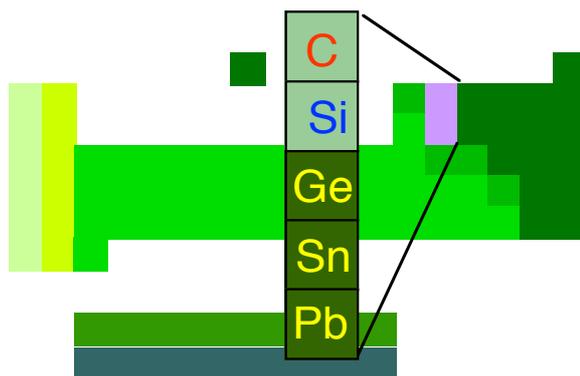




Facultat  
de Química

VNIVERSITAT DE VALÈNCIA

## Tema 6C. Química del Silicio



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



Facultat  
de Química

## Tema 6C. Química del Silicio

### Indice

- 1.- Estado natural, obtención y aplicaciones del Si
- 2.- Sílice. Silicatos
  - clasificación de los silicatos
    - aniones individuales
    - aniones lineales (cadenas simples y dobles)
    - aniones laminares
    - aniones tridimensionales: aluminosilicatos
- 3.- Otros compuestos del silicio
  - silanos
  - tetrahaluros de silicio

## 1. Silicio

## 1. Estado natural, Obtención y aplicaciones

### • 1.- estado natural

- **Silicio** → ~27% masa corteza terrestre
  - 2º más abundante en la Tierra (OSiAl)
- no se encuentra como elemento libre
  - se encuentra formando oxocompuestos
    - » sílice y silicatos (contienen enlaces Si–O)
- **Silicio** → sólido cristalino gris, de aspecto metálico
  - de baja conductividad eléctrica
    - » no metal/semimetal



(adaptada de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 4th ed, W. H. Freeman and Co, 2000)

### • 2.- Obtención de Si y purificación

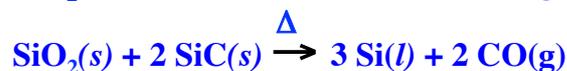
- 2.1.- *Obtención de Silicio* (grado metalúrgico)
  - reducción del SiO<sub>2</sub> con C
  - calentar coque con “exceso” de SiO<sub>2</sub> (cuarzo, o arena)

3

## 1. Silicio

## 1. Estado natural, Obtención y aplicaciones

- 2.1.- *Obtención de Silicio* (grado metalúrgico)
  - calentar coque con exceso de SiO<sub>2</sub> (cuarzo, o arena)
    - » a t<sup>a</sup> > 2000 °C en horno eléctrico
  - es fácil separar el Si del SiO<sub>2</sub> en exceso
    - » Si (p. f. = 1400 °C) se drena del horno; pureza 96-99%
  - ¿por qué se utiliza un exceso de SiO<sub>2</sub>? → para evitar la formación del SiC
    - » en relación SiO<sub>2</sub>:C = 1:3 se obtiene el SiC, pero con más SiO<sub>2</sub> se forma Si



4

- 2.- Obtención y purificación de Silicio

- 2.2.- Silicio purísimo

- 1) calentar el silicio a 300 °C en corriente de HCl(g)



$$\Delta H_r^\circ = -210,3 \text{ kJ} , \Delta S_r^\circ = -135,6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

- 2) destilar repetidamente triclorosilano, SiHCl<sub>3</sub> (p. e. = 33 °C)

- » se eliminan contaminantes (B, As, etc)

- 3) reacción inversa de etapa 1) → espontánea a ~1200 °C



- » Silicio obtenido → muy puro/purísimo

- » HCl obtenido se recicla a etapa 1)

- proceso químico → *eficiente* (sólo hay que reponer pérdidas de HCl o de H<sub>2</sub>)

- 2.- Obtención y purificación de Silicio

- 2.3.- Cristales de silicio ultrapuro para celdas solares

- se obtiene mediante el proceso de *fusión por zonas*

- *Fundamento:*

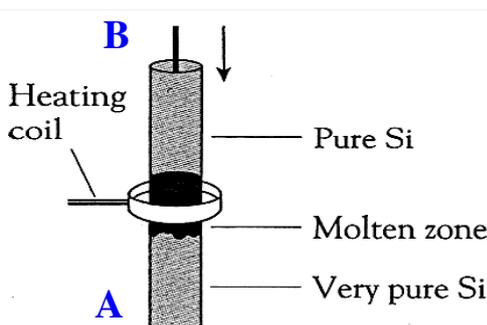
- » las impurezas son más solubles en la fase líquida

- varilla de Si purísimo se desplaza a través de una bobina eléctrica a tª elevada

- » funde localmente una pequeña zona de la varilla

- zona fundida se mueve en sentido contrario al desplazamiento de varilla

- » arrastrando las impurezas en el fundido hacia el extremo B de la varilla



- impurezas se concentran en el extremo B de la varilla

- repetir el proceso hasta nivel de pureza deseado

- » impurezas < 0,1·10<sup>-3</sup> ppm

- extremo B de la varilla se elimina

### • 3.- Aplicaciones

- preparación de aleaciones metálicas  $\sim 6 \cdot 10^5$  T/año
  - principal uso por cantidad utilizada (silicio calidad metalúrgica)
- industria electrónica
  - fabricación de dispositivos semiconductores
    - » para ordenadores y otros dispositivos electrónicos
  - requiere silicio ultrapuro (impurezas  $< 0,1 \cdot 10^{-3}$  ppm)
  - proceso de purificación muy caro
    - » silicio ultrapuro grado-electrónico es 1000 veces más caro que Si de grado-metalúrgico (pureza 98%)

### • 1.- ¿por qué son importantes?

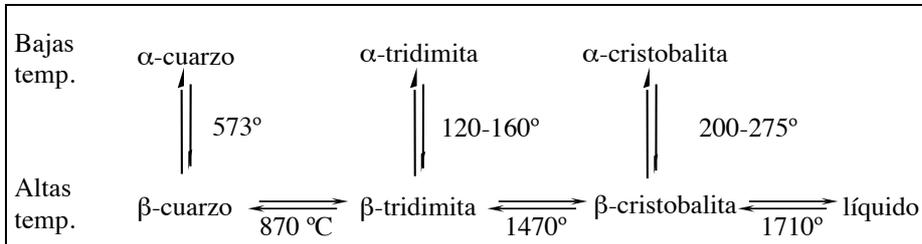
- composición corteza terrestre  $\rightarrow$  mayoritariamente *sílice* y *silicatos*
  - constituyen  $\sim 95\%$  de los componentes de las rocas y de sus productos de degradación
    - » arenas, arcillas, suelos diversos
- O, Si y Al  $\rightarrow$  elementos más comunes en la corteza terrestre (OSiAl)
  - consecuencia de la abundancia de silicatos y aluminosilicatos
- ¿materiales inorgánicos usados en construcción?
  - mayoritariamente basados en sílice y silicatos minerales
    - » silicatos naturales  $\rightarrow$  arenisca, granito, pizarra, ...
    - » materiales de fabricación  $\rightarrow$  cemento, hormigón, vidrio ordinario
- $\text{SiO}_2$   $\rightarrow$  utilizado principalmente como material óptico
  - duro, fuerte y transparente a la luz vis-UV (cubetas de cuarzo espectroscopía)

## 2. Sílice

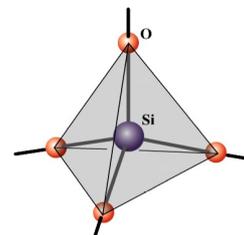
### • 2.- Sílice, SiO<sub>2</sub>

- p. f. elevado (1710°C), red 3-D covalente polarizada
- gran número de formas cristalinas de la sílice

– *polimorfismo*



- principales formas cristalinas de la sílice consisten en,
  - redes infinitas de tetraedros {SiO<sub>4</sub>} que comparten los cuatro vértices
- $\alpha$ -cuarzo → la forma cristalina más común de sílice
  - casi toda la arena se compone de partículas de cuarzo
    - » suele contener impurezas como óxidos de hierro
  - duro (7 en la escala de Mohs)



(adaptada de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 4<sup>th</sup> ed, W. H. Freeman and Co, 2000)

9

## 2. Sílice. Silicatos



cuarzo

(adaptada de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 4<sup>th</sup> ed, W. H. Freeman and Co, 2000)

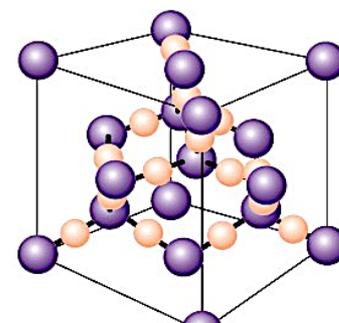
## 2. Sílice

### • 2.- Sílice, SiO<sub>2</sub>

- $\alpha$ -cuarzo → forma termoquímicamente más estable a t<sup>a</sup> ambiente
  - red infinita de tetraedros {SiO<sub>4</sub>} que comparten los cuatro vértices
    - » red de cadenas helicoidales interconectadas
    - » ópticamente activo ya que las hélices poseen sentido derecha-izquierda (dos enrollamientos diferentes)
  - en la Naturaleza se conocen formas de cuarzo coloreadas
    - » el color se debe a las impurezas



Formas impuras de sílice: amatista (izquierda) ágata (centro) y onix (derecha). (de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 4<sup>th</sup> ed, W. H. Freeman and Co, 2000)



Estructura del cuarzo:  $d(\text{Si}-\text{O}) \sim 160 \text{ pm}$ ;  $\angle (\text{Si}-\text{O}-\text{Si}) = 144^\circ$ . (de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 4<sup>th</sup> ed, W. H. Freeman and Co, 2000)

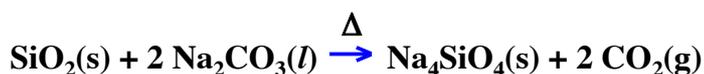
10

- 2.- Sílice, SiO<sub>2</sub>

- a 573 °C el  $\alpha$ -cuarzo [ $\angle$  (Si–O–Si) = 144°] se transforma  $\rightarrow$   $\beta$ -cuarzo
  - estructura general semejante (ángulo Si–O–Si = 155°)
  - sólo se requieren pequeños desplazamientos de los átomos
    - » no requiere ruptura de enlaces Si–O
    - » transición fácil, reversible y rápida
  - las transformaciones  $\alpha \Leftrightarrow \beta$  en un polimorfo son rápidas
- las transiciones de un polimorfo a otro implican ruptura de enlaces Si–O
  - procesos lentos
- $\alpha$ -cristobalita puede existir a t<sup>a</sup> ambiente (*metaestable*)
  - *cristobalita*  $\rightarrow$  forma cristalina poco común de sílice
- *Reactividad de la sílice*
  - óxido ¿ácido/básico?
  - muy poco reactivo

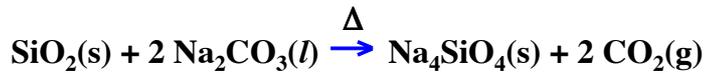
- 2.- Sílice, SiO<sub>2</sub>

- *Reactividad de la sílice*
  - óxido ácido, muy poco reactivo (inerte)
  - resistente a todos los ácidos excepto HF
    - » (ver en halógenos grabación del vidrio)
- $$\text{SiO}_2(\text{s}) + 6 \text{HF}(\text{ac}) \rightarrow \text{SiF}_6^{2-}(\text{ac}) + 2 \text{H}^+(\text{ac}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$
- resistente a las bases
  - » se disuelve lentamente por los álcalis concentrados
  - » se ataca lentamente la pared del recipiente de vidrio
- SiO<sub>2</sub> se ataca fácilmente por hidróxidos y carbonatos fundidos



- 2.- Sílice, SiO<sub>2</sub>

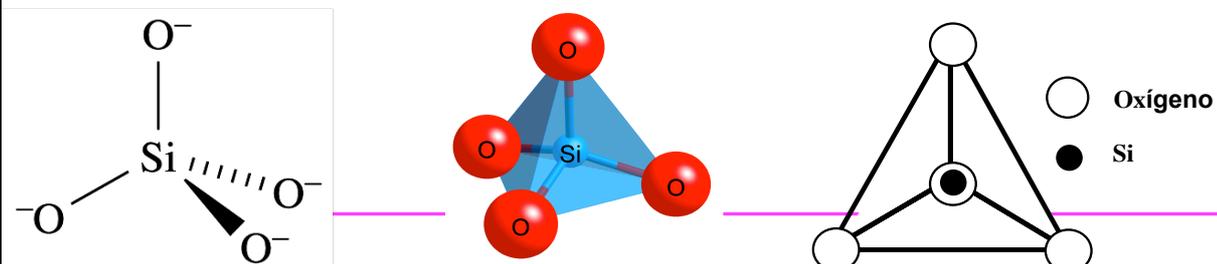
- *Reactividad de la sílice*



- » cuando el Na<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>(l) reacciona con el SiO<sub>2</sub>(s), en función de las condiciones, se puede formar el “metasilicato”, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> o el “ortosilicato”, Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>
- » tanto el *meta* como el *orto* son solubles en agua, originando un medio muy básico debido a la fuerte hidrólisis del anión silicato que origina sílice coloidal y aniones polimerizados
- » estas disoluciones se denominan *vidrio soluble*

- 1.- Características generales

- ~ 95% de las rocas de la corteza terrestre son silicatos
  - o aluminosilicatos
- generalmente son muy insolubles
  - como cabe esperar de rocas que han resistido la lluvia durante millones de años
- unidad estructural básica de los silicatos → tetraedro [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>
- enorme versatilidad estructural
  - gran tendencia del Si a formar uniones Si–O–Si muy fuertes
  - compartición de vértices entre unidades tetraédricas originan
    - » unidades individuales, cadenas, láminas y estructuras 3-D



## 2. Silicatos

### • 2.- Clasificación de los silicatos

#### ■ 1) silicatos con unidades individuales

- ortosilicatos, anión  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (A)
- pirosilicato, anión  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  (B)
- aniones cíclicos  $[\text{SiO}_3]_n^{2n-}$  (C)

#### ■ 2) silicatos en cadena y doble cadena

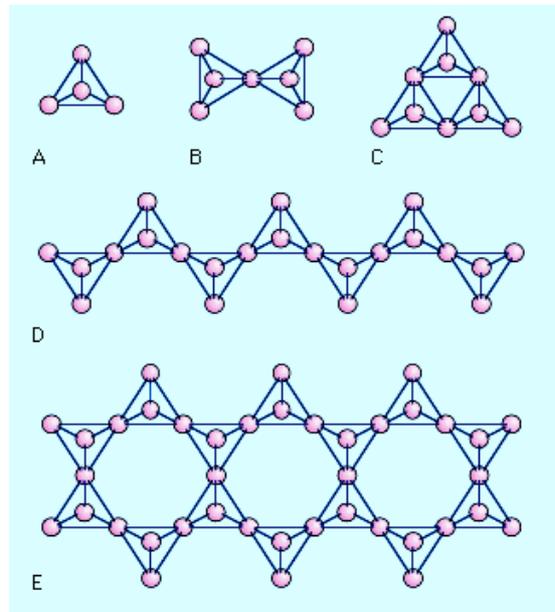
- piroxenos (D)
- anfíboles (E)

#### ■ 3) silicatos laminares

#### ■ 4) silicatos con aniones tridimensionales

- *Nota:* los silicatos naturales se formaron por cristalización de los fundidos donde estaban presentes diversos tipos de átomos

- por ello es habitual la sustitución isomórfica y raramente tienen la composición ideal de un compuesto químico simple
- a cada mineral se le adscribe una composición ideal



15

## 3. Silicatos con unidades individuales

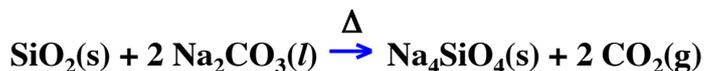
### • 1) ortosilicatos → contienen el anión $[\text{SiO}_4]^{4-}$

#### ■ silicato de zirconio, $\text{ZrSiO}_4$

- piedra preciosa *Zircón*
- *no confundir con la circonita  $\text{ZrO}_2$  (sintética)*

#### ■ ortosilicato sódico (sintético) $\text{Na}_4\text{SiO}_4$

- se prepara por reacción de  $\text{SiO}_2(\text{s})$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fundido



- soluble en agua
- *vidrio soluble* → **disolución concentrada de  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$**   
» es muy básica

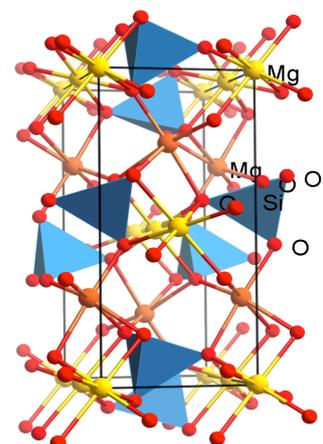
#### ■ minerales de la familia del olivino $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$

- donde tiene lugar la *sustitución de Mg por Fe (\*)*
- *forsterita ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) y fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ )* → casos extremos de la familia  $\text{Fe}_x\text{Mg}_{2-x}\text{SiO}_4$



zircón

(de: www.galleries.com)



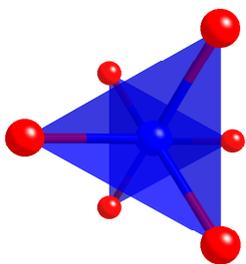
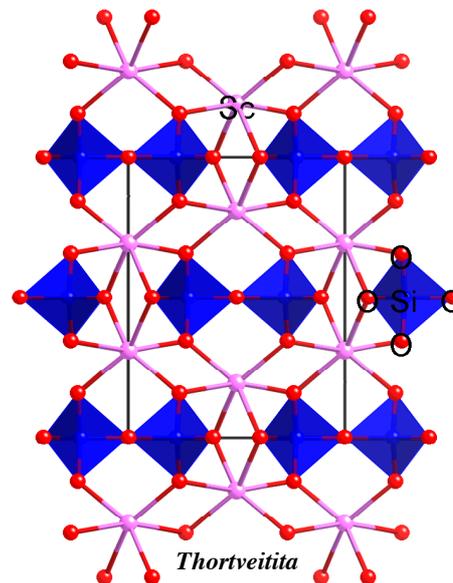
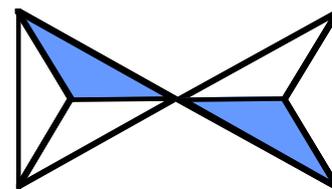
Estructura de la forsterita

(\*) radio iónico (Å):  $\text{Mg}^{2+} = 0,72$  ;  $\text{Fe}^{2+} = 0,76$

16

## 3. Silicatos con unidades individuales

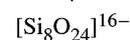
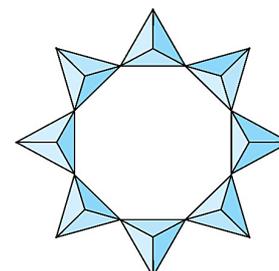
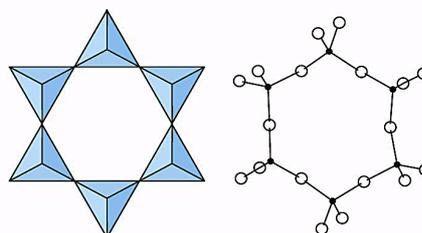
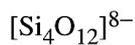
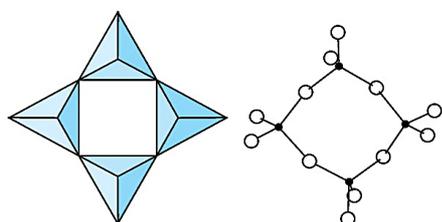
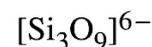
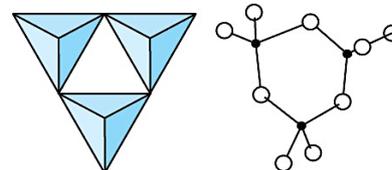
- 2) *pirosilicatos/disilicatos* → contienen el anión  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ 
  - ión pirosilicato → compartición de un átomo de oxígeno entre dos aniones silicato  $[\text{SiO}_4]^{4-}$
  - se forma al acidificar una disolución de ortosilicato  
 $2 \text{SiO}_4^{4-}(\text{ac}) + 2 \text{H}^+(\text{ac}) \rightarrow \text{Si}_2\text{O}_7^{6-}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
  - hay pocos minerales con aniones disilicato
  - se presenta en el mineral thortveitita  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 
    - fuente importante de escandio
    - los 2 tetraedros están alternados



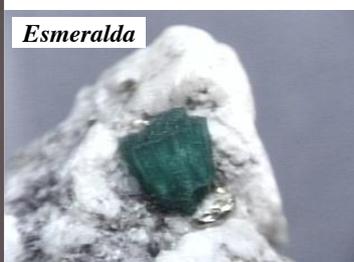
17

## 3. Silicatos con unidades individuales

- 3) aniones cíclicos
  - cada tetraedro  $\{\text{SiO}_4\}$  comparte dos vértices
    - formando un anillo → contiene el anión tetraédrico  $[\text{SiO}_3]_n^{2n-}$
  - se conocen silicatos cíclicos con  $n = 3, 4, 6$  y  $8$  tetraedros



(de: G. L. Miessler, D. A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, 4<sup>th</sup> ed, Pearson Educ. Inc., 2011)



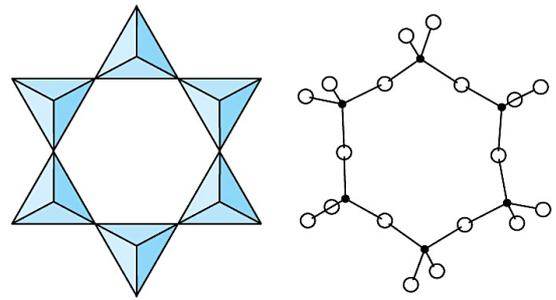
- $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-} \rightarrow$  *benitoita*  $[\text{BaTi}(\text{Si}_3\text{O}_9)]$
- $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-} \rightarrow$  *berilo*  $[\text{Be}_3\text{Al}_2\{\text{Si}_6\text{O}_{18}\}]$ 
  - dos variedades de berilo: *esmeralda* (Cr) y *aguamarina* (Fe)

(de: www.galleries.com)

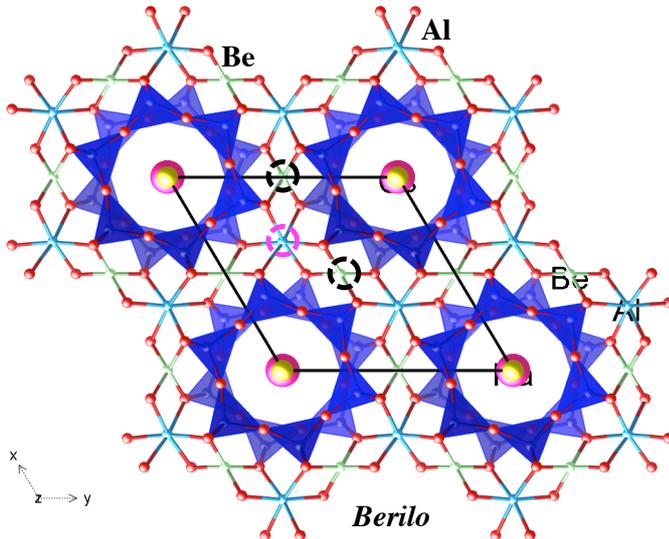
18

### 3. Silicatos con unidades individuales

- 3) berilo  $[\text{Be}_3\text{Al}_2\{\text{Si}_6\text{O}_{18}\}]$ 
  - los anillos están girados uno respecto al otro
  - formando una *columna hueca (túneles)*
    - el He suele encontrarse ocluido en Berilo
    - se puede extraer sin dañar la estructura



(de: G. L. Miessler, D. A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, 4<sup>th</sup> ed, Pearson Educ. Inc., 2011)

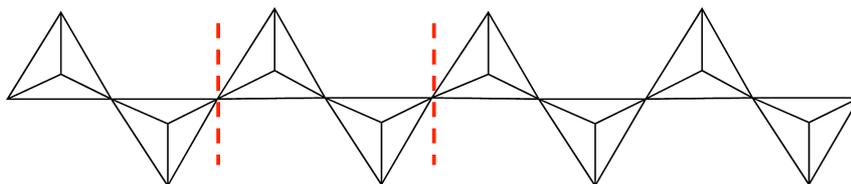


- los átomos de Be y Al se encuentran entre los anillos y los mantienen unidos
  - Be → tetracoordinado por átomos de oxígeno de 4 anillos distintos
  - Al → hexacoordinado, 6 átomos de oxígeno de diferentes anillos

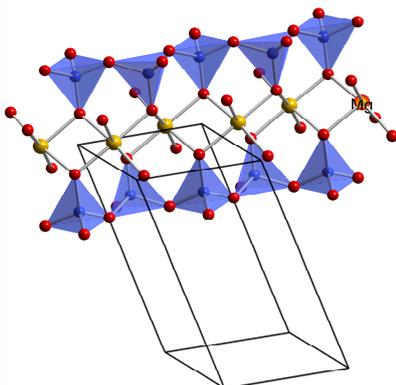
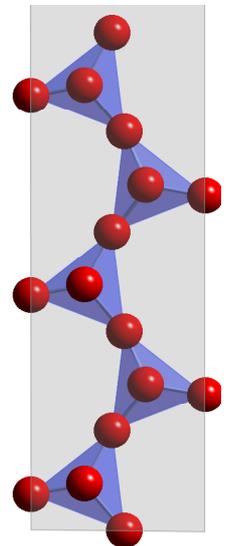
19

### 4. Silicatos con unidades lineales

- 1) cadenas simples infinitas
  - cada tetraedro  $\{\text{SiO}_4\}$  comparte dos vértices formando una *cadena infinita*
    - ¿relación Si:O? 2 : 6 → aniones lineales  $[\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}]_\infty$



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



- empaquetamiento en el cristal
  - cadenas paralelas unidas entre sí por cationes
- minerales de la familia de los *piroxenos*
  - *diópsido*  $[\text{CaMgSi}_2\text{O}_6]$  (el más importante)
  - *espodumeno*  $[\text{LiAlSi}_2\text{O}_6]$ , *jadeita*  $[\text{NaAlSi}_2\text{O}_6]$

20

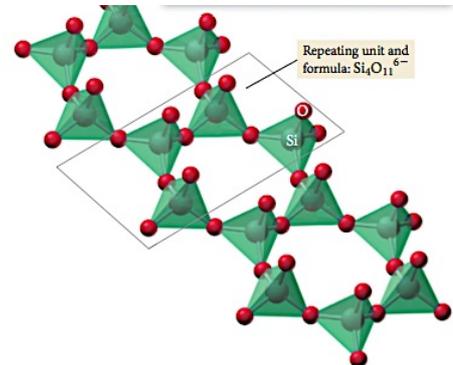
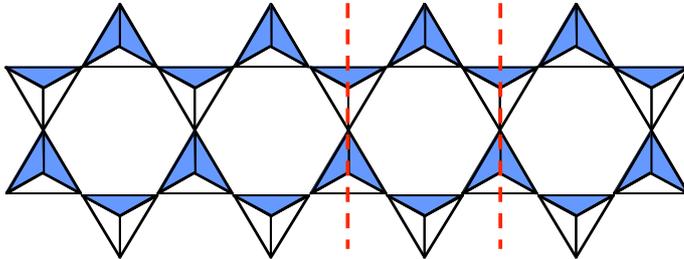
## 4. Silicatos con unidades lineales

## 2. Silicatos

### • 2) cadenas dobles infinitas

- formación de enlaces transversales entre dos cadenas  $[\text{SiO}_3]^{2-}_\infty$  formando una *cadena doble infinita*

– ¿relación Si:O? 4:11 → aniones lineales  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}_\infty$



(de: N. J. Tro, *Chemistry*, 3<sup>rd</sup> ed, Pearson Ed. Inc, 2014)

### • minerales de la familia de los anfíboles

- cationes que unen estas bandas determinan la identidad del mineral

– *crocidolita*  $\text{Na}_2\text{Fe}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$ , conocida como *asbesto azul* (; muy peligroso!!) (\*)

- los cationes ocupan las posiciones de coordinación determinadas por oxígenos de la banda y oxígenos-OH adicionales

(\*) *crocidolita*, ¿ $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ? →  $\text{Na}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$

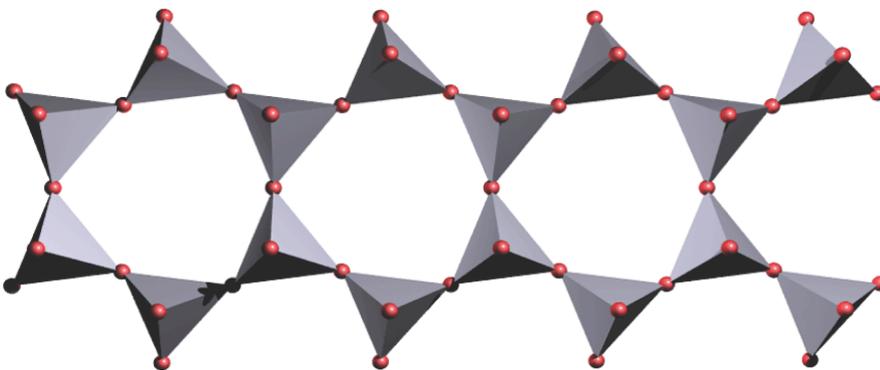
21

## 4. Silicatos con unidades lineales

## 2. Silicatos

### • 2) cadenas dobles infinitas

- *tremolita*,  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$ , → anfíbol constituyente del amianto natural



Part of one of the double chains of general formula  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6n-}_n$  present in the mineral tremolite.

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

- **Asbestos azules (amianto)**

- se conocen desde la antigüedad
- propiedades de los asbestos

22

## 2. Silicatos

### 4. Silicatos con unidades lineales

#### • 2) cadenas dobles infinitas

##### ▪ Asbestos azules (amianto)

##### – propiedades de los asbestos

- » naturaleza fibrosa y tenaz
- » incombustibilidad → resistentes a elevadas  $t^a$ 's
- » dureza → reforzadores de estructuras de cemento o plástico
- » resistentes a los álcalis
- » eficientes como aislantes acústicos

##### – numerosas aplicaciones (hasta 3000 aplicaciones)

- » fabricación de guantes, rejillas de calefacción, aislantes térmicos, pastillas de freno, etc

##### – contacto frecuente con los *asbestos azules* → peligroso para la salud

- » enfermedades respiratorias largas y penosas y aumento de la susceptibilidad a desarrollar *cáncer de pulmón*



(adaptada de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 4<sup>th</sup> ed, W. H. Freeman and Co, 2000)

23

### 4. Silicatos con unidades lineales

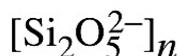
## 2. Silicatos

#### • 2) cadenas dobles infinitas

##### ▪ la banda o cadena doble puede ser diferente según la conformación de la cadena simple de donde se origina

##### – como en *silimanita*, componente importante de la porcelana

##### ▪ *silimanita* $[Al(AlSiO_5)]$ (aluminosilicato)



– se puede considerar derivada de una banda de composición  $[Si_2O_5^{2-}]_\infty$

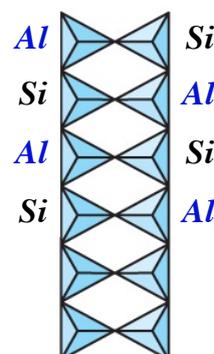
– sustituyendo la mitad de Si por Al

» composición  $[AlSiO_5^{3-}]_\infty$

– los tetraedros  $\{SiO_4\}$  y  $\{AlO_4\}$  están alternados en la banda

– la unión de la banda se realiza con iones  $Al^{3+}$  externos a la banda

– fórmula empírica  $Al[AlSiO_5]$



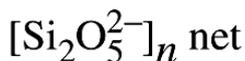
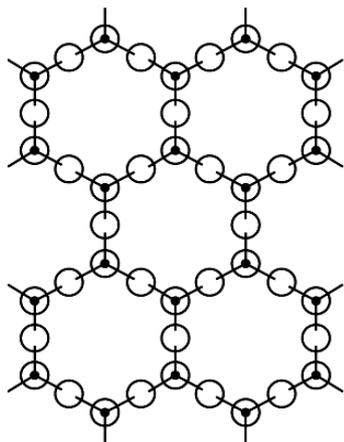
*banda de Silimanita*

(adaptadas de: G. L. Miessler, D. A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, 4<sup>th</sup> ed, Pearson Educ. Inc., 2011)

24

## 5. Silicatos laminares

- las cadenas dobles de las unidades de silicato pueden enlazarse lateralmente para formar láminas de fórmula empírica ....
  - $[\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}]$
- los vértices no compartidos de los tetraedros  $\{\text{SiO}_4\}$  apuntan todos “hacia el mismo lado”
- los silicatos en capas incluyen minerales muy conocidos e importantes para la sociedad

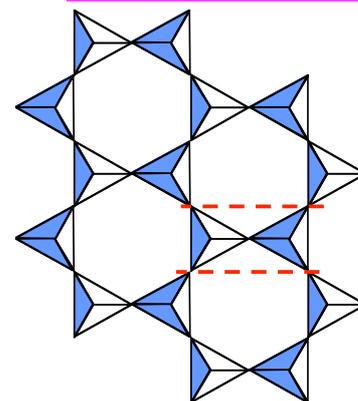


- crisotilo (asbesto blanco), talco y pirofilita
- minerales de la arcilla (caolinita, montmorillonita y vermiculita)
- micas (muscovita, flogopita, biotita)
- 1) *crisotilo*,  $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ 
  - también conocido como *asbesto blanco*
  - *el espectáculo de Carlomagno* (~ 800 d.C.)

(de: G. L. Miessler, D. A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, 4<sup>th</sup> ed, Pearson Educ. Inc., 2011)

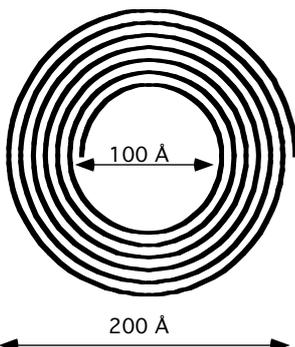
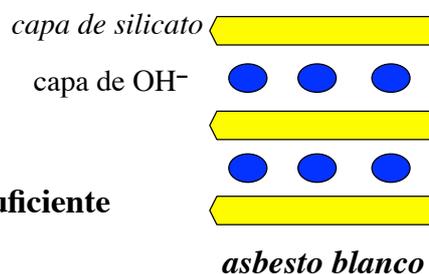
25

## 2. Silicatos



## 5. Silicatos laminares

- 1) *crisotilo*,  $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ 
  - *el asombroso espectáculo del emperador Carlomagno* (~ 800 d.C.)
    - al final del banquete tiraba el *mantel sucio* al fuego
    - lo recuperaba intacto y limpio (era de asbesto)
  - 95% del amianto utilizado es asbesto blanco
    - peligroso, aunque menos que el azul
  - entre cada 6 átomos de vértices no compartidos hay suficiente espacio para un grupo  $\text{OH}^-$ 
    - formando una capa de empaquetamiento compacto

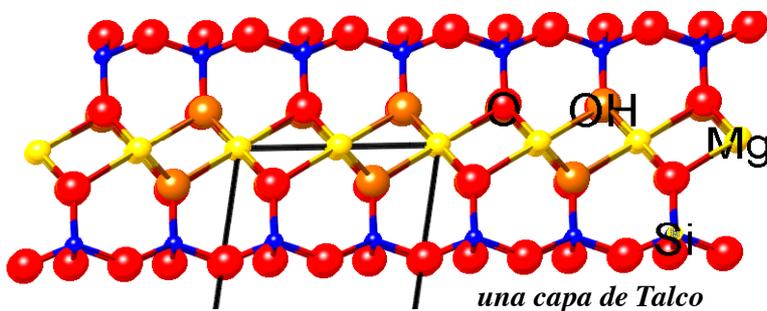


- los iones  $\text{Mg}^{2+}$  se sitúan en los huecos disponibles entre la capa  $\text{O}+\text{OH}$  y una capa de iones hidróxido
- capas alternadas de silicato e hidróxido
- curiosamente la capa está enrollada

26

• 2) Talco,  $Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$

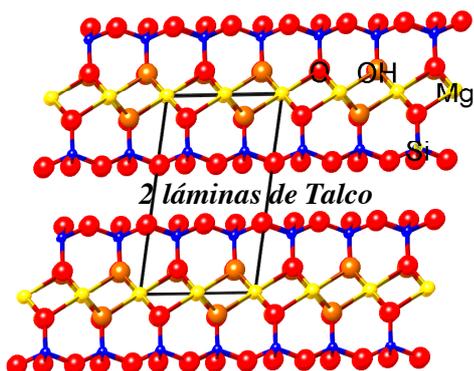
- resulta fascinante observar que *cambios estructurales de poca magnitud originan importantes cambios en propiedades*
- si en vez de capas alternadas de silicato e hidróxido de magnesio tenemos una capa de iones hidróxido entre 2 capas de silicato (como un sandwich) tenemos la fórmula del talco  $Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$ 
  - los iones  $Mg^{2+}$  ocupan huecos octaédricos
  - 4 Ox pertenecen a vértices no compartidos pero de 2 capas de silicato enfrentadas
  - 2 Ox de grupos hidroxilo (situados en los centros de anillos hexagonales descritos por vértices no compartidos)



- se puede describir como secuencia  $\{Si_2O_5^{2-}\} \{OH^-\} \{Mg^{2+}\}_3 \{OH^-\} \{Si_2O_5^{2-}\}$

• 2) Talco,  $Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$

- las caras externas del *sandwich* son las bases de cada una de las capas enfrentadas de tetraedros
- las capas enfrentadas de tetraedros están fuertemente unidas por  $Mg^{2+}$
- los *sandwiches* son eléctricamente neutros
  - están unidos entre sí por fuerzas débiles de van der Waals
  - los planos de silicatos pueden deslizarse fácilmente entre sí
  - el talco es blando y suave con propiedades lubricantes



capa de silicato

capa de  $OH^-$



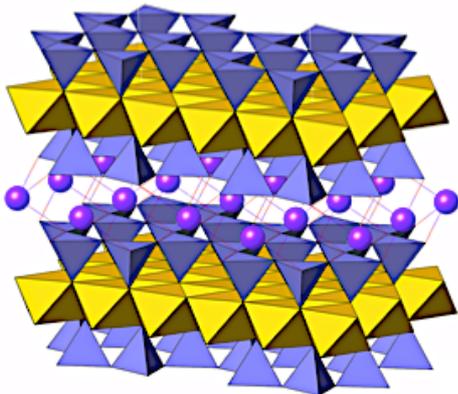
asbesto blanco



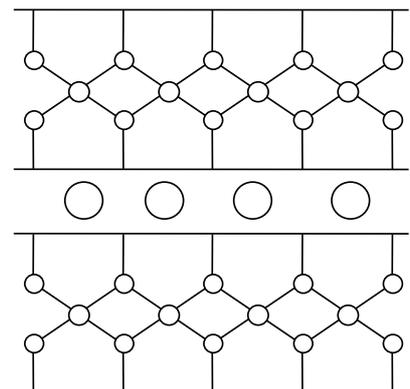
Talco

## 5. Silicatos laminares

- 3) Micas: *flogopita*  $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ , *moscovita*  $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 
  - *flogopita* semejante al talco, pero ....
  - sustituir un 25% del Si por Al
    - exceso de carga negativa de cada *sandwich* compensado por iones  $\text{K}^+$  entre *sandwiches*
  - las capas unidas mediante interacciones electrostáticas con iones  $\text{K}^+$
  - algo más duras que el talco



Estructura de la mica flogopita

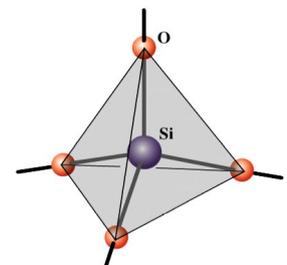
capa ( $\text{AlSi}_3\text{O}_{10}^{5-}$ )capa de ( $\text{Mg}^{2+} + \text{OH}^-$ )capa ( $\text{AlSi}_3\text{O}_{10}^{5-}$ )capa iones  $\text{K}^+$  (n.c. = 12)

([https://etd.auburn.edu/bitstream/handle/10415/5856/thesis\\_Ngoma.pdf](https://etd.auburn.edu/bitstream/handle/10415/5856/thesis_Ngoma.pdf))

29

## 6. Silicatos con unidades tridimensionales: Aluminosilicatos

- los aluminosilicatos constituyen el 65% de los silicatos
  - se utilizan para fabricar cementos
- se pueden considerar derivados de la estructura básica de la sílice
- ¿unidades tetraédricas  $\{\text{SiO}_4\}$  que comparten los 4 vértices?
  - ¡¡ la estructura sería neutra, (composición  $\text{SiO}_2$ )!!
- ¿cómo puede la red adquirir carga negativa? → sustituyendo parcialmente Si por Al
  - si se sustituye 1/4 de Si → anión de fórmula empírica  $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^-$
  - si se sustituye la mitad de Si → fórmula empírica  $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]^{2-}$
- la carga es compensada por cationes del grupo 1 o del grupo 2
- tres grupos importante de aluminosilicatos
  - *feldespatos* (~60% corteza terrestre), *zeolitas* y *ultramarinas*
- minerales de la familia *feldespatos* (componentes del granito)
  - ejemplos → *ortoclasa*  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  y *anortita*  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$
  - los huecos de la estructura que alojan los cationes son bastante pequeños



(adaptada de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 4<sup>th</sup> ed, W. H. Freeman and Co, 2000)

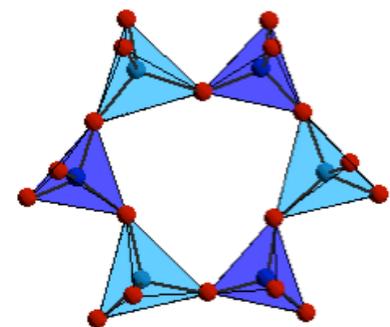
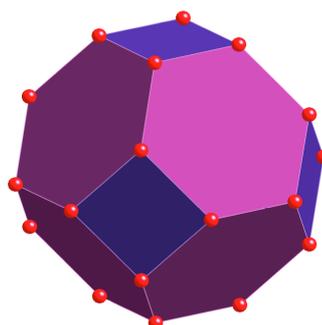
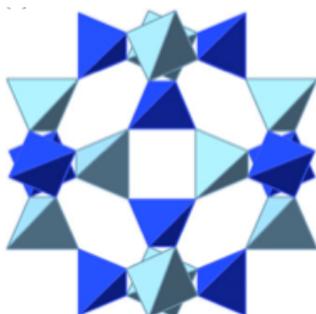
30

• Zeolitas

- tienen canales abiertos por toda la red tridimensional
- contienen agua en su estructura: *zeo-lita* → *piedra que hierve*
- en la naturaleza existen varias zeolitas
- aplicaciones de las zeolitas
  - agentes de canje iónico
  - agentes de adsorción
  - separación de gases
  - catalizadores
- por sus interesantes aplicaciones los químicos han emprendido la síntesis de zeolitas con *cavidades novedosas* en sus estructuras
- *síntesis*:
  - las zeolitas sintéticas se obtienen por reacciones hidrotermales de aluminatos y silicatos en proporciones y condiciones de P y T diversas

• Zeolitas

- *estructura*:
  - en la red cristalina se alternan tetraedros  $\{SiO_4\}$  y  $\{AlO_4\}$  que forman un esqueleto fundamental de anillos de 4 y 6 miembros
  - unidos por compartición de vértices (átomos de oxígeno)
  - estas entidades se disponen formando cavidades que se interconectan originando canales regulares

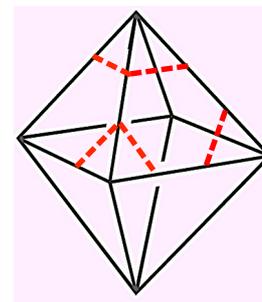


(de: Wells SA, Ming Leung K, Edwards PP, Tucker MG, Sarbaeva A, R. Soc. open sci. 2017, 4: 170757)

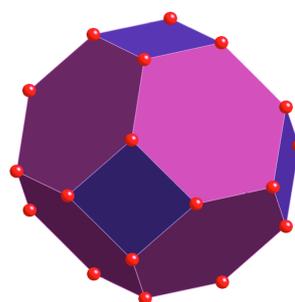
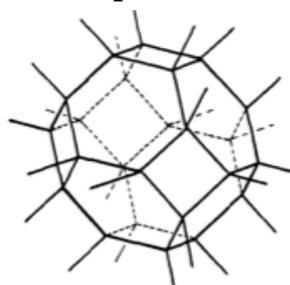
unidad estructural *sodalita*

## • Zeolitas

- **cubo-octaedro truncado** → elemento estructural de muchas zeolitas importantes
  - conjunto de 24 tetraedros que comparten 3 de sus vértices
  - al truncar cada vértice del octaedro se origina
    - » cada vértice cambia a cara cuadrada (6 caras)
    - » cada cara triangular se convierte en hexagonal (8 caras)
  - se generan 6 anillos de 4 miembros y 8 anillos de 6 miembros
    - »  $24 + 48 = 72$  tetraedros
    - » pero cada tetraedro pertenece a 3 caras:  $72/3 = 24$  tetraedros



truncamiento del Octaedro



(de: A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4<sup>th</sup> ed, Oxford University Press, 1975)

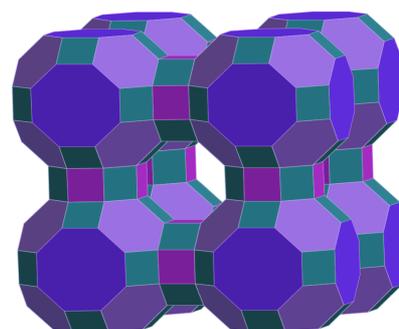
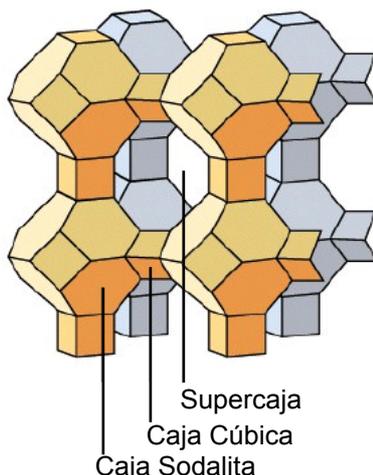
33

## 6. Silicatos con unidades tridimensionales: Aluminosilicatos

## • Zeolitas

- **Linde-A:  $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_6]_2 \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$**  (zeolita sintética)
  - unión de unidades estructurales → por las caras cuadradas
  - al unir las cajas de sodalita todos los tetraedros comparten los 4 vértices
  - observar los canales y cavidades que se forman en la estructura de las zeolitas y que son el origen de sus aplicaciones industriales y tecnológicas

(adaptada de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 4<sup>th</sup> ed, W. H. Freeman and Co, 2000)



**Faujasita:** unión de elementos estructurales mediante las caras hexagonales

34

## 6. Silicatos con unidades tridimensionales: Aluminosilicatos

### • Zeolitas: aplicaciones

#### ▪ 1) agentes de canje iónico

- intercambiadores iónicos para ablandar las aguas
- los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  se pueden eliminar del agua por tratamiento con una zeolita sódica ( $\text{Na}_2\text{Z}$ )



- regeneración fácil de la zeolita  $\rightarrow$  disolución concentrada de  $\text{NaCl}$  desplaza los iones calcio y magnesio
- en la actualidad sustituidas por resinas sintéticas  $\rightarrow$  más económicas

#### ▪ 2) como agentes de adsorción

- la zeolita deshidratada es un avidísimo agente adsorbente en general de pequeñas moléculas como el agua
- eligiendo adecuadamente la zeolita puede actuar como *tamiz molecular*

35

## 6. Silicatos con unidades tridimensionales: Aluminosilicatos

### • Zeolitas: aplicaciones

#### ▪ 2) como agentes de adsorción

- factores para una mejor adsorción molecular por la red de zeolita
  - » tamaño molécula adecuado al del poro  $\rightarrow$  selectividad
  - » ser polar  $\rightarrow$  permite que interaccione fuertemente con los oxígenos que forman la *pared* de los canales
  - » moléculas sin momento dipolar permanente ( $\text{CO}_2$ , He,  $\text{CH}_4$  ...) difícilmente quedan retenidas en la zeolita

#### ▪ 3) separación de gases

- extraordinariamente selectivas en la absorción de gases
- algunas muestran una total preferencia por  $\text{N}_2$  frente a  $\text{O}_2$  (1 L de zeolita puede absorber 5 L de  $\text{N}_2$ )
- moléculas  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  son apolares y aproximadamente del mismo tamaño
  - » la selectividad radica en el momento cuadrupolar nuclear del  $^{14}\text{N}$

36

## 6. Silicatos con unidades tridimensionales ....

- **Zeolitas: aplicaciones**

- 3) separación de gases

- **NOTA referida al momento eléctrico cuadrupolar**

- » los núcleos atómicos pueden ser esféricos o elipsoidales
      - » si son elipsoidales (como el  $^{14}\text{N}$ , Z y N impares), los núcleos poseen una carga nuclear distribuida de manera no homogénea que se conoce como momento eléctrico cuadrupolar (el núcleo  $^{16}\text{O}$  es esférico, Z y N pares)
      - » el interior de una cavidad de zeolita contiene una carga eléctrica muy grande que atrae los núcleos con momento eléctrico cuadrupolar
      - » el efecto es mucho más pequeño que el del momento eléctrico dipolar y, aparte de este caso, es poco importante en términos de propiedades químicas

## 6. Silicatos con unidades tridimensionales: Aluminosilicatos

- **Zeolitas: aplicaciones**

- 4) catalizadores

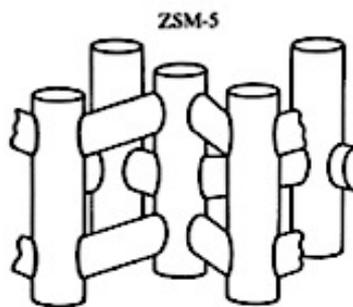
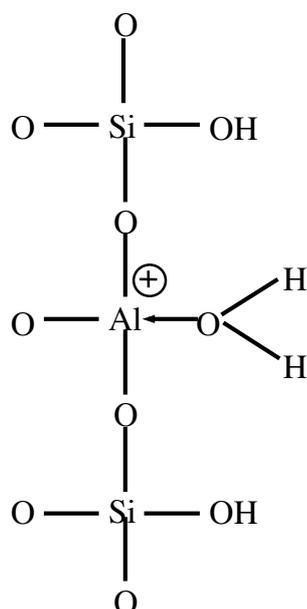
- zeolitas → imprescindibles en la industria de los derivados del petróleo

- actividad catalítica de las zeolitas → relacionada con la acidez de las moléculas de agua unidas a iones Aluminio

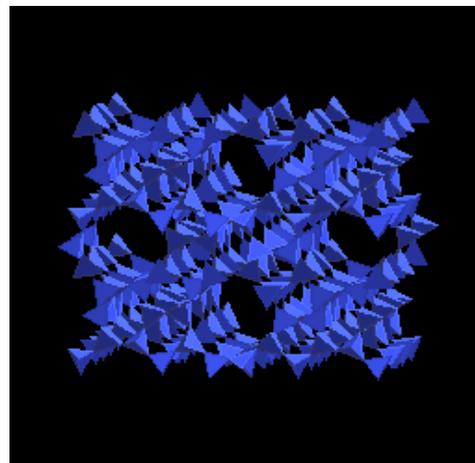
- isomerización de alcanos

- » ZSM-5,  $\{\text{Na}_3[(\text{AlO}_2)_3(\text{SiO}_2)] \cdot n\text{H}_2\text{O}\}$ , sintetizada por los químicos de la Mobil Oil Co.

- » esta zeolita carece de cavidades, está compuesta únicamente por tubos o canales entrecruzados



(de: L. E. Smart, E. A. Moore, *Solid State Chemistry*, 3<sup>rd</sup> ed. CRC Press, 2005)



## 1. Silanos

## 3. Otros compuestos del Silicio

### • 1.- Introducción

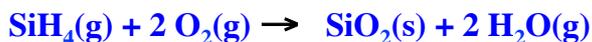
- A. Stock inició el estudio sistemático de los hidruros de boro y de silicio, para los que propuso el nombre de boranos y silanos
- el silicio forma una variedad de hidruros análogos a los hidrocarburos saturados
  - pero mucho más reactivos
- se conocen silanos lineales y ramificados
  - fórmula general  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$
  - » valores de n → entre 1 y 10
- también se conocen silanos cíclicos, como *ciclo-Si<sub>5</sub>H<sub>10</sub>* y *ciclo-Si<sub>6</sub>H<sub>12</sub>*

### • 2.- Estabilidad y reactividad

- sólo el  $\text{SiH}_4$  y el  $\text{Si}_2\text{H}_6$  son indefinidamente estables a 25°C
- a tª ambiente, los silanos superiores se descomponen → hidrógeno,  $\text{SiH}_4$  y  $\text{Si}_2\text{H}_6$
- todos los silanos se descomponen a tª > 500 °C dando silicio e hidrógeno
- los silanos se inflaman explosivamente en contacto con el aire

- 2.- Estabilidad y reactividad

- los silanos se inflaman explosivamente en contacto con el aire



- 3.- Obtención

- por reacción del siliciuro de magnesio en medio ácido → mezcla de silanos



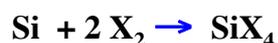
–  $\text{SiH}_4$  (40%),  $\text{Si}_2\text{H}_6$  (30%),  $\text{Si}_3\text{H}_8$  (15%),  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  (5%) .....

- 1.- Propiedades generales  $\text{SiX}_4$

- ¿tipo de compuestos? ¿geometría?
  - sustancias moleculares, moléculas tetraédricas,  $\mu = 0$
- ¿p.f.'s y p.e.'s?
  - intensidad fuerzas intermoleculares aumenta con  $M_r$

	p. f. (°C)	p. e. (°C)	$\Delta H_f^\circ / \Delta G_f^\circ$ , (kJ·mol <sup>-1</sup> )	estado de agregación a 25 °C
$\text{SiF}_4$	-90,2	-86 ( <i>sub</i> )	-1615 / -1573	gas incoloro, fumante
$\text{SiCl}_4$	-68,8	57,6	-687 / -620	líquido incoloro, fumante
$\text{SiBr}_4$	5,4	153	-457 / -444	líquido incoloro, fumante
$\text{SiI}_4$	120,5	287,5	-189,5/ ----	sólido incoloro

- síntesis  $\text{SiX}_4$ 
  - todos se pueden preparar por reacción directa de los elementos constituyentes



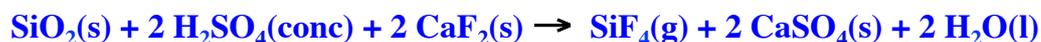
### • 1.- Propiedades generales SiX<sub>4</sub>

#### ▪ síntesis SiX<sub>4</sub>

– sólo la reacción de Si con F<sub>2</sub> es espontánea

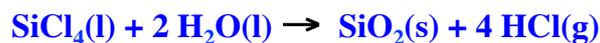
» con los otros halógenos hay que calentar

#### ▪ el SiF<sub>4</sub> también se puede obtener por fluoración del SiO<sub>2</sub>



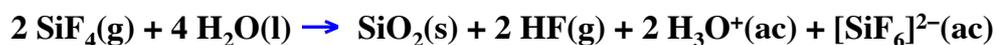
### • 2.- Reactividad frente al agua

#### ▪ se hidrolizan fácilmente



#### ▪ la hidrólisis del SiF<sub>4</sub> es más compleja

– además de SiO<sub>2</sub> se forma el anión hexafluorosilicato



#### ▪ el H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>(ac) es un ácido fuerte, disponible comercialmente como disolución acuosa

– el ácido puro H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> no se ha aislado