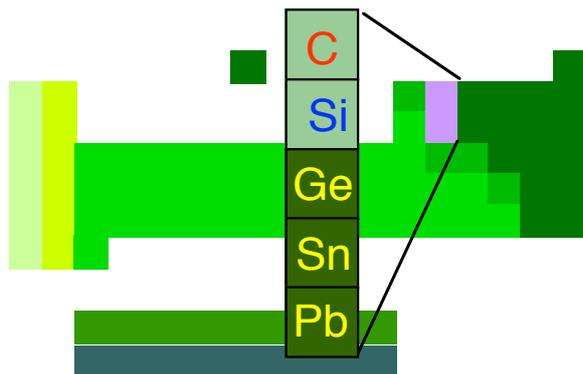




Facultat
de Química

VNIVERSITAT VALÈNCIA

Tema 5. Los metales del Grupo 14: Sn y Pb



Prof. Responsable: José María Moratal Mascarell. Catedrático de Química Inorgánica(jose.m.moratal@uv.es)



Facultat
de Química

Tema 5. Metales del grupo 14

Indice

- 1.- Descubrimiento de los elementos
- 2.- Resumen tendencias grupales (ver QI-I)
- 3.- Los elementos Estaño y Plomo:
 - E.O.'s , Reactividad y Obtención
- 4.- Oxidos de Sn y Pb
- 5.- Cloruros de Sn y Pb
- 6.- Aplicaciones del Sn y Pb
- 7.- Toxicidad del Sn y Pb

- **C, Sn y Pb** → se conocen desde la Antigüedad
- **Carbono**
 - hollín de C → utilizado en el s. VI a. C. como pigmento para tinta negra
- **Silicio** → aislado por Berzelius (1824)
 - el vidrio (un componente es SiO_2) conocido desde el 1500 a.C.
- **Germanio**(*eka-silicio*) → elemento primordial en desarrollo de transistores
 - C.A.Winkler (1886) → análisis mineral raro *argirodita* Ag_8GeS_6
- **Estaño** → su obtención se remonta a 3000 a.C.
 - fácil obtención → reducción de SnO_2 con carbón de leña
 - bronce: aleación de Sn y Cu
 - platos y utensilios de estaño eran comunes en el s. XVII
- **Plomo** → metal más antiguo conocido
 - Pb muy maleable
 - soporte para escritura, vasijas para cocinar, cañerías para fontanería
 - insignia de los Césares se puede ver en algunas cañerías de Pb

1. Introducción al Grupo 14

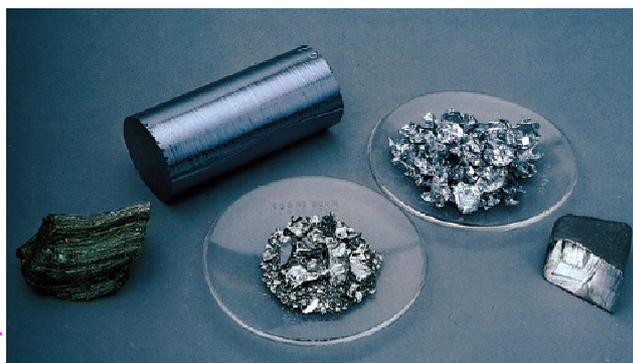
2. Tendencias Grupales: Resumen

- notable discontinuidad en las propiedades del 1º y 2º elemento del grupo
 - con variación gradual de Si a Pb (con irregularidades)
 - C → no metal típico
 - Si → no metal (propiedades químicas)
 - propiedades físicas → semimetal
 - Ge → semimetal
 - Sn y Pb → metales débilmente “electropositivos” ($\chi \rightarrow 1,8-1,9$)
- aspecto físico → metálico
 - excepto el Carbono

Elementos del grupo 14.

(de izquierda a derecha) arriba: Si y Sn;
abajo: C (graf), Ge y Pb.

(adaptada de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 3rd ed, W. H. Freeman and Co, 1997)



2. Propiedades atómicas

2. Tendencias Grupales: Resumen

Property	C	Si	Ge	Sn	Pb
Atomic number, Z	6	14	32	50	82
Ground state electronic configuration	[He] $2s^2 2p^2$	[Ne] $3s^2 3p^2$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^2$	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^2$	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
Enthalpy of atomization, $\Delta_a H^\circ(298\text{ K})/\text{kJ mol}^{-1}$	717	456	375	302	195
Melting point, mp / K	>3823 [†]	1687	1211	505	600
Boiling point, bp / K	5100	2628	3106	2533	2022
Electronegativity,	2,54	1,92	1,99	1,82	1,85
First ionization energy, $IE_1/\text{kJ mol}^{-1}$	1086	786	762	709	716
Second ionization energy, $IE_2/\text{kJ mol}^{-1}$	2353	1577	1537	1412	1450
Third ionization energy, $IE_3/\text{kJ mol}^{-1}$	4620	3232	3302	2943	3081
Fourth ionization energy, $IE_4/\text{kJ mol}^{-1}$	6223	4356	4411	3930	4083
Metallic radius, $r_{\text{metal}}/\text{pm}$	–	–	–	158	175
Covalent radius, $r_{\text{cov}}/\text{pm}^\ddagger$	77	118	122	140	154
Ionic radius, $r_{\text{ion}}/\text{pm}^\ddagger$	–	–	53 (Ge^{4+})	74 (Sn^{4+}) 93 (Sn^{2+})	78 (Pb^{4+}) 119 (Pb^{2+})

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, ed. Pearson Prentice-Hall, 3rd ed, 2008)

5

2. Propiedades atómicas

2. Tendencias Grupales: Resumen

• 1.- Números atómicos, configuraciones electrónicas

▪ ¿isótopos estables?

– varios → números atómicos pares

▪ configuraciones electrónicas

– capa de valencia ¿?

– configuración interna ¿? → ¿cómo afecta a las propiedades atómicas?

	Z	n° isótopos naturales	configuración electrónica	comentario
C	6	2+1	[He] $2s^2 2p^2$	^{12}C , ^{13}C , ^{14}C (trazas, radiactivo);
Si	14	3	[Ne] $3s^2 3p^2$	^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si
Ge	32	5	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^2$	^{70}Ge , ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge , ^{76}Ge
Sn	50	10	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^2$	Z mágico, mayor n° isótopos estables
Pb	82	4	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	^{208}Pb (Z y N mágicos); ^{208}Pb el más abundante

6

2. Propiedades atómicas

2. Tendencias Grupales: Resumen

• 2.- Energías de Ionización, χ , radio covalente

- Energías de Ionización y $\chi \rightarrow$ disminuyen con irregularidades ¿por qué?
- C y Si \rightarrow gran diferencia $EI_5 - EI_4$ ¿por qué es menor en Ge, Sn, Pb?
- ¿radio covalente? ¿densidades?

	C	Si	Ge	Sn	Pb
E.I. (kJ·mol⁻¹):					
EI ₁	1086	786	762	709	716
EI ₂	2353	1577	1537	1412	1450
EI ₃	4620	3232	3302	2943	3081
EI ₄	6223	4356	4411	3930	4083
EI ₅	37830	16090	9020	6974	6640
electronegati- dad Allred-R (χ)	2,54	1,92	1,99	1,82	1,85
radio covalente (pm)	77	118	122	140	154
densidad 20°C (g·cm⁻³)	3,513(diam) 2,2(graf)	2,33	5,323	5,77(α) 7,29(β)	11,3
A_r	12	28,1	72,6	118,7	207,2

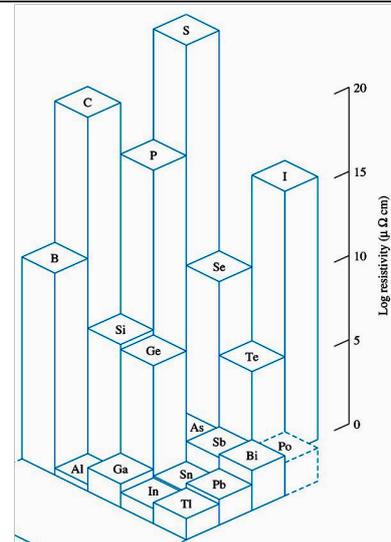
▪ (*) α -Sn estable a $t^a < 13^\circ\text{C}$ (Sn-gris, estructura diamante, ζ n.c.? **4**) // β -Sn : ζ n.c.? **12**

7

2. Tendencias Grupales

3. Carácter metálico

- **Aumenta al descender en el grupo (EI y $\chi \downarrow$)**
- **Resistividad eléctrica:**
 - C (diamante) \rightarrow aislante
 - Si y Ge \rightarrow *semiconductores*
 - Si \rightarrow *química no metálica*
 - Sn y Pb \rightarrow *metales*
 - *baja resistividad eléctrica*



(adaptada de: G. L. Miessler, D. A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, 4th ed, Pearson, 2010)

band-gap (kJ/mol) (ΔE entre banda conducción/valencia)

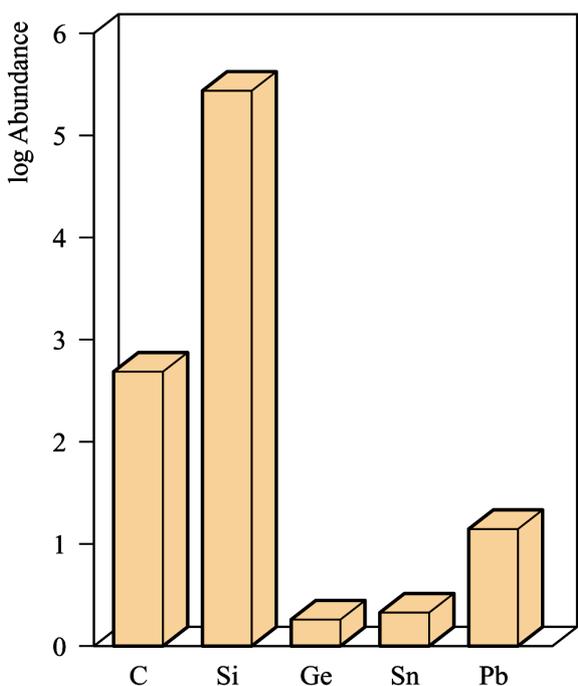
	C(diam)	Si	Ge	α -Sn	β -Sn	Pb
ΔE (kJ/mol)	580	106,8	64,2	7,7	~ 0	~ 0
estructura:	red coval.	diamante	diamante	diamante	metálica	metálica
conductividad ($\Omega\cdot\text{cm}$)⁻¹	-----	$1,6\cdot 10^{-7}$	$2,2\cdot 10^{-4}$	$2,09\cdot 10^3$	[dato: Ag = $6,3\cdot 10^5$]	

8

- puntos fusión Grupo 14 → no muestran un patrón simple
 - disminuyen, pero ... con irregularidades (Sn)
- cuando las estructuras de los elementos son diferentes
 - se refleja acentuadamente en sus p.f.'s
 - p. e.'s → sólo una vez destruidas las estructuras metálicas se observa el ...
 - debilitamiento del enlace metálico de Sn a Pb
 - ΔH_{at}° proporciona una estimación más precisa de la fuerza de las interacciones en estado sólido.

	p. f. (°C)	p. e. (°C)	ΔH_{at}° 298 K, (kJ·mol ⁻¹)	estructura del sólido
C	4100	subl.	717	diamante, red covalente
Si	1420	3280	456	red covalente tipo diamante
Ge	945	2850	375	red covalente tipo diamante
β-Sn	232	2623	302	red metálica cúbica compacta <i>distorsionada</i>
Pb	327	1751	195	red metálica cúbica compacta

2. Tendencias Grupales



Abundancia relativa de los elementos del grupo 14 en la corteza terrestre (escala logarítmica). Las unidades de abundancia son partes por millón (ppm). (Adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, ed. Pearson Prentice-Hall, 3rd ed, 2008)

5. Estado natural y abundancia

- Carbono
 - relativamente abundante en Universo
 - menos abundante en la Tierra (17°)
 - nativo y formando compuestos
 - depósitos de caliza $CaCO_3$, $MgCO_3$, petróleo, gas natural, CO_2 , ...
- Si → 2° más abundante en la Tierra
 - sílice y silicatos
- Ge → posición 54°
- Sn → posición 49°
 - principal mena → casiterita, SnO_2
- Pb → posición 36°
 - ¿mena más importante? → galena (SPb)
 - otras: anglesita $PbSO_4$, ...

1. Estados de oxidación, tipo de enlace

3. Los elementos Sn y Pb

a) Estados de oxidación

- ¿E.O.'s del Sn y Pb? forman compuestos con E.O.'s +2 y +4
- ¿el más estable para Pb? → EO +2 (*efecto del par inerte*)

– Sn^{II} → fácilmente oxidado a Sn^{IV}

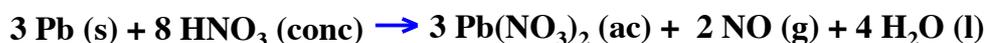
– Pb^{IV} → buen oxidante

» inestabilidad del E.O. IV

E° (V)	M = Sn	M = Pb
M ²⁺ /M	- 0,137	- 0,125
M ⁴⁺ /M ²⁺	+0,154	+1,5

- acción de agentes oxidantes en medio acuoso → *distinto comportamiento*

– i) frente a ácidos oxidantes:



– ii) oxígeno

» Sn²⁺ fácilmente oxidado por O₂ a Sn^{IV}

» sales de Pb²⁺ → estables frente al aire

11

1. Estados de oxidación, tipo de enlace

b) Tipo de enlace

- Sn y Pb forman compuestos con E.O.'s +2 y +4
- formación de cationes Mⁿ⁺ → no habitual

– sales de Sn^{II} y Sn^{IV} → hidrolizadas

- E.O. +2

– Sn^{II} mayoritariamente enlace covalente/polarizado

– Pb^{II} menor densidad carga → enlaces “iónicos”

- E.O. +4

– iones *gran densidad carga* → ¿tipo de enlace?

» enlace covalente-polarizado

» SnCl₄ y PbCl₄ → ¿tipo de compuesto?

» excepciones → con aniones menos polarizables

» SnF₄ y PbF₄ → estructuras poliméricas (*)

» SnO₂ (p.f. =1630°C), PbO₂ → red ¿“iónica polarizada”? (*)

densidad de carga (C·mm ⁻³)	
Sn ²⁺	54
Sn ⁴⁺	267
Pb ²⁺	32
Pb ⁴⁺	196

(°C)	p. f.	p. e.
SnF ₂	215	850
SnCl ₂	247	623
PbF ₂	830	1290
PbCl ₂	501	953

	p. f.	p. e. (°C)
SnF ₄	442	705
SnCl ₄	- 34,1	114,2
PbF ₄	600	----
PbCl ₄	- 15	t ^a > 50°C desc PbCl ₂ + Cl ₂

▪ (*) compuestos con enlace intermedio

12

TABLE 22.6 Some Properties of Tin and Lead (of Group 14)

	Sn	Pb
Atomic number	50	82
Atomic (metallic) radius, pm	141	175
Ionic (M^{2+}) radius, pm	93	118
First ionization energy, kJ mol^{-1}	709	716
Electrode potential E° , V		
$[M^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- \longrightarrow M(\text{s})]$	-0.137	-0.125
$[M^{4+}(\text{aq}) + 2 e^- \longrightarrow M^{2+}(\text{aq})]$	+0.154	+1.5
Melting point, $^\circ\text{C}$	232 (*)	327 (*)
Boiling point, $^\circ\text{C}$	2623	1751
Density, g/cm^3 at 20 $^\circ\text{C}$	5.77 (α , gray) 7.29 (β , white)	11.34
Hardness ^a	1.6	1.5
Electrical conductivity ^a	14.4	7.68

^a — (a) conductividad $\text{Ag}=100$

(adaptada de: R.H.Petrucci, W.S. Harwood, G.E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

(*) bajo p. f. pero ... elevado p. e. \rightarrow Sn y Pb se obtendrán en fase líquida 13

- reactividad \rightarrow aumenta al descender en el grupo 14
 - al aumentar el carácter “electropositivo”
 - Sn y Pb son los más reactivos
- Pb (y Sn) se comporta como si fuera más noble (menos reactivo) de lo que indica su potencial redox (*)
 - $E^\circ (M^{2+}/M) = -0,13 // -014 \text{ V}$
 - la menor reactividad se puede atribuir :
 - a) elevada sobretensión para el desprendimiento de H_2
 - » alta energía de activación para reacciones con ácidos diluídos
 - b) formación capa protectora de compuesto insoluble (pasivado)

E° (V)	M = Sn	M = Pb
M^{2+}/M	-0,137	-0,125
M^{4+}/M^{2+}	+0,154	+1,5

Sn y Pb \rightarrow recubiertos por una capa de SnO_2 y PbO respectivamente

- (*) Sn no afectado por los ácidos minerales diluídos //
- (*) Pb reacciona pero lentamente

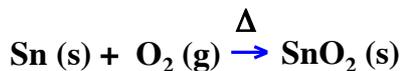
2. Reactividad del Sn y Pb

3. Los elementos Sn y Pb

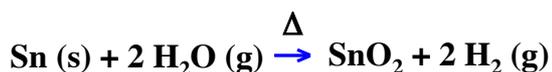
• 1.- Estaño

- a) agua o aire a t^a ambiente → estable ¿por qué? (*)

– con O₂ (o aire) en caliente



– con H₂O (v) → SnO₂ e H₂



pH=0	E° (V)
Sn ²⁺ /Sn	- 0,137
Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺	+ 0,154

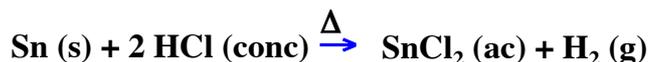
- b) ácidos diluídos

– no le afectan HCl y H₂SO₄ (dil)

– pero lo ataca HNO₃ (dil) → Sn(NO₃)₂ y NH₄NO₃

- c) ácidos concentrados

– HCl(conc) y caliente → SnCl₂ e H₂



- (*) capa protectora de óxido SnO₂, *pasivado*

15

2. Reactividad del Sn y Pb

3. Los elementos Sn y Pb

• 1.- Estaño

- c) ácidos concentrados

– H₂SO₄ (conc) y caliente → SnSO₄ y SO₂

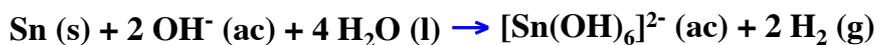
– HNO₃ (conc) → SnO₂ y NO₂



- d) álcali diluido en caliente

– atacado lentamente en frío, pero ...

– rápidamente en caliente → [Sn(OH)₆]²⁻ (*)



pH=14	E°' (V)
Sn ^{II} /Sn	~ (- 0,91)
Sn ^{IV} /Sn ^{II}	~ (- 0,93)
H ₂ O/H ₂	~ (- 0,82)

- e) reacciona fácilmente con los halógenos → SnX₄

– con cloro y bromo → en frío

– con flúor y yodo → en caliente

- (*) [Sn(OH)₆]²⁻, anión hexahidroestannato(IV)

16

• 2.- Plomo

3. Los elementos Sn y Pb

- a) aire u O₂
 - finamente dividido → *pirofórico*
 - en forma masiva → se pasiva
 - » fina capa protectora de PbO
 - » se requiere calentar a t^a > 600 °C para formar PbO
- b) ácidos
 - reacciona muy lentamente con ácidos minerales diluïdos
 - HCl (conc) y caliente → PbCl₂ e H₂ (¿por qué es lenta?)
 - H₂SO₄ (conc) → se pasiva (PbSO₄ es insoluble) (*)
 - HNO₃ (conc) → Pb(NO₃)₂ (muy soluble) y NO_x (*)
- c) alcalis
 - concentrado y caliente → Pb(OH)₃⁻; anión *trihidroxoplumbato(II)*
- d) halógenos
 - con flúor a t^a ambiente → PbF₂
 - con cloro, en caliente → PbCl₂

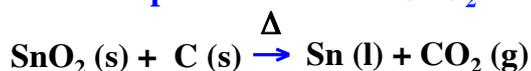
pH = 0	E° (V)
Pb ^{II} /Pb	- 0,125
Pb ^{IV} /Pb ^{II}	+1,5

(*) Recipiente de Pb se puede usar para el transporte de H₂SO₄ (conc) pero no para HNO₃ (conc)

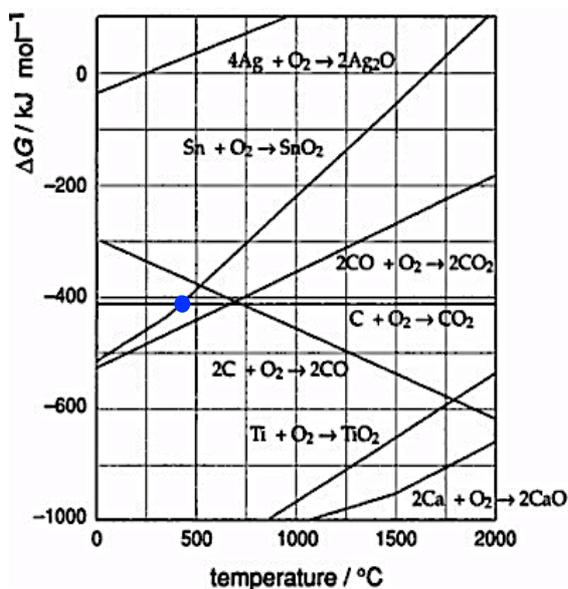
3. Extracción de los metales

• 1.- Estaño

- a) obtención → mena principal casiterita, SnO₂
 - Sn se obtiene por reducción de SnO₂ con C



- b) alotropía del Sn
 - presenta dos formas cristalinas (α y β)
 - α-Sn (gris) → no metálico
 - » forma estable a t^a < 13°C
 - » estructura diamante, d = 5,77 g·cm⁻³,
 - » semiconductor intrínseco/conductor
 - β-Sn (blanco) → metálico brillante
 - » forma estable a t^a > 13°C
 - » estructura cúbica compacta distorsionada, d = 7,29 g·cm⁻³
 - ¿qué es el mal del estaño?
 - » transformación lenta β-Sn → α-Sn
 - » requiere t^a < 13°C



• 1.- Estaño

– ¿qué es el *mal del estaño*?

- » transformación *lenta* β -Sn (n.c. = 12) \rightarrow α -Sn (n.c. = 4) (*)
- » requiere $t^a < 13^\circ\text{C}$ bastante tiempo \rightarrow pero se va acelerando
- » cuando ocurre \rightarrow resultados *catastróficos*

– consecuencias del *mal del estaño*

- » α -Sn menos denso que β -Sn \rightarrow el Sn se expande y se desmorona en forma de polvo

– en climas fríos \rightarrow desintegración de los objetos de estaño

- » deterioro de los órganos de las iglesias hechos de Sn o aleaciones
- » museos históricos poca calefacción \rightarrow desintegración objetos de Sn

– problema crucial en la campaña de Rusia emprendida por Napoleón

- » botones de uniformes, utensilios de cocina de los soldados \rightarrow de Sn
- » Sn se desintegraba conforme avanzaba el crudo invierno ruso
- » contribuyó a su derrota final \rightarrow desmoralización del ejército

▪ (*) importante cambio estructural \rightarrow se reordenan átomos/enlaces

19

• 2.- Plomo

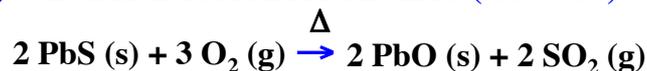
▪ a) características del metal

- grisáceo, blando, muy maleable
- estructura cúbica compacta, denso ($d = 11,34 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

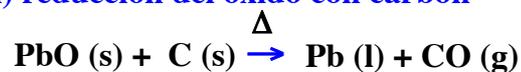
▪ b) obtención \rightarrow ¿mena principal? *galena* (PbS)

- no se puede obtener por reducción con C
- » energéticamente desfavorable

– i) conversión del sulfuro en óxido (*tostación*)



– ii) reducción del óxido con carbón



– Pb se purifica \rightarrow refinado electrolítico

▪ c) importancia del reciclaje del plomo \rightarrow casi la mitad del Pb se recicla

- evita emisiones de SO_2 y de polvo de Pb (tóxico)

20

1. Oxidos

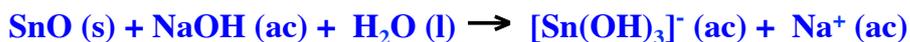
- óxidos de Sn y Pb → ¿esencialmente “iónicos”?
- Sn → dos óxidos principales, SnO y SnO₂
 - el más estable e importante → SnO₂
 - SnO → sensible a oxidación
- Plomo forma varios óxidos, PbO, Pb₃O₄, PbO₂
 - el más estable → PbO
- SnO₂ y PbO₂ → estructura tipo rutilo (*enlace polarizado*)

3. Los elementos Sn y Pb

	p. f. (°C)	¿estructura?
SnO	1080 (desc)	en capas
SnO ₂	1630	tipo rutilo
PbO	887	en capas
PbO ₂	[290 (desc)]	tipo rutilo
(PbO ₂ desc → O ₂ y ... PbO)		

2. Oxidos de Estaño

- ambos óxidos → *anfóteros*
 - SnO
 - con ácidos → sales “covalentes” de Sn^{II}
 - con bases → anión... *trihidroxoestannato(II)*
- $$\text{SnO (s)} + 2 \text{HCl (ac)} \rightarrow \text{SnCl}_2 \text{ (ac)} + \text{H}_2\text{O (l)}$$



21

2. Oxidos de Estaño

- SnO₂ (*anfótero*)
 - con ácidos → especies complejas de Sn^{IV}
 - con bases → *hidroxocomplejo* de Sn^{IV}
- $$\text{SnO}_2 \text{ (s)} + 6 \text{HCl (ac)} \rightarrow [\text{SnCl}_6]^{2-} \text{ (ac)} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (ac)}$$
- $$\text{SnO}_2 \text{ (s)} + 2 \text{KOH (ac)} + 2 \text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow [\text{Sn(OH)}_6]^{2-} \text{ (ac)} + 2 \text{K}^+ \text{ (ac)}$$
- [SnCl₆]²⁻: anión *hexacloroestannato(IV)* // [Sn(OH)₆]²⁻: anión *hexahidroxoestannato(IV)*

4. Oxidos de Sn y Pb

3. Oxidos de plomo

- más estable e importante → PbO
- 1.- PbO → óxido anfótero, estructura en capas
 - 2 formas (color amarillo y color rojo: depende del modo de preparación)
 - se utiliza en la industria de vidrio
 - producción superficies de electrodos baterías de plomo
- 2.- Pb₃O₄ → **plomo rojo (minio)** (*)
 - (*) Pb_x^{II} y Pb_{3-x}^{IV} (x= 2) → Pb^{IV}Pb^{II}₂O₄
 - óxido mixto de Pb^{II} y Pb^{IV} → PbO₂ · 2PbO
 - se utilizó a gran escala como protector frente a la corrosión

22

• 3.- PbO₂ → color marrón

- óxido ácido, buen agente oxidante, sólido insoluble; ¿enlace?(*)

– gran “energía reticular” del óxido estabiliza los iones Pb⁴⁺

- Pb^{IV} demasiado oxidante para existir en medio acuoso

- i) si se añade ácido al PbO₂: p.ej. HNO₃

» Pb^{IV} se reduce a Pb^{II} desprendiendo O₂

	p. f. (°C)	¿estructura?
PbO ₂	[290 (desc)]	tipo rutilo
(PbO ₂ desc → O ₂ y ... PbO)		



- ii) con HCl (conc) en frío

– reacción de desplazamiento → compuesto molecular inestable PbCl₄



– si se calienta la disolución PbCl₄ se descompone → PbCl₂ y Cl₂ ¿tipo de reacción?



- óxido ácido

– tratado con álcali → [Pb(OH)₆]²⁻ anión ... hexahidroxoplumbato(IV)



- (*) “iónico” muy polarizado: enlace intermedio

3. Óxidos de plomo

• 4.- Batería de plomo

- dispositivo galvánico para obtener electricidad a partir de energía química

- batería utilizada para el arranque de los automóviles

– alta duración (tres a cinco años)

– puede funcionar en un amplio intervalo de temperaturas

– resistente a las vibraciones producidas en la carretera

- ambos electrodos consisten en una rejilla de Pb:

– ánodo: plomo poroso dispuesto sobre rejilla de plomo

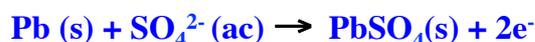
– cátodo: PbO₂ de color marrón rojizo sobre rejilla de plomo

– electrolito: H₂SO₄ al 35%

$$E^\circ(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4)=1,74 \text{ V}$$

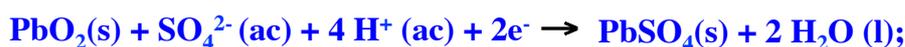
- ánodo, oxidación (placa de Pb, polo negativo):

$$E^\circ(\text{PbSO}_4/\text{Pb})= - 0,28 \text{ V}$$



- cátodo, reducción (placa de Pb/PbO₂, polo positivo) :

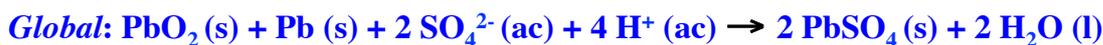
$$\text{¿}\Delta E^\circ\text{?} = 2,02 \text{ V}$$



3. Oxidos de plomo

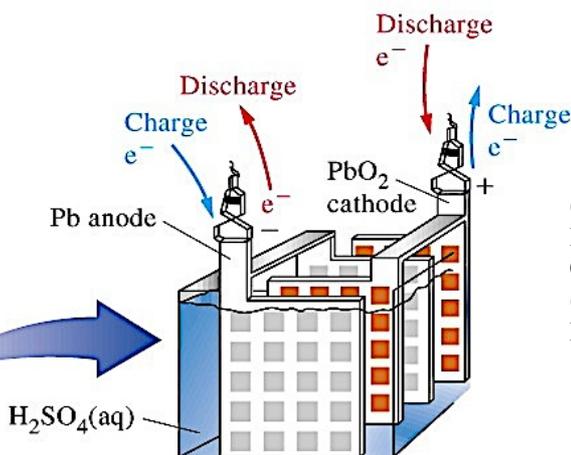
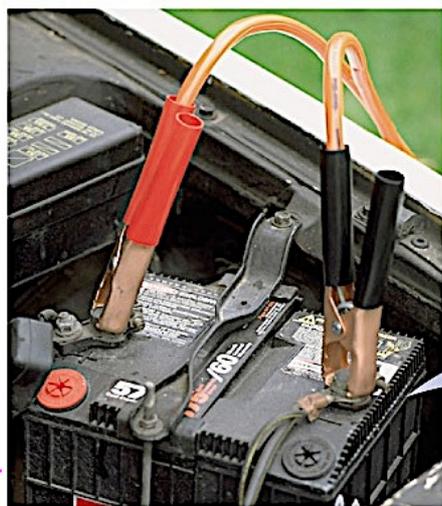
4. Oxidos de Sn y Pb

• 4.- Batería de plomo



- precipita PbSO_4 en ambos electrodos
- la reacción neta da un potencial $\Delta E = 1,74 - (-0,28) = 2,02 \text{ V}$
 - conectar 6 células en serie \rightarrow potencial de 12V
- ambas semirreacciones son reversibles

- la batería se puede recargar con energía eléctrica



(adaptada de: R.H. Petrucci, W.S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

25

1. Tetracloruros de Estaño y Plomo

5. Cloruros de Sn y Pb

• 1.- SnCl_4

- p.f. = $-33,3 \text{ }^\circ\text{C}$ \rightarrow ¿tipo de compuesto?
 - líquido aceitoso incoloro,
- en aire húmedo \rightarrow líquido fumante
 - se hidroliza \rightarrow óxido de Sn^{IV} hidratado gelatinoso y $\text{HCl}(\text{g})$



• 2.- PbCl_4 (p.f. = -15°), líquido aceitoso amarillo, compuesto molecular

- en aire húmedo \rightarrow se hidroliza $\text{PbCl}_4(\text{l}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{PbO}_2(\text{s}) + 4 \text{HCl}(\text{g}) (*)$
- si se calienta \rightarrow estalla
- si se calienta suavemente ($t^a \sim 50^\circ\text{C}$) \rightarrow se descompone a PbCl_2 y Cl_2

2. Dicloruros de Estaño y Plomo

• 1.- SnCl_2 , sólido blanco, p.f. = $246 \text{ }^\circ\text{C}$

- soluble en agua y disolventes poco polares
 - enlace covalente polarizado

▪ (*) no existen los $\text{M}(\text{OH})_4$ ni $\text{Pb}(\text{OH})_2 \rightarrow$ pero el $\text{Sn}(\text{OH})_2$ se ha obtenido en medio anhidro (THF)

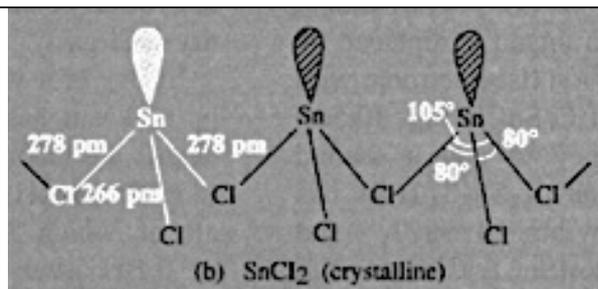
26

5. Cloruros de Sn y Pb

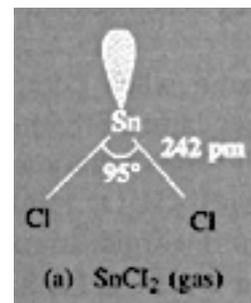
2. Dicloruros de Estaño y Plomo

• 1.- SnCl₂

- fase sólida → estructura en capas,
 - cadenas de grupos {SnCl₃} piramidal trigonales
 - con compartición de dos vértices
- fase gaseosa (p. e. = 623°C) → molécula angular, :SnCl₂
 - ángulo ClSnCl = 95°; d (Sn-Cl) = 2,42 Å
- pdes ácido-base de :SnCl₂
 - Sn con par solitario → ¿base de Lewis?
 - ¡¡sorpresa!! → suele actuar como ácido de Lewis
 - » par solitario parece no reactivo
 - SnCl₂ reacciona con Cl⁻ → SnCl₃⁻
 - SnCl₃⁻, anión triclороestannato(II)



(adaptadas de: N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2ª edición, Butterworth-Heinemann, 1998)



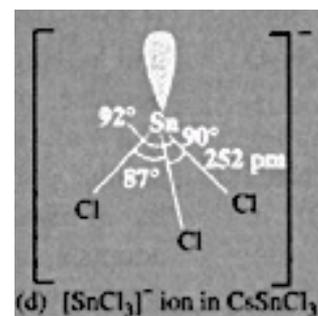
27

2. Dicloruros de Estaño y Plomo

5. Cloruros de Sn y Pb

• 1.- SnCl₂

- SnCl₃⁻, anión triclороestannato(II) → ¿estructura?
 - piramidal, < ClSnCl ~ 90°
 - sugiere que Sn usa orbitales p puros para enlaces Sn-Cl
 - Sn usaría orbital p vacío para formar enlace con el cloruro
 - par solitario ocuparía orbital s



(adaptada de: N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2ª edición, Butterworth-Heinemann, 1998)

• 2.- PbCl₂

- sólido blanco, insoluble
- red “esencialmente iónica” (p. f. = 500°C) (*)
 - estructura complicada → centros de Pb con n.c. = 9
- todos los PbX₂ son insolubles y más estables que los PbX₄
 - obtención → disoluciones acuosas de sales solubles de Pb^{II} y del haluro
$$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 (\text{ac}) + 2 \text{NaCl} (\text{ac}) \rightarrow \text{PbCl}_2 (\text{s}) + 2 \text{NaNO}_3 (\text{ac})$$

- (*) PbF₂ → estructura fluorita, p.f. = 830 °C, ¿enlace? esencialmente iónico

28

- **1.- Aplicaciones del Sn (es caro)**
 - blando y poco resistente mecánicamente
 - pero químicamente inerte frente a corrosión
 - **50%** se destina para baños de estaño
 - especialmente para recubrir el hierro utilizado en latas destinadas a alimentos (hojalata)
 - **25%** se destina a las soldaduras
 - aleaciones de bajo p. f. para unir piezas metálicas
 - otras aleaciones de Sn
 - bronce: **90% Cu, 10% Sn**
 - aleaciones de Pb y Sn: para fabricar tubos de órgano
- **2.- Aplicaciones del SnO₂**
 - utilizado como abrasivo en joyería
 - es un semiconductor

- **2.- Aplicaciones del SnO₂**
 - es un semiconductor
 - aplicado sobre vidrio → forma película conductora transparente
 - la corriente eléctrica hace que esta película se caliente
 - » impidiendo formación de hielo en los vidrios de aviones cuando descienden desde grandes alturas
 - útil para fabricar sensores de gases
- **3.- Aplicaciones de los haluros de estaño**
 - usos SnCl₄ → aplicación en anteojos
 - SnCl₄(v) se aplica al vidrio recién formado donde reacciona con agua de su superficie → capa de dióxido que mejora resistencia del vidrio
 - usos SnX₂:
 - SnCl₂ → agente reductor suave en medio ácido
 - SnF₂ → componente pasta dentrífica, anticaries

- 1.- Aplicaciones del Pb
 - larga vida y gran maleabilidad → muy útil en construcción
 - inercia química → pasivación de la superficie por formación de óxidos, cloruros o sulfatos insolubles
 - la formación del $\text{Pb}(\text{SO}_4)$ permite su uso para transportar ácido sulfúrico
 - pero no para ácido nítrico (nitrato es soluble)
 - más del 50% del Pb producido → fabricación de baterías
 - otras aplicaciones:
 - soldadura, escudos protectores de radiación, munición, ...
- 2.- Aplicaciones de los óxidos de plomo
 - a) PbO → dos formas (de color amarillo y color rojo)
 - se utiliza en la industria de vidrio de gran transparencia
 - en vitrificado de objetos cerámicos
 - producción superficies de electrodos baterías de plomo

- 2.- Oxidos de plomo
 - b) Pb_3O_4 → plomo rojo; minio
 - se utilizó a gran escala como protector frente a la corrosión
 - » pasiva al hierro
 - » impide que progrese el ataque de humedad y oxígeno del aire
 - actualmente sustituido por el óxido de calcio y $\text{Pb}(\text{IV})$: (CaPbO_3)
- 3.- Batería de plomo: Funcionamiento
 - al arrancar el motor del automóvil la batería se descarga
 - una vez en movimiento, la batería se recarga continuamente mediante un alternador movido por el motor
 - en el proceso de recarga es inevitable la electrolisis de agua
 - las baterías antiguas debían ser rellenadas con agua destilada
 - en las modernas se utilizan electrodos de Ca/Pb que inhiben casi absolutamente este proceso y permiten el sellado de las baterías

• 3.- Batería de plomo: Funcionamiento

- a veces las placas se recubren de $\text{PbSO}_4(\text{s})$ y el electrolito está tan diluido que es necesario recargar la batería utilizando energía eléctrica externa
- construcción de la batería
 - para evitar cortocircuitos causados por el contacto del ánodo y cátodo se separan mediante hojas de material aislante
 - electrodos: se forman comprimiendo PbO en un marco de Pb metálico
 - » cátodo: se forma oxidando PbO a PbO_2
 - » ánodo reduciendo el PbO a Pb metálico

1. Toxicidad del Estaño

- compuestos inorgánicos simples → baja toxicidad
- compuestos organometálicos → muy tóxicos

2. Toxicidad del Plomo

- se acepta que el Pb elemental no representa un problema medioambiental hasta que se disuelve para dar la forma iónica, principalmente como $\text{Pb}(\text{II})$.
- todos estamos sometidos a fuentes de Pb potencialmente peligrosas
- Pb no reacciona con ácidos diluidos *pero ...*
 - algo del plomo de las soldaduras se puede disolver en los ácidos de los zumos de fruta y alimentos ácidos en presencia de aire
 - el plomo es oxidado por el oxígeno en medio ácido
$$2 \text{Pb} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ (\text{ac}) \rightarrow 2 \text{Pb}^{2+} (\text{ac}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$$
- algo del plomo utilizado en las soldaduras de las cañerías de Cu puede disolverse en aguas de consumo algo ácidas

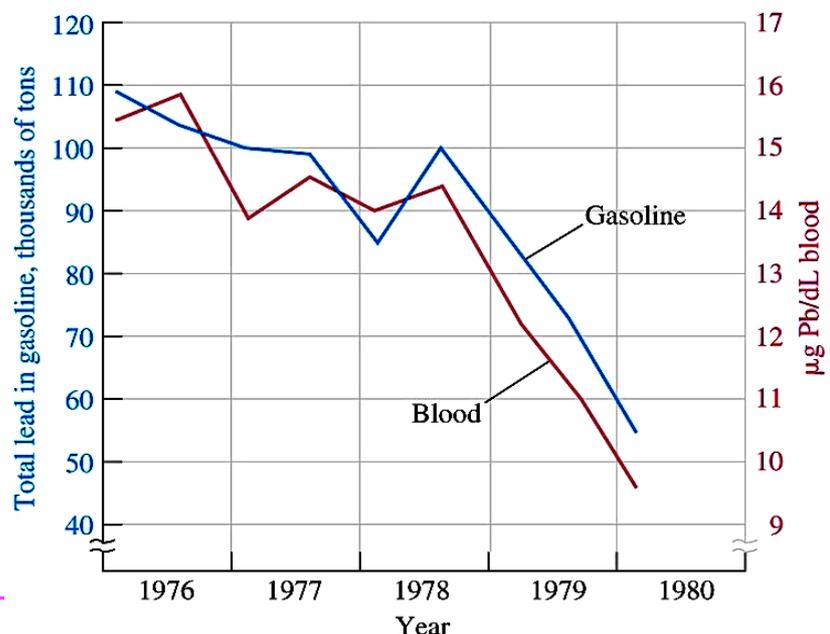
2. Toxicidad del Plomo

- ciertos países siguen utilizando PbO para vitrificar objetos de cerámica para hacerla impermeable
 - mal aplicado puede disolverse algo del óxido
- consecuencias del envenenamiento por Pb → graves
- el plomo en el organismo está inicialmente en la sangre y el exceso se acumula en los tejidos blandos especialmente en el cerebro
 - se acumula en los huesos donde Pb(II) sustituye a Ca(II) (tamaño similar)
 - absorción de Pb más importante en personas con déficit de Ca
 - efectos más perjudiciales en niños que en adultos
- algunas consecuencias en niños
 - altura y pesos inferiores a la media al nacer
 - daños neurológicos con desarrollo tardío del sistema neuromotor y de la inteligencia

35

2. Toxicidad del Plomo

- síntomas de envenenamiento crónico (concentración sangre > 25 mg/100 mL)
 - a bajas concentraciones → dolores de cabeza, pérdida de apetito, dolores de estómago, fatiga, irritabilidad, anemia
 - a concentraciones elevadas → insuficiencia renal, convulsiones, daños cerebrales y finalmente la muerte



(adaptada de: R.H.Petrucci, W.S. Harwood, G.E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

36