

3 Halógenos

Los elementos del grupo VIIA, flúor, F, cloro, Cl, bromo, Br, yodo, I, y astato, At, reciben el nombre de *halógenos*, nombre derivado del griego que quiere decir “formador de sal”.

El primer halógeno en ser descubierto fue el cloro, por Wilhelm Scheele en 1774, al tratar al cloruro sódico con dióxido de manganeso en medio ácido. Más tarde, en 1811, Bernard Courtois aísla el yodo de algas marinas y 15 años más tarde, en 1826, Antoine Balard descubre el bromo por tratamiento de salmueras marinas con cloro gaseoso. Debido a su elevada reactividad, el flúor fue más elusivo, y no es sino hasta 1886 que Ferdinand Moissan logra aislarlo electrolizando una mezcla anhidra de KF y HF. Del astato, el halógeno más pesado, no hay isótopos estables. Se le preparó por primera vez en 1940 cuando D. R. Corson, K. R. MacKenzie y E. Segrè bombardearon bismuto con partículas alfa, de acuerdo a la reacción ${}^{209}_{83}\text{Bi} (\alpha, 2n) {}^{211}_{85}\text{At}$ (Sección ??). Su isótopo más estable, el ${}^{211}\text{At}$, tiene una vida media de 7,21 h. Esto lo hace el elemento más escaso que se pueda encontrar en la corteza terrestre en forma natural. Se sabe poco de su química, pero todo indica que su comportamiento es el de un halógeno típico.

Con excepción de los gases nobles más livianos, helio, neón y argón, todos los elementos de la tabla periódica forman haluros. Los haluros están entre los compuestos más comunes e importantes. Generalmente son los compuestos más fáciles de preparar y se les usa ampliamente para la síntesis de otros compuestos. Cuando un elemento tiene más de un estado de oxidación, generalmente los haluros son los compuestos más accesibles y mejor conocidos en todos los estados de oxidación.

3.1 Propiedades de los halógenos

La configuración electrónica de valencia de los halógenos es ns^2np^5 , por lo que les falta un electrón para alcanzar la configuración del gas noble que les sigue en la tabla periódica, y los elementos forman con facilidad el anión X^- o un enlace covalente sencillo. El grupo de los gases nobles y el de los halógenos son los dos únicos grupos en los cuales las químicas de los elementos son completamente no metálicas. Los cambios en el comportamiento al aumentar el tamaño son progresivos y, con excepción del grupo IA, existen semejanzas más estrechas dentro del grupo que en cualquier otra parte de la tabla periódica.

En la Tabla 3.1 aparecen las propiedades más importantes de los elementos. Examinemos las más relevantes.

Bajo condiciones ordinarias, los halógenos existen como moléculas diatómicas X_2 con un enlace covalente sencillo. Como las moléculas no son polares, en los estados sólido y líquido éstas se mantienen unidas sólo por fuerzas de London. De todas las moléculas de los halógenos, la de yodo, al igual que su átomo (α , Tabla 3.1) es la más grande y polarizable. Por lo tanto, no es sorprendente que las atracciones entre las moléculas de yodo sean las más fuertes y que, como consecuencia, sus puntos de fusión

Tabla 3.1 Algunas propiedades de los halógenos.

	F	Cl	Br	I
Abundancia en la corteza terrestre (%)	0,065	0,055	$1,6 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-5}$
Color ^a	amarillo verdoso	verde amarillento	marrón rojizo	violeta
Densidad (g cm^{-3})	1,108 ^b	1,57 ^b	3,14	4,94
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$) ^a	-223	-102,4	-7,3	113,7
Punto de ebullición ($^{\circ}\text{C}$) ^a	-187,9	-34,0	58,8	184,5
I (kJ mol^{-1})	1681,0	1251,1	1139,9	1008,4
AE (kJ mol^{-1})	-328,0	-348,8	-324,6	-295,4
Electronegatividad	3,98	3,16	2,96	2,66
Radio covalente (pm)	70,9	99,4	114,1	133,3
Radio iónico (X^- nc 6, pm)	119	167	182	206
ΔH_{hid}^c (kJ mol^{-1})	-506,3	-376,6	-343,1	-297,1
E° (V) ^a	2,87	1,3595	1,087	0,5355
$D(X_2)$ (kJ mol^{-1})	154,8	239,7	190,16	148,95
$10^{24}\alpha$ ($\text{cm}^3 \text{ átomo}^{-1}$)	1,04	3,66	4,77	7,10

^aPara la molécula X_2 . ^bPara el líquido a la temperatura de ebullición. ^cPara el ion.

y de ebullición sean los más elevados. A temperatura y presión ordinarias el yodo es sólido, el bromo es líquido, y el cloro y el flúor son gases.

Dentro de cada período los halógenos tienen energías de ionización bastante altas, segundas sólo de las de los gases nobles que les siguen. Estas energías de ionización son tan altas comparadas con las energías de red para iones ± 1 ($\sim 800 \text{ kJ mol}^{-1}$) que no existe evidencia de comportamiento catiónico con iones del tipo X^+ . Se conoce, sin embargo, los cationes Br_2^+ , I_2^+ , Cl_3^+ , Br_3^+ y varios cationes I_n^+ .

La afinidad electrónica del flúor no sigue la tendencia esperada, siendo anormalmente baja. La causa de este comportamiento es el pequeño tamaño del átomo de flúor, lo que hace que su nube electrónica sea muy densa y compacta. Como consecuencia, la introducción de un electrón adicional para formar el ion F^- se ve dificultada por las elevadas repulsiones electrón-electrón.

La energía de disociación del enlace, D , disminuye del cloro al yodo puesto que, a medida que aumenta el tamaño de los átomos, sus orbitales se hacen más grandes y difusos con la consiguiente disminución de la densidad electrónica entre los núcleos. Para el flúor, la energía de disociación del enlace es inusitadamente baja y no se corresponde con la tendencia observada para el resto de los elementos del grupo. Esto se atribuye a que la repulsión entre las densas nubes electrónicas de los pequeños átomos de flúor debilita al enlace.

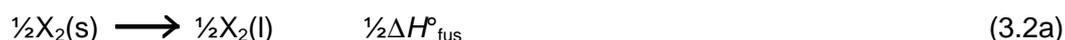
En contraste, el enlace formado por el flúor con cualquier otro elemento siempre es más fuerte que el enlace formado por cualquiera de los otros halógenos (Figura 2.3). De hecho, el enlace F-H es el enlace heteronuclear sencillo más fuerte que se conoce (565 kJ mol^{-1}).

Cada uno de los halógenos es el no metal más activo de su período, y el flúor es el más reactivo de todos los no metales. La elevada reactividad del flúor es consecuencia de la baja energía del enlace F-F (energía requerida) y de las altas energías de los enlaces que forma con otros elementos (energía liberada).

Los valores para los potenciales de reducción disminuyen al aumentar el número atómico. Teniendo en cuenta que los potenciales de reducción corresponden a la semirreacción



la tendencia observada coincide con la de las afinidades electrónicas a partir del cloro. Sin embargo, a pesar de que el flúor tiene una afinidad electrónica casi tan baja como la del bromo, su potencial de reducción es el más alto. Para racionalizar este comportamiento es necesario tener en cuenta que la afinidad electrónica no es el único factor que influye en la magnitud del potencial de reducción. Podemos descomponer el proceso 3.1 en los siguientes procesos:



De estos procesos sólo los dos últimos son favorables, y es evidente que, a pesar de la baja afinidad electrónica del flúor, la entalpía de hidratación del ion F^{-} (Tabla 3.1) es lo suficientemente elevada como para hacer que el proceso para el flúor sea más favorable que para el resto de los halógenos. Como corolario, el flúor es el oxidante más fuerte del grupo. La razón principal del menor poder oxidante de los halógenos más pesados es la disminución de la energía de hidratación y de la afinidad electrónica al descender en el grupo.

3.2 Ocurrencia y preparación

Como acabamos de ver, los halógenos son demasiado activos para que puedan existir en forma elemental en la corteza terrestre, y sólo se les encuentra en forma combinada en los porcentajes que aparecen en la Tabla 3.1. El flúor es el más abundante y se encuentra principalmente como *fluorita* o *espató de islandia*, CaF_2 , *criolita*, Na_3AlF_6 , y *fluoroapatita*, $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F},\text{Cl})_2$.

Como no existe un agente químico adecuado para oxidar al ion fluoruro, es necesario usar el método electroquímico para obtener el flúor. Además, como el agua se oxida más fácilmente que el ion fluoruro, la electrólisis debe efectuarse bajo condiciones anhidras. En la práctica, se electroliza una solución de KF en HF anhidro a elevada temperatura:

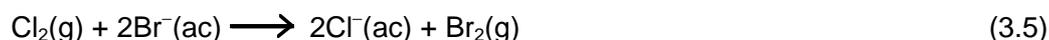


El HF puro no conduce la corriente eléctrica, pero el KF reacciona con el HF para producir los iones K^+ y F_2H^- los cuales pueden actuar como transportadores de carga. El ion F_2H^- se forma por la unión de un ion F^- a una molécula HF mediante un enlace de hidrógeno. Este enlace de hidrógeno es tan fuerte que el hidrógeno está simétricamente localizado entre los dos átomos de flúor. En este caso, ambos enlaces son equivalentes, constituyendo un ejemplo de un átomo de hidrógeno con dos enlaces covalentes (enlace de tres centros y cuatro electrones). Es importante mantener separados los productos de la reacción 3.3 porque si no, debido a la elevada reactividad del flúor, éste reaccionaría explosivamente con el hidrógeno.

El cloro se encuentra en la naturaleza como NaCl, KCl, $MgCl_2$, etc, principalmente en el agua de mar, lagos salados, y en depósitos que se formaron por la evaporación prehistórica de estos últimos. El cloro se obtiene, junto con el hidrógeno (ecuación 2.13), como producto secundario en la fabricación de hidróxido de sodio por electrólisis de la salmuera. También se obtiene cloro como subproducto de los procesos industriales en los cuales se obtiene sodio, calcio y magnesio metálicos (Sección ??). En cada uno de estos procesos se electroliza un cloruro fundido y se produce cloro gaseoso en el ánodo. Por ejemplo,



El bromo se encuentra como bromuro junto con los cloruros, pero en cantidades mucho más pequeñas. Comercialmente, el bromo se prepara oxidando al ion bromuro en la salmuera o en el agua de mar usando cloro como agente oxidante:



El bromo liberado se extrae de la solución mediante una corriente de aire y luego se separa del aire y se purifica.

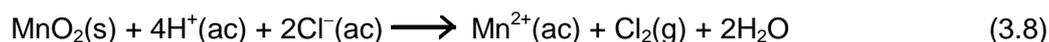
El yodo también se encuentra como yoduro en las salmueras y como yodato en la *sal de nitro de Chile* ($NaNO_3$, "guano"). La producción de yodo involucra, bien sea la oxidación del yoduro con cloro



o la reducción del yodato



Con excepción del flúor, el cual se debe preparar electrolíticamente, a los halógenos generalmente se les prepara en el laboratorio mediante la acción de agentes oxidantes sobre soluciones acuosas de haluros de hidrógeno o haluros de sodio y ácido sulfúrico. A partir de las tablas de potenciales de reducción, se puede obtener una idea de cuáles agentes oxidantes oxidarán a un haluro dado. Así, cualquier par oxidado/reducido con un potencial de reducción más positivo que +1,36 V debe oxidar al cloruro, bromuro y yoduro. Sin embargo, recuérdese que los potenciales estándar de reducción que aparecen en las tablas corresponden a las semirreacciones a 25 °C con todos los reactivos en sus estados estándar. Por ejemplo, aunque el potencial para la reducción del MnO_2 a Mn^{2+} es de sólo +1,23 V, el MnO_2 es capaz de oxidar al cloruro si se utiliza HCl concentrado (en vez de HCl a concentración 1 M) y si se calienta la reacción:



En la práctica, frecuentemente se usa como oxidante KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, PbO_2 o MnO_2 .

3.3 Compuestos de los halógenos

En la Tabla 3.2 aparecen algunas de las reacciones de los halógenos. La mayoría de los haluros de metales en estados de oxidación +1, +2 y +3 son predominantemente iónicos. Por supuesto, hay una gradación uniforme desde los haluros que podemos considerar puramente iónicos para todos los propósitos prácticos, a través de los de carácter intermedio, hasta aquellos que son esencialmente covalentes, ya que a medida que aumenta la relación carga a radio (el potencial iónico ϕ) de los iones metálicos, aumenta la covalencia (las reglas de Fajans). Por ejemplo, el carácter iónico de un compuesto se refleja en su capacidad para conducir la corriente eléctrica en estado fundido. En la Figura 3.1 se ha representado las conductividades de los compuestos con cationes isoelectrónicos KCl, CaCl_2 , ScCl_3 y TiCl_4 . El KCl es un sólido iónico y, como se puede observar, el KCl fundido tiene la conductividad eléctrica más alta. Al progresar en la serie, los cationes son cada vez más pequeños y de mayor carga, por lo que los

Tabla 3.2 Reacciones características de los halógenos.

Reacción general	Observaciones
$nX_2 + 2M \longrightarrow 2MX_n$	F_2 y Cl_2 prácticamente con todos los metales; Br_2 y I_2 con todos excepto los metales nobles.
$X_2 + H_2 \longrightarrow 2HX$	
$3X_2 + 2P \longrightarrow 2PX_3$	Con exceso de P; reacciones similares con As, Sb y Bi.
$5X_2 + 2P \longrightarrow 2PX_5$	Con exceso de X_2 pero no con I_2 . También se pueden preparar SbF_5 , AsF_5 , $AsCl_5$ y BiF_5 .
$X_2 + 2S \longrightarrow S_2X_2$	
$X_2 + H_2O \longrightarrow H^+ + X^- + HOX$	No con F_2 .
$2X_2 + 2H_2O \longrightarrow 4H^+ + 4X^- + O_2$	Con F_2 , rápidamente. Con Cl_2 y Br_2 , lentamente y en presencia de luz solar.
$X_2 + H_2S \longrightarrow 2HX + S$	
$X_2 + CO \longrightarrow COX_2$	$X_2 = Cl_2, Br_2$
$X_2 + SO_3 \longrightarrow SO_2X_2$	$X_2 = F_2, Cl_2$
$X_2 + 2X'^- \longrightarrow X_2' + 2X^-$	$F_2 > Cl_2 > Br_2$
$X_2 + X_2' \longrightarrow 2XX'$	Todos los productos excepto IF.

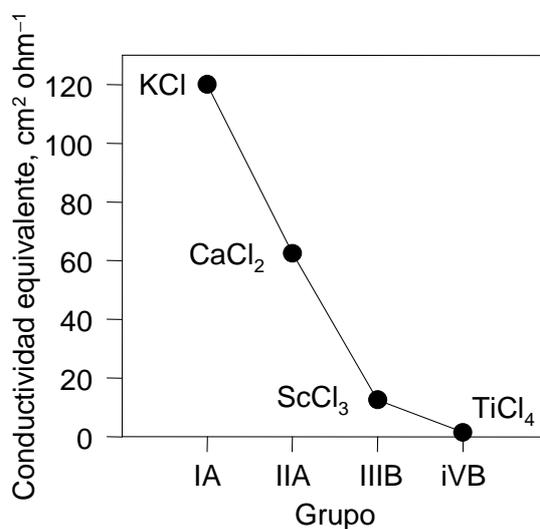


Figura 3.1 Conductividades equivalentes de algunos cloruros fundidos.

compuestos son progresivamente más covalentes. Al llegar al $TiCl_4$, tenemos un líquido covalente no conductor. Similarmente, para un metal con estados de oxidación variables, los haluros inferiores tenderán a ser iónicos mientras que los superiores

tenderán a ser covalentes. Como ejemplos podemos citar UF_4 , un sólido iónico, y UF_6 , un gas.

El grado de covalencia de un compuesto también se ve afectado por el tipo de configuración electrónica que posee un ion en su capa de valencia. El grado de covalencia es mayor para cationes con configuración de pseudogas noble que para cationes con configuración de gas noble. Esto es evidente de los datos de la Tabla 3.3. Las sales a la izquierda de la tabla tienen cationes con configuraciones de gas noble mientras que las de la derecha contienen cationes con configuración de pseudogas noble (Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}) o de pseudogas noble más dos electrones (Tl^+ , Pb^{2+} , Sn^{2+}). Los puntos de fusión mucho más bajos de las sales de estos elementos revelan la efectividad de estos iones de post-transición para polarizar al ion cloruro. Puesto que en cada fila tenemos cationes prácticamente del mismo tamaño, como lo indican las distancias de enlace M-Cl casi iguales, la diferencia en covalencia tiene que estar relacionada con sus potenciales iónicos efectivos, siendo menores para los elementos que preceden a una serie de transición que para los que la siguen.

Si comparamos cationes del mismo tamaño (Na^+ y Ag^+ , por ejemplo), el catión con configuración de pseudogas noble tiene una carga nuclear mucho mayor, y los electrones *d* de la capa de valencia de 18 electrones no apantallan efectivamente a esta carga nuclear. Por lo tanto, un anión cerca de un ion Ag^+ se comporta como si estuviera bajo la influencia de una carga iónica mayor y se distorsiona en mayor grado comparado con

Tabla 3.3 Puntos de fusión de algunos cloruros metálicos.

Elementos pre-transición			Elementos post-transición		
Compuesto	Distancia M-Cl (pm)	Punto de fusión (°C)	Compuesto	Distancia M-Cl (pm)	Punto de fusión (°C)
NaCl	281	800	AgCl	277	455
RbCl	329	715	TlCl	331	430
CaCl ₂	274	772	CdCl ₂	276	568
SrCl ₂	302	873	PbCl ₂	302	501
			HgCl ₂	291	276
MgCl ₂	246	708	ZnCl ₂	253	283
			SnCl ₂	242	246

la distorsión que sufriría bajo la influencia de un catión Na^+ . Además, la capa esférica, llena, de electrones d poco penetrantes también se polariza más fácilmente por los aniones que una capa de 8 electrones. Esto tiene como consecuencia una polarización del catión pseudogas noble por el anión. Tal polarización del catión expone todavía más la carga nuclear catiónica porque la nube electrónica del catión es rechazada hacia el lado opuesto del anión. A su vez, la carga nuclear expuesta polariza más al anión (Figura 2.1c).

Otra de las manifestaciones de un aumento en el carácter covalente de las sales inorgánicas es la aparición o intensificación del color. Cuando la radiación electromagnética incide sobre un compuesto, parte de la radiación es absorbida y parte reflejada por el compuesto. El color observado es entonces el color de la radiación reflejada. En el caso de un compuesto iónico, la energía absorbida se emplea para desplazar un electrón del anión al catión:



En el espectro de absorción, la banda correspondiente a esta absorción recibe el nombre de *banda de transferencia de carga*. Cuando la banda de transferencia de carga está en la región ultravioleta el compuesto refleja toda la luz visible y se ve blanco o incoloro. Esto sucede, por ejemplo, con los haluros de sodio, lo cual indica que los iones X^- son incoloros.

Sin embargo, a medida que el enlace entre el metal y el no metal se hace más covalente (esto es, a medida que la densidad electrónica del anión se desplaza hacia el catión), la energía necesaria para efectuar la transferencia del electrón disminuye y la banda de transferencia de carga se desplaza hacia la región visible del espectro, donde la absorción de algunos componentes de la luz visible ocasiona la aparición de color al ser reflejados el resto de los componentes. Entre los haluros de plata se observa que a medida que aumenta el tamaño del anión y, por consiguiente, su polarizabilidad, los colores de los compuestos se hacen más intensos, lo que indica un aumento progresivo del carácter covalente (Tabla 3.4).

Muchos metales exhiben su estado de oxidación más alto en los fluoruros. Para los estados de oxidación muy altos, los cuales se alcanzan fundamentalmente en metales de transición, por ejemplo, WF_6 y OsF_6 , los compuestos son generalmente gases, líqui-

Tabla 3.4 Colores de los haluros de plata.

Compuesto	Color	$r(X^-)$, pm
AgF	blanco	119
AgCl	blanco	167
AgBr	crema	182
AgI	amarillo	206

dos volátiles o sólidos parecidos a los fluoruros covalentes de los no metales. A menudo, estos fluoruros hidrolizan en agua; por ejemplo



La fuerza impulsora de tales reacciones proviene de la elevada estabilidad de los óxidos y de la poca disociación del HF en solución acuosa. Aunque todas estas son características de compuestos predominantemente covalentes, no es fácil contestar con seguridad a la pregunta de si un fluoruro metálico es iónico o molecular, y muchas veces no es clara la distinción entre los dos tipos.

3.3.1 Haluros iónicos

Los haluros de los metales alcalinos, alcalinotérreos (con excepción del berilio), de la mayoría de los lantánidos y unos cuantos haluros de los metales de transición y de los actínidos pueden considerarse como principalmente iónicos. Estos haluros pueden prepararse bien sea por reacción directa del halógeno con el metal (Tabla 2.2), o por las reacciones de los haluros de hidrógeno con los óxidos, hidróxidos o carbonatos de los metales. Si estas últimas reacciones se llevan a cabo en solución, se obtienen los haluros hidratados.

La mayoría de los haluros iónicos son solubles en agua dando los cationes metálicos y los aniones haluro hidratados. Sin embargo, los lantánidos y los actínidos en los estados de oxidación +3 y +4 forman fluoruros insolubles en agua. Los fluoruros de litio, magnesio, calcio, estroncio y bario también son poco solubles.

Al igual que ocurre con cualquier otro proceso físico-químico, la solubilidad de un compuesto dado en un solvente dado está controlada por el cambio de energía libre,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.11)$$

que acompaña al proceso: si $\Delta G < 0$, el compuesto será soluble. En particular, la solubilidad de compuestos iónicos en agua es un proceso bastante complejo el cual involucra muchos factores. Para muchas sales la contribución entrópica al cambio de energía libre es comparable en magnitud al cambio en entalpía y es necesario considerar ambos factores. El cambio de entropía para tal proceso puede ser positivo o negativo. Además del esperado aumento del desorden a medida que los iones pasan del sólido a la solución, también habrá un reordenamiento de las moléculas de solvente a medida que se solvatan los iones. El término positivo (el aumento del desorden) predominará en el caso de iones grandes con cargas bajas, pero en el caso de iones que interaccionan fuertemente con el agua (pequeño tamaño y carga elevada), el término negativo se hace importante.

Para que un compuesto iónico se disuelva, es necesario vencer a la atracción electrostática que mantiene unidos a los iones en el retículo cristalino. En una solución en la cual los iones están separados por moléculas de un solvente de elevada constante dieléctrica ($\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 81,7\epsilon_0$) la fuerza atractiva será considerablemente menor. Podemos considerar el proceso de disolución de un compuesto iónico en agua por medio de un ciclo tipo Born-Haber (Figura 3.2). La entalpía total del proceso es la suma de dos términos, la entalpía necesaria para sacar a los iones del retículo (la energía de red) y la entalpía de introducir en el solvente a los iones dissociados (la energía de solvatación). Dos factores contribuirán a la magnitud de la energía de solvatación. Uno es la habilidad inherente del solvente para solvatar a los iones en consideración. Los solventes polares son capaces de enlazarse fuertemente a través de la interacción del dipolo del solvente con los iones del soluto. El segundo factor es el tipo de ion involucrado, particularmente su tamaño. La fuerza y el número de interacciones entre un ion y las molé-

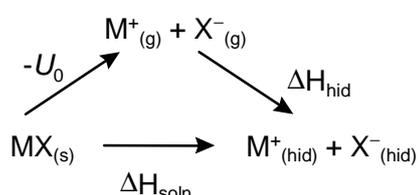


Figura 3.2 Ciclo tipo Born-Haber para la entalpía de disolución de un compuesto MX.

culas de solvente dependerá de cuán grande es el primero. La energía de red del soluto también depende del tamaño de los iones. Las fuerzas en el retículo son inherentemente mayores (ion-ion) que las que unen a las moléculas de solvente a un ion (ion-dipolo), pero hay varias interacciones de estas últimas por cada ion. Como resultado, la entalpía de solvatación es aproximadamente del mismo orden de magnitud que la entalpía de red, por lo que la entalpía total de solución puede ser positiva o negativa dependiendo del compuesto particular. Cuando la entalpía de solución es negativa y la entropía de solución es positiva, la energía libre de solución es especialmente favorable porque entonces la entalpía y la entropía de solución se refuerzan mutuamente.

En muchos casos la entalpía de solución de los compuestos iónicos en agua es positiva. En tales casos se observa que la solución se enfría a medida que se disuelve el soluto. La tendencia a la mezcla de la entropía está obligando a la solución a hacer trabajo para separar a los iones, y como en un proceso adiabático¹ tal trabajo sólo se puede hacer a expensas de la energía interna, la solución se enfría. Si la entalpía de solución es suficientemente positiva, aún una entropía favorable puede no ser capaz de superarla y el compuesto será insoluble. Por lo tanto, algunos compuestos iónicos, como el KClO_4 , son esencialmente insolubles en agua a temperatura ambiente.

El hecho de que la solubilidad de una sal dependa críticamente de la entalpía de solución nos lleva a una pregunta interesante acerca de la magnitud de esta cantidad. Obviamente, una entalpía de hidratación grande contribuye a una entalpía de solución favorable. Sin embargo, se observa que la entalpía de hidratación sólo es de poca utilidad predictiva. Se sabe de sales solubles en agua tanto con energías de hidratación grandes (CaI_2 , $-2180 \text{ kJ mol}^{-1}$) como pequeñas (KI , -611 kJ mol^{-1}), y de sales insolubles con entalpías de hidratación grandes (CaF_2 , $-6872 \text{ kJ mol}^{-1}$) y pequeñas (LiF , $-1004 \text{ kJ mol}^{-1}$). Es evidente que las entalpías de hidratación solas no determinan la solubilidad. Oponiéndose a las entalpías de hidratación en estos casos está la energía de red. Tanto la energía de red como la entalpía de hidratación (Figura 3.2) están favorecidas por una carga elevada (Z) y un pequeño tamaño (r). La diferencia reside en la naturaleza de la dependencia con respecto a la distancia. En función de la distancia, la ecuación de Born-Landé para la energía de red se puede escribir como

¹ Un proceso adiabático es aquel en el cual no se agrega calor al, ni se remueve calor del, sistema; es decir $q = 0$.

$$U = f_1 \left(\frac{1}{r_+ + r_-} \right) \quad (3.12)$$

mientras que la ecuación más simple para las entalpías de hidratación del catión y del anión se puede escribir como

$$\Delta H_{\text{hid}} = f_2 \left(\frac{1}{r_+} \right) + f_3 \left(\frac{1}{r_-} \right) \quad (3.13)$$

en donde f_1 , f_2 y f_3 son constantes de proporcionalidad que dependen de las cargas del anión y del catión, y r_+ y r_- son los radios iónicos. Como se puede observar, la energía de red es inversamente proporcional a la suma de los radios, mientras que la entalpía de hidratación es la suma de dos cantidades inversamente proporcionales a los radios individuales. Evidentemente, las dos cantidades responderán en forma diferente a las variaciones de r_+ y r_- . Sin entrar en los detalles del cálculo, la ecuación 3.12 está favorecida con respecto a la ecuación 3.13 cuando $r_+ = r_-$, mientras que lo contrario es cierto cuando $r_- \ll r_+$ o $r_- \gg r_+$. Es decir, cuando los iones son de tamaño similar se favorece la energía de red, mientras que la presencia de un catión o un anión mucho más grande la reduce efectivamente. En contraste, la entalpía de hidratación es la suma de dos entalpías iónicas individuales, y si una de ellas es muy grande (debido a un ion pequeño), la suma total todavía es grande aún cuando el otro ion sea desfavorable (porque es grande).

De acuerdo a lo anterior, para cationes pequeños el orden de solubilidad de los haluros es $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$. Este es el orden que se observa en los haluros alcalinos, alcalinotérreos y los lantánidos.

Cuando la covalencia es regularmente importante, se puede invertir el orden haciendo al fluoruro el más y al yoduro el menos soluble y, de hecho, esto es lo que sucede con los haluros de plata. Sin entrar en detalles, es evidente que en este caso el anión prefiere asociarse con el catión, quien lo polariza más, en la red cristalina que con las moléculas de solvente en la solución. Sin embargo, cuando el solvente es más polarizable que el agua, puede favorecer la disolución del haluro polarizable. Así, el cloruro de plata es soluble en amoníaco. En este caso la solubilidad también se ve favorecida por la formación del ion complejo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

La insolubilidad de los haluros de plata es la base para la detección cualitativa de los iones haluro. Se puede preparar precipitados de los haluros de plata añadiendo una solución de AgNO_3 a una solución que contiene el ion haluro apropiado. El AgI es amarillo e insoluble en exceso de NH_3 , el AgCl es blanco y se disuelve fácilmente en exceso de NH_3 , y el AgBr es crema y se disuelve con dificultad en NH_3 .

3.3.2 Haluros moleculares

La mayoría de los no metales y de los metales en estados de oxidación altos forman haluros moleculares. Estos son gases, líquidos o sólidos volátiles con las moléculas mantenidas unidas entre sí sólo por fuerzas de London. Hay una cierta correlación entre el aumento en la covalencia metal-halógeno y la tendencia creciente hacia la formación de compuestos moleculares. Por esta razón, a los haluros moleculares se les llama a veces haluros covalentes.

En la Tabla 3.5 aparece una lista de muchos de los compuestos que se forman entre los no metales y los halógenos. Sin excepción, se puede predecir las estructuras de las sustancias que aparecen en esta tabla por medio de la teoría de las repulsiones de los pares de electrones de la capa de valencia. Analizando la tabla se ve que la mayoría de los no metales forma más de un compuesto con un halógeno dado. El número de átomos de halógeno que puede enlazarse a un no metal dado se relaciona con dos factores. Uno de ellos es la estructura electrónica de los elementos que se combinan.

Cada halógeno contiene siete electrones en su capa de valencia y no requiere sino uno más para alcanzar la configuración de gas noble. Como resultado, tiene poca tendencia a formar enlaces $p\pi-p\pi$ con otros no metales. Sobre esta base se puede dividir a los haluros moleculares en dos grupos: los que obedecen la regla del octeto y los que no la obedecen. La composición de los compuestos en el primer grupo está determinada por el número de electrones que un no metal dado requiere para completar su octeto, puesto que cada halógeno suministra un electrón al enlazarse con otro átomo. Así, los elementos del grupo VIIA necesitan solamente un electrón por lo que sólo se formará un enlace. En consecuencia, los halógenos son diatómicos ($X = X'$) y es posible sustituir un halógeno por otro para dar los compuestos XX' (Tabla 3.5).

Tabla 3.5 Haluros de los no metales.

Grupo IIIA	BX ₃ BF ₄ ⁻			
Grupo IVA	CX ₄	SiF ₄ SiF ₆ ²⁻ SiCl ₄	GeF ₄ GeF ₆ ²⁻ GeCl ₄	
Grupo VA	NX ₃ N ₂ F ₄	PX ₃ PF ₅ PCl ₅ PBr ₅	AsF ₃ AsF ₅	SbF ₃ SbF ₅
Grupo VIA	OF ₂ OCl ₂ OBr ₂	SF ₂ SCl ₂ S ₂ F ₂ S ₂ Cl ₂ SF ₄ SCl ₄ SF ₆	SeF ₄ SeF ₆ SeCl ₂ SeCl ₄ SeBr ₄	TeF ₄ TeF ₆ TeCl ₄ TeBr ₄ Tel ₄
Grupo VIIA		ClF ClF ₃ ClF ₅	BrF BrF ₃ BrF ₅ BrCl	IF ₃ IF ₅ IF ₇ ICl ICl ₃ IBr

Cada elemento del grupo VIA requiere dos electrones para completar su octeto y, en consecuencia, se forman compuestos AX₂. Análogamente, los elementos de los grupos VA y IVA forman compuestos AX₃ y AX₄, respectivamente. El boro, en el grupo IIIA, es un caso especial. El átomo de boro sólo tiene tres electrones de valencia, por lo que no puede formar más de tres enlaces covalentes ordinarios con los halógenos. Sin embargo, por ser los haluros de boro deficientes en electrones, en el sentido de que en los compuestos BX₃ hay menos de ocho electrones en la capa de valencia del boro, todos ellos son ácidos Lewis. Por lo tanto, el BF₃, por ejemplo, puede añadir un ion F⁻ en una reacción ácido-base de Lewis típica para formar el ion tetrafluoroborato:



En la segunda categoría de haluros moleculares de la Tabla 3.5 están los formados con los no metales del tercer período en adelante. En este caso, los no metales poseen orbitales *d* vacíos en su capa de valencia los cuales les permiten ampliar su octeto y formar enlaces adicionales del tipo *dσ-pσ* (Figura 3.3).

El segundo factor que influye en el número de átomos de halógeno que puede enlazarse a un no metal dado es el tamaño de los átomos involucrados. Si el átomo del

no metal es grande, es capaz de acomodar a su alrededor átomos más grandes y/o mayor número de ellos. Así, en el grupo VIA, por ejemplo, el azufre es capaz de formar compuestos SF_4 y SF_6 con el menor de los halógenos. Sin embargo, con el cloro sólo puede formar SCl_4 , mientras que el SBr_4 y el SI_4 no se conocen. En cambio, el Te, mucho mayor, forma todos los tetrahaluros TeX_4 .

Como resultado del elevado potencial iónico de los iones Be^{2+} y Al^{3+} , los haluros de berilio y aluminio (excepto el AlF_3) también son covalentes y presentan características estructurales interesantes. Tanto los haluros BeX_2 como AlX_3 son deficientes en electrones, por lo que se comportan como ácidos Lewis. En ausencia de otras bases, la tendencia a completar el octeto se satisface aceptando pares de electrones para formar enlaces covalentes con los halógenos de las moléculas vecinas. Así, en estado sólido, el $BeCl_2$ polimeriza y el $AlBr_3$ dimeriza (el $AlCl_3$ lo hace en fase gaseosa) mediante puentes de halógeno formando las estructuras que se muestran en la Figura 3.4.

Una propiedad bastante general de los haluros moleculares es su facilidad para hidrolizar produciendo el correspondiente óxido ácido y el haluro de hidrógeno, por ejemplo,

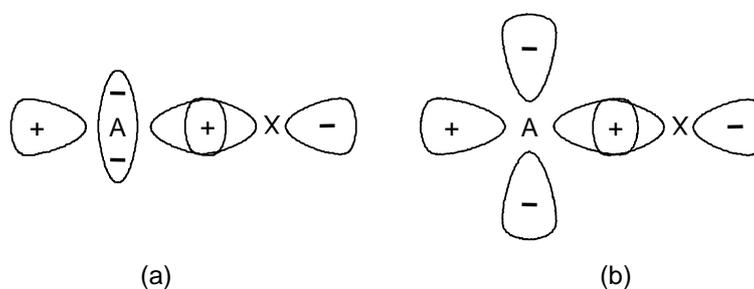
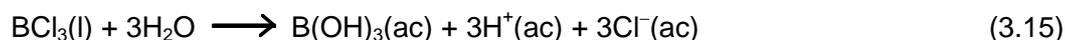
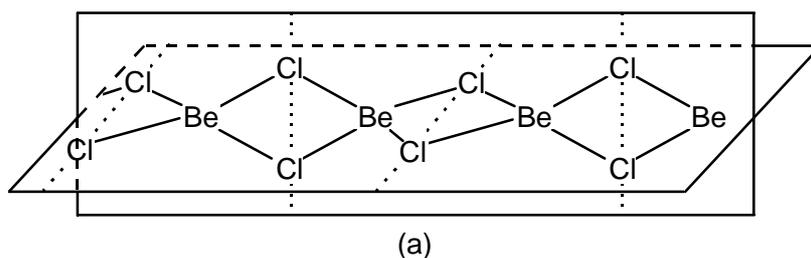


Figura 3.3 Enlace $d\sigma-p\sigma$ entre un orbital (a) d_{z^2} o (b) d_{xy} de simetría σ , vacío, de un no metal del tercer período en adelante y un orbital p también de simetría σ , lleno, de un halógeno. Los otros orbitales d pueden formar enlaces análogos al que forma el orbital d_{xy} .



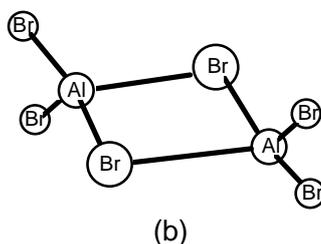
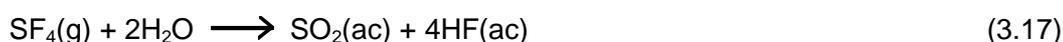
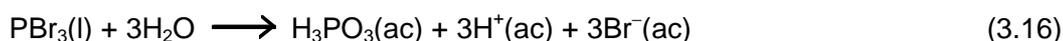
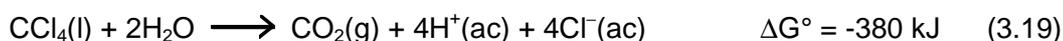
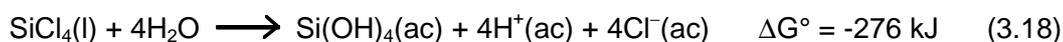


Figura 3.4 Estructuras de (a) BeCl_2 polimérico y (b) AlBr_3 dimérico.

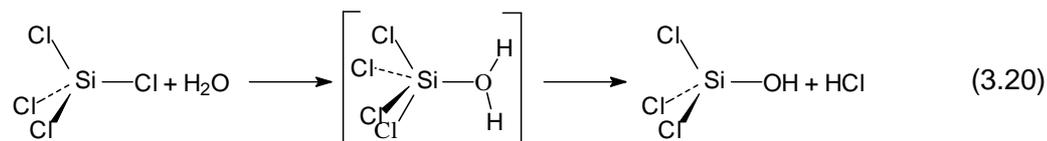


Estas reacciones son muy rápidas y exotérmicas.

Sin embargo, cuando se alcanza la covalencia máxima, como en CCl_4 o SF_6 , los haluros pueden ser bastante inertes al agua. Este es el resultado de factores cinéticos y no termodinámicos, ya que, comparando las energías libres de reacción para el SiCl_4 y el CCl_4 ,



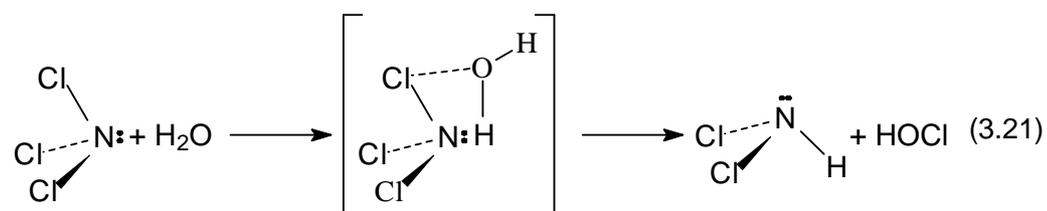
ambas reacciones deberían proceder hasta completa terminación, como ocurre en el caso del SiCl_4 . Pero, cinéticamente, la hidrólisis del CCl_4 es prácticamente imposible porque, por no tener el C orbitales vacíos en su capa de valencia y por estar el ataque del agua impedido por los cloros que lo rodean, no existe un camino de baja energía hacia los productos. En cambio, en el SiCl_4 , el mayor tamaño del silicio y la existencia de orbitales $3d$ de baja energía vacíos en su capa de valencia permiten el ataque de la molécula de agua. En este último caso, se cree que el mecanismo de la hidrólisis es



La repetición de este proceso produce el ácido ortosilícico $\text{Si}(\text{OH})_4$.

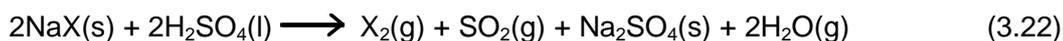
La estabilidad del SF_6 respecto a la hidrólisis también puede atribuirse a la ausencia de un mecanismo de baja energía. Al igual que el CCl_4 , el SF_6 también debería hidrolizarse espontáneamente por ser muy negativo el valor de ΔG° . Sin embargo, aparentemente el impedimento estérico de los átomos de flúor alrededor del átomo de azufre impide el ataque de las moléculas de agua.

La resistencia del NF_3 a la hidrólisis no se puede atribuir a la interferencia de los átomos de flúor, como en el SF_6 , puesto que el NF_3 está coordinativamente insaturado y, por lo tanto, expuesto al ataque. Además, el NCl_3 sí hidroliza a pesar de que los átomos de cloro son más grandes que los de flúor. El mecanismo propuesto para la hidrólisis del NCl_3 implica la formación inicial de un enlace de hidrógeno entre el agua y el par de electrones libres del nitrógeno, seguida de la eliminación de ácido hipocloroso:



Los productos finales de la hidrólisis son NH_3 y el HOCl . Este mecanismo no es favorable para el NF_3 porque los átomos de flúor, altamente electronegativos, disminuyen la densidad electrónica del nitrógeno y, por ende, su basicidad. Como resultado, el par de electrones libres del nitrógeno no puede servir como punto de ataque de la molécula de agua, lo cual es necesario para la operación del mecanismo 3.21.

En la Sección 2.5.2 vimos que los haluros de hidrógeno pueden prepararse por la reacción directa de los elementos o por la acción de ácidos fuertes no volátiles sobre los correspondientes haluros metálicos: H_2SO_4 para HF y HCl , y H_3PO_4 para HBr y HI . Los dos últimos no pueden prepararse usando ácido sulfúrico concentrado porque, en caliente, éste oxida a los aniones bromuro y yoduro a los halógenos libres:



Otro método de síntesis es, como acabamos de ver, la hidrólisis de los haluros de los no metales (reacciones 3.15 a 3.17).

Los haluros de hidrógeno son gases a 25°C , pero son muy solubles en agua dando soluciones ácidas que reciben el nombre de ácidos *halogenhídricos*, por ejemplo,

ácido clorhídrico. Una de las características más importantes de los ácidos halogenhídricos es el grado en que se disocian en agua. Aunque el HF es un ácido débil, todos los demás son ácidos fuertes. La debilidad del HF como ácido es, al igual que en fase gaseosa, debida fundamentalmente a la elevada energía de disociación del enlace H-F (Figura 2.4).

La explicación anterior es la explicación termodinámica clásica de por qué, a diferencia del resto de los ácidos halogenhídricos, el HF es un ácido débil. Esta explicación ha sido cuestionada recientemente. Los estudios IR de los cuatro ácidos HX acuosos indican que, de hecho, en el HF acuoso el ion H_3O^+ está presente en grandes cantidades, pero con un espectro perturbado indicativo de un fuerte enlace de hidrógeno con el ion fluoruro. En otras palabras, el HF está disociado, pero la formación de pares iónicos $\text{F}^- \cdots \text{H}^+ \text{—OH}_2$, únicos en el caso del ion F^- porque tiene mayor capacidad de participar en enlace de hidrógeno que el resto de los iones haluro, reduce la actividad termodinámica (concentración) del H_3O^+ . Sin embargo, la distinción estructural entre $\text{F}^- \cdots \text{H}^+ \text{—OH}_2$ y $\text{FH} \cdots \text{OH}_2$ es muy sutil y, en cualquier caso, el hecho importante es que el HF es un ácido débil y que, de una forma u otra, esto se debe a que el enlace H-F, bien sea en la primera especie (explicación alternativa) o en la segunda (explicación clásica) es excepcionalmente fuerte.

3.3.3 Oxoácidos y oxoaniones

En la Tabla 3.6 están tabulados los oxoácidos u oxiácidos de los halógenos. La química de los oxiácidos de los halógenos y de sus sales es bastante compleja. En esta sección el término halógeno se referirá sólo a cloro, bromo y yodo; el flúor sólo forma el HOF, como se discute más adelante. De todos, los oxiácidos de cloro y sus sales son los más importantes.

Tabla 3.7 Oxiácidos de los halógenos.

Estado de oxidación	Fórmula				Nombre	
					Acido	Anión
+1	HOF	HOCl	HOBr	HOI	hipohaloso	hipohalito
+3		HClO_2			cloroso	clorito
+5		HClO_3^a	HBrO_3^a	HIO_3^a	hálico	halato

+7	HClO ₄ ^a	HBrO ₄ ^a	HIO ₄	perhállico	perhalato
			H ₄ I ₂ O ₉		
			H ₅ IO ₆		

^aAcido fuerte.

En la estructuras de Lewis de los oxiácidos (Figura 3.5a), el átomo de halógeno y cada átomo de oxígeno tiene un octeto de electrones. Sin embargo, estas estructuras no muestran que los enlaces X-O pueden tener un cierto carácter de doble enlace debido al enlace $d\pi-p\pi$ (Figura 3.6) entre un orbital d vacío del halógeno y un orbital $2p$ lleno del oxígeno, conduciendo, por ejemplo, en el caso de los ácidos hállicos, a las estructuras de resonancia de la Figura 3.5b.

La fuerza ácida de los oxiácidos de los halógenos aumenta con el número de átomos de oxígeno unidos a X en el orden $HXO_4 > HXO_3 > HXO_2 > HOX$. Este orden se puede entender considerando las estructuras Lewis de la Figura 3.5. Obsérvese que, debido a la mayor electronegatividad del oxígeno con respecto a los halógenos, al au-

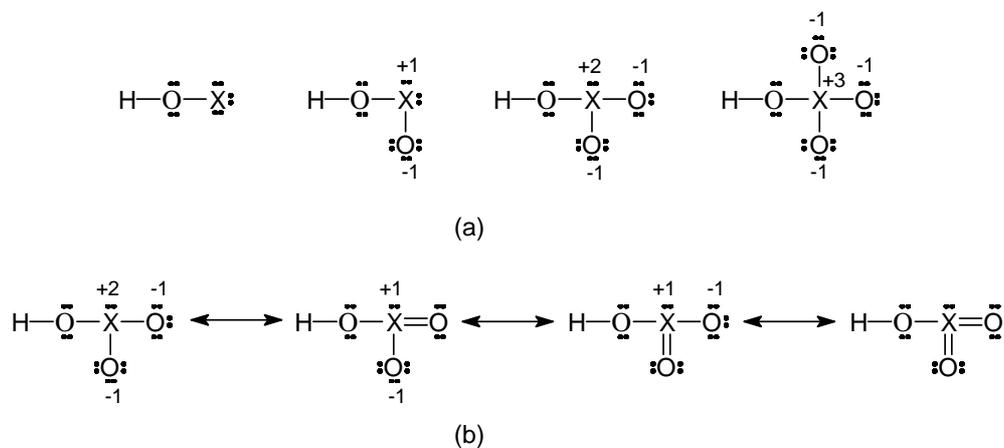


Figura 3.5 (a) Fórmulas de Lewis para los oxiácidos halogenados. (b) Posibles estructuras resonantes del HXO_3 .

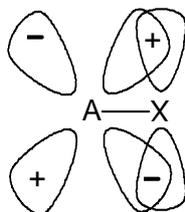


Figura 3.6 Enlace $d\pi-p\pi$ entre un orbital d y un orbital p , ambos de simetría π .

mentar la sustitución sobre X aumenta su carga formal positiva. Como consecuencia, X drena mayor densidad electrónica del enlace O-H permitiendo que el protón se disocie más fácilmente.

Reacciones de los halógenos con agua

En la figuras 3.7 y 3.8 se resume los potenciales de reducción necesarios para entender los sistemas de los halógenos en medios ácido y básico, respectivamente. Los

Medio ácido

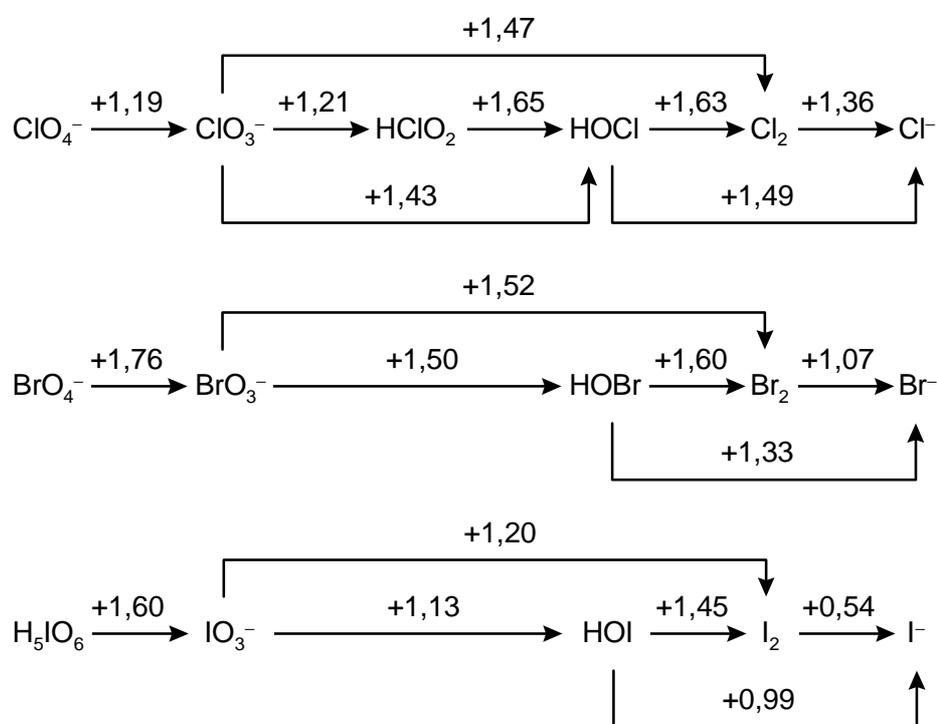
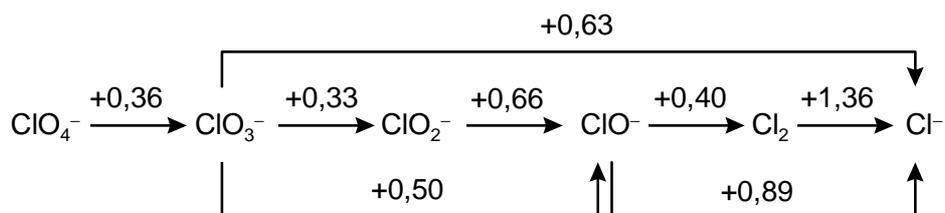


Figura 3.7 Diagramas de potenciales de reducción estándar para los halógenos y sus compuestos en medio ácido.

Medio básico



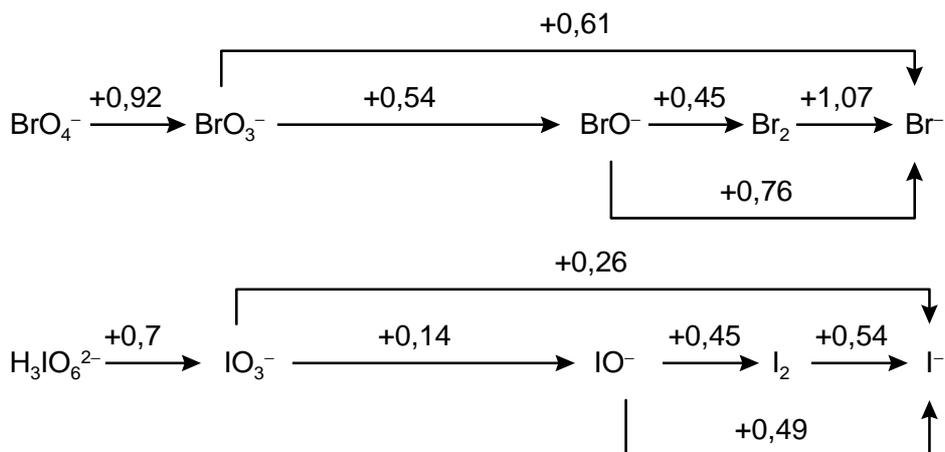
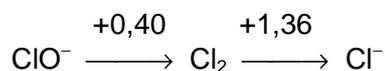


Figura 3.8 Diagramas de potenciales de reducción estándar para los halógenos y sus compuestos en medio básico.

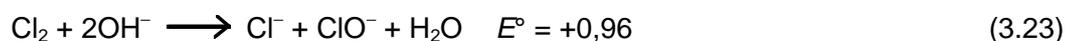
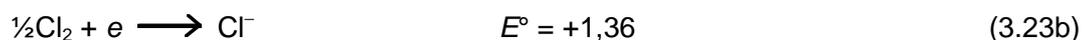
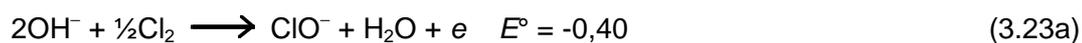
ácidos HClO_4 , HBrO_4 y HXO_3 son fuertes, pero los restantes son débiles y existen en solución acuosa principalmente en la forma no disociada. Por ello, en la figura 3.7 se representan los ácidos débiles por su fórmula molecular.

Una de las características más sobresalientes de los compuestos oxihalogenados es su capacidad para actuar como agentes oxidantes ya que todos los valores de E° en las figuras 3.7 y 3.8 son positivos. Además, los valores de E° también indican que, en general, estos compuestos son agentes oxidantes más fuertes en medio ácido que en medio básico.

Muchos de estos compuestos son inestables a la desproporción. Tales compuestos se identifican fácilmente en los diagramas de potenciales de reducción tales como los de las figuras 3.7 y 3.8 porque los potenciales de reducción a su derecha son más positivos que los potenciales de reducción a su izquierda. Por ejemplo, en solución alcalina tenemos el siguiente diagrama parcial para el cloro:



Como $+1,36$ es más positivo que $+0,40$, el Cl_2 desproporciona en ClO^- y Cl^- , como podemos comprobar escribiendo las ecuaciones



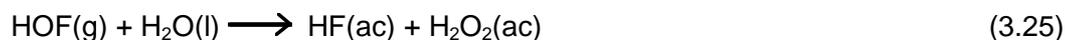
Como el potencial para la reacción de desproporción 3.23 es positivo, la reacción es espontánea. Obsérvese también que en los diagramas de potenciales de reducción no se incluye especies tales como H^+ , OH^- o H_2O , las cuales son necesarias para balancear correctamente las semirreacciones y obtener la reacción neta. Los valores de E° en las Figuras 3.7 y 3.8 indican que en medio ácido desproporcionarán HOX , $HClO_2$ y ClO_3^- , mientras que en medio básico lo harán X_2 , XO^- , ClO_2^- y ClO_3^- .

Ácidos hipohalosos e hipohalitos

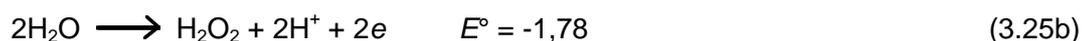
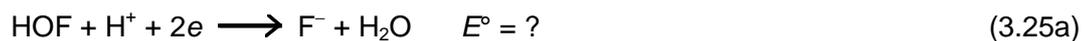
El HOF es un gas incoloro muy inestable que se prepara pasando flúor gaseoso sobre una superficie húmeda, por ejemplo, hielo, a baja temperatura:



El HOF es difícil de preparar y de aislar debido a su elevada reactividad, aún hacia el agua:



No se conoce el potencial de reducción del HOF. Sin embargo, si se descompone el proceso 3.25 en las semirreacciones



es evidente que, en vista de la inestabilidad del HOF, para la reacción neta 3.25 $E^\circ > 0$, luego para la semirreacción 3.25a E° debe ser más positivo que +1,78, lo que hace del HOF un oxidante bastante poderoso.

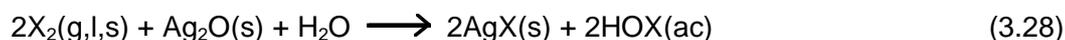
Los otros ácidos hipohalosos también son inestables y sólo se les conoce en solución, pudiéndose obtenerlos de la desproporción de los correspondientes halógenos (reacciones 3.26 y 3.27). Los halógenos son todos solubles en agua en cierto grado (Tabla 3.8). Sin embargo, en tales soluciones hay presentes otras especies además de las moléculas solvatadas $X_2(ac)$ ya que, aunque la desproporción no es favorable, ocurre rápidamente:





Los valores para K_1 son 0,091 para Cl_2 , 0,21 para Br_2 y 0,0013 para I_2 , mientras que los valores para K_2 , calculados de los potenciales de la Figura 3.7, son $4,4 \times 10^{-4}$ para Cl_2 , $7,6 \times 10^{-9}$ para Br_2 y $3,1 \times 10^{-13}$ para I_2 . Por lo tanto, como vemos en la Tabla 3.8, en una solución saturada con Cl_2 hay una concentración apreciable de HOCl, una concentración menor de HOBr en una solución saturada con Br_2 , y una concentración despreciable de HOI en una solución saturada con I_2 .

Se puede aumentar el rendimiento de estas reacciones mediante la adición de óxido de plata o de mercurio. Estos óxidos precipitan a los iones haluro y consumen iones hidronio, desplazando los equilibrios 3.27 hacia la derecha:

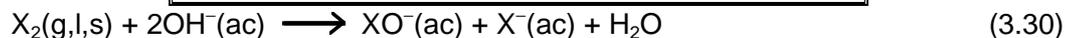


Los ácidos hipohalosos son ácidos muy débiles. Sus constantes de disociación en agua son $3,4 \times 10^{-8}$, 2×10^{-9} y 1×10^{-11} para HOCl, HOBr y HOI, respectivamente.

En principio, los iones hipohalito se pueden obtener disolviendo los halógenos en base de acuerdo a

Tabla 3.8 Concentraciones molares de equilibrio en soluciones acuosas de los halógenos (a 25 °C y 1 atm).

	Cl_2	Br_2	I_2
Solubilidad total	0,091	0,21	0,0013
$[X_2(ac)]$	0,061	0,21	0,0013
$[XOH] = [X^-] = [H^+]$	0,030	$1,2 \times 10^{-3}$	$7,4 \times 10^{-6}$

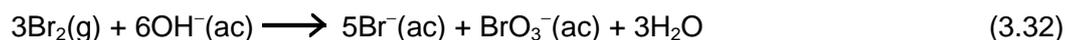


y para estas reacciones rápidas las constantes de equilibrio son todas favorables: $1,7 \times 10^{16}$, $6,3 \times 10^8$ y 33 para Cl_2 , Br_2 y I_2 , respectivamente. Sin embargo, como ya se indicó (ver Figura 3.8), los iones hipohalito tienden a desproporcionar en medio básico para dar los iones halato:



Para estas reacciones las constantes de equilibrio son aún más favorables: $2,4 \times 10^{26}$ para ClO^- , $7,7 \times 10^{14}$ para BrO^- y $4,8 \times 10^{23}$ para IO^- . Por consiguiente, los productos que se obtienen al disolver los halógenos en base dependen de las velocidades a las cuales desproporcionan los iones hipohalito producidos inicialmente y éstas, a su vez, dependen de la temperatura. La desproporción del ion hipoclorito es lenta a temperatura ambiente o menores. Por lo tanto, cuando el cloro reacciona con base en frío se obtiene soluciones de cloruro e hipoclorito razonablemente puras. En soluciones calientes, por encima de los $75\text{ }^\circ\text{C}$, aproximadamente, la velocidad de desproporción es bastante rápida y se puede obtener buenos rendimientos de clorato.

La desproporción del hipobromito es moderadamente rápida, aún a temperatura ambiente. Sólo se puede preparar y/o mantener soluciones de hipobromito a alrededor de $0\text{ }^\circ\text{C}$. A temperaturas de 50 a $80\text{ }^\circ\text{C}$ se obtienen rendimientos cuantitativos de bromato:



(Obsérvese que esta reacción es el resultado neto de las reacciones 3.30 y 3.31.)

La velocidad de desproporción del hipoyodito es tan rápida que a este ion no se le conoce en solución. En consecuencia, la reacción del yodo con base da yodato cuantitativamente de acuerdo a una reacción análoga a la reacción 3.32.

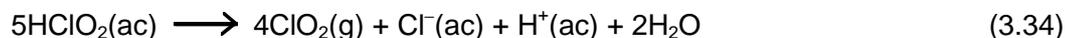
Las soluciones de NaOCl usadas comercialmente para blanquear algodón se preparan electrolizando soluciones frías de NaCl tales como las utilizadas en la preparación de cloro (reacción 2.13). Sin embargo, ahora los productos de la reacción (cloro e hidróxido de sodio) no se mantienen separados. Por el contrario, el electrolito se mezcla vigorosamente de forma tal que el cloro producido en el ánodo reaccione con los iones hidroxilo producidos en el cátodo. La reacción neta para el proceso es



Acidos halosos y halitos

El único ácido haloso que se conoce con certeza es el ácido cloroso, HClO_2 . Se le puede obtener en solución acuosa tratando una solución de clorito de bario con ácido

sulfúrico y filtrando el precipitado de sulfato de bario. Sin embargo, no se le puede aislar en forma pura porque se descompone, y aún en solución se descompone rápidamente



El ácido cloroso es un ácido relativamente débil ($K_a \sim 10^{-2}$), pero más fuerte que el ácido hipocloroso. En solución acuosa el ácido hipocloroso no desproporciona a ácido cloroso. Sin embargo, los potenciales de reducción indican que debería ser posible preparar el ion clorito por la desproporción del ion hipoclorito en medio básico. Pero, como ya vimos, la desproporción del ion clorito a clorato es mucho más favorable, por lo que no se obtiene el ion clorito.

Los cloritos son relativamente estables en medio básico y se les puede obtener por la reacción del ClO_2 con bases:



El dióxido de cloro, una molécula paramagnética muy reactiva, se prepara mediante la reducción del clorato con dióxido de azufre en solución acuosa:



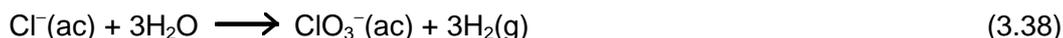
Los cloritos en solución se usan como agentes blanqueadores. Los cloritos sólidos son bastante peligrosos; detonan cuando se les calienta y son explosivos cuando se ponen en contacto con materiales combustibles.

Acidos hálcos y halatos

Ya hemos mencionado las reacciones de desproporción de los iones hipohalitos (reacción 3.31). Así, si se agrega un halógeno libre a una solución caliente de una base se producen los correspondientes iones haluro y halato en vez de los iones haluro e hipohalito:



Comercialmente, los cloratos se preparan mediante la electrólisis de cloruros en solución concentrada y caliente (en vez de la solución fría usada para la preparación electroquímica de los hipocloritos), agitando vigorosamente el electrolito para que el cloro producido en el ánodo se mezcle con los iones hidroxilo en el cátodo. La reacción neta es

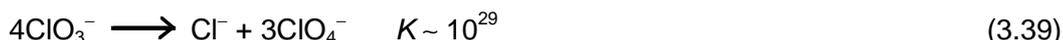


Aunque los cloratos son solubles en agua, son mucho menos solubles que los correspondientes cloruros; por lo tanto, el clorato cristaliza de la solución saturada usada como electrolito.

Al igual que con el ácido cloroso, se puede preparar soluciones de un ácido hálido añadiendo ácido sulfúrico a una solución de una sal de bario del ácido correspondiente. Ni el HClO_3 ni el HBrO_3 se pueden aislar puros de las soluciones acuosas debido a que se descomponen. Sin embargo, el HIO_3 sí se puede obtener como un sólido blanco. Generalmente este ácido se prepara por la oxidación del yodo con ácido nítrico concentrado, peróxido de hidrógeno, ozono, etc.

Todos los ácidos hálidos son fuertes. Tanto los halatos como los ácidos hálidos son agentes oxidantes fuertes. Las reacciones de los cloratos con materiales fuertemente oxidables pueden ser explosivas.

Aunque la desproporción del ion clorato es termodinámicamente favorable,



la reacción es muy lenta en solución. En estado sólido, al calentarlo, el ion clorato se descompone de diferentes formas. A altas temperaturas, y particularmente en presencia de bióxido de manganeso como catalizador, los cloratos se descomponen en cloruros y oxígeno:



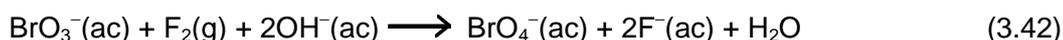
mientras que a temperaturas moderadas y en ausencia de catalizadores, la descomposición produce percloratos y cloruros:



Acidos perhállicos y perhalatos

Debido a la lentitud de la reacción 3.39, los percloratos se preparan por oxidación electrolítica o por descomposición térmica (reacción 3.41) de los cloratos. El ácido libre es un líquido higroscópico claro. Puede prepararse destilando una mezcla de un perclorato con ácido sulfúrico concentrado. El ácido perclórico es un ácido fuerte y un agente oxidante también fuerte. Puede reaccionar explosivamente cuando se le calienta con sustancias orgánicas.

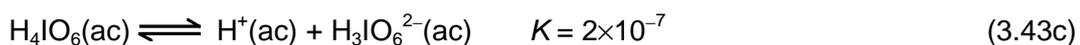
La desproporción del bromato a perbromato y bromuro es extremadamente desfavorable ($K \sim 10^{-33}$). Los perbromatos pueden obtenerse por oxidación de los bromatos, preferiblemente con flúor, en medio básico:



Los perbromatos son poderosos agentes oxidantes.

Los peryodatos se preparan por la oxidación de los yodatos, generalmente con cloro en solución alcalina, mediante una reacción análoga a la reacción 3.42.

A diferencia de los otros ácidos perhállicos, el ácido peryódico es un ácido débil. Los principales equilibrios en solución acuosa son



Los equilibrios anteriores se establecen rápidamente y la principal especie en solución acuosa a 25 °C es el ion IO_4^- .

El ácido peryódico y sus sales son oxidantes útiles tanto en química orgánica como en química analítica.

3.4 Usos de los halógenos

Los usos de los halógenos y de los compuestos halogenados en la industria son muy diversos. Entre los principales podemos citar los siguientes.

3.3.1 Flúor

Los fluoruros más importantes producidos comercialmente son la criolita sintética y los fluorocarbonos. La criolita, Na_3AlF_6 , se utiliza como electrolito soporte en la electrólisis del Al_2O_3 fundido para la producción de aluminio (proceso Hall, Sec. 13.4). Los fluorocarbonos son notables por su inercia química. Los freones (por ejemplo, CCl_2F_2) son usados como refrigerantes y como propelentes para aerosoles. El politetrafluoroetileno ($\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ polimerizado, teflón) es un polímero de fluorocarbono sólido altamente resistente al ataque químico. A los fluorocarbonos también se les usa como lubricantes químicos.

El uso principal del flúor elemental es en la obtención del ^{235}U (el isótopo del uranio que sufre fisión atómica, Sec. 13.4) a partir del uranio natural (el cual es principalmente ^{238}U). El uranio metálico que contiene ambos isótopos se convierte en UF_6 (el cual sublima a 56°C). Puesto que el $^{235}\text{UF}_6$ tiene un peso molecular más bajo que el $^{238}\text{UF}_6$, el $^{235}\text{UF}_6$ gaseoso se difunde a través de una barrera porosa más rápidamente que el $^{238}\text{UF}_6$ y de esa manera se efectúa la separación de los dos isótopos.

Los usos de los fluoruros (principalmente NaF), aunque menores, son bien conocidos en la fluoración del agua potable y en las pastas dentífricas para prevenir las caries.

3.3.2 Cloro

La mayoría de los compuestos de cloro producidos comercialmente a partir de cloro o cloruro de hidrógeno son compuestos orgánicos. Se les utiliza, por ejemplo, en la obtención de plásticos, solventes (cloroformo, tetracloruro de carbono, dicloroetileno), pesticidas, herbicidas, productos farmacéuticos, refrigerantes y colorantes. Se produce grandes cantidades de cloruro de hidrógeno para usarlo no sólo en la síntesis de productos orgánicos, sino también en las industrias petrolera y metalúrgica, en la limpieza de metales (para eliminar los óxidos), en la elaboración de alimentos y en la preparación de cloruros inorgánicos. El cloro se usa en la elaboración de papel, rayón,

cloruro de hidrógeno, bromo, yodo, hipoclorito de sodio, en la desinfección de agua, y en el blanqueo de textiles.

3.3.3 Bromo

El principal uso del bromo es en la elaboración de dibromuro de etileno, $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$, el cual se utiliza junto con el agente antidetonante tetraetilo de plomo, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, en gasolinas que contienen plomo. El tetraetilo de plomo se descompone en los cilindros de los motores de combustión interna produciendo plomo metálico y radicales etilo,



Los radicales etilo son muy reactivos y previenen la ignición prematura de la mezcla gasolina-oxígeno, reduciendo así el “pistoneo”. La acumulación gradual de plomo en el cilindro, con la consecuente obstrucción del mismo, se evita con la adición de dibromuro de etileno a las gasolinas. Al descomponerse, el dibromuro de etileno suministra bromo para convertir el plomo en PbBr_2 , el cual es volátil a las temperaturas del cilindro de combustión y es eliminado del motor junto con los gases de escape. La importancia de este uso del bromo ha decaído, puesto que las leyes contra la contaminación prohíben el uso de gasolina con plomo en los autos nuevos.

Se utiliza compuestos orgánicos que contienen bromo como intermediarios en las síntesis industriales de colorantes, fármacos, pesticidas y agentes a prueba de fuego. También se utiliza los bromuros inorgánicos en medicina, en el blanqueado de tejidos y en fotografía (AgBr).

3.3.4 Yodo

El uso del yodo y sus compuestos no está tan extendido como el de los otros halógenos y haluros. Los principales usos incluyen la elaboración de productos farmacéuticos, tinturas y yoduro de plata (para fotografía). Se agrega pequeñas cantidades de yoduro de sodio a la sal de mesa. El yodo es un elemento esencial, relacionado con la operación eficiente de la glándula tiroides, y la pequeña ingesta diaria junto con la sal común es suficiente para prevenir la deficiencia de yodo.