico concentrados. El estaño y el plomo se disuelven en varios ácidos y son atacados rápidamente por los halógenos. Los álcalis fríos los atacan lentamente, pero la velocidad aumenta rápidamente con la temperatura, para formar estannatos, $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$, y plumbitos, $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$.

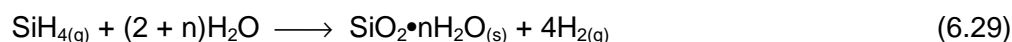
Siliciuros e hidruros

El silicio se disuelve en casi todos los metales fundidos formándose, en muchos casos, los llamados *siliciuros*, tales como Mg_2Si , $CaSi_2$, Li_3Si y $FeSi$. Aunque probablemente los siliciuros no son compuestos iónicos, algunos de ellos reaccionan con el agua produciendo compuestos de hidrógeno y silicio conocidos con el nombre de *silanos*.

Los silanos son compuestos cuya fórmula general es Si_nH_{2n+2} en los cuales n puede tomar el valor de 1 a 6. Estructuralmente, los silanos se parecen a los alcanos, los cuales tienen la fórmula general C_nH_{2n+2} . Aunque se supone que no existe límite para el número de átomos de carbono que pueden unirse para formar los alcanos, el número de átomos de silicio que se pueden catenar para formar los silanos está limitado debido a la debilidad comparativa de los enlaces Si-Si con respecto a los enlaces Si-X (Sección 6.2.2). Además, los alcanos son mucho menos reactivos que los silanos, los cuales se inflaman espontáneamente en el aire:



El único silano de importancia es el monosilano, SiH_4 , el cual es un gas incoloro que se prepara por la acción del hidruro de aluminio y litio, $LiAlH_4$, sobre el dióxido de silicio a 150-170 °C o sobre el tetracloruro de silicio en éter. Aunque es estable al agua y a los ácidos diluidos, hidroliza rápidamente en medio básico para dar hidrógeno y dióxido de silicio hidratado:



Cloruros

La cloración de los elementos del grupo IVA por calentamiento da líquidos incoloros o amarillos ($PbCl_4$). Estos hidrolizan con el agua dando, eventualmente, los óxidos hidratados, aunque la hidrólisis parcial puede dar oxicluros tales como $Cl_3SiOSiCl_3$ y $(Cl_3SiO)_2SiCl_2$. En presencia de ácido clorhídrico, los cloruros de germanio, estaño y plomo hidrolizan dando cloroaniones del tipo $Ge(OH)_nCl_{6-n}^{2-}$. El uso principal del $SiCl_4$ y del $GeCl_4$ es en la obtención de los elementos puros (reacciones 6.26 y 6.27).

Compuestos con oxígeno

El único óxido de silicio bien caracterizado es el dióxido de silicio, SiO_2 . En contraste con los óxidos de carbono, que son especies moleculares volátiles las cuales, en estado sólido, se mantienen juntas por fuerzas de London, las diferentes formas del SiO_2 son redes cristalinas tridimensionales muy estables y no volátiles (p.f. $\sim 1700\text{ }^\circ\text{C}$). El dióxido de silicio puro se presenta en la naturaleza en dos formas: *cuarzo* y *crystalita*. En ambas estructuras el silicio está coordinado tetraédricamente a cuatro átomos de oxígeno, pero los enlaces tienen considerable carácter iónico. En la cristobalita (Figura 6.5) los átomos de silicio están localizados en la celda unidad igual que los átomos de carbono en el diamante, con los átomos de oxígeno intermedios entre cada par de átomos de silicio. En el cuarzo hay cadenas helicoidales, por lo que existen dos formas *enantiómeras*.² En forma impura, el dióxido de silicio se presenta en la naturaleza en la arena, rocas, ágata, jaspe y ónix.

El dióxido de silicio es el producto de la reacción de sus elementos, pero también se forma por la reacción de los hidruros de silicio con el oxígeno (reacción 6.28). Por otra parte, la hidrólisis de muchos compuestos de silicio produce el dióxido de silicio hidratado (reacción 6.29).

A $25\text{ }^\circ\text{C}$, o a temperaturas algo más elevadas, el dióxido de silicio es relativamente inerte al cloro, al hidrógeno, a los ácidos y a la mayoría de los metales, pero lo atacan el flúor, el ácido fluorhídrico, los hidróxidos alcalinos y los carbonatos fundidos. Con ácido fluorhídrico se obtiene soluciones que contienen fluorosilicatos, por ejemplo, SiF_6^{2-} .

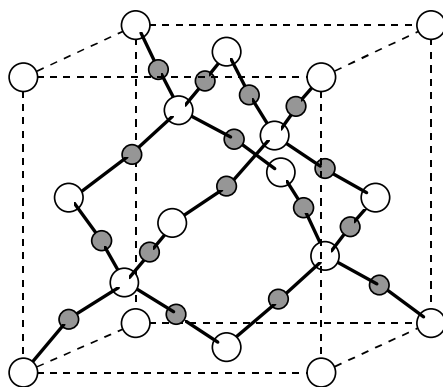


Figura 6.5 Estructura de la β -cristobalita (SiO_2).

² Los enantiómeros son las imágenes especulares de isómeros ópticos.

El dióxido de silicio es un óxido ácido. Sin embargo, nunca se ha aislado el ácido correspondiente, aunque son conocidas sus sales que son los silicatos. Estos pueden prepararse calentando óxidos o carbonatos metálicos con dióxido de silicio. La acidificación de una solución acuosa de un silicato soluble no produce una solución del ácido silícico sino sólo dióxido de silicio hidratado.

En la naturaleza existe una gran variedad de silicatos cuyas estructuras se forman a partir de una unidad básica: el tetraedro SiO_4 (Figura 6.6a). Los *ortosilicatos* tienen la unidad discreta SiO_4^{4-} , por ejemplo, *circón*, ZrSiO_4 , el grupo de los *olivinos*, $(\text{M}^{2+})_2\text{SiO}_4$ en donde $\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$, y el grupo de los *granates*, $(\text{M}^{3+})_2(\text{M}^{2+})_3(\text{SiO}_4)_3$ en donde $\text{M}^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ y $\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$. Los *pirosilicatos* o *disilicatos*, en los cuales cada unidad SiO_4 comparte un vértice formando el ion $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ (Figura 6.6b), son raros. Como ejemplo tenemos la *torveitita*, $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Cuando las unidades tetraédricas SiO_4 comparten dos vértices con otras unidades tetraédricas se forman aniones cíclicos o lineales. En los silicatos cíclicos existen anillos de seis miembros $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ (Figura 6.6c), como en la *bentonita*, $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$, o de doce miembros $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ (Figura 6.6d), como en el *berilo*, $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$. En este último, la sustitución parcial de Al(III) por Cr(III) da la *esmeralda*, y por Fe(III) da la *aguamarina*. En los silicatos de cadena sencilla no existen anillos. La unidad que se repite en estas cadenas infinitas es SiO_3^{2-} (Figura 6.6e). A esta clase pertenecen los *piroxenos*, como la *enstatita*, MgSiO_3 y el *espodumeno*, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, el cual es uno de los pocos minerales importantes de litio.

En los silicatos de cadenas dobles (Figura 6.6f) la mitad de los átomos de silicio comparten tres vértices con otros átomos de silicio y la otra mitad comparten sólo dos vértices, siendo $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$ la unidad repetitiva. A esta clase pertenecen los *anfíboles* y los *asbestos*, un grupo bastante extenso de minerales como la *tremolita*, $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH})_2\text{Si}_8\text{O}_{22}$. La estructura molecular de estos silicatos se refleja en su estructura macroscópica fibrosa.

Cuando las unidades tetraédricas comparten tres vértices con otras unidades tetraédricas formando la unidad repetitiva $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, se forman silicatos laminares con anillos de doce miembros (Figura 6.6g) como en el *talco*, $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$.

En las estructuras de los silicatos, la naturaleza específica de los cationes y aún sus cargas son de poca importancia siempre y cuando la carga positiva total sea equi-

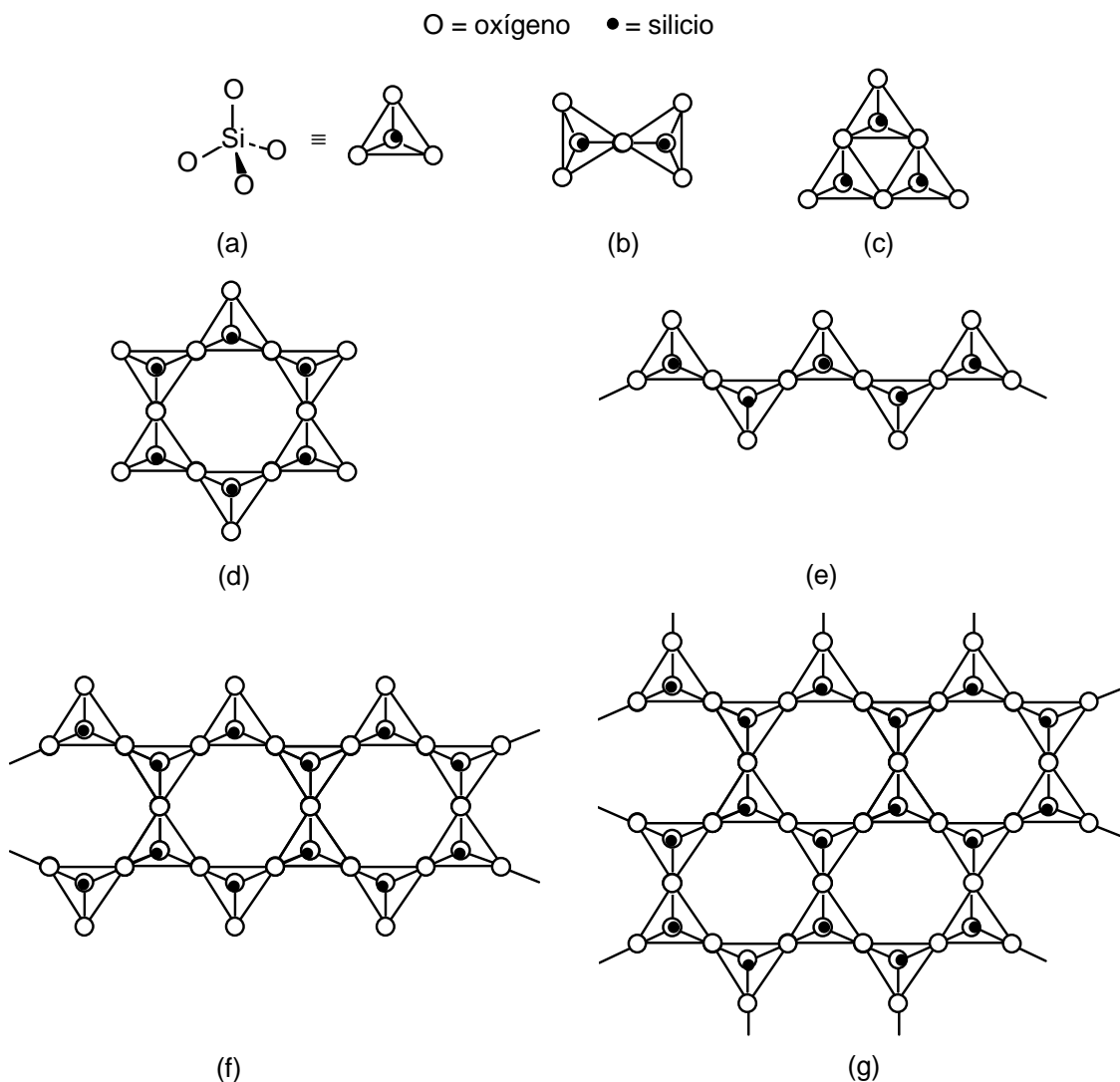


Figura 6.6 Estructuras de los silicatos: (a) unidad básica y ortosilicatos SiO_4^{4-} ; (b) piroxilicatos $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$; (c) silicatos cíclicos $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$; (d) silicatos cíclicos $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$; (e) cadena sencilla $(\text{SiO}_3^{2-})_n$; (f) cadena doble $(\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-})_n$; (g) silicato laminar $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$.

valente a la carga negativa total. Así, existen muchos minerales con la estructura piroxeno, como MgSiO_3 , $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$, etc. Los cationes se encuentran entre las cadenas negativas manteniéndolas juntas por lo que su identidad es de menor importancia, siempre y cuando suministren la carga positiva requerida. Lo mismo

ocurre con los silicatos laminares en los cuales los cationes se encuentran entre las láminas. Debido a esto, es de esperar que todas estas sustancias se cliven fácilmente

y, de hecho, esto ocurre en las *micas*, las cuales son silicatos laminares como la *biotita*, $K(Mg,Fe)_3(OH)_2(AlSi_3O_{10})$.

Cuando se comparten todos los vértices de las unidades tetraédricas estamos, por supuesto, en la estructura del dióxido de silicio (Figura 6.5). Sin embargo, si, al igual que en la *biotita*, se reemplaza algunos de los “iones” Si^{4+} por iones Al^{3+} , entonces la red cristalina debe tener carga negativa por lo que dentro de ella tienen que distribuirse contraiones positivos. Estos minerales reticulares son los *aluminosilicatos*, los cuales se encuentran entre los silicatos más útiles y diversos. Se puede sintetizar muchos de ellos, y se fabrica industrialmente algunos para ser usados como intercambiadores de iones y como tamices moleculares.

Entre los aluminosilicatos más importantes están las *zeolitas*, cuya composición es siempre del tipo $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O$, en donde n es la carga del catión metálico M^{n+} , generalmente Na^+ , K^+ o Ca^{2+} , y z es el número de moléculas de agua de hidratación, el cual es muy variable. La principal característica de las zeolitas es la de tener una estructura bastante abierta la cual resulta en la formación de canales y cavidades de diferentes tamaños que van desde 200 a 1100 pm de diámetro. En consecuencia, las moléculas con el tamaño adecuado pueden quedar atrapadas en las cavidades, y es esta propiedad la que permite su uso como adsorbentes selectivos o tamices moleculares. En la forma hidratada, todas las cavidades contienen moléculas de agua. En la forma anhidra, obtenida calentando la zeolita en el vacío a aproximadamente 350 °C, las mismas cavidades pueden ser ocupadas por otras moléculas que entren en contacto con la zeolita, siempre y cuando tales moléculas sean capaces de deslizarse a través de las aberturas que conectan a las cavidades. Las moléculas dentro de las cavidades se mantienen allí por fuerzas de tipo electrostático y de van der Waals. Por lo tanto, las zeolitas son capaces de absorber y retener fuertemente a moléculas lo suficientemente pequeñas como para entrar en las cavidades. No absorberán a moléculas muy grandes como para entrar, y absorberán débilmente a moléculas o átomos muy pequeños que pueden entrar pero también salir muy fácilmente. Por ejemplo, pueden absorber hidrocarburos lineales pero no hidrocarburos ramificados o aromáticos.

El vidrio es una mezcla de silicatos preparada mediante la fusión de dióxido de silicio con óxidos y carbonatos metálicos. El vidrio común se elabora con dióxido de silicio y carbonatos de sodio y calcio. Se puede fabricar vidrios especiales agregando

otros óxidos ácidos y básicos tales como Al_2O_3 , B_2O_3 , PbO y K_2O . El cemento es una mezcla compleja de aluminosilicatos preparada con carbonato de calcio y arcilla.

La basicidad de los dióxidos aumenta al bajar en el grupo. El SiO_2 es ácido, el GeO_2 un poco menos, el SnO_2 es anfótero, y el PbO_2 es algo más básico. Sólo el plomo forma un óxido estable que contiene tanto Pb(IV) como Pb(II) , el Pb_3O_4 , el cual es un polvo rojo que se conoce comercialmente con el nombre de plomo rojo. No se conoce los verdaderos hidróxidos y es mejor considerar a los productos de la hidrólisis de los hidruros, haluros, etc., como óxidos hidratados.

El estado de oxidación +2

Las especies de silicio divalente son termodinámicamente inestables bajo condiciones normales. Sin embargo, a elevadas temperaturas se ha identificado algunas especies tales como SiF_2 . En cambio, los dihaluros de germanio son estables. El GeF_2 es un sólido cristalino blanco y el GeCl_2 da sales del ion GeCl_3^- similares a las del estaño (ver más abajo).

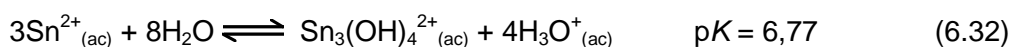
Los compuestos más importantes de estaño son SnF_2 y SnCl_2 , cuya obtención se hace calentando estaño con HF o HCl gaseosos. El fluoruro es algo soluble en agua y se le usa en las pastas dentales que contienen flúor. El agua hidroliza al SnCl_2 a un cloruro básico, pero se puede cristalizar el $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de las soluciones ácidas diluidas. Ambos haluros son solubles en soluciones que contienen exceso del ion haluro de acuerdo a



El ion estannoso, Sn^{2+} , muy sensible al aire, existe en soluciones de ácido perclórico, y se le puede obtener mediante la reducción de perclorato de cobre con amalgama de estaño:

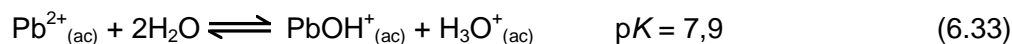


La hidrólisis de este ion da $\text{Sn}_3(\text{OH})_4^{2+}$, con SnOH^+ y $\text{Sn}_2(\text{OH})_2^{2+}$ en proporciones menores:



Todas las soluciones de Sn(II) se oxidan rápidamente con el oxígeno y, a menos que se les proteja adecuadamente del aire, normalmente contienen algo de Sn(IV).

De los cuatro elementos, sólo plomo tiene una química catiónica bien definida. El ion plumboso, Pb^{2+} , hidroliza parcialmente en agua. Así, en medio perclorato se tiene



En soluciones concentradas y con la adición de base se forman iones poliméricos conteniendo 3, 4 y 6 átomos de plomo, como el de la sal “básica” cristalina $[\text{Pb}_6\text{O}(\text{OH})_6](\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La adición de más base da, eventualmente, el óxido hidratado el cual se disuelve en exceso de base para dar el ion plumbato $\text{Pb}(\text{OH})_6^{2-}$.

6.3.3 Usos del silicio, germanio, estaño y plomo

El silicio es de gran importancia en la fabricación de semiconductores, rectificadores, transistores y baterías solares. También se emplea en aleaciones. El carburo de silicio se usa principalmente en la fabricación de abrasivos. El dióxido de silicio se emplea en la fabricación de vidrios y cementos, como adsorbente y soporte de catalizadores, y como abrasivo. Las siliconas (compuestos organosilícicos polimerizados) encuentran uso en la fabricación de adhesivos, lubricantes, impermeabilizantes y cosméticos.

El germanio se emplea en la fabricación de semiconductores, equipos ópticos y aleaciones.

El estaño es usado en soldaduras, en la protección del hierro (hoja lata). en aleaciones, principalmente en la obtención de bronce (aleación de cobre y estaño), en empastes dentales, en procesos de galvanizado, fabricación de vidrios, cerámicas y esmaltes, en la fabricación de jabones y productos cosméticos, tintas y colorantes cerámicos, y como catalizador homogéneo en procesos de acilación, alquilación y ciclización.

Por último, el plomo se usa en la fabricación de baterías, aleaciones y vidrios, en el esmaltado de piezas cerámicas, en la fabricación de pigmentos para pinturas anticorrosivas y de fulminantes.