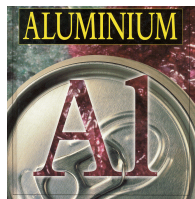
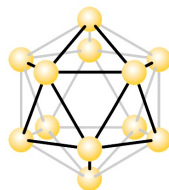




Módulo 12555- Química Inorgánica
 Título: Ingeniería Química
 Responsable: Juan José Borrás
<http://www.uv.es/~borrasj>
 curso 2006-07



Tema 11: Grupo 13: B, Al, Ga, In, Tl

Los elementos del grupo



- Grupo 13: transición hacia el carácter metálico
 - B**: no metal o semimetal
 - Al, Ga, In y Tl**: metales
- Los puntos de fusión varían notablemente, de modo irregular
 - B** ⇨ 2030 °C | **Ga** ⇨ 29,6°C
 - El **Ga** tiene un intervalo en estado líquido mayor conocido. Se utiliza en termómetros para altas temperaturas
- Estructuras cristalinas
 - B**: adopta estructuras cristalinas complejas basadas en estructuras icosaédricas con fuertes enlaces covalentes entre los B
 - El resto adoptan empaquetamientos típicos de metales
- Reactividad
 - B**: es inerte y no es atacado por los ácidos ni por las bases
 - Los demás elementos son bastante reactivos

Table 19.9 The Group 13 elements

Valence configuration: ns^2np^1

Z	Name	Symbol	Molar mass, g/mol	Melting point, °C	Boiling point, °C	Density, g/cm ³	Normal form*
5	boron	B	10.81	2030	3700	2.47	brown nonmetallic powder
13	aluminum	Al	26.98	660	2350	2.70	silver-white metal
31	gallium	Ga	69.72	30	2070	5.91	silver metal
49	indium	In	114.82	157	2050	7.29	silver-white metal
81	thallium	Tl	204.37	304	1460	11.87	soft metal

*Normal form means the state and appearance of the element at 25°C and 1 atm.

Los elementos del grupo

- Los compuestos con carácter covalente son frecuentes en este grupo: B y Al
 - Elevada carga y pequeño radio de los cationes metálicos
 - El Boro solo forma compuestos binarios covalentes
- La única forma de estabilizar compuestos iónicos es hidratar el catión metálico
 - Entalpía de hidratación del Al: -4665 kJ·mol⁻¹, casi suficiente para compensar la suma de las 3 EI: +5137 kJ·mol⁻¹.
 - los compuestos iónicos hidratados de Al(III) en realidad no contienen al catión Al⁺³ sino al ion hexaacaualuminio [Al(OH)₆]³⁺.
- Estados de oxidación. C.E.: ns^2np^1 .
 - Estado de oxidación esperable es el +3.
 - En los elementos más pesados disminuye la estabilidad de los compuestos con e.o. +3 aumentando la del e.o. +1.
 - B y Al ⇨ +3
 - Ga, In ⇨ +3 y +1
 - Tl ⇨ +3 y +1
 - efecto del par inerte: el par electrónico 6s² no toma parte activa en la formación de enlaces

Presencia en la naturaleza

- Boro**: poco abundante (38°, 3 ppm) pero concentrado en depósitos de diferentes compuestos oxigenados ⇨ **boratos**:
 - kernita: Na₂B₄O₇·4H₂O
 - borax: Na₂B₄O₇·10H₂O
- Aluminio**: 7%. Tras O y Si, es el 3^{er} elemento más abundante en la corteza terrestre. **Es el elemento metálico más abundante.** Muy disperso:
 - silicatos**:
 - feldespato: K[AlSi₃O₈]
 - caolín Al₂(OH)₄Si₂O₅
 - la mena habitual es la **bauxita**, que es un óxido hidratado, Al₂O₃·H₂O, impurificado con diversas cantidades de Fe₂O₃ y SiO₂
- Ga** (15 ppm), **In** (0,1 ppm) y **Tl** (0,3 ppm): no tienen unas menas específicas. Se encuentran asociados a menas de otros metales

Boro

Boro

- Es el único elemento no metálico del grupo 13
- Configuración electrónica B: $[\text{He}]2s^2 2p^1$
 - El B es el único no metal o semimetal que tiene 3 e⁻ en su capa de valencia
 - No puede completar su octeto por formación de 3 enlaces covalentes
 - El B forma enlaces muy peculiares
 - Muchas de sus reacciones químicas son de tipo ácido-base

Abundancia y usos del B

- Es un elemento poco abundante, aunque está concentrado en determinadas menas.
- Tiene una gran afinidad por el oxígeno razón por la cual en la Naturaleza se presenta asociado con él:
 - bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)
 - kernita ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
 - Grandes depósitos en California, USA
- Características del B:
 - Sólido de gran dureza (cercana al diamante) y alto punto de fusión (2180°C).
 - Color muy oscuro y brillo metálico.
 - Es mal conductor de la electricidad ($5 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$).
- Usos como elemento:
 - endurecer aceros
 - producir fibras inorgánicas que endurecen a los plásticos, el grafito o el wolframio. Muy importante
 - se utiliza como abrasivo
 - moderador en reactores nucleares. Por su capacidad para absorber neutrones



Boron, California.
La mayor zona de extracción de B

Reactividad del B

- Es un elemento bastante inerte químicamente.
 - inatacable por HCl o HF
 - en caliente y finamente dividido es atacado por ácidos oxidantes (HNO_3)
 - con hidróxidos alcalinos forma boratos alcalinos: MH_2BO_3
- Elevada afinidad por el oxígeno: a 700°C arde con formación de B_2O_3
- En caliente reacciona con no metales. La facilidad de reacción depende mucho del grado de división, del tamaño de partícula y la temperatura:
 - Halógenos formando haluros: BX_3
 - Azufre formando sulfuros: B_2S_3
 - Nitrógeno formando nitruros: $(\text{BN})_x$
- Reacciona con algunos metales formando boruros metálicos: MB_n

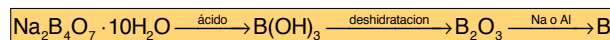
Métodos de obtención del B

- La estabilidad del enlace B–O hace que sea costoso obtenerlo por reducción de compuestos oxigenados
 - hay que utilizar reductores fuertes como el Na, Al o H₂
 - altas temperaturas
 - frecuentemente impurificado con restos de óxidos o boruros metálicos
- Reducción por metales a alta temperatura

$$\text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{Mg} \rightarrow 2\text{B} + 3 \text{MgO} \text{ (95-98\% de pureza)}$$
- Reducción electrolítica de boratos fundidos o de KBF₄ en KCl/KF fundido a 800°. El proceso es relativamente barato y se obtiene boro en polvo del 95%.

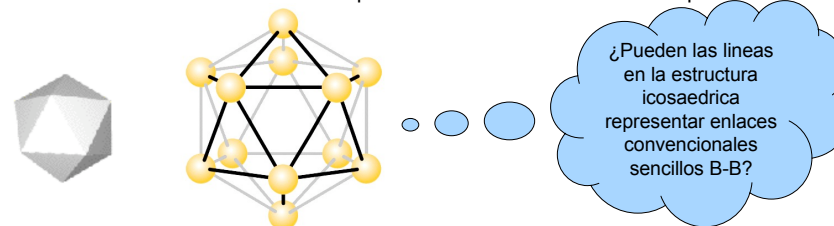
$$\text{BBr}_3 + 3/2 \text{H}_2 \text{ (Ti, 1000-1200° C)} \rightarrow \text{B} (>99.9\%) + 3 \text{HBr}$$
- Reducción de compuestos volátiles de boro con H₂, como por ejemplo la reducción de BBr₃ sobre un filamento de titanio caliente. Se obtiene boro de alta pureza (99.9%).

$$2\text{BI}_3(\text{s}) \rightarrow 2\text{B}(\text{s}) + 3 \text{I}_2(\text{g})$$



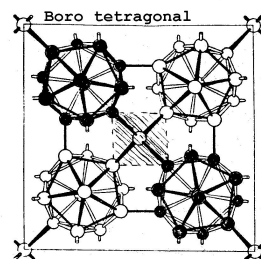
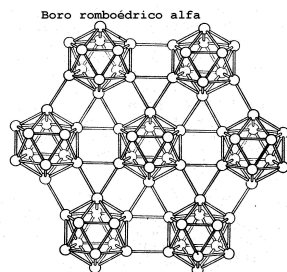
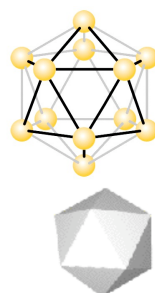
Estructura del B elemental

- En todas las modificaciones cristalinas los átomos de B se colocan en una red extensa formada por icosaedros
 - Poliedros formados por 12 átomos de B con 20 caras
 - La unión de los icosaedros se establece por enlaces covalentes entre dos átomos de B situados en los vértices o por enlaces tricéntricos
- La marcada complejidad estructural que muestra el B tanto como elemento como en los compuestos se debe a que tiene más orbitales de valencia que electrones
 - Esta es una situación común entre los metales pero no entre los no metales
- La forma icosaédrica está presente también en muchos compuestos de B

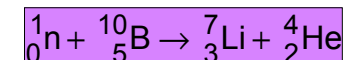


Alotropía en el B

- El B es uno de los elementos para los que se conocen un mayor número de variantes alotrópicas.
 - Se conocen tres modificaciones cristalinas además de B amorfo (de aspecto vítreo y opaco)
 - A pesar de que las unidades icosaédricas están unidas entre sí, los electrones están localizados en cada unidad y no pueden ser transferidos fácilmente a icosaedros vecinos. Por eso no es conductor.



Papel biológico del B



- El B es un **elemento esencial para las plantas** sobre todo para el crecimiento de las raíces.
- El papel bioquímico del B no está demasiado claro pero parece que está implicado en una serie de procesos:
 - síntesis de ácidos nucleicos
 - metabolismo de los carbohidratos
 - acción de ciertas hormonas
 - la formación de las membranas celulares
- El B tiene dos isótopos: ¹⁰B(20%) y ¹¹B(80%). El ¹⁰B tiene una gran afinidad por los neutrones. Los compuestos de B se acumulan en los tumores cancerígenos (especialmente los cerebrales).
 - Irradiando con neutrones (relativamente inocuos) los ¹⁰B absorben estos electrones liberando partículas α de alta energía que son las que destruyen localmente al tumor.
 - Las partículas α no pueden desplazarse grandes distancias y por eso su efecto es muy localizado, no afectando a las células sanas
- Esta capacidad para absorber neutrones lo hace muy utilizado en las centrales nucleares

Sección eficaz del ¹⁰B=2835
Sección eficaz del ¹¹B= 0.005

Compuestos de Boro

- En muchos compuestos el B no se rodea de un octeto electrónico lo que hace que sean **deficientes en electrones**.
 - La deficiencia electrónica de algunos compuestos de boro conduce a un tipo de enlace muy especial: 3c-2e
- Muchos de ellos, sobre todo los moleculares tipo BX_3 , son **ácidos de Lewis** fuertes
- El boro presenta una **notable tendencia a la homocatenación**: enlaces $-B-B-$ extendidos formando estructuras no habituales en los no metales
- Compuestos
 - BOROHIDRUROS y BORANOS
 - BORUROS METÁLICOS
 - HALUROS
 - ÓXIDOS Y OXOÁCIDOS
 - B-N: Borazinas

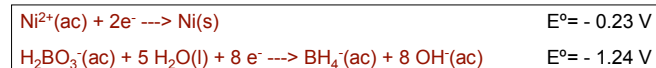
Hidruros de B: Borohidruros

- Los hidruros MH_3 son inestables para a todos los elementos del G-13
- Sin embargo todos pueden formar las especies aniónicas: MH_4^- (tetrahidrometalato) cuyas sales alcalinas tienen innumerables aplicaciones en síntesis orgánica como **reductores selectivos**:
 - $LiAlH_4$
 - también se utiliza para la síntesis de silanos: $SiCl_4 - LiAlH_4 \rightarrow SiH_4$
 - $NaBH_4$
 - Sólido blanco que se obtiene por reacción entre el hidruro sódico y el tricloruro de boro en disolvente no acuoso:

$$4 NaH + BCl_3 \rightarrow NaBH_4 + 3 NaCl$$

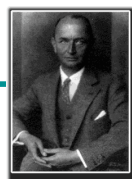


- Es soluble en agua
- Puede reducir el Ni^{+2} a Ni. Es la reacción que se utiliza para la **deposición química de Ni**. La ventaja sobre la electrodeposición es que el objeto sobre el que se deposita el metal no tiene que ser conductor eléctrico. Muy práctico para platear juguetes haciendo que parezcan metálicos
- Reduce a los aldehídos a alcoholes primarios y cetonas a alcoholes secundarios sin reducir otros grupos funcionales como los grupos carboxílicos (Reductor Selectivo).



Hidruros de B: Boranos

- Constituyen una extensa familia de compuestos de B e H con **ciertas analogías con los hidrocarburos**
- Son muy reactivos, fácilmente oxidables, fuertemente higroscópicos y tóxicos**
- Alfred Stock** (1876-1946) los estudió en profundidad a principios del S.XX. Con tal fin tuvo que desarrollar la **línea de vacío de vidrio** y las técnicas para obtenerlos y caracterizarlos. Aislo: B_2H_6 , B_4H_{10} , $B_{10}H_{14}$ etc.
- Su posible utilización como **combustibles de cohetes** estimuló su estudio. **La energía liberada en la combustión completa de los boranos es mucho mayor que la que desprenden hidrocarburos equivalentes.**
- Forman una **familia estructuralmente rica y compleja** de compuestos; los dos ejemplos más sencillos:
 - El hidruro monomérico BH_3 es una especie muy inestable
 - El más sencillo que se puede aislar es el **diborano: B_2H_6** .



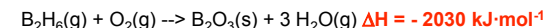
A. Stock

Diborano: B_2H_6

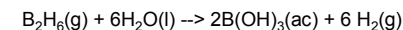
- Se obtiene por reacción del borohidruro sódico con trifluoruro de boro

$$3 BH_4^- + 3 BF_3 \rightarrow 3 BF_4^- + 2 B_2H_6(g)$$
- Formula análoga al etano pero la geometría es muy diferente
- Propiedades del diborano:**

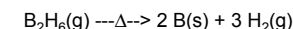
- Gas incoloro, tóxico y sumamente reactivo.
- Se inflama en el aire (muy exotérmica). Explosivo en atmósferas ricas en dióxígeno.



- Fuertemente higroscópico: se hidroliza con trazas de humedad formando el ácido bórico:



- Si se calienta a temperaturas $>50^\circ C$ se descompone para dar lugar a otros boranos o incluso a los elementos:

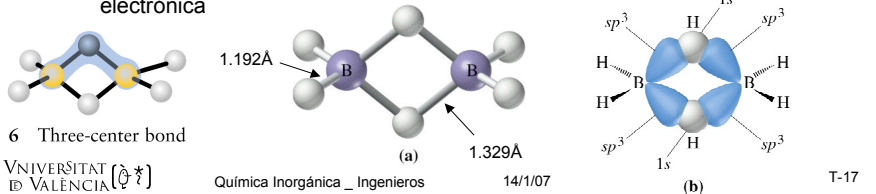
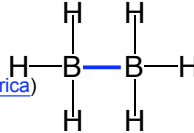


En general los boranos hay que obtenerlos en **atmósfera inerte**

Enlace en el diborano: 3c-2e

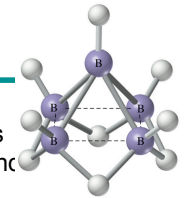
- Los boranos son compuestos deficientes en electrones:
 - contienen más enlaces covalentes que pares electrónicos disponibles.
- Balance electrónico en la molécula de B_2H_6 :
 - electrones disponibles para formar enlaces $3 \times 2(B) + 1 \times 6(H) \Rightarrow 12 e^-$
 - electrones necesarios para dibujar formar los enlaces covalentes (formados por pares de electrones): **14 e⁻**
- Estructura aceptada para el diborano:
 - 4 H y 2 B situados en un plano: 8e
 - hibridación sp^3 para el B (coordinación local del B casi tetraédrica)
 - 2H que actúan como puente entre 2B: 4e
 - B-H-B: enlace 3 centros con 2 electrones**
- La deficiencia electrónica que muestra el diborano lo hace especialmente vulnerable frente a bases de Lewis capaces de ceder densidad electrónica

estructura incorrecta

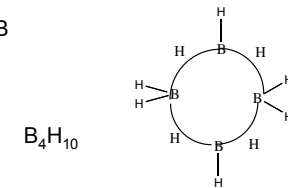


Otros boranos

Nidoborano



- A partir del diborano, por pirolisis, se pueden preparar otros muchos hidruros de B controlando cuidadosamente las condiciones de la reacción.
 - Por ejemplo: cuando se calienta a 100°C se forma el decaborano $B_{10}H_{14}$
 - Sólido
 - Estable en aire, se oxida lentamente por el agua
 - Regla general: **Conforme aumenta la masa molecular los boranos se hacen menos inflamables**
- Sus estructuras están basadas en poliedros regulares donde los B definen caras triangulares (estructuras deltaédricas):
 - Enlaces directos: B-B o B-H
 - Enlaces tricéntricos: B-H-B, B-B-B



VNIVERSITAT ID VALÈNCIA [D E]

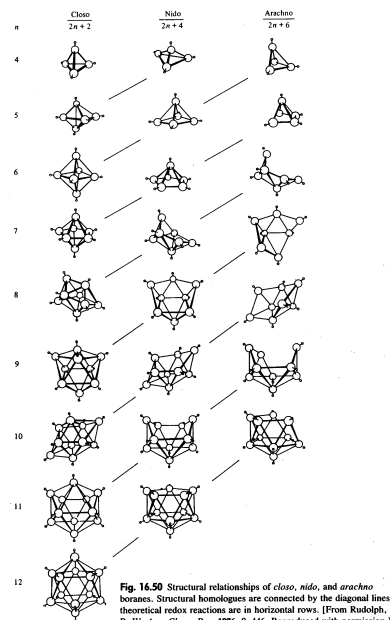
Química Inorgánica _ Ingenieros

14/1/07

T-18

Otros boranos

- Clasificación:
 - Closoboranos:** cuando **todos los vértices** de los poliedros están ocupados por átomos de B. Son **estructuras cerradas**, que adoptan únicamente los boranos aniónicos $[B_nH_n]^{2-}$
 - Nidoboranos:** boranos neutros de fórmula B_nH_{n+4} . Se derivan de los closo por eliminación del átomo de B de mayor índice de coordinación, dejando así una cara del **poliedro abierta**.
 - Aracnoboranos:** también son neutros de fórmula B_nH_{n+6} . Derivan de los nido por eliminación de un átomo de B de la cara abierta
- Aparte de los boranos hay familias de compuestos derivadas:
 - carboranos
 - metal-carboranos



VNIVERSITAT ID VALÈNCIA [D E]

Química Inorgánica _ Ingenieros

14/1/07

T-19

Boruros metálicos

- El boro se combina con gran cantidad de metales formando compuestos sólidos con estequiometrías variadas que pasan desde las más simples, como **MB**, **MB₂** y **M₂B**, a las más complejas como **MB₆**, **MB₁₂** e incluso **MB₆₆**. Estos compuestos se preparan por una gran variedad de métodos:
 - Combinación directa
 - Reducción del óxido o del cloruro metálico con boro
 - Reducción del óxido de boro con el metal
 - Electrolisis de sales fundidas
- Estos compuestos tienen una gran importancia práctica como **materiales duros (superduros)**, **estables a temperaturas altas (>3000°C)** y **químicamente inertes** adecuados para fabricar objetos sometidos a altas temperaturas y fricción como:
 - aspas de turbinas
 - toberas de cohetes
 - crisoles
 - pastillas de freno y embrague
 - hornos de alta temperatura
 - chalecos antibala
 - electrodos industriales

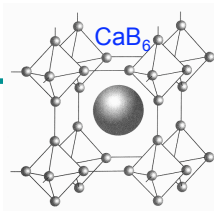
VNIVERSITAT ID VALÈNCIA [D E]

Química Inorgánica _ Ingenieros

14/1/07

T-20

Boruros metálicos



- Se clasifican en dos grandes grupos:
 - ricos en boro:** de estequiometrías MB_4 , MB_6 , MB_{12} , etc.
 - pobres en boro:** de estequiometrías M_2B , MB y MB_2 , etc.
- Los ricos en boro contienen poliedros tridimensionales de B acoplados, situándose el metal en los amplios huecos disponibles
 - En el caso del MB_6 los átomos de B forman una red cúbica simple de octaedros B_6 . Estructura comparable a la del CsCl
 - Los hexaboruros son semiconductores
 - Estos boruros ricos en B son muy resistentes al ataque químico y a las variaciones de temperatura debido a la red covalente tridimensional que mantienen los átomos de B
- Los boruros ricos en metal mantienen el empaquetamiento propio de la red metálica y los átomos de B se sitúan en los huecos.
 - Suelen ser conductores eléctricos

MgB₂: superconductor

- En 2001 se descubrió que el MgB_2 es un material **superconductor** por debajo de 39K
 - esta es la temperatura crítica mayor conocida para un elemento o compuesto binario
- Propiedades de un superconductor:
 - Resistencia eléctrica cero
 - Diamagnetismo perfecto: las líneas de campo magnético se ven repelidas por el material (efecto Meissner)
 - Muchas aplicaciones tecnológicas



http://www.chemsoc.org/exemplarchem/entries/igrant/uses_noflash.html

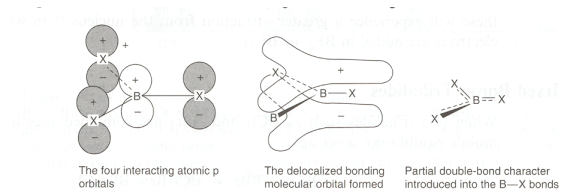
Compuestos con halógenos: haluros

- Obtención:
 - $B_2O_3(s) + 3 CaF_2(s) + 3 H_2SO_4(l) \rightarrow 2BF_3(g) + 3 CaSO_4(s) + 3 H_2O(l)$
 - El B puede combinarse con los halógenos para formar los trihaluros
 - Reacción directa: BCl_3 y BBr_3
- Los trihaluros de boro, BX_3 , son compuestos moleculares, volátiles, altamente reactivos, con enlaces B-X covalentes:
 - BF_3 es un gas**
 - BCl_3 y BBr_3 son líquidos**
 - BI_3 es un sólido blanco**
 - Recuerda que los puntos de fusión y ebullición aumentan con el peso molecular al aumentar las fuerzas de Van der Waals.

	BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3
T.F.(°C)	-127	-107	-46	50
T.E. (°C)	-100	13	91	210
	gas incolor.	gas incolor.	liquido incolor.	solido blanco
d(B-F) /pm	130	175	187	210

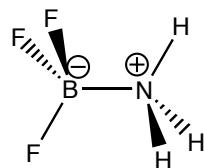
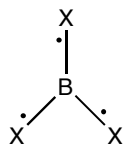
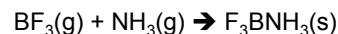
Estructura molecular de los haluros de B

- Moléculas trigonales planas, apolares, en las que el átomo de boro utiliza híbridos sp^2 para el enlace, dejando un orbital p_z vacío.
- Las distancias de enlace son más cortas de lo que cabe esperar para una unión simple B-X y las energías de enlace algo más elevadas, por lo que se ha propuesto que debe existir algún tipo de interacción entre el orbital p_z no enlazado y vacío del B y los orbitales np llenos de los halógenos. **Contribucion π al enlace**
- d(B-F): en el $BF_3=130$ pm mientras que en el $[BF_4]^-$ es 140 pm. La imposibilidad de formar el enlace π en el $[BF_4]^-$ hace que aumente la distancia de enlace



Propiedades químicas de los trihaluros

- Son ácidos de Lewis:



Propiedades químicas de los trihaluros

- La capacidad aceptora (su fuerza como ácidos de Lewis) varía en el orden:



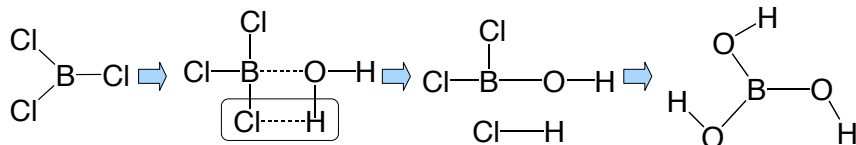
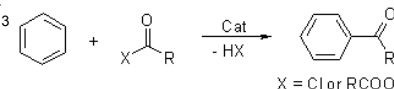
- Es justo el orden inverso al que cabría esperar teniendo en cuenta únicamente la diferencia de electronegatividad y el tamaño de los haluros (impedimento estérico).
 - El muy electronegativo F debería hacer del BF_3 el compuesto más receptivo a recibir densidad electrónica de un ligando potencial
 - Además, el pequeño F es el que menos impedimento estérico presenta respecto del acercamiento del potencial ligando.
- Este comportamiento refuerza la idea del doble enlace por retrodonación entre el orbital p_z vacío del B y los orbitales p llenos del halógeno.

Propiedades químicas de los trihaluros

- Los haluros de boro son **susceptibles a la solvolisis** por dadores de protones suaves como el agua (hidrólisis) y los alcoholes:



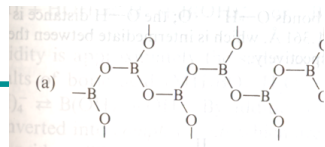
- Es probable que el primer paso de esta reacción, que se produce con gran rapidez sea la formación de la especie $\text{Cl}_3\text{B-OH}_2$ que elimina entonces HCl y sigue reaccionando con el agua.
- Uso industrial: destaca el BF_3
 - catalizador en muchas reacciones químicas (Friedel-Crafts)
 - camaras de conteo de neutrones $^{10}\text{BF}_3$



Compuestos oxigenados

- El B puede formar compuestos con el oxígeno. Están entre los más importantes desde el punto de vista industrial
- Enlace B-O:
 - En los compuestos oxigenados es predominante la hibridación sp^2 quedando libre el orbital p_z del B para un posible solapamiento con orbitales p_z del O (llenos) formándose un enlace π - π que refuerza el enlace sencillo σ .
 - La entalpía de formación del B_2O_3 es muy alta $\Delta H_f^\circ = -1250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 - La energía de disociación $D(\text{B-O})$ es elevada ($536 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- Compuestos oxigenados:
 - Óxido
 - ¿Hidróxidos?
 - Boratos

Óxido de Boro: B₂O₃

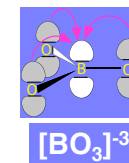
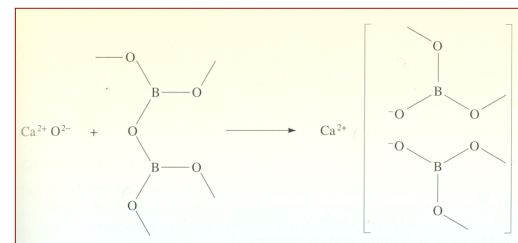


- El óxido más relevante es el B₂O₃
- El óxido de boro, B₂O₃, es **óxido ácido**, mientras que los óxidos de los elementos más pesados del grupo evolucionan hacia un comportamiento anfótero y finalmente básico.
- El óxido de boro, por tanto, reacciona con el agua para dar ácido bórico, B(OH)₃ o H₃BO₃ (bastante higroscópico). Es por tanto el anhídrido del ácido bórico:

$$\text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{B(OH)}_3$$
- Se prepara fundamentalmente por deshidratación térmica (al rojo) del ácido bórico
- Es muy estable desde el punto de vista químico:
 - El C sólo lo reduce llevándolo al rojo blanco
 - Sólo se reduce a B elemental con metales muy electropositivos como el Mg.
 - Se disuelve en HF (especie muy reactiva) con formación de BF₃.

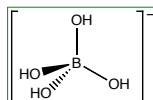
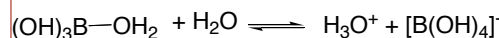
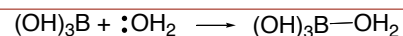
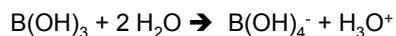
B₂O₃ y formación de vidrio

- Se utiliza en la **fabricación de vidrios resistentes al choque térmico** (tipo Pyrex®). La sustitución de sodio por boro en la estructura del vidrio hace que la expansión térmica del mismo disminuya permitiendo soportar temperaturas más elevadas
- El CaO y el B₂O₃ reaccionan para formar borato cálcico Ca₃(BO₃)₂.
 - Un anión óxido se transfiere a la red de B₂O₃ abriendo un enlace B–O–B y reemplazándolo por dos enlaces B–O
 - Si se mezclan en cantidades estequiométricas, la totalidad de la red bidimensional se abre y se forman aniones borato [BO₃]³⁻ discretos



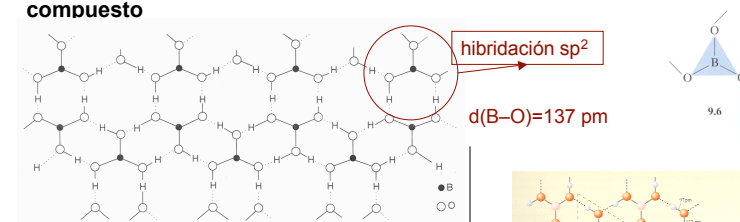
Ácido bórico: B(OH)₃

- Usos principales
 - El ácido bórico es un **antiséptico suave**:
 - en disolución se utiliza para desinfectar ojos y boca
 - en sólido forma parte de los polvos que previenen infecciones en los pies
 - También se utiliza para hacer **menos inflamable** el papel utilizado para empapelar paredes.
 - El uso mayoritario es para obtener óxido bórico
- Es un ácido monoprótico débil** (pK₁=9,2)
 - La fortaleza de los oxoácidos aumenta con el número de oxígenos terminales y el a. bórico no los tiene
- Su naturaleza ácida se explica mejor con la definición de Lewis que con la de Brønsted-Lowry, ya que en su actuación como ácido acepta un par de electrones de un OH⁻ formando una entidad tetraédrica



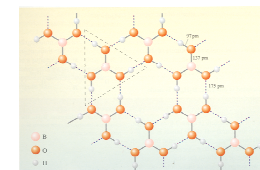
Estructura del ácido bórico

- Los cristales de ácido bórico son blancos y transparentes, de aspecto escamoso
- En sólido, las unidades B(OH)₃ están unidas mediante **puentes de hidrógeno** en una estructura plana, en capas unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals que explica la **textura en escamas de este compuesto**



distancias de enlace B–O

sencillo: 154
doble: 131

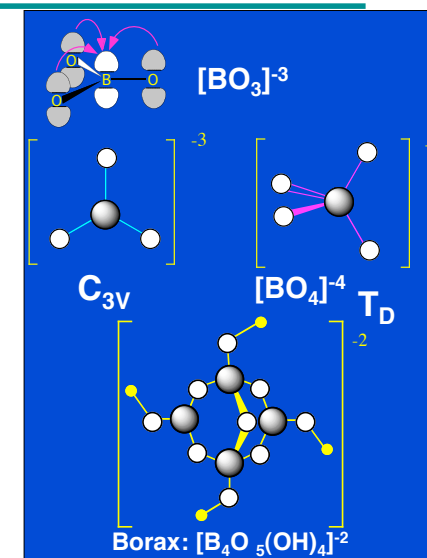


Hidróxidos del grupo

- El carácter metálico de los elementos aumenta conforme se desciende en el grupo y con él, la basicidad de los hidróxidos:
 - $B(OH)_3$ como acabamos de decir es en realidad un ácido (ácido bórico) aunque convenga escribirlo como está y no como H_3BO_3
 - $Al(OH)_3$, $Ga(OH)_3$ y $In(OH)_3$ son compuestos anfóteros
 - La adición de disolución básica a las sales de Al o Ga da lugar al precipitado blanco del hidróxido $M(OH)_3$ que se disuelve para formar el ion $M(OH)_4^-$
 - $Tl(OH)_3$ no se ha podido aislar

Boratos

- El B sólo se encuentra en la naturaleza formando **oxocompuestos**.
- Se conoce un amplio rango de aniones (polianiones) con presencia de enlaces B-O.
- Constan de **unidades estructurales básicas**: $[BO_3]^{3-}$, y $[BO_4]^{4-}$ que se combinan para formar desde entidades oligoméricas hasta poliméricas de carga variable
 - El enlace B-O es especial debido a la elevada energía de enlace (536 kJ mol^{-1}) justificada por la posibilidad de establecer un enlace de tipo $p\pi-p\pi$.
 - La baja electronegatividad del B facilita que el oxígeno actúe como **dador intermolecular** formando puentes entre dos B



Boratos

- Muchos boratos forman anillos, son polímeros y tiene estructuras cristalinas en capas.
- Los orbitales híbridos sp^2 se distribuyen en una geometría trigonal plana que favorece la formación de anillos simétricos de 6 miembros

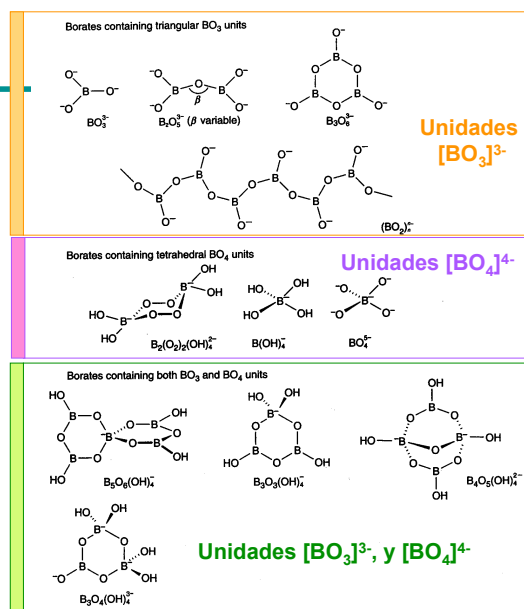


Figure 7.6 Some common polyborate anions.

Boratos más comunes

- Las sales más importantes del ácido bórico son el **bórax** y el **peroxoborato**
- Bórax $Na_2B_2O_7 \cdot 10H_2O$** es una de las fuentes más importantes de B
 - En realidad contiene al anión $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ y por tanto se debe formular **$Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$**
 - Tiene una estructura en dos anillos de seis miembros que comparten tres átomos
 - Se utilizaba a principios del S.XX como un agente de limpieza. Actualmente se ha sustituido por el peroxoborato
- Peroxoborato $NaBO_3$** (también denominado **perborato**)
 - De nuevo la fórmula no indica la complejidad estructural del compuesto $[B_2(O_2)_2(OH)_4]^{2-}$
 - Se obtiene tratando el bórax con H_2O_2 :

$$B_4O_5(OH)_4^{2-} + 4 H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow 2[B_2(O_2)_2(OH)_4]^{2-} + 3H_2O$$
 - Agente blanqueante en detergentes para lavadoras**. Se hidroliza en H_2O ($T > 60^\circ C$) para dar H_2O_2 que es el que constituye el agente blanqueante

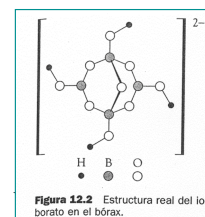


Figura 12.2 Estructura real del ion borato en el bórax.

ambos son boratos tridimensionales

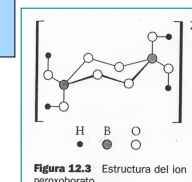


Figura 12.3 Estructura del ion peroxoborato.

Combinaciones con el N

- La combinación [BN] B(3e)–N(5e) es isoelectrónica con el [CC] C(4e)–C(4e). Es posible establecer una comparación de los compuestos de boro-nitrógeno con los compuestos de carbono
 - Se han intentado obtener análogos de compuestos de carbono con esta combinación de átomos

Compuestos análogos a las cadenas carbonadas

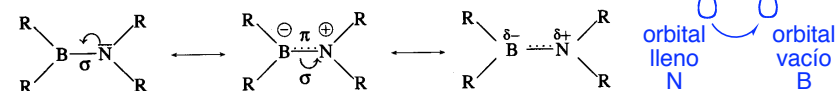


Enlace B–N

- El enlace B–N es muy fuerte debido a que también aquí es posible el refuerzo del enlace sencillo por interacción π
 - el par electrónico libre del orbital p_z del N puede solaparse con un orbital p_z vacío del B y formar un enlace π que fortalece el enlace sencillo σ .
 - la mayor electronegatividad del N provoca la asimetría en la densidad electrónica
- La mayor polaridad del enlace covalente en los derivados nitrogenados es la razón del diferente comportamiento químico de respecto a los análogos de carbono

C-N
335
B-N
446

Interacción $p\pi-p\pi$



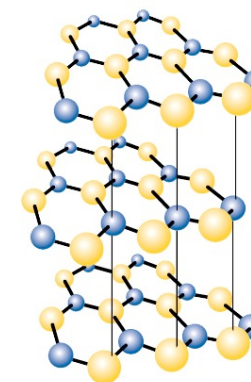
BN

- Analogía estructural con el C y sus variantes alotrópicas. Se han aislado varias modificaciones estructurales:
 - estructura en capas semejante al grafito. Mejora sus propiedades lubricantes permitiendo su uso a altas temperaturas
 - si se aplican presiones elevadas se forma una estructura tridimensional como el diamante (BORAZON). Es casi tan duro como el diamante pero muy superior en cuanto a su inercia química a altas temperaturas. Se prefiere su utilización como agente abrasivo
 - se han detectado nanotubos de B-N



Estructura del BN

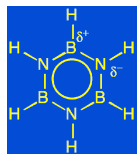
- La estructura del BN recuerda a la del grafito que consiste en una estructura de planos formados por hexágonos. En el BN los hexágonos están formados por átomos de B y N alternados y las capas están dispuestas de modo alternado



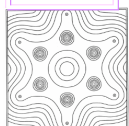
Boracinas

- Las boracinas son análogos cíclicos de los sistemas anulares aromáticos. Uno de los más importantes es la boracina (también denominada boraceno por la similitud en cuanto a sus propiedades con el benceno o borazol)

Boraceno o borazol



Benceno



Pérdida parcial de la aromaticidad

Origen de la diferente reactividad: la boracina tiene una gran tendencia a participar en reacciones de adición mientras que el Bz no.

Propiedades del boraceno:

P.e. = 55°C
estructura en anillo casi plano
B-N = 144 pm
N-H = 102 pm

Propiedades del benceno:

P.e. = 80.4°C
estructura en anillo plano
C-C = 142 pm
C-H = 108 pm

Aluminio

Relación diagonal del B con el Si

- El B formar un óxido ácido sólido B_2O_3 , parecido en sus propiedades químicas al SiO_2 pero diferente al Al_2O_3 que es anfótero o al CO_2 que es ácido pero gaseoso
- El ácido bórico H_3BO_3 es un ácido débil semejante al silícico H_4SiO_4 pero sin parecido con el hidróxido de aluminio $Al(OH)_3$ que es anfótero
- Hay numerosos boratos y silicatos poliméricos estructuralmente análogos con enlaces -E-O-E- extendidos donde se comparte los oxígenos
- El B forma hidruros gaseosos inflamables (boranos) lo mismo que el silicio (silanos). Sólo existe un hidruro de aluminio y es sólido

Ese metal llamado aluminio....

"Debemos emplear un metal diferente del hierro."

"¿Cobre?" preguntó Morgan.

"No! Sería demasiado pesado. Tengo otro mejor que ofrecerles."

"¿Cuál entonces?" preguntó el mayor

"Aluminio!" replicó Barbicane.

"¿Aluminio?" gritaron a coro sus tres colegas.

"Incuestionablemente amigos míos. Este valioso metal posee el brillo de la plata, la indestructibilidad del oro, la tenacidad del hierro, la fusibilidad del cobre y la ligereza del vidrio. Es fácilmente maleable, muy abundante al formar parte de la mayor parte de las rocas, es tres veces más ligero que el hierro y parece haber sido creado para el expreso propósito de proporcionarnos el material ideal para construir nuestro proyectil



Extracto de "De la Tierra a la Luna", Julio Verne (1865) Capítulo 7
Deliberación acerca del material con el cual construir la nave para alcanzar la Luna
<http://www.eaa.net/material/history.asp>

El aluminio fue el metal del siglo XX
como el Fe fue el metal del s.XIX.

Propiedades del Aluminio

- Es un metal de apariencia brillante
- Es un **metal blando** (como el Cu y el Sn). Es por tanto fácilmente moldeable. Sin embargo, algunas de sus aleaciones son más resistentes que el acero.
- El **tercer elemento más común** en el planeta (tras el O y Si) y el metal más abundante; constituye el 8% de la corteza. No existe en estado metálico en la naturaleza. Esta **muy disperso** en forma de arcillas (silicatos), debiendo ser extraído de las menas de bauxita
- **Funde** a temperaturas más elevadas (**600°C**) que la mayoría de los demás metales.
- **Sin función biológica esencial**.
 - Las plantas lo absorben (especialmente la planta del te) y se acumula fácilmente en las grasas.

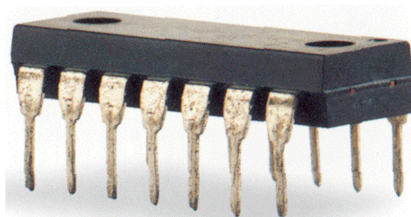
Propiedades del Aluminio

- El especial atractivo del Al como metal para la construcción de estructuras es su **baja densidad**; es por tanto un metal muy ligero:
 - Alkalinos son más ligeros pero muy reactivos
 - Mg **d=1.7 g·cm⁻³**. Relativamente poco reactivo en estado masivo
 - Al **d=2.7 g·cm⁻³**. Ligero y poco reactivo (convenientemente pasivado)
 - Fe **d=7.9 g·cm⁻³**. Se oxida con facilidad. Pesado
 - Au **d=19.3 g·cm⁻³**. Inerte pero muy pesado
- **Muy buen conductor de la electricidad** (2/3 de la conductividad del Cu) pero con las siguientes ventajas
 - Su ligereza (ideal para los tendidos de alta tensión aéreos)
 - Su economía (actualmente es mucho más barato que el Cu)
 - A pesar de esto, **no se recomienda para los cableados domésticos**. En contacto con Cu y ambientes húmedos se forma una celda electroquímica que oxida al Al.



Propiedades del Aluminio

- **Buen conductor del calor**
 - Es dos veces mejor conductor del calor que el Cu y 9 veces mejor que el acero. Especialmente apto para fabricar utensilios de cocina.
- Por esta razón y por su ligereza se suele emplear en los **disipador de calor en los circuitos integrados**



Reactividad del Aluminio

- El aluminio es un metal con potencial de reducción muy negativo ($E^{\circ} = -1.67V$) y por tanto es de esperar que sea un elemento fácilmente oxidable
- El Al metálico no arde en presencia de O_2 , pero finamente dividido puede inflamarse bajo determinadas condiciones en una reacción muy exotérmica, formándose un polvo blanco de alúmina. Explosivos: amonal



- Apto para combustible de cohetes:
 - Al: combustible
 - Perclorato amónico (NH_4ClO_4): oxidante
 - Fe_2O_3 (catalizador)
 - Resina para obtener un combustible de la consistencia de la mantequilla de cacahuete que poco a poco se endurece hasta adquirir una consistencia de una goma de borrar

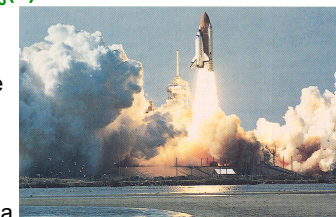


FIGURE 3.18
Clouds of white aluminum oxide form in the exhaust from the booster rockets that help lift the space shuttle *Zenith* from its launch pad at Cape Canaveral, Florida.

Reactividad del Aluminio

- Es resistente a la corrosión no por su posición en la serie electroquímica (muy reductor) sino por la rápida formación de una capa de óxido (Al_2O_3) coherente e inerte que lo pasiva.
- Cualquier superficie de Al expuesta reacciona rápidamente con el dióxigeno para formar el Al_2O_3
 - Este forma una capa impermeable de óxido (espesor= 10^{-5} mm) que protege a las capas de aluminio subyacentes. **El Al se pasiva por formación del óxido de aluminio**
 - El carácter inoxidable del Al masivo se debe a motivos de índole cinética
 - El radio iónico del anión óxido es muy semejante al del Al y por tanto no se modifica la estructura cristalina de la superficie en grado notable
 - $R(\text{O}^{2-}) = 126$ pm
 - $R(\text{Al}) = 143$ pm

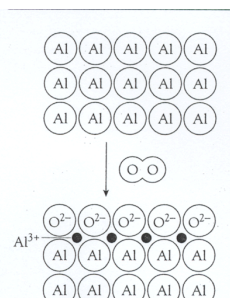


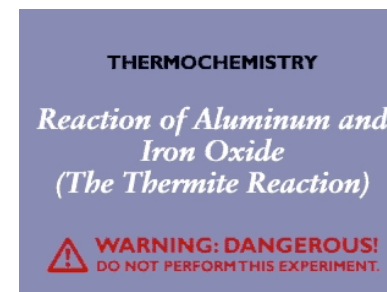
Figura 12.12 Formación de una capa individual de óxido sobre la superficie del aluminio metálico. Los pequeños iones aluminio $3+$ se indican mediante círculos negros.

Reactividad del Aluminio

- El Al es tan reactivo que es capaz de reducir a los metales de sus óxidos
- Reacción termita** que se puede utilizar para soldar *in situ* objetos metálicos grandes. Se consiguen temperaturas del orden de 3000°C . Para que se inicie la reacción hay que calentarla a una temperatura suficientemente elevada (utilizando la llama de la cinta de Mg)



FIGURE 3.17
The dramatic reaction is being used here to produce molten iron that flows into a mold between rail casts, thereby welding the rails together.
The thermite reaction has $\Delta H^\circ = -847.6$ kJ.

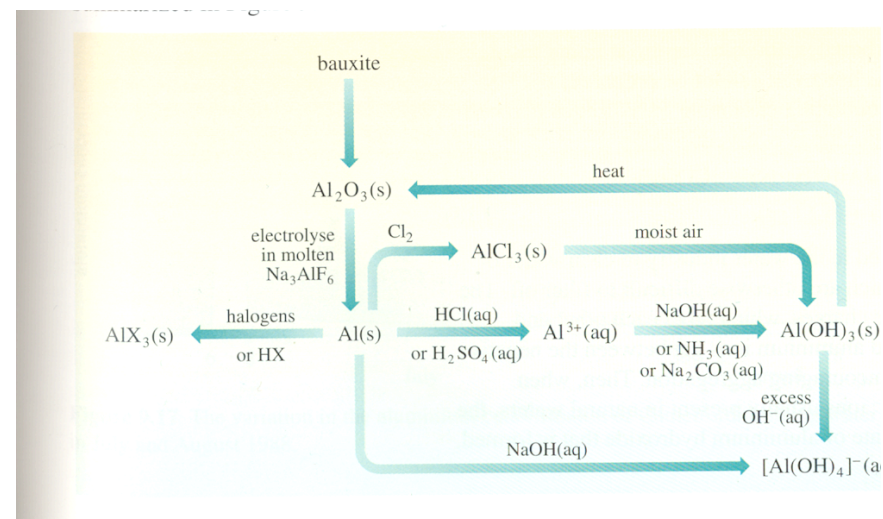


Reactividad del Al

- Como otros metales pulverizados (Mg) el polvo de Al arde con llama para dar una nube blanca de Al_2O_3 :
 - $4\text{Al}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3$
- Reacciona con los halógenos exotérmicamente
 - $2\text{Al}(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{AlCl}_3(\text{s})$



Resumen de reacciones del Al



Reactividad ácido base del Al

- Como el Be es un metal anfótero: reacciona tanto con ácidos como con bases (con ácidos oxidantes HNO_3 se pasiva):

- $2 \text{Al} (\text{s}) + 6 \text{H}_3\text{O}^+ (\text{ac}) \rightarrow 2 [\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+} (\text{ac}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$
 - $2 \text{Al} (\text{s}) + 2 \text{OH}^- (\text{ac}) + 6 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow 2 [\text{Al}(\text{OH})_4]^- (\text{ac}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$
- > reacción de interés en limpiadores de tuberías atascada



FIGURE 3.19
In this closeup photo of the drain cleaner Drano, we see tiny bits of aluminum metal surrounded by crystals of sodium hydroxide that are colored slightly blue with a dye. In action, the aluminum bits react with the dissolved NaOH, forming bubbles of H_2 that cause a stirring effect in the clogged drain.



dcha: HCl
izqd: NaOH



HCl

HNO_3

Química acuosa del Al

- En disolución acuosa, el catión Al^{3+} sufre reacciones de hidrólisis:



- Por esta razón las sales de Al(III) son ácidas (acidez semejante al acético)

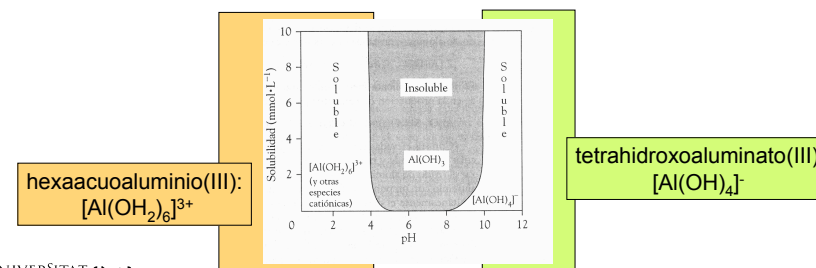
- Cuando basifican las disoluciones de Al(III) precipita el $\text{Al}(\text{OH})_3$



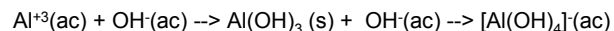
- El $\text{Al}(\text{OH})_3$ es una **base bastante insoluble** que se utiliza como antiácido



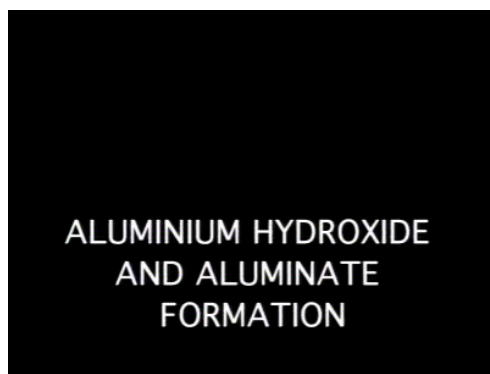
- De aspecto gelatinoso, se redissuelve a pH altos ($\text{pH} > 10$) formando el aluminato



Formación de aluminato

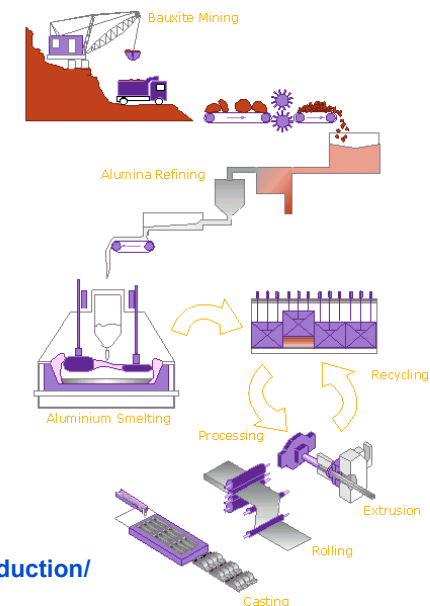


Otras bases más débiles como el NH_3 o NaCO_3 no son capaces de redissolver el hidróxido



Obtención del Al

- El Al era considerado un metal semiprecioso extremadamente caro, hasta que en 1886 los jóvenes Charles Martin Hall (21 años, EEUU) y Paul Héroult (23 años, Francia) descubrieron, de forma independiente, un método factible para obtenerlo electrolizando el Al_2O_3 .
- La producción industrial de Al consta de tres etapas
 - Extracción del mineral bauxita
 - Obtención de alúmina pura mediante el proceso Bayer
 - Electrolisis: proceso Hall-Héroult (1886)



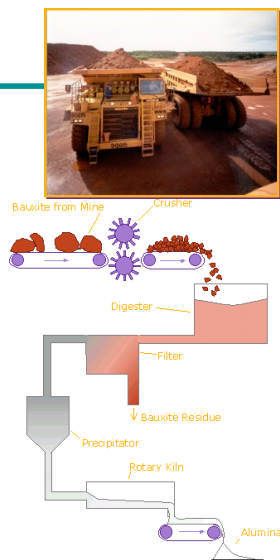
Purificación de Al₂O₃

- El mineral bauxita contiene Al₂O₃ (óxido anfótero que se disuelve en NaOH) y Fe₂O₃ (óxido básico que no se disuelve en NaOH)
- La extracción del Al₂O₃ se realiza por digestión (calentamiento y reacción) de la bauxita finemente pulverizada con hidróxido sódico caliente para dar el aluminato soluble:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2 \text{OH}^-(\text{ac}) \rightarrow 2[\text{Al}(\text{OH})_4]^- (\text{ac})$$
 - Los materiales insolubles, especialmente el Fe₂O₃, se eliminan por filtración en forma de lodos rojos altamente contaminantes por su alta basicidad
- Cuando se enfría la disolución y se acidifica un poco el medio, la reacción se desplaza hacia la formación del óxido trihidratado (Al₂O₃·3H₂O=Al(OH)₃)

$$2[\text{Al}(\text{OH})_4]^- (\text{ac}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{ac}) \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$$
- Calcínación del hidróxido en un horno rotatorio para obtener el óxido anhidro

$$2 \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$$



Purificación de Al₂O₃

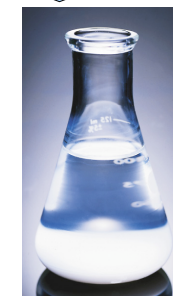
Disolución del Al₂O₃ impuro: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2 \text{OH}^-(\text{ac}) \rightarrow 2[\text{Al}(\text{OH})_4]^- (\text{ac})$



Precipitación del hidróxido: $2[\text{Al}(\text{OH})_4]^- (\text{ac}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{ac}) \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

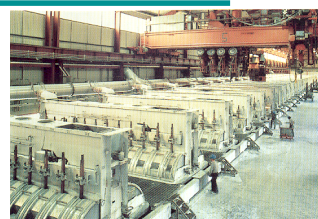


Sedimentación del hidróxido

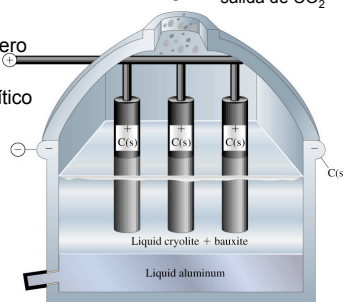


Electrolisis de la alúmina Al₂O₃

- Proceso Hall-Héroult (1886)
- El punto de fusión del Al₂O₃ es extremadamente elevado (2030°C). Fundido conduce mal la electricidad. **No es viable su electrolisis en estado fundido.**
- La alúmina se disuelve (15%) en criolita (Na₃AlF₆) a 950°C. Ese fundido si conduce la electricidad eficazmente. Fue el paso clave encontrado por Hall y Héroult.
- Detalles de la célula electrolítica (**Söderberg**):
 - Cátodo es un recubrimiento de C en la cuba de acero
 - Los ánodos también son de C (se consumen).
 - El Aluminio (l) es más denso que el medio electrolítico y se recoge en el fondo de la cuba



salida de CO₂



Reacciones electrolíticas

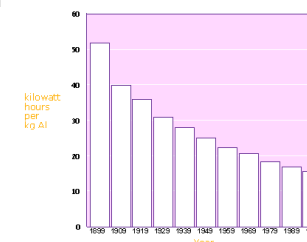
Oxidación: $3 \text{C}(\text{s}) + 3 \text{O}_2 \rightarrow 3 \text{CO}_2(\text{g})$

Reducción $2 \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 4 \text{Al} + 3 \text{O}_2$

Global $3 \text{C}(\text{s}) + 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 4 \text{Al}(\text{l}) + 3 \text{CO}_2(\text{g})$

Costes energéticos. Reciclado de Al

- La celda electrolítica Söderberg trabaja a bajo potencial (6V) pero a alta corriente (150.000 A).
 - El consumo de electricidad es enorme: hacen falta unos 16 kWh para producir 1 kg de Al. (Obtener 1 kg de Cl₂ a partir de la electrolisis del NaCl cuesta 3 kWh)
 - La producción de Al se concentra en países como Canadá o Noruega productores de energía hidroeléctrica a bajo coste.
 - El consumo de electricidad ha ido disminuyendo progresivamente de forma acusada
- Es un metal que puede ser reciclado muchas veces a un coste mucho menor que el que supone su obtención. **La energía necesaria para reciclar Al es solamente un 5% de la energía necesaria para producir el metal a partir de la bauxita.** Por eso es tan interesante el reciclado. En USA el 50% del Al se produce por reciclado de Al de desecho.



Producción de Al: Problemas medioambientales

- La producción de Al genera cuatro productos secundarios que crean problemas medioambientales:
 - Lodo rojo (con alto contenido Fe_2O_3) que se produce en la purificación de la bauxita es fuertemente básico
 - Fluoruro de hidrógeno producido cuando la criolita reacciona con los restos de humedad de la alúmina
 - Los óxidos de carbono producidos en el ánodo
 - Los fluorocarbonos producidos por reacción del flúor con el ánodo de carbono
- Debido a que la extracción de Al consume tanta energía y a que su producción tiene tantas implicaciones ecológicas, el reciclaje del aluminio es especialmente conveniente.



Aplicaciones del Al

- Numerosísimas sus aplicaciones bien puro o sus aleaciones
 - Vehículos de transporte: automóviles, aviones, barcos, trenes
 - Construcción de edificios
 - Cables de transporte eléctrico
 - Contenedores de productos

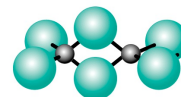


Aplicaciones de aleaciones de Al

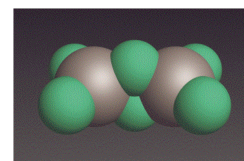
- En muchas de sus aplicaciones el Al está aleado. Las aleaciones de Al se clasifican en siguiendo unos códigos:
 - Serie 1000: Al puro** | presenta las excelentes propiedades del Al pero tiene una resistencia mecánica limitada | reflectores, intercambiadores de calor, recubrimiento de edificios, etc.
 - Serie 2000: Cu(5%)** | buena tenacidad y maleabilidad | utilizada para ciertas partes de los aviones
 - Serie 3000: Mn(1.2%)** | moderada resistencia pero alta maleabilidad | utensilios de cocina, tanques de almacenamiento, muebles, señales de tráfico..
 - Serie 4000: Si(<12%)** | bajo punto de fusión y bajo coeficiente de expansión térmica | Material de relleno como aislante, fácilmente anodizable
 - Serie 5000: Mg(0.3-0.5%)** | buena resistencia y una excelente resistencia a la corrosión en atmósferas marinas | farolas, barcos, recipientes criogénicos, armas
 - Serie 6000: Mg/Si** | buena maleabilidad y alta resistencia a la corrosión. | fabricación de puentes, raíles, estructuras de edificios
 - Serie 7000: Zn(3-8%)** | cuando se calientan presentan una elevada resistencia | estructuras de aviones, ... y bicicletas de alto rendimiento

Haluros de Al

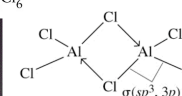
- El AlF_3 tiene un **compuesto iónico típico**: punto de fusión alto (1040°C) y fundido conduce la electricidad. Estructura iónica con alternancia de Al^{+3} y F^-
- El AlCl_3 sublima a 180°C . En estado sólido tiene una red en capas pero en estado líquido o vapor se forman dímeros moleculares Al_2Cl_6
- AlBr_3 y AlI_3 funden a 97.5 y 190°C . Comportamiento típico de **compuestos covalentes**. También dimerizan: Al_2Br_6 y Al_2I_6



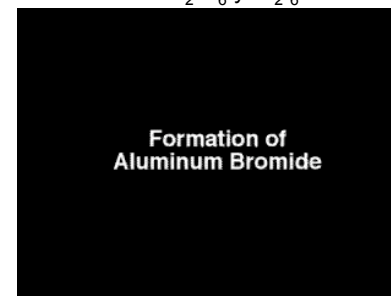
4 Aluminum chloride dimer, Al_2Cl_6



Space-filling model

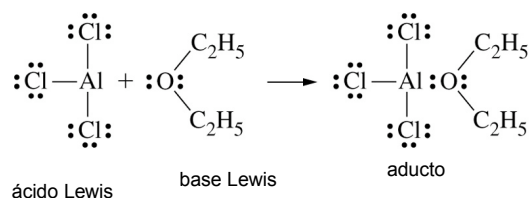


Bonding scheme



Haluros de Al

- Los haluros de Al son ácidos de Lewis muy reactivos y aceptan fácilmente un par de electrones para formar un aducto
- El AlCl_3 anhidro reacciona exotérmicamente con el agua (incluso con la humedad ambiente) del mismo modo que el BCl_3 :
 - $\text{AlCl}_3(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3 \text{HCl}(\text{g})$
 - $\text{BCl}_3(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{B}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3 \text{HCl}(\text{g})$



ácido Lewis

base Lewis

aducto



el humo blanco es consecuencia de la reacción del HCl generado con NH_3 formando el NH_4Cl

Óxido de Al

- Al_2O_3 : se le denomina **alúmina** cuando está en forma microcristalina (polvo) y **corindón** cuando está en forma cristalina.
 - El corindón es una piedra preciosa \Leftrightarrow **zafiro blanco**. Inclusiones de otros metales dan lugar a otras piedras preciosas
 - (a) **Rubí** es alúmina con Cr(III) sustituyendo a algunos Al(III)
 - (b) **Zafiro** es alúmina con pequeñas cantidades de Fe(III) y Ti(IV)
 - (c) **Topacio** es alúmina con pequeñas cantidades de Fe(III)



Óxido de Al

- La estructura cristalina está formada por Al^{+3} y O^{2-} unidos por enlaces iónicos fuertes. Por esto es un material muy duro utilizado como abrasivo.
- Tiene un alto punto de fusión (2020°C) y se utiliza como recubrimiento en hornos y calderas y como soporte de catalizadores en procesos industriales. Material refractario
- Es una sustancia bastante inerte químicamente
- Es un óxido anfótero

Aluminio anodizado

- La oxidación anódica es un proceso por el cual se utiliza una corriente eléctrica para producir una capa de óxido Al_2O_3 (0.01mm) de forma controlada de modo que ésta proteja la superficie de posteriores oxidaciones.
- El objeto a anodizar se utiliza como ánodo (oxidación) con un cátodo de grafito en un baño de H_2SO_4 . La semirreacción anódica es la siguiente:
 - $2 \text{Al}(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$
- La capa de óxido, de porosidad y espesor variables, tiene unas propiedades excepcionales:
 - anticorrosivo
 - colorizable manteniendo las propiedades metálicas del Al
 - mejores cualidades mecánicas
- El Al_2O_3 es más duro que el acero y más resistente a los golpes. Por eso al anodizar la superficie se puede utilizar el Al para fabricar utensilios de cocina de alta calidad.
 - Los utensilios de cocina de Al normal son demasiado blandos para un uso profesional intensivo
- Durante el proceso de anodizado se puede añadir color a la superficie. El color forma parte de la estructura de la superficie y por tanto no se ve alterado por golpes o ralladuras.



Sulfato de Al y alumbres

- El $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ es el compuesto de Al más importante desde el punto de vista comercial.
- En USA se obtienen mas de un millón de tn/año.
- Uso mayoritario: la purificación de aguas como agente floculante (coagulante).
 - Se ajusta el pH de modo que, al añadir el sulfato, precipite el $\text{Al}(\text{OH})_3$ arrastrando los sólidos suspendidos en el agua.
- Alumbres:** son una familia extensa de sales dobles de fórmula general $\text{M}^{(I)}\text{M}^{(III)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ donde $\text{M}^{(I)}$ = catión monovalente excepto Li^+ ; $\text{M}^{(III)}$ = catión trivalente Al, Ga, In, Fe, ...
 - Forman unos cristales transparentes muy bellos
 - El sulfato de potasio y aluminio (alumbre de potasa) se utilizan también en la industria del tinte.

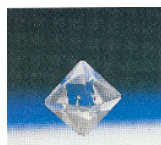


FIGURE 8.25
A crystal of potassium alum, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, shown in actual size. In the general formula for an alum, $\text{M}^{(I)}$ can be Na^+ , K^+ , or NH_4^+ ; $\text{M}^{(III)}$ can be Al^{3+} , Cr^{3+} , or Fe^{3+} .



Sulfato de Al y tratamiento de aguas

- Se utilizan cantidades enormes de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ en el tratamiento de aguas ya que permite precipitar finas partículas en suspensión que de otro modo serían muy difíciles de filtrar. El agente floculante es el $\text{Al}(\text{OH})_3$

$$2 \text{Al}^{3+}(\text{ac}) + 3 (\text{CO}_3)^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3 \text{CO}_2(\text{g})$$

$$2 \text{Al}^{3+}(\text{ac}) + 3 \text{HCO}_3^- \rightarrow 2 \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}^+$$
- El $\text{Al}^{3+}(\text{ac})$ es capaz de aglutinar las partículas sólidas en suspensión que normalmente están cargadas negativamente y de este modo facilitar su agregación

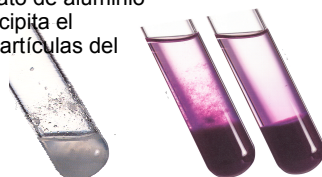
$\text{Al}(\text{OH})_3$

- Es un hidróxido anfótero:
 - reacciona con ácidos del mismo modo que lo hacen los hidróxidos de los metales (de carácter básico). Se utiliza como antiácido.
 - $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}_3\text{O}^+(\text{ac}) \rightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{ac})$
 - pero también reacciona con las bases:
 - $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{OH}^-(\text{ac}) \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}(\text{ac})$
- El $\text{Al}(\text{OH})_3$ tiene la propiedad de fijar los colorantes que se utilizan para teñir los tejidos naturales: algodón, lana, etc. Sin esta fijación el color se perdería con rapidez
- La sustancia que se comercializa como mordiente es el sulfato de aluminio. La hidrólisis del Al(III) en medio básico forma el hidróxido:

$$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{ac}) + 6 \text{NH}_3(\text{ac}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{ac})$$
- Los tejidos se sumergen en una disolución de sulfato de aluminio y después en otra de amoníaco. De ese modo precipita el hidróxido entre las fibras del tejido. Son las finas partículas del hidróxido las que fijan el colorante.

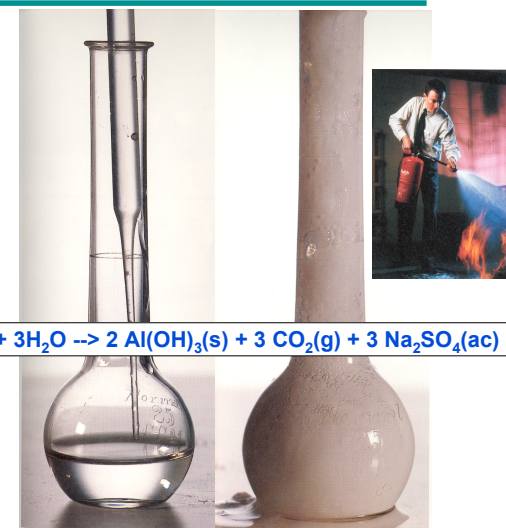
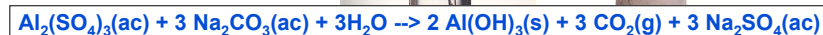


El $\text{Al}(\text{OH})_3$ forma un precipitado blanco de aspecto algodonoso. En estas condiciones puede capturar impurezas sólidas suspendidas en el agua precipitándolas al fondo



Compuestos de Al como agentes espumantes

- La reacción entre el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y el Na_2CO_3 produce el $\text{Al}(\text{OH})_3$ gelatinoso y CO_2 que no puede escapar fácilmente produciéndose unas burbujas que forman la espuma que aísla el material del oxígeno que alimenta las llamas



Aspectos biológicos del Al. Toxicidad

- En los lagos acidificados la concentración de Al^{+3} suele ser elevada. Está demostrado que es causa de una elevada mortandad de peces. Problema del uso en tratamiento de aguas
- A pesar de su abundancia en la corteza terrestre, el aluminio no parece desempeñar un papel esencial en los organismos vivos. Sin embargo parece que su efecto no es nada beneficioso
 - Se ha propuesto una cierta relación entre el Al y el síndrome de Alzheimer (1981). No está demostrado científicamente.
 - El Al puede afectar a personas con problemas de riñón. En personas que sufren diálisis se identifica la denominada demencia de la diálisis:
 - síntomas: desorden verbal, pérdida de memoria, convulsiones y muerte en un año
 - la gravedad de la enfermedad aumenta si las aguas utilizadas en la diálisis tienen una elevada concentración de Al
 - el Al es una potencial neurotoxina
- El té contiene una elevada concentración de Al(III) . La adición de limón o leche permite la formación de complejos que lo inactivan.

TI: Efecto del par inerte

- Los elementos del grupo tienen una c.e.: ns^2np^1 .
- Conforme se baja en el grupo aumenta la dificultad para ionizar los electrones s y, por consiguiente, la valencia máxima del elemento disminuye en 2 respecto de la valencia máxima
 - En este grupo se estabiliza la valencia +1
 - El efecto del par inerte se incrementa en los grupos siguientes: 14, 15 y 16
- Los compuestos de TI^+ son muy venenosos
 - El radio del TI^+ es muy semejante al del K^+ . Si se ingiere una sal de TI^+ , interfiere en los roles biológicos del K^+ al que sustituye