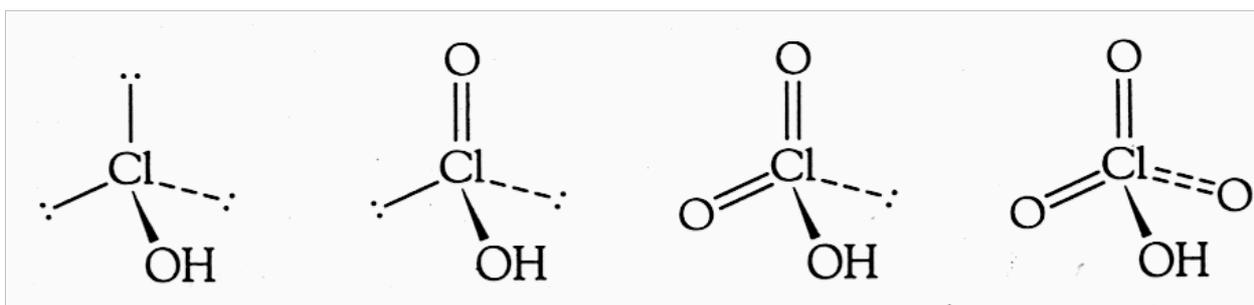




Facultat
de Química

Tema 11B. Oxidos y oxoácidos de los Halógenos



(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª edición, Pearson Educación, 2000)

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



Facultat
de Química

Tema 11B. Oxidos y oxoácidos de los Halógenos

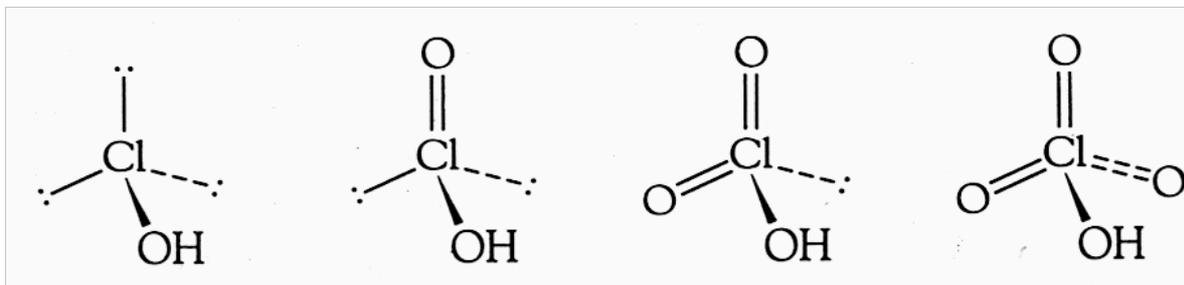
Indice

- 1.- Oxoácidos y Oxosales del cloro: características generales
- 2.- Oxoácidos y Oxosales de los halógenos
 - Aspectos generales
 - Acidos hipohalosos e hipohalitos
 - Acidos halosos y halitos
 - Acidos hálcos y halatos
 - Acidos perhálcos y perhalatos
- 3.- Oxidos de los halógenos
 - Características generales
 - Oxidos de flúor, cloro y yodo

Características generales

1. Oxoácidos y oxosales del Cloro

- a) ¿en qué E.O. los forma?
 - 1, 3, 5, 7
- b) geometrías basadas en,
 - distribución tetraédrica de grupos electrónicos alrededor del átomo de cloro



(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª edición, Pearson Educación, 2000)

- c) ¿por qué la acidez aumenta según $\text{HClO} < \text{HClO}_2 < \text{HClO}_3 < \text{HClO}_4$?
 - aumenta con “m” (nº oxígenos no hidroxílicos)

3

Características generales

1. Oxoácidos y oxosales del Cloro

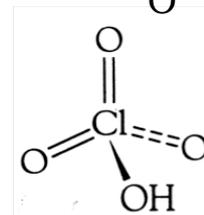
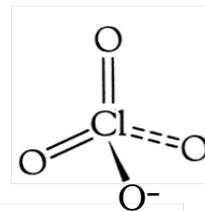
- d) energía de enlace y estabilidad de los oxoaniones
 - ¿por qué aumentan con el EO?
 - $\text{ClO}^- < \text{ClO}_2^- < \text{ClO}_3^- < \text{ClO}_4^-$
 - aumenta nº enlaces π deslocalizados

	geometría	ángulo OClO	distancia (Cl–O) Å	nº enlaces σ π	orden enlace	pK _a del oxoácido
ClO^-	----	----	1,69	1 0	1	7,53
ClO_2^-	angular	110,5°	1,57	2 1	1+1/2	2,0
ClO_3^-	piramidal	110°	1,46	3 2	1+2/3	–1,2
ClO_4^-	T _d	109,5°	1,44	4 3	1+3/4	–10

4

Características generales

- e) ¿por qué los oxoácidos son menos estables que las oxosales?
 - formación enlaces π deslocalizados impedida por la acción sobre el oxígeno de cationes muy polarizantes
 - oxosales de cationes poco polarizantes \rightarrow más estables
 - » p. ej. de alcalinos y alcalinotérreos más pesados
- f) poder oxidante oxoanión \rightarrow aumenta al disminuir estabilidad
 - oxoácido más oxidante que su oxosal



(adaptadas de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª edición, Pearson Educación, 2000)

RESUMEN:

	HClO	HClO ₂	HClO ₃	HClO ₄
estabilidad				
poder oxidante				
fuerza del ácido				

5

1. Aspectos generales

2. Oxoácidos y Oxosales de los halógenos

	HOX	HXO ₂	HXO ₃	HXO ₄
E.O.	+1	+3	+5	+7
nombre	ác. hipohaloso	ác. haloso	ác. hálido	ác. perhálido
X = F	*HOF	---	---	---
X = Cl	HOCl	HClO ₂	HClO ₃	*HClO ₄
X = Br	HOBr	?	HBrO ₃	HBrO ₄
X = I	HOI	?	*HIO ₃	*HIO ₄ , *H ₅ IO ₆ , ...

(*) sintetizados

- cloro \rightarrow único que presenta la serie completa de oxoácidos
- F es singular \rightarrow sólo HOF ¿EO del oxígeno?
- I también singular
 - en EO = +7 \rightarrow 3 ácidos peryódicos: HIO₄, H₅IO₆ ...
 - mayor tendencia del I a n. c. = 6 (mayor tamaño)

6

2. Acidos hipohalosos e hipohalitos

2. Οξοάκιδος y Οξοσαλες de los halógenos

• 1.- Flúor

- a) HOF(s), sólido blanco: p. f. = -117°C

– líquido amarillo pálido

– muy poco estable

» a temperatura ambiente el gas se descompone



– muy reactivo frente al agua



- b) síntesis HOF

– se obtiene pasando F_2 sobre hielo a 230 K

– y condensando el gas producido



– único ácido hipohaloso sintetizado

7

2. Acidos hipohalosos e hipohalitos

2. Οξοάκιδος y Οξοσαλες de los halógenos

• 2.- HOX (X = Cl, Br, I)

- a) ¿estabilidad?

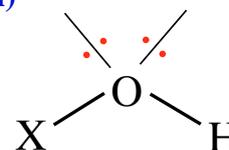


– poco estables → no se han aislado en estado puro (se descomponen)

– estabilidad disminuye según: $\text{HOCl} > \text{HOBr} > \text{HOI}$

- b) ¿estructura?

– modelo RPECV → angular



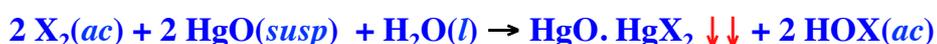
- c) ¿acidez?

– ácidos débiles → “m” = 0

– ¿qué factor determina la tendencia en K_a ?

	HOCl	HOBr	HOI
K_a	$2,9 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	10^{-11}

- d) ¿cómo se prepara una disolución de HOX limpia?



– se adiciona HgO (o Ag_2O) para eliminar el X^- , ya que HgX_2 coprecipita con HgO

8

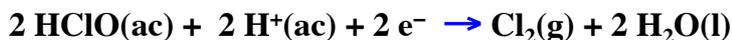
2. Acidos hipohalosos e hipohalitos

2. Oxoácidos y Oxosales de los halógenos

• 3.- Acido hipocloroso e hipocloritos: propiedades redox

▪ a) poder oxidante HClO ($pK_a = 7,5$)

– oxidante fuerte \rightarrow se reduce a $Cl_2(g)$



– HClO actúa como bactericida \rightarrow puede atravesar las membranas celulares

▪ b) oxoanión ClO^- es menos oxidante \rightarrow se reduce a ... Cl^- ; $E^{0'}(ClO^-/Cl^-) = +0,89 V$



	$E^0(V)$
HClO/ Cl_2	1,64
Cl_2/Cl^-	1,36

• 4.- Hipocloritos: síntesis

▪ se han aislados hipocloritos \rightarrow de cationes poco polarizantes

– alcalinos / alcalinotérreos más pesados (Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+})

▪ importantes comercialmente $\rightarrow NaClO$ y $Ca(ClO)_2$

▪ debido a su poder oxidante \rightarrow aplicaciones como desinfectantes y blanqueantes

9

2. Acidos hipohalosos e hipohalitos

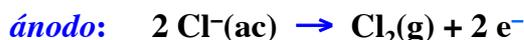
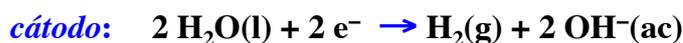
2. Oxoácidos y Oxosales de los halógenos

• 4.1.- hipoclorito de sodio, NaClO

▪ a) preparación industrial

– electrolisis de salmuera

semirreacciones:



– cuba electrolítica con agitadores \rightarrow mezclar Cl_2 anódico y OH^- catódico (*)



– ¿por qué hay que enfriar reactor ($t^a < 70^\circ C$)?

» evitar dismutación del $ClO^- \rightarrow ClO_3^-/Cl^-$

» ClO^- cinéticamente estable (en frío)

– $NaClO(s)$ no es estable

▪ b) aplicaciones de la lejía $NaClO(ac)$

– lejía comercial \rightarrow mezcla equimolar de $NaClO(ac)$ y $NaCl(ac)$

– blanquear y decolorar pulpa de madera y textiles

– como desinfectante

(*) modificar instalación pero ... mantener separación de H_2 y Cl_2

10

2. Ácidos hipohalosos e hipohalitos

2. Oxoácidos y Oxosales de los halógenos

• 4.1.- hipoclorito de sodio, NaClO

- b) aplicaciones de la lejía NaClO(ac)

– *lejía comercial* → mezcla equimolar de NaClO(ac) y NaCl(ac)

– *riesgos* como desinfectante doméstico → accidentes frecuentes (*incluso muertes*)

» *al mezclar lejía con productos de limpieza ácidos* (p. ej. HSO₄⁻)

– ¿por qué? ClO⁻(ac) + H⁺(ac) → HClO(ac)



(reacción de *comproportionación*)

• 4.2.- Hipoclorito de calcio Ca(ClO)₂

- a) se vende como Ca(ClO)₂(s) → polvo de blanquear

- b) síntesis → pasar una corriente de Cl₂ por una suspensión de Ca(OH)₂



» ¿cómo se separa Ca(OCl)₂·2H₂O de CaCl₂? → filtrar

	E°(V)
HClO/Cl ₂	1,64
Cl ₂ /Cl ⁻	1,36

11

3. Ácidos halosos y halitos

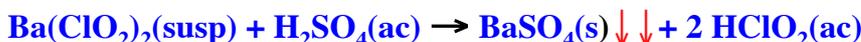
2. Oxoácidos y Oxosales de los halógenos

- a) HXO₂ y XO₂⁻ → no se forman en reacciones de dismutación de X₂

- b) sólo HClO₂ está bien caracterizado → buen agente oxidante

- c) obtención disolución acuosa de *ácido cloroso*, HClO₂(ac)

- suspensión de Ba(ClO₂)₂ tratada con H₂SO₄



– separar por filtración

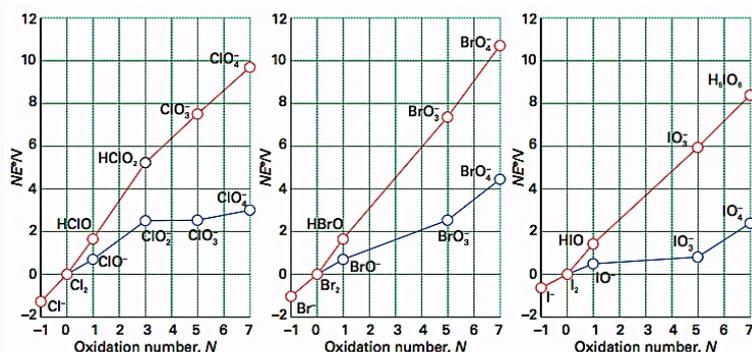


Figure 17.14 Frost diagrams for chlorine, bromine, and iodine in acidic solution (red line) and in basic solution (blue line).

(de: P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, F. A. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, 5th ed, W. H. Freeman and Co, 2010)

- d) acidez HClO₂ moderada (m = 1)

- similar al HSO₄⁻ (pK_a ≈ 2)

- e) sin importancia práctica

- HBrO₂ → serias dudas de que exista

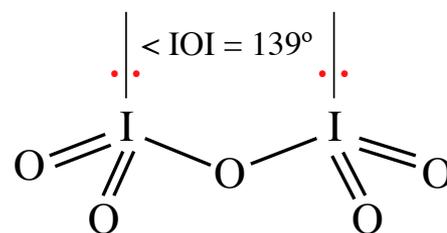
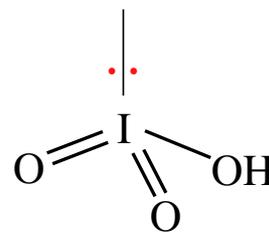
- HIO₂ → parece que no existe

12

4. Ácidos hálidos y halatos

2. Oxoácidos y Oxosales de los halógenos

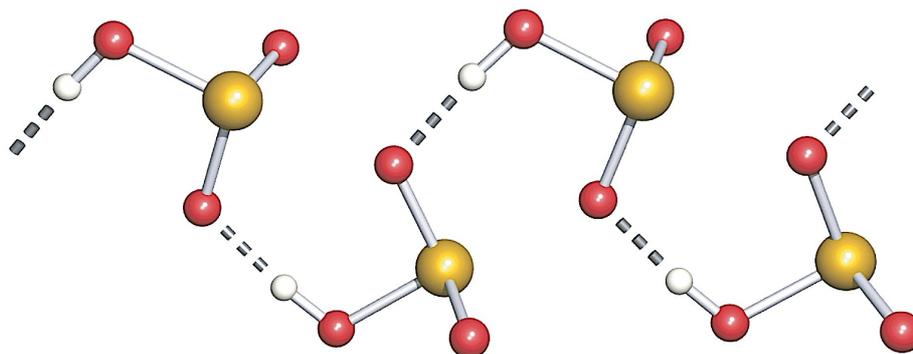
- 1.- HXO_3 (¿m?)
 - $m = 2 \rightarrow$ ácidos fuertes
 - buenos agentes oxidantes
 - $\text{HIO}_3 \rightarrow$ único aislado
- 2.- $\text{HIO}_3 \rightarrow$ sólido cristalino blanco
 - ¿estructura HO-IO_2 ?
 - $d(\text{I-OH}) = 1,89 \text{ \AA}$; $d(\text{I-O}) = 1,82 \text{ \AA}$ (componente π)
 - estructura \rightarrow piramidal
 - preparación:
 - $\text{I}_2 +$ oxidante energético $\rightarrow \text{HIO}_3$
 - » oxidantes: $\text{HNO}_3(\text{conc})$, H_2O_2 , O_3 , ...
 - $\text{HIO}_3(\text{s})$ a 200°C en corriente aire seco $\rightarrow \text{I}_2\text{O}_5(\text{s})^{(*)}$
 - $$2 \text{HIO}_3(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} \text{I}_2\text{O}_5(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$$
 - utilización $\text{I}_2\text{O}_5 \rightarrow$ determinación cuali- y cuantitativa de CO del tubo de escape de automóviles



(*) condensación

13

2. Oxoácidos y Oxosales de los halógenos



In the solid state, molecules of HIO_3 form hydrogen-bonded chains. The structure was determined by neutron diffraction [K. Staahl (1992) *Acta Chem. Scand.*, vol. 46, p. 1146]. Colour code: I, gold; O, red; H, white.

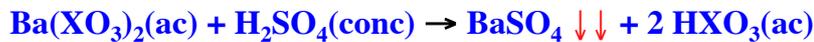
(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Ed. Ltd, 2008)

14

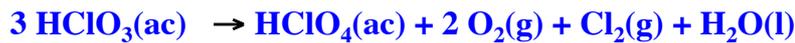
4. Acidos hálícos y halatos

• 3.- HClO₃ y HBrO₃

- sólo existen en disolución
- ¿cómo se prepara una disolución *limpia*?



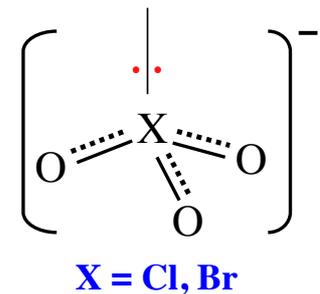
- cuando se concentran se descomponen



solubilidad	Ba(ClO ₃) ₂
(g /100g H ₂ O)	37,9 (1,24 M)

• 4.- Halatos XO₃⁻

- menos oxidantes que sus oxoácidos
- ¿estructura?
 - piramidal



(*) Ba(ClO₃)₂ se obtiene por síntesis indirecta

4. Acidos hálícos y halatos

• 4.- Halatos XO₃⁻

- d(XO) < d(X-O) enlace simple,
- ¿qué nos indica?
 - enlace con carácter múltiple
 - » (componente π)

X	ángulo	distancia XO (Å)	
	OXO	exptal	enlace simple
Cl	106,7°	1,57	1,73
Br	111,8°	1,68	1,88
I (*)	99°	“1,82”	2,07

(*) pseudocoordinación 6

• 5.- Cloratos ClO₃⁻

- se han aislado bastantes cloratos
 - relativamente estables, agentes oxidantes
- la mayoría solubles en agua (¿KClO₃? ... poco soluble)
- importantes comercialmente → NaClO₃ y KClO₃

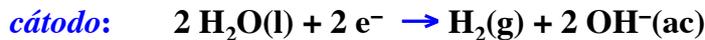
solubilidad	NaClO ₃	KClO ₃
(g /100g H ₂ O)	100 (9,4 M)	8,61 (0,7 M)

4. Acidos hálidos y halatos

• 5.1.- Clorato de sodio NaClO₃

▪ a) ¿cómo se obtiene industrialmente?

– electrolisis de salmuera → como en NaClO pero ... calentando ($t^a > 70\text{ }^\circ\text{C}$)



– cuba electrolítica con agitadores → mezclar Cl₂ anódico y OH⁻ catódico

» pero mantener separación Cl₂/H₂

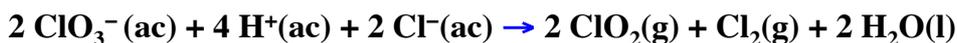
– calentar reactor (~75°C) → dismutación a ClO₃⁻/Cl⁻



▪ b) aplicaciones

– principalmente → producción *in situ* de ClO₂ (inestable)

» (para desinfección agua y blanqueo pulpa papel)



(*) solubilidad g /100g H₂O ; (M)

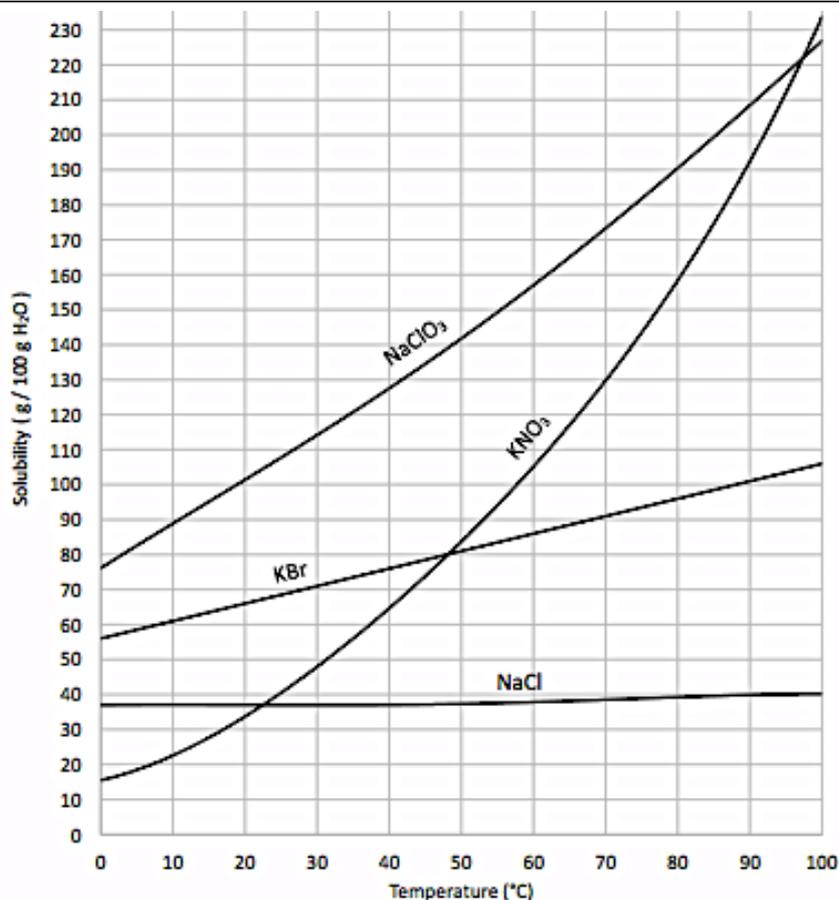
	NaCl	NaClO ₃
20°C	36 (6,1 M)	100 (9,4 M)
80°C	40 (6,8 M)	190 (17,8 M)

Potenciales redox

(pH = 0)	E°(V)
ClO ₃ ⁻ /Cl ₂	1,44
ClO ₃ ⁻ /ClO ₂	1,18
ClO ₂ /Cl ⁻	~1,4
Cl ₂ /Cl ⁻	1,36

(*) NaCl es menos soluble y la solubilidad del NaCl varía poco con la temperatura: ↓ NaCl

17



4. Ácidos hálidos y halatos

solubilidad	KCl	NaClO ₃	NaCl	KClO ₃	KClO ₄
(g /100g H ₂ O)	35,5	100	36	8,61	2,67
[M] aproximada	5,4	9,4	6,1	0,7	0,21

• 5.2.- Clorato de potasio KClO₃

- puede explotar si se mezcla con agentes reductores

▪ a) preparación

– *metátesis* (transposición) química con clorato de sodio



▪ b) cuando se calienta → se descompone

– a $t^a < 360^\circ\text{C}$ (p. f.) → **dismutación** $4 \text{KClO}_3(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} \text{KCl}(\text{s}) + 3 \text{KClO}_4(\text{s})$

– ¿cómo separamos KClO₄(s) de KCl(s)? → **disolver KCl con agua y filtrar**

» *Ruta de síntesis química de perclorato potásico*

– a $t^a > 360^\circ\text{C}$ (p. f.) $2 \text{KClO}_3(\text{l}) \xrightarrow{\Delta} 2 \text{KCl}(\text{s}) + 3 \text{O}_2(\text{g})$

▪ c) aplicaciones KClO₃

- fabricación de explosivos, fuegos artificiales (pirotecnia)
- producción de cerillas de seguridad

19

5. Ácidos perhálidos y perhalatos

2. Oxoácidos y Oxosales de los halógenos

• 1.- Características generales

▪ a) ¿dismutación XO₃⁻?



– sólo espontánea la dismutación del ClO₃⁻

– *pero...* cinética lenta incluso a 100°C

X	Cl	Br	I
K	10 ²⁹	10 ⁻³³	10 ⁻⁵³

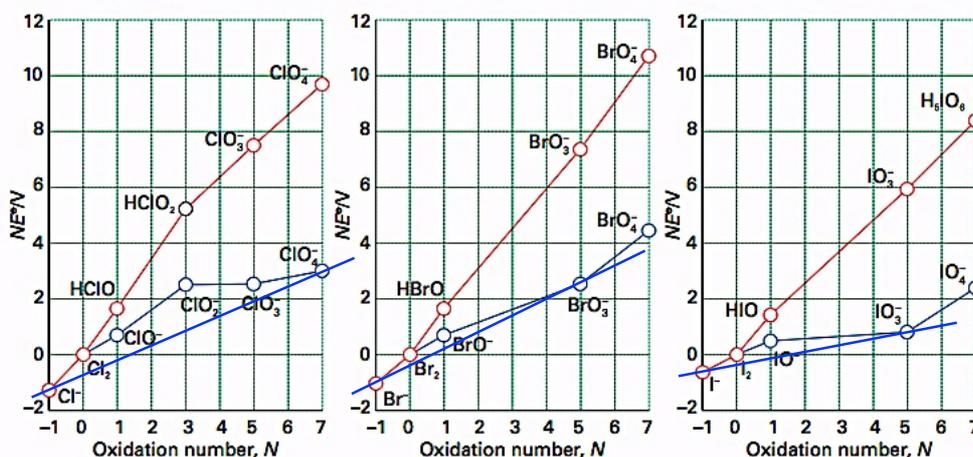


Figure 17.14 Frost diagrams for chlorine, bromine, and iodine in acidic solution (red line) and in basic solution (blue line).

▪ b) ácidos HXO₄

– HClO₄ y HIO₄ bien caracterizados desde hace tiempo

– HBrO₄ se preparó en 1968

20

5. Acidos perhállicos y perhalatos

2. Oxácidos y Oxosales de los halógenos

1.- Características generales

- c) poder oxidante
 - buenos agentes oxidantes

2.- Acido perbrómico y perbromatos

- a) no se consiguieron obtener hasta 1968
 - intentos con O_3 , $S_2O_8^{2-}$, ... → fallidos
 - Pauling → justificó teóricamente que debían ser inestables
 - » no se podrían aislar

- b) 1968 E. H. Appelman (USA) descubrió una ruta de síntesis para el *elusivo/escurridizo* perbromato

– oxidante → difluoruro de xenon; $E^\circ[XeF_2(ac)/Xe(g)] = +2,64 V$



Potenciales redox (pH = 0) $E^\circ(V)$	
BrO_4^-/BrO_3^-	1,85
H_5IO_6/IO_3^-	1,60
ClO_4^-/ClO_3^-	1,20

Potenciales redox (pH = 0) $E^\circ(V)$	
BrO_4^-/BrO_3^-	1,85
“ O_3/H_2O ”	2,07
$S_2O_8^{2-}/HSO_4^-$	2,12

21

5. Acidos perhállicos y perhalatos

2. Oxácidos y Oxosales de los halógenos

2.- Acido perbrómico y perbromatos

- c) síntesis industrial $\{E^\circ[BrO_4^-/BrO_3^-] = +1,03 V\}$:
$$F_2(g) + BrO_3^-(ac) + 2 OH^-(ac) \rightarrow BrO_4^-(ac) + 2 F^-(ac) + H_2O(l)$$
- d) ¿por qué fallaron los intentos con O_3 , y con $S_2O_8^{2-}$?
 - problemas cinéticos
- e) ¿son estables las disoluciones de $HBrO_4(ac)$?
 - se puede concentrar hasta 6 M (55%) sin descomposición
 - » estable indefinidamente incluso a $\sim 100^\circ C$
 - se puede concentrar hasta 83% pero es inestable
 - $[HBrO_4(ac)] > 6M \rightarrow$ descomposición al azar pero *sin explosión*
- f) propiedades oxidantes
 - en disolución diluída → oxidante lento a $25^\circ C$
 - $HBrO_4(ac)$ 3M → oxida rápidamente al acero inoxidable

22

• 3.- Acido perclórico, HClO_4

- único oxoácido de cloro aislado, p. e. $\approx 90\text{ }^\circ\text{C}$ (se descompone)

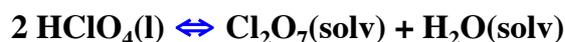
- a) ¿cómo se obtiene el HClO_4 ?



– destilar a presión reducida (10–20 torr) [$\uparrow \text{HClO}_4(\text{g}) \rightarrow$ se desplaza equilibrio]

– líquido incoloro aceitoso, higroscópico \rightarrow peligroso

– $\text{HClO}_4(\text{l})$ no es sustancia pura \rightarrow descomposición parcial en su óxido

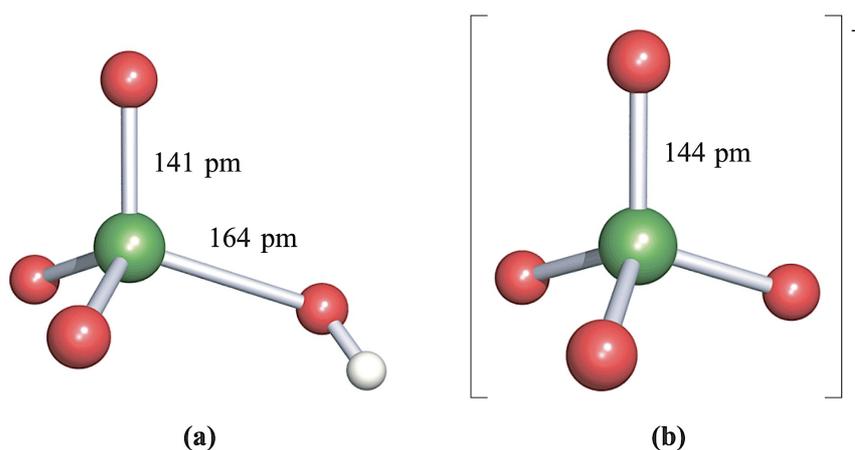


- b) peligrosidad \rightarrow poderoso agente oxidante

– en presencia de sustancias fácilmente oxidables

» Cl_2O_7 es la causa de la descomposición *explosiva* del $\text{HClO}_4(\text{l})$

– frente a la materia orgánica \rightarrow explosión



Structures of (a) perchloric acid (vapour state), in which one Cl–O bond is unique, and (b) perchlorate ion, in which all Cl–O bonds are equivalent. Colour code: Cl, green; O, red; H, white.

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

5. Acidos perhálícos y perhalatos

2. Oxoácidos y Oxo sales de los halógenos

• 3.- Acido perclórico, HClO_4

- c) acidez $\text{HClO}_4 \rightarrow$ ácido más fuerte conocido ($\text{pK}_a = -10$)
 - **dador de protones frente a,**
 - » ácido acético, HNO_3 y H_2SO_4
- d) poder oxidante
 - HClO_4 (diluído) \rightarrow oxidante débil
 - » Zn(s) reduce H^+ a $\text{H}_2 \rightarrow$ no reduce al ClO_4^-
 - » disol. diluída fría $\text{HClO}_4 \rightarrow$ razonablemente segura
 - HClO_4 (conc) \rightarrow disolución acuosa $\sim 60\%$
 - » suele usarse como oxidante potente
 - » oxidación de aleaciones metálicas para su análisis
 - » ¡¡usar campanas especiales para estas oxidaciones!!

25

5. Acidos perhálícos y perhalatos

2. Oxoácidos y Oxo sales de los halógenos

• 3.- Percloratos, ClO_4^-

- a) solubilidad percloratos iónicos
 - anión $\text{ClO}_4^- \rightarrow$ voluminoso ($r \approx 2,26 \text{ \AA}$)
 - con cationes voluminosos K^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+ \rightarrow$ sales poco solubles
 - con cationes más pequeños Li^+ , $\text{Na}^+ \rightarrow$ sales muy solubles
 - » solubilidad: $\text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$

solubilidad	LiClO_4	NaClO_4	KClO_4	RbClO_4	CsClO_4	NH_4ClO_4	$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$
(g/100g H_2O)	58,7(5,5)	209,8(17,1)	2,67(0,21M)	1,28	1,97	20,2 (1,7M)	188 (7,8M)

- b) estabilidad percloratos alcalinos
 - **térmicamente estables**
 - $\text{LiClO}_4 \rightarrow$ se puede calentar hasta 300°C
- c) los más importantes $\rightarrow \text{NaClO}_4, \text{KClO}_4, \text{NH}_4\text{ClO}_4$

temperatura ($^\circ\text{C}$) sin que se descompongan

LiClO_4	300
NaClO_4	480
KClO_4	400

26

• 3.- Percloratos, ClO_4^-

▪ c) ¿cómo se obtienen?

- i) ¿dismutación de $\text{ClO}_3^-(\text{ac}) \rightarrow \text{ClO}_4^-$ y Cl^- ?
 - » espontánea, pero ... \rightarrow no viable cinéticamente
- ii) se preparan por oxidación anódica de cloratos

▪ d) síntesis industrial y aplicaciones de NaClO_4

- oxidación electrolítica de NaClO_3 $\{E^\circ[\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-] = +1,20 \text{ V}\}$
 - ánodo: $\text{ClO}_3^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{ClO}_4^-(\text{ac}) + 2 \text{H}^+(\text{ac}) + 2 \text{e}^-$
 - cátodo: $2 \text{H}^+(\text{ac}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$
- NaClO_4 : por su solubilidad y baja capacidad coordinante anión ClO_4^-
 - » predilecto de los químicos inorgánicos para ajuste fuerza iónica
 - » para aislar grandes cationes complejos p. ej. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2 \downarrow \downarrow$
 - » \rightarrow determinación gravimétrica de níquel

• 3.- Percloratos, ClO_4^- ▪ e) síntesis industrial de KClO_4 y de NH_4ClO_4

- metátesis (transposición) química con perclorato sódico

▪ f) aplicaciones de KClO_4

- fuegos artificiales y luces de bengala

▪ g) perclorato amónico: NH_4ClO_4 (higroscópico)

- consumo anual USA $\sim 3 \cdot 10^4 \text{ T}$
- $t^\circ > 200 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{NH}_4\text{ClO}_4 \rightarrow$ deflagra con llama amarilla
- “deflagración” \rightarrow arder con llama pero sin explosión



solubilidad	KCl	NaClO_4	KClO_4	NaCl	NH_4ClO_4	NH_4Cl
(g /100g H_2O)	35,5	209,8	2,67	36	20,2	39,5
[M] aproximada	5,4	17,1	0,21	6,1	1,7	7,3

• 3.- Percloratos, ClO_4^-

▪ g) perclorato amónico: NH_4ClO_4

– principal utilización → *Programa Lanzadera Espacial*

» lanzamiento transbordador espacial → 850 T de NH_4ClO_4

» combustible sólido en cohetes espaciales junto con Al



– 2 plantas en USA para su obtención

– ubicadas en Henderson → *suburbio* de Las Vegas (Nevada)

– lugar ubicación atractivo por,

» electricidad barata de la presa Hoover

» clima seco → facilita manipulación del NH_4ClO_4 (higroscópico)

– 4 Mayo 1988 → descomposición a escala masiva en una de las plantas que almacenaba 4000 T

» explosiones en serie → *destrucción 50%* capacidad productiva USA

» heridos e incluso muertes, (elevados daños materiales)

» daños afectaron → edificios a 30 Km alrededor factoría



5. Acidos perhállicos y perhalatos

• 4.- Acido peryódico y peryodatos

▪ a) existe como ión IO_4^- y en formas hidratadas

– en disolución y aisladas en forma cristalina

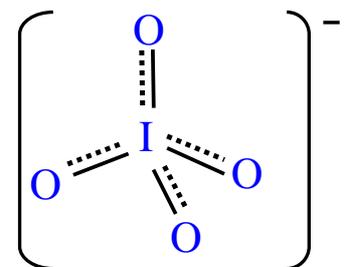
– HIO_4 → ácido metaperyódico

» $\text{HIO}_4(\text{s}) \rightarrow \text{n.c. (I)} = 6$

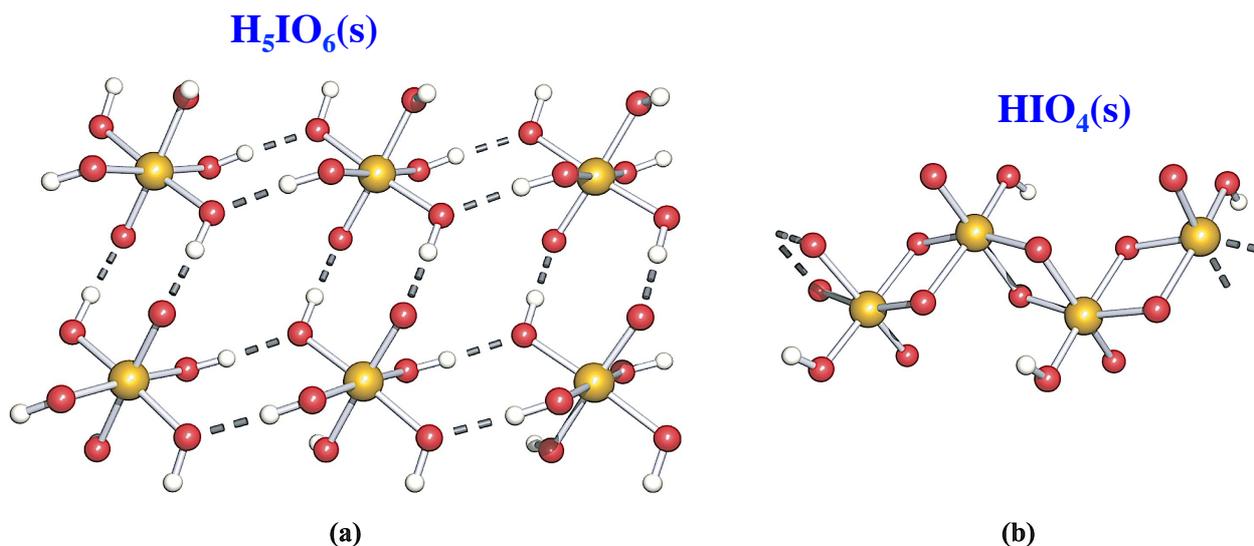
– H_5IO_6 → ácido paraperyódico

» mayor tamaño del átomo de I permite coordinación 6

▪ b) estructura peryodatos



	geometría	d (I-O) Å	ángulo OIO	nº enlaces		orden enlace
				σ	π	
IO_4^-	tetraédrica	1,79	109,6°	4	3	1+3/4
IO_6^{5-}	octaédrica	1,93	90°	6	1	1+1/6



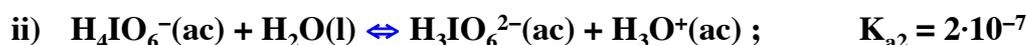
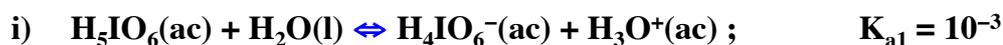
(a) Part of the 3-dimensional hydrogen-bonded network in crystalline H₅IO₆ (determined by neutron diffraction) [Y.D. Feikema (1966) *Acta Crystallogr.*, vol. 20, p. 765]. (b) Part of one chain of *cis*-edge sharing octahedra in crystalline HIO₄ (determined by combined X-ray and neutron diffraction) [T. Kraft *et al.* (1997) *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 36, p. 1753]. Colour code: I, gold; O, red; H, white.

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

5. Ácidos perhálícos y perhalatos

• 4.- Ácido peryódico y peryodatos

▪ c) equilibrios en disolución acuosa



– coexisten varias especies en equilibrio

– peryodatos → poco solubles en agua

– si se adiciona M(OH) precipita la sal más insoluble

– disolución de H₅IO₆(ac)

» se adiciona CsOH → CsIO₄ ↓ ↓

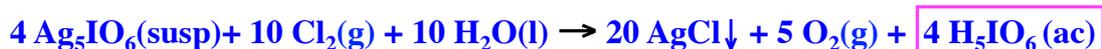
» se adiciona NaOH → Na₂H₃IO₆ ↓ ↓

• 4.- Ácido peryódico y peryodatos

- d) Obtención de $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$, H_5IO_6 , HIO_4



- (3) pasar Cl_2 por la suspensión acuosa de Ag_5IO_6 ,



filtrar y cristalizar $\text{H}_5\text{IO}_6(\text{s})$ por evaporación del disolvente

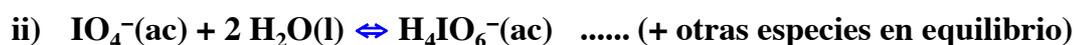
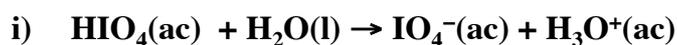
- (4) deshidratar H_5IO_6 calentando a 100°C al vacío,



• 4.- Ácido peryódico y peryodatos

- e) $\text{HIO}_4 \rightarrow$ higroscópico

– se disuelve en agua exotérmicamente



– al calentar \rightarrow se descompone: $2 \text{HIO}_4(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} \text{I}_2\text{O}_5(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

- f) principales características ácidos peryódicos: *Resumen*

– ácidos más débiles que el ácido yódico

» mientras HIO_3 ($\text{pK}_a \cong -2$) \rightarrow similar al HClO_3

» paraperyódico (¿ “m”? ; $\text{K}_{a1} \sim 10^{-3}$)

– agentes oxidantes enérgicos

» reaccionan suave y rápidamente

» uso como reactivos analíticos

» uso en oxidaciones selectivas en Q.O.

1. Características generales

3. Oxidos de los halógenos

- 1.- estabilidad
 - muchos son inestables
 - tienden a explotar
 - » cuando se les expone a la luz o se les somete a choques
 - la estabilidad aumenta al aumentar el estado de oxidación
 - los más estables → los de I
 - siguen los de cloro
 - los de bromo → se descomponen a tª ambiente
- 2.- sólo los de cloro tienen cierta importancia

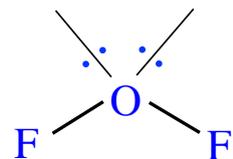
E.O.	-1	+1	+4	+5	+6	+7	Otros
Fluoruros	OF ₂ O ₂ F ₂	---	---	---	---	---	O ₄ F ₂
Oxidos	---	Cl ₂ O Br ₂ O	ClO ₂ BrO ₂	---	Cl ₂ O ₆ ---	Cl ₂ O ₇ ---	Cl ^I OCl ^{VII} O ₃ I ₄ O ₉ , I ₂ O ₄
				I ₂ O ₅			

35

2. Oxidos de Flúor

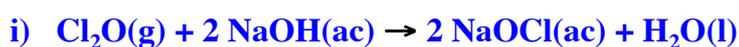
3. Oxidos de los halógenos

- OF₂(g) → único compuesto estable de O y F
 - a t ~ 200 °C se descompone en sus elementos
 - único compuesto caracterizado con Oxígeno en EO = +2
 - gas amarillo pálido muy tóxico que condensa a -145,3°C
 - ¿estructura? → molécula angular (FOF = 103°)



3. Oxidos de Cloro

- todos ΔH_f° → positiva
 - baja energía de activación para la descomposición
 - óxidos muy inestables → tienden a explotar
- 1.- Cl₂O(g)
 - gas amarillo-marrón; molécula angular (ClOCl = 111°)
 - comercialmente importante
 - se usa en la obtención de hipocloritos y de compuestos clorados



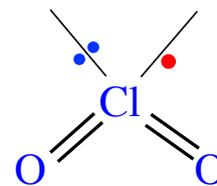
36

3. Oxidos de Cloro

3. Oxidos de los halógenos

• 2.- ClO₂ (dióxido de cloro)

- a) comercialmente → óxido de halógeno más importante
 - ~ 10⁶ T/año
- b) molécula impar
 - poca tendencia a dimerizarse
 - » electrón desapareado → deslocalizado sobre la molécula
 - d(Cl–O) = 1,40 Å → indica doble enlace (simple 170 pm)
 - ¿estructura? → molécula angular (ángulo OClO = 118°)
- c) inestable
 - ClO₂(l) → color rojo (p. e. = 11°C)
 - » explota a t^a > –40°C
 - ClO₂(g) → color amarillo
 - » explota si su presión parcial supera 500 mmHg
 - se genera *in situ* y se diluye con aire o CO₂



37

3. Oxidos de Cloro

3. Oxidos de los halógenos

• 2.- ClO₂ (dióxido de cloro)

- d) Aplicaciones
 - oxidante energético [E°ClO₂/Cl⁻] = 1,50 V
 - » se utiliza diluido con N₂ o CO₂ → menos peligroso
 - blanqueado de la harina de trigo
 - » 30 veces más eficaz que el Cl₂(g)
 - blanqueado pulpa de celulosa
 - » fabricación de papel blanco
 - » preferible al Cl₂ → no genera residuos clorados peligrosos
 - potabilización del agua
 - » no clora los contaminantes orgánicos del agua
 - » evita el problema de los halometanos cancerígenos
 - » muy soluble en agua → disolución verde relativamente estable

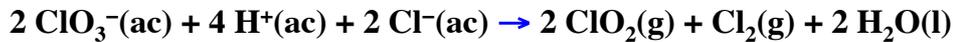
38

3. Oxidos de Cloro

• 2.- ClO₂ (dióxido de cloro)

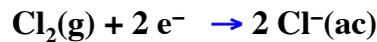
▪ e) síntesis

– reducción de Cl(+5) con Cl(-1) en medio fuertemente ácido



– i) USA → se elimina el Cl₂(g) reduciéndolo con SO₂(g)

semirreacciones:



– ii) proceso alemán

» separa el Cl₂(g) del ClO₂(g) (diferentes p. e.'s)

» el Cl₂ se hace reaccionar con H₂ → 2 HCl que se recicla

4. Oxidos de Yodo

• I₂O₅ (pentóxido de diyodo)

▪ sólido blanco → termoquímicamente estable ($\Delta H_f^\circ = -158 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

▪ síntesis → 1813

– J. L. Gay Lussac y H. Davy (independientemente)

▪ determinación estructural definitiva → 1970

– estructura O₂I–O–IO₂: grupos piramidales IO₃ comparten un O

– ángulo IOI = 139°, d(I–O)_{puente} = 1,93Å; d(I–O)_t = 1,78Å (componente π)

▪ preparación

– deshidratación del HIO₃ en corriente aire seco a 200°C



▪ muy soluble en agua formando HIO₃

▪ capaz de oxidar al CO rápida y completamente a t^a ambiente (*)

