

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MISIONES
Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales
Departamento de Química - Catedra de Química Inorgánica

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA QUÍMICA INORGÁNICA HIDRÓGENO Y HALÓGENOS

Asignatura de Química Inorgánica
para las Carreras de
Ingeniería Química
Ingeniería en Alimentos
Bioquímica
Farmacia

Ing. María Rosa Reta

EDITORIAL UNIVERSITARIA



EDITORIAL UNIVERSITARIA DE MISIONES

San Luis 1870
Posadas - Misiones
Tel-fax: 03752-428601

Correos electrónicos:
edunam-admini@arnet.com.ar
edunam-direccion@arnet.com.ar
edunam-produccion@arnet.com.ar
edunam-ventas@arnet.com.ar

Colección: Cuadernos de Cátedra
Coordinación de la edición: Claudio Zalazar
Armado de interiores: Javier B. Giménez
Corrección: Julia E. Renaut

Reta, María Rosa
Estudio experimental de la química inorgánica: hidrógeno y halógeno.
-1a ed.- Posadas: EdUNaM - Editorial Universitaria de la Universidad Nacional
de Misiones, 2009.
36 p.; 30x21 cm.

ISBN 978-950-579-132-3

1. Química Inorgánica. I. Título
CDD 546

Fecha de catalogación: 13/05/2009

ISBN: 978-950-579-132-3
Impreso en Argentina
©Editorial Universitaria
Universidad Nacional de Misiones
Posadas, 2009

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	5
HIDRÓGENO.....	7
A - Obtención de hidrógeno molecular a partir del estado de oxidación (+1)	
Métodos de laboratorio	7
A - 1. A partir de ácidos minerales.....	7
A - 2. A partir del agua.....	9
A - 3. A partir de soluciones alcalinas.....	12
B - Obtención de hidrógeno molecular a partir del estado de oxidación (-1).....	13
C - Acción reductora del Hidrógeno molecular (H ₂).....	14
C - 1. Reducción de sales férricas.....	14
C - 2. Reducción de permanganatos de metales alcalinos	14
Investigaciones Adicionales.....	14
Amalgamas de Aluminio.....	14
HALÓGENOS	17
Aspectos generales.....	17
A - Obtención de los halógenos	18
A - 1. Obtención de Cloro.....	18
A - 2. Obtención de Iodo y Bromo.....	19
A - 2.1. Obtención de Yodo.....	19
A - 2.2. Obtención de Bromo.....	20
A - 3. Reacciones de detección de halógenos	20
A - 4. Comportamiento de los halógenos en medio acuoso.....	20
B - Reacciones de desplazamiento.....	21
B - 1. Reacciones de desplazamiento con agua de iodo	21
B - 2. Reacciones de desplazamiento con agua de bromo	22
B - 3. Obtención de Flúor	23
C - Poder oxidante de los halógenos.....	24
D - Poder reductor de los iones haluros	25
E - Acción de los ácidos fijos sobre los iones haluros	26
E - 1. Obtención de hidrácidos.....	26
F - Obtención de hipohalogenitos	27
G - Desproporción de los iones hipohalogenitos	28
BIBLIOGRAFÍA.....	31

LA AUTORA

MARÍA ROSA RETA

Ingeniera Química y Especialista en Ingeniería Ambiental.

- Docente e investigadora de la Universidad Nacional de Misiones.

- Jefe de Trabajos Prácticos en la asignatura Química Inorgánica, de las carreras Ingeniería Química, Ingeniería en Alimentos, Bioquímica y Farmacia.

- Trabaja en proyectos de investigación sobre tratamiento por barros activados de aguas residuales urbanas e industriales.

INTRODUCCIÓN

El material entregado en esta obra pretende presentar al alumno una guía para el abordaje del estudio de las características y propiedades químicas de los elementos representativos de cada grupo de la Tabla Periódica, mediante una aproximación experimental a dicho sistema periódico. La organización de las clases de laboratorio se basa en el desarrollo de un cierto número de trabajos experimentales que tratan la descriptiva de dichos elementos.

Se recomienda al estudiante que complemente la aproximación experimental al análisis de los elementos constituyentes de la Tabla Periódica, con un estudio profundo de los fundamentos teóricos del sistema periódico.

No se han considerado las estructuras electrónicas de los diferentes compuestos, puesto que las mismas serán tratadas con detenimiento y discutidas en las clases teóricas al abordar los temas relativos a Estructura Atómica, Uniones Químicas y Estructura Molecular.

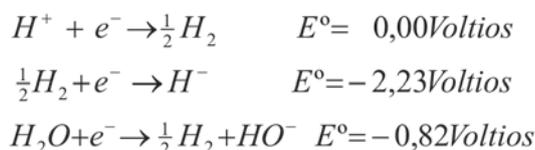
Finalmente, se incorporan, durante el desarrollo de la obra, algunas cuestiones o preguntas para que el alumno las resuelva completando así la comprensión de una determinada idea.

HIDRÓGENO

Aspectos generales: este elemento es único entre los demás elementos por lo que no puede ser ubicado en ningún grupo de la tabla periódica. Posee un solo electrón de valencia y presenta poca tendencia a perderlo en las reacciones químicas, pero sí tiende a compartirlo para dar uniones de tipo covalente.

Como consecuencia de lo anterior, el hidrógeno forma generalmente compuestos covalentes, con excepción de los hidruros salinos en los que el hidrógeno se presenta como anión H^- .

Para comprender el comportamiento químico del hidrógeno es útil recordar los potenciales normales de reducción correspondientes a las semirreacciones que se dan a continuación:



Métodos de preparación: en la naturaleza al hidrógeno no se lo encuentra libre, pero sí abunda en la forma combinada en muchas sustancias químicas. Así es que los métodos de preparación implican reacciones químicas que dependerán de la forma en que se encuentra el Hidrógeno en los reactivos o sustancias de partida: 1) como catión H^+ (en los ácidos y en el agua), 2) como anión H^- (en los hidruros iónicos o salinos), o 3) unido por enlace covalente a otro átomo formando parte de una molécula.

De aquí que para el primer caso el método consiste en la reducción del ión $H^+_{(aq)}$ (por vía electrolítica o mediante un reactivo químico). A la inversa, en el segundo caso es necesario oxidar el ión H^- y para el último caso, se requiere la ruptura homolítica del enlace A-H.

En todas las situaciones mencionadas se producirá hidrógeno atómico que se unirá rápidamente a otro átomo de H para generar H_2 molecular.

A - OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO MOLECULAR A PARTIR DEL ESTADO DE OXIDACIÓN (+1). MÉTODOS DE LABORATORIO

A-1. A PARTIR DE ÁCIDOS MINERALES:

El potencial normal de reducción ($E^\circ_{H^+/H_2}$) para el sistema:

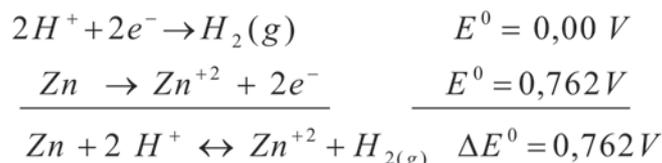


es 0,000 Volt y los metales cuyos $E^\circ M^{+n}/M$ son menores a cero voltios pueden actuar como reductores del H^+ presente en la solución ácida, liberándose en consecuencia hidrógeno molecular gaseoso. Este hecho justifica la práctica de laboratorio por la que se obtiene H_2 .

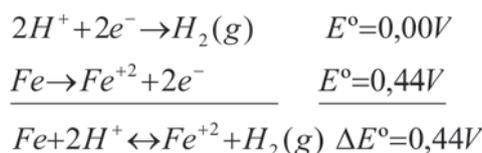
Uno de los métodos más sencillos para preparar $H_{2(g)}$ en el laboratorio es por ataque de los ácidos clorhídrico y sulfúrico diluidos sobre zinc (granulado o en polvo), magnesio, hierro o sobre aluminio y estaño calentados. El ácido nítrico no desprende $H_2(g)$ con los metales sino óxidos de nitrógeno, con excepción del ácido nítrico diluido frío (1 - 2%) frente al magnesio o al manganeso.

A-1. Experiencia: sobre muestras de los siguientes metales: zinc, hierro, aluminio, estaño, cobre y mercurio, añadir solución de HCl 1 N. Observar las reacciones a temperatura ambiente y en caliente.

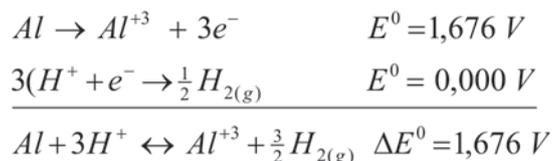
ZINC + ÁCIDO CLORHÍDRICO: la reacción que representa el ataque de una solución diluída de HCl sobre granallas (o polvo) de Zn, puede ser escrita de la siguiente manera:



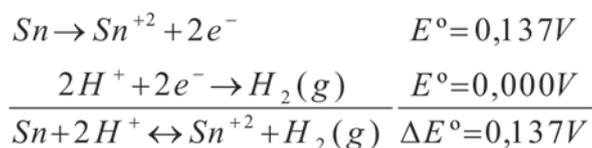
HIERRO + ÁCIDO CLORHÍDRICO: la reacción del Fe frente a una solución diluída de HCl puede ser representada por:



ALUMINIO + ÁCIDO CLORHÍDRICO: esta situación puede ser representada por la siguiente reacción:

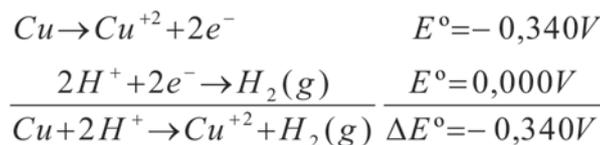


ESTAÑO + ÁCIDO CLORHÍDRICO: la reacción es lenta a temperatura ambiente, y con ácido clorhídrico concentrado y caliente se disuelve con rapidez. La reacción global puede ser descrita por:

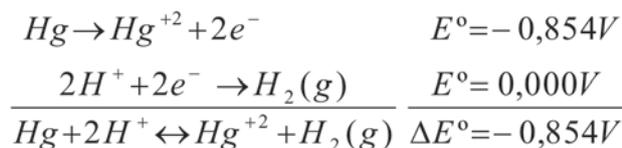


Como se puede observar en los cuatro casos anteriores, el valor de los ΔE^0 de las reacciones redox descritas es mayor a cero voltios (correspondiendo a un ΔG^0 negativo), lo que permite inferir que las mismas ocurren en la práctica.

COBRE + ÁCIDO CLORHÍDRICO: el Cobre **no es atacado por ácidos no oxidantes fuera del contacto del aire**, esto se debe a que el potencial de reducción $E^0 Cu^{+2}/Cu$ es mayor a cero voltios y por lo tanto no puede reducir al ión H^+ para dar H_2 . Este hecho se comprueba por:



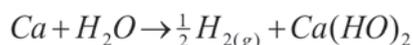
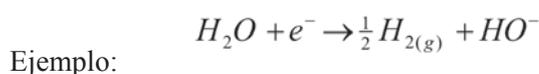
MERCURIO + ÁCIDO CLORHÍDRICO: es prácticamente insoluble en HCl diluido. El H⁺ no oxida al Mercurio metálico debido al bajo potencial de oxidación que este último posee:



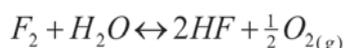
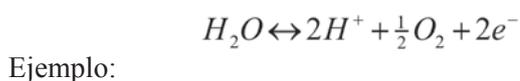
En los dos casos mencionados precedentemente el valor de los ΔE° es menor a cero (ΔG° positivo), por lo que las reacciones tal como han sido escritas no se verifican en la práctica.

A-2. A PARTIR DEL AGUA

Las propiedades redox del agua: el agua puede ser un agente oxidante o reductor. Como agente **oxidante**, su comportamiento puede ser descrito por la semireacción:



Como agente **reductor**, según:



Debido a la propiedad oxidante del agua, el hidrógeno puede ser liberado por acción de la misma sobre muchos metales en diferentes condiciones; dicha acción es tanto más vigorosa cuanto más electropositivo es el metal.

Agua fría: se descompone rápidamente por los metales alcalinos (Li, Na, K, Rb y Cs), la violencia de la reacción aumenta del orden del Li al Cs. En cambio se descompone lentamente por acción de los metales alcalino-térreos (Ca, Sr, Ba y por el polvo de Mg). El aluminio amalgamado también descompone lentamente al agua fría.

Agua caliente: se descompone rápidamente por el polvo de Mg, en cambio es descompuesta lentamente por el hierro.

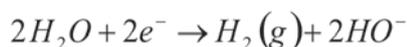
Existen ciertos metales con potenciales de reducción $E^{\circ} M^{+n}/M$ mucho menores a cero voltios que liberan H₂ del agua. Se puede citar como ejemplo al metal Sodio ($E^{\circ} Na^{+}/Na = -2,713 V$) cuya reacción con el agua -reacción exotérmica y violenta- puede escribirse:



Este hecho justifica el cuidado de almacenar sodio metálico en lugares secos, dentro de recipientes y sumergido en querosene o solvente similar, para evitar su contacto con la humedad del aire.

Un aspecto interesante de este tema es que se puede calcular el valor del potencial $E^{\circ} M^{+n}/M$ para que un dado metal pueda liberar hidrógeno directamente del agua. ¿Cómo?

Se determina el potencial de reducción del agua en medio neutro (pH = 7) mediante la aplicación de la Ecuación de Nerst partiendo de la siguiente semirreacción de reducción del agua en medio alcalino:



Si se aplica la Ecuación de Nerst para semipilas y para estados no normales (condiciones no estándar),

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

Donde Q, es el *cociente de concentraciones*¹ se tendrá:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{p_{H_2} \cdot [HO^-]^2}{[H_2O]}$$

Considerando la concentración molar de H₂O igual a uno y p_{H₂} igual 1 atm, será:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log [HO^-]^2 \quad (1)$$

La concentración de los iones HO⁻ del agua en medio neutro es [HO⁻] = 10⁻⁷.

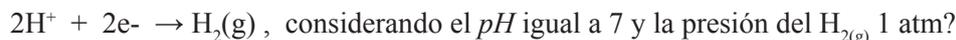
Por otro lado, como el número de electrones involucrados en la reducción es 2 y E^o H₂O/H₂ = -0,828 Voltios, la expresión (1) queda:

$$E = -0,828 V - \frac{0,0592 V}{2} \log [10^{-7}]^2 = -0,828 V - 0,059 V (-7)$$

$$E = -0,414 \text{ Voltios}$$

En consecuencia, los metales que pueden liberar H₂ del agua serán aquellos cuyos potenciales de reducción E^o M⁺ⁿ/M sean menores a -0,410 voltios.

CUESTIÓN: ¿Se hubiera llegado a idéntico resultado si se planteara la semirreacción de reducción:



A-2. Experiencia:

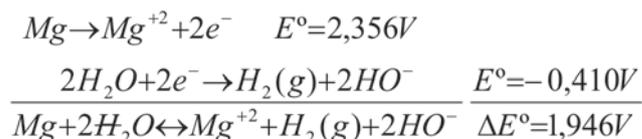
a) *En el laboratorio, probar la reacción de los metales Magnesio, Aluminio, Hierro y Cobre, con agua destilada. Observar las reacciones a temperatura ambiente y posteriormente en caliente.*

b) *En dos cristalizadores conteniendo agua destilada, colocar pequeñas porciones de sodio y calcio metálicos respectivamente. Observar los efectos producidos en cada caso.*

NOTA: trabajar con cuidado en el caso del Sodio.

a) **MAGNESIO + AGUA:** para las condiciones iniciales el potencial normal de reducción E^oMg⁺²/Mg = -2,356 Voltios disminuyendo con el tiempo por formación de Mg(OH)₂.

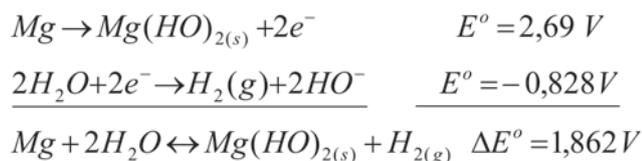
Inicialmente la situación puede ser descrita por:



Como la reducción del agua implica la producción no sólo de H₂, sino también de iones HO⁻, la solución va elevando gradualmente su pH a medida que transcurre el tiempo y el potencial de reducción de Mg(II) a Mg se hace aún menor (E^o = -2,69 Voltios).

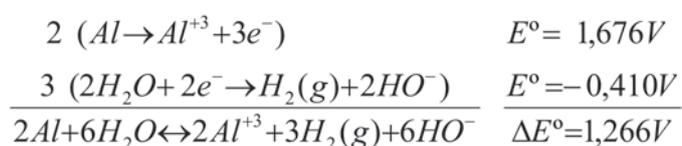
1- Este cociente de concentraciones para una semirreacción de reducción del tipo: *aOxid + ne⁻ → aRed* se expresa: [Red]^a / [Oxid]^a. Las concentraciones molares [] indicadas en el cociente se interpretarán como concentraciones molares *relativas* a una concentración molar de 1 mol/lit; es decir que son el valor numérico de la concentración molar.

En las condiciones finales podríamos plantear las reacciones según:



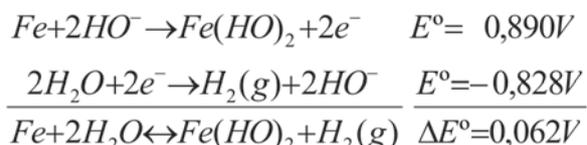
OBSERVAR: la influencia de la temperatura en el desarrollo de la reacción.

ALUMINIO + AGUA: el aluminio es prácticamente insoluble en agua debido a la protección de una capa de óxidos que este metal forma sobre su superficie al estar expuesto al aire, que protege al metal de posteriores oxidaciones. Así es que el planteo teórico basado en los potenciales estándares de reducción tabulados es:

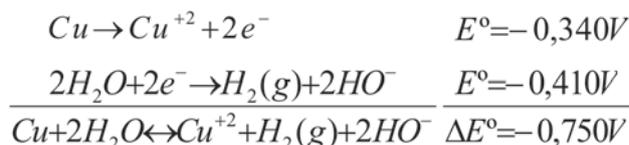


Como se puede observar, el Aluminio es un enérgico reductor a juzgar por su valor del potencial de reducción ($E^\circ Al^{+3}/Al = -1,676$ voltios), pero parece inerte pues esa reacción en la práctica no ocurre por las razones anteriormente expuestas. Como se verá más adelante, por medio del amalgamado del aluminio con mercurio es posible destruir la protección de los óxidos y provocar el ataque de dicho metal por el agua.

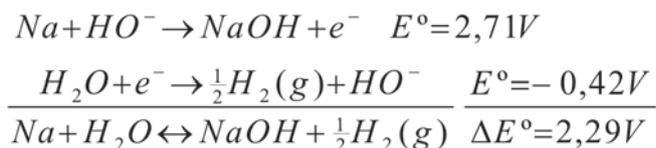
HIERRO + AGUA: reacción muy lenta. En este caso se plantean las semirreacciones para medio alcalino, i.e. cuando la reacción ha avanzado hasta su equilibrio con la formación de $Fe(OH)_2$:



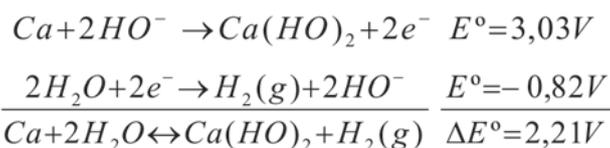
COBRE + AGUA: reacción que no se produce debido a que el $E^\circ Cu^{+2}/Cu = 0,340 V$ mayor al valor del $E^\circ H_2O/H_2 = -0,410 V$ por lo que no alcanza a reducir al agua.



b) SODIO + AGUA: reacciona violentamente con el agua formando NaOH, con desprendimiento de Hidrógeno molecular, según la reacción:



CALCIO + AGUA: a temperaturas ordinarias, el calcio reacciona con el agua desprendiendo hidrógeno y formando $Ca(OH)_2$ según puede observarse en la reacción siguiente planteada para medio alcalino:

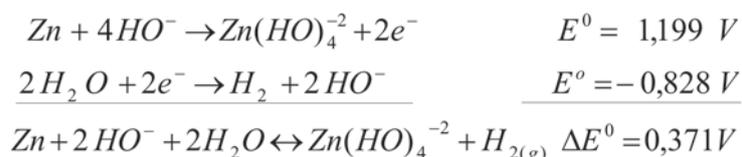


A - 3 A PARTIR DE SOLUCIONES ALCALINAS

Se puede liberar hidrógeno molecular a partir del agua mediante tratamiento de algunos metales como aluminio, cinc y estaño, y metaloides como boro y silicio, con agua en medio fuertemente alcalino, es decir con soluciones básicas.

En estas condiciones alcalinas, se forman especies complejas del metal con los iones hidróxido lo que determina además una variación de los potenciales de reducción $E^\circ M^{+n}/M$ de los metales involucrados.

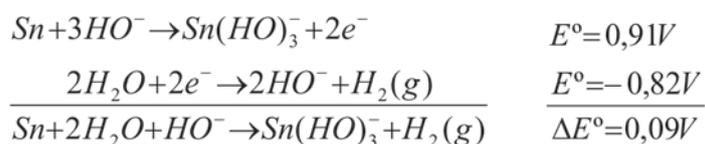
Tomando el caso del Cinc que reacciona con soluciones alcalinas produciendo $H_2(g)$ y un complejo denominado tetrahidroxocincato (II), dependiendo de la concentración de iones HO^- ; o puede producirse también $Zn(OH)_2$ con soluciones más diluídas. La situación puede ser descrita por las siguientes semirreacciones:



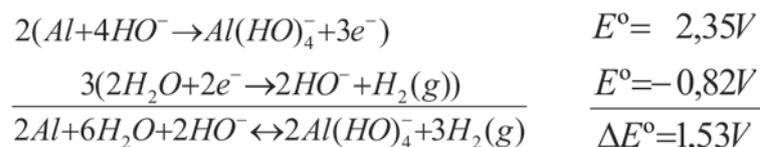
Como se puede apreciar, el valor del potencial del par $Zn(II)/Zn$ ya no es -0,762 voltios, como se describe en el punto A-1 cuando se trabaja con soluciones ácidas, sino que es mucho menor ($E^\circ Zn(OH)_4^{-2}/Zn = -1,199$ voltios). Esto permite prever que trabajando en condiciones fuertemente alcalinas, el cinc reaccionará con los iones HO^- para dar el complejo mencionado, reduciendo al agua y liberando en consecuencia hidrógeno molecular.

A-3. Experiencia: sobre muestras de los metales siguientes: estaño, aluminio, hierro y los metaloides: boro y silicio; añadir solución de hidróxido de sodio 1 N.

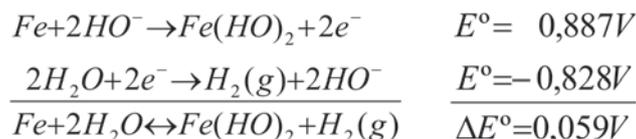
ESTAÑO + ALCALIS: el estaño se disuelve en álcalis cáustico, dando ión estannito (complejo trihidroxoestannato (II)), e hidrógeno molecular según:



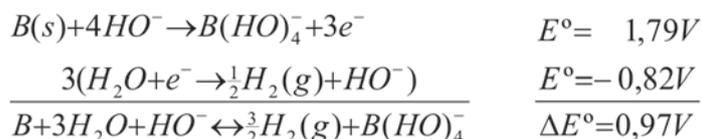
ALUMINIO + ALCALIS: el aluminio se disuelve en soluciones fuertemente alcalinas con desprendimiento de hidrógeno y formación del complejo tetrahidroxoaluminato (III), según:



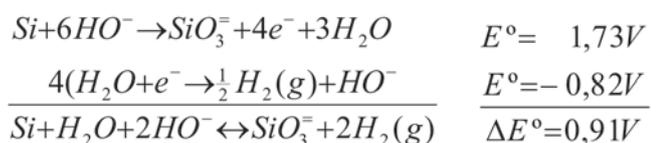
HIERRO + ALCALIS: debido al potencial redox ΔE° muy bajo, esta reacción en la práctica está poco favorecida desde el punto de vista termodinámico:



BORO + ALCALIS: por tratamiento alcalino del Boro se obtienen boratos liberándose además hidrógeno, según:



SILICIO + ALCALIS: reacción que puede ser descrita de la siguiente manera:

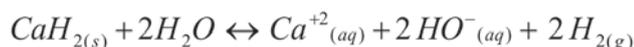


B - OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO MOLECULAR A PARTIR DEL ESTADO DE OXIDACIÓN (-1).

El método consiste en la oxidación del ión hidruro a hidrógeno molecular. Es el caso de la reacción de los hidruros iónicos (a veces denominados *salinos* por su carácter similar a las sales), en agua para dar un hidróxido e $H_2(g)$.

Los hidruros iónicos, generalmente sólidos blancos o grises, son usados como agentes secantes y reductores, como bases fuertes y algunos como fuentes de hidrógeno puro.

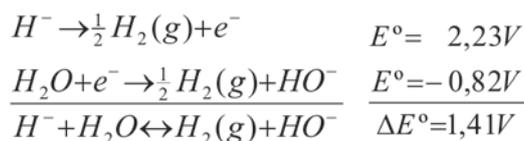
El CaH_2 reacciona suavemente con agua según:



En cambio el NaH reacciona violentamente con agua para dar hidróxido de sodio en solución que es una base fuerte. El CaH_2 y el LiH son cómodas fuentes portátiles de hidrógeno puro.

Experiencia B: colocar una pequeña porción de un hidruro de metal alcalino en un tubo de ensayo que contiene aproximadamente 3 ml de agua destilada. Observar si se verifica reacción, calentando cuidadosamente si fuera necesario.

La reacción global: $H^- + H_2O \leftrightarrow H_2 + HO^-$, representa la reacción de los hidruros iónicos con el agua, que puede ser interpretada también como *Hidrólisis*, puede ser descrita mediante las siguientes semirreacciones:



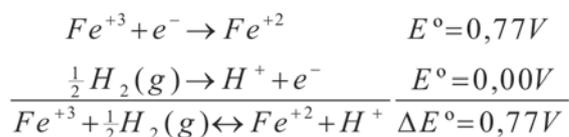
De acuerdo a su estructura electrónica ($1s^2$) el ión H^- sólo puede ser **reductor**, ya que no podría de ninguna manera incorporar más electrones en su orbital $1s$, de acuerdo al principio de Pauli, ni en otra, teniendo en cuenta que es elemento del primer período.

C- ACCIÓN REDUCTORA DEL HIDRÓGENO MOLECULAR (H₂).

Experiencia C: en dos tubos de ensayo conteniendo uno, solución diluida de cloruro férrico (acidulada con HCl) y el otro, solución diluida de permanganato de potasio (acidulada con H₂SO₄); se hace burbujear una corriente de gas hidrógeno hasta observar cambios en la coloración de las soluciones originales. Interpretar los resultados.

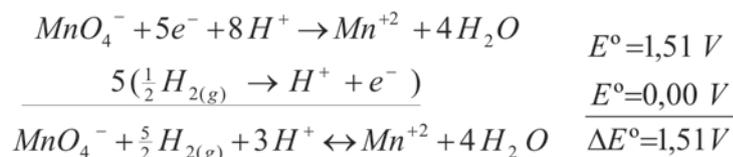
C.1. REDUCCIÓN DE SALES FÉRRICAS:

En el laboratorio se hace reaccionar una solución de FeCl₃ con H₂ gaseoso. Puede representarse la reacción de H₂ (g) con los iones Fe⁺³ contenidos en una solución acuosa por el siguiente par de semirreacciones redox:



C.2. REDUCCIÓN DE PERMANGANATOS DE METALES ALCALINOS:

Se prueba la reacción de gas hidrógeno con una solución de permanganato de potasio. La solución de permanganato de potasio, color violeta, se vuelve incolora, indicando la presencia de iones Mn⁺² como consecuencia de la acción reductora del H₂ (g) sobre los iones MnO₄⁻ según:



Como se ha podido observar en ambos casos, se han obtenido valores de ΔE° mayores a cero, lo que permite inferir que las reacciones están favorecidas termodinámicamente (ΔG° negativos).

INVESTIGACIONES ADICIONALES

AMALGAMAS DE ALUMINIO

Son conocidas las propiedades anticorrosivas del aluminio debido a que cuando la superficie de este metal es expuesta al aire, se forma una delgada capa de óxido estable, que protege al aluminio de una oxidación posterior.

El metal permanece así protegido excepto cuando se lo somete a la acción de alguna sustancia que destruya esa capa de óxido.

Algunos ácidos tienen poco efecto corrosivo sobre el metal, siendo la velocidad de ataque dependiente de la concentración del ácido y la temperatura. Por ejemplo el HNO₃ fumante y el Ácido Acético glacial tienen escaso efecto sobre el aluminio, pero sus soluciones diluidas atacan al metal con mayor fuerza en caliente. En cambio los hidróxidos de metales alcalinos y alcalino térreos reaccionan con la capa de óxido y producen corrosión del metal.

La capa de óxido protectora del metal puede ser destruida por amalgamación del aluminio con mercurio. También el cloruro de sodio la destruye, por lo que el metal es atacado fácilmente por el agua de mar.

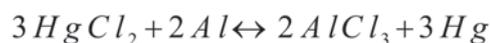
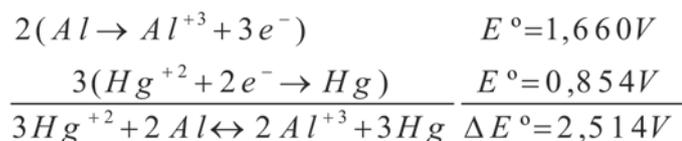
Reciben la denominación de “amalgamas” las disoluciones de metales en mercurio. Pueden ser sólidas o líquidas. Suele definirse a la amalgama como “una aleación del mercurio, con al-

gún otro metal o metales”; o bien como “una aleación en la que el mercurio es un componente importante”.²

Existen varias formas de preparar amalgamas de las cuales se destaca aquí el procedimiento de amalgamado por contacto entre una solución acuosa de una sal de mercurio y un metal activo.

El amalgamado del aluminio se puede realizar sumergiendo láminas de aluminio limpias dentro de una solución de cloruro mercúrico (HgCl_2), o solución que contenga iones Hg(II) , durante algunos minutos. El mercurio se amalgama con el metal tornando la superficie de este más brillante y por lo tanto, susceptible de ser atacada posteriormente por el agua. Finalizada la reacción se enjuaga con agua destilada.

La reacción de amalgamado puede ser descrita por:



2- Brown, F. E. Citado en Enciclopedia de Química. Ed. Omega. España.(1961).

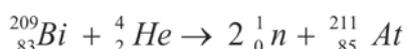
HALÓGENOS

ASPECTOS GENERALES

Los elementos *halógenos*, o “*formadores de sales*”, pertenecientes al grupo VII (grupo 17), se ubican entre los elementos no metálicos más reactivos. Están constituidos por Flúor (F); Cloro (Cl); Bromo (Br); Iodo (I) y Astatio (At).

Los halógenos son tan reactivos que ellos se encuentran naturalmente formando parte de compuestos. Su abundancia en la corteza terrestre disminuye progresivamente con el número atómico desde Flúor a Iodo. Al Astatio se lo encuentra en la naturaleza en niveles traza.

El Astatio, (o Astatio) denominación que deriva del griego *astatos* y que significa “*inestable*”, fue obtenido por primera vez mediante bombardeo alfa de bismuto, según:



Existen algunos isótopos de este elemento, pero son de muy baja estabilidad. Se sabe que el isótopo de mayor duración, el ${}^{210}\text{At}$ tiene una vida media de 8,3 horas. Mediante uso de trazadores se pudo averiguar que el At presenta comportamiento similar al Iodo, pero es menos electronegativo. Debido a su poquísima abundancia en la corteza terrestre, el At constituye el elemento terrestre más raro que se pueda encontrar en forma natural.

Todos los halógenos poseen los niveles *p* de la última capa parcialmente ocupadas, teniendo los niveles subyacentes completamente ocupados. Para todos ellos la estructura electrónica externa es $ns^2 np^5$ por lo que se los incluye en el Grupo VII de la Tabla Periódica.

En condiciones normales forman moléculas diatómicas del tipo X_2 .

Puede observarse un cierto paralelismo en la variación de las propiedades físicas entre los representantes del grupo en función de los pesos atómicos crecientes. Teniendo en cuenta los puntos de ebullición se ve que para temperatura ambiente el Flúor es un **gas** amarillo pálido, el Cloro un **gas** de coloración verde más denso que el anterior; el Bromo es un **líquido** rojo, mientras que el yodo es un **sólido** pardo violáceo oscuro con brillo vítreo.

Los elementos se encuentran en la naturaleza principalmente como haluros (X^-), debido a su facilidad para adoptar la estructura del gas noble más cercano adquiriendo el estado de oxidación (-1). Debido a que muchos cloruros, ioduros y bromuros son solubles, estos aniones aparecen en el agua de los océanos y en las salmueras. La fuente principal de flúor es el fluoruro de calcio que es muy insoluble y frecuentemente se lo encuentra en depósitos sedimentarios (i.e. fluorita).

Con respecto al comportamiento químico, los halógenos son muy reactivos observándose un decrecimiento de la reactividad desde flúor a yodo, (a medida que aumenta Z_i) siendo el primero el elemento más oxidante que se conoce. La alta reactividad de los halógenos es debida principalmente a la baja Energía de Disociación de los X_2 y a su alta Afinidad Electrónica.

Observación: en este punto es interesante comparar las energías de disociación de los halógenos con las de las moléculas siguientes: $O_2 = 498 \text{ kJ/mol}$; $H_2 = 436 \text{ KJ/mol}$; $N_2 = 945 \text{ kJ/mol}$. Comparando estos valores con los dados en la Tabla N° 1, nos daremos cuenta que las energías de disociación de los halógenos son mucho menores a la de estos elementos, que se traduce en una unión covalente más débil en las moléculas de halógenos y que explica su gran reactividad.

El Flúor presenta características peculiares respecto al resto de la familia. Algunas de ellas son:

- El HF es débil a diferencia del HCl, HBr y HI.
- La solubilidad de los fluoruros es distinta a la de los demás haluros. Por ejemplo, el AgF es soluble mientras que los restantes haluros de Ag son insolubles; los fluoruros alcalino-térreos son insolubles, en cambio los haluros de los metales del grupo 2 son solubles.

- Los metales muestran su mayor carácter iónico en las combinaciones con Flúor. Por ejemplo, el AlF_3 y SnF_4 son iónicos mientras que el AlCl_3 y el SnCl_4 son covalentes.
- Debido a que el Flúor es más electronegativo que el Oxígeno, reacciona con el agua de manera distinta al resto de los halógenos: el flúor descompone al agua dando O_2 y los otros halógenos se hidrolizan en ella.

El flúor sólo adquiere número de oxidación (-1) y es el elemento más electronegativo, mientras que los otros elementos pueden adquirir números de oxidación positivos además de (-1).

Tabla N° 1. Algunas propiedades fundamentales de los halógenos

Propiedad	Flúor	Cloro	Bromo	Yodo	Astato
Número Atómico (Z)	9	17	35	53	85
Peso atómico	19,00	35,45	79,90	126,9	(210)
Electronegatividad de Pauling	4,0	3,0	2,8	2,5	2,2
Estado a 20°C	Gas	Gas	Líquido	Sólido	Sólido
Energía de ionización (kJ/mol) $[\text{M} \rightarrow \text{M}^+ + \text{e}^-]$	1.680	1.251	1.143	1.009	916
Afinidad electrónica (kJ/mol) $[\text{M} + \text{e}^- \rightarrow \text{M}^-]$	-328	-349	-324	-259	
Energía de Disociación (kJ/mol)	-157,36	-242,31	-193,35	-151,08	
E° (Voltios) *	3,060	1,350	1,070	0,535	
Estados de oxidación	-1; 0	-1 a +7	-1 a +7	-1 a +7	-1,+1,+3(?), +5
Prc ^º O_2	O_2F_2	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Prc ^º H_2	HF	HCl	HBr	HI	HAt
Prc ^º N_2	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno

* Potenciales de Reducción (X_2/X^-) en solución ácida

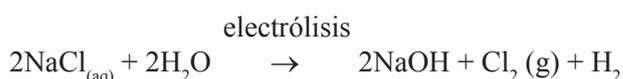
º Prc: producto de reacción con

A - OBTENCIÓN DE LOS HALÓGENOS

A-1. OBTENCIÓN DE CLORO

El cloro -del griego *chloros*, que significa “verde pálido” o “amarillo verdoso” y hace referencia a la coloración que presenta este elemento en su estado gaseoso-, se encuentra ampliamente distribuido en forma de cloruros en el agua de mar, en lagos salinos y en depósitos procedentes de la evaporación de dichos lagos. El Cl_2 gas es moderadamente soluble en agua con la que reacciona (ver más adelante).

El cloro puede obtenerse industrialmente por el proceso “clor-álcali” consistente en la electrólisis de una salmuera -solución muy concentrada de cloruro de sodio- dispuesta en varias celdas. La reacción global que representa dicho proceso puede sintetizarse de la manera siguiente:



Se procede a eliminar el Na lavando la amalgama con agua para que se tenga NaOH puro. Existe un gran riesgo por las connotaciones ambientales que conlleva este método tales como las pérdidas de mercurio (Hg) utilizado como cátodo en una amalgama de celdas. En la actualidad se están reemplazando esas celdas de Hg fundido por membranas selectivas a iones.

En el laboratorio el cloro puede ser obtenido por tratamiento de una solución de NaClO con HCl concentrado.

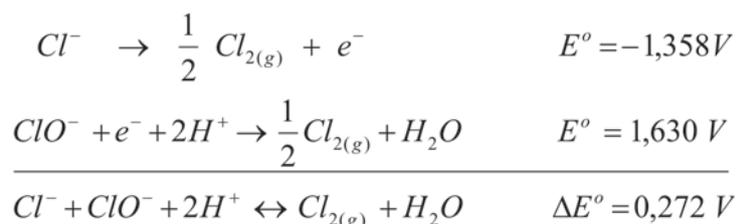
A-1. Experiencia: hacer reaccionar una solución de agua lavandina concentrada (NaClO) contenida en un erlenmeyer de 500 ml, con ácido clorhídrico 6 N contenido en una ampolla de decantación de 250 ml y conectada al erlenmeyer a través de un tapón de goma. Para producir cloro se

deja caer lentamente el ácido sobre la solución de NaClO. El gas producido se hace burbujear en un frasco lavador que contiene agua destilada.

La solución resultante será utilizada inmediatamente en las experiencias posteriores y no deberá dejarse que transcurra demasiado tiempo desde su preparación.

CUESTIÓN: ¿Por qué se realiza esta recomendación? Intente encontrar una explicación mediante planteo de equilibrios y constantes químicas.

Las reacciones químicas que pueden interpretar la obtención de Cloro gaseoso durante la experiencia son:



El producto gaseoso obtenido se disuelve en agua y a esta solución la denominamos “agua de cloro”. Debido a que el cloro gaseoso disuelto en agua va sufriendo paulatinamente una hidrólisis cuyo producto de reacción consiste en una mezcla equimolecular de su hidrácido y de su ácido hipocloroso, se puede comprender el porqué debe utilizarse el agua de cloro lo más rápidamente posible. Se tratará este tema con más profundidad en el apartado A-4.

A-2. OBTENCIÓN DE IODO Y BROMO

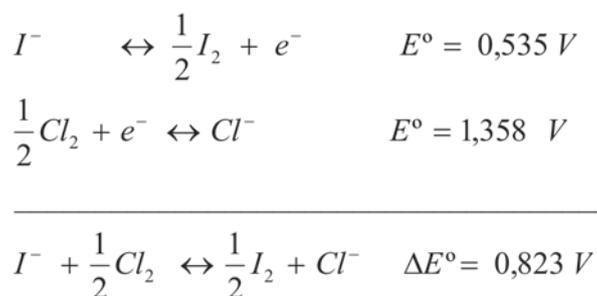
Ambos elementos pueden generarse en el laboratorio por reacciones de “desplazamiento”, consistente en el tratamiento de una solución del haluro (X^-) con una solución de halógeno (X_2) con mayor potencial de reducción.

A-2.1. Obtención de Iodo: el iodo debe su nombre al término griego *ioeides*, que significa “violáceo”, era originalmente obtenido de las algas marinas y aún hoy estas continúan siendo fuentes primarias del elemento, entre otras.

En el laboratorio se desplaza el ión yoduro mediante una corriente de Cl_2 gaseoso.

A-2.1. Experiencia: en un erlenmeyer de 250 ml que contiene 100 ml de una solución de KI al 1%, se hace burbujear Cl_2 gaseoso producido en el generador de la experiencia A-1. Se detiene el agregado de cloro ante la presencia de coloración violeta en toda la solución original.

Las reacciones químicas que explican lo que se observa en el laboratorio son:

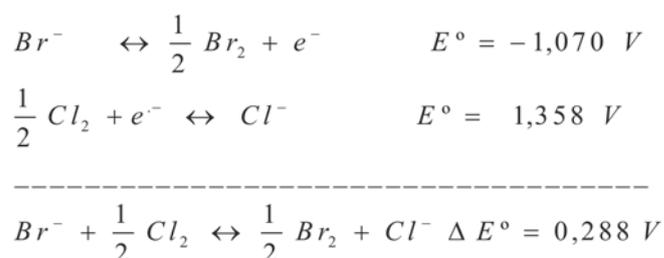


De manera similar al comportamiento del cloro en agua, el iodo molecular disuelto en agua sufre posteriormente una hidrólisis, como se verá en A-4. Por lo tanto el “agua de iodo” recientemente obtenida deberá utilizarse en las experiencias posteriores sin excesiva demora.

A-2.2. Obtención de Bromo: este elemento, originalmente había recibido el nombre “muride” debido a su origen marino, fue bautizado posteriormente con la denominación de Bromo, del griego *bromos*, “fetido”. De manera similar al caso del yodo, este halógeno puede obtenerse en el laboratorio mediante desplazamiento del ión bromuro por una corriente de cloro gaseoso; este método constituye la base de la preparación comercial de bromo a partir de agua de mar.

A-2.2. Experiencia: en un erlenmeyer de 250 ml que contiene 100 ml de una solución de KBr al 1%, se hace burbujear Cl_2 gaseoso producido en el generador de la experiencia A-1. Se detiene el agregado de cloro ante la presencia de coloración pardo-amarilla en toda la solución original.

La situación observada durante la experiencia puede ser explicada por las reacciones:



También para este caso, el bromo disuelto en agua sufre una hidrólisis tal como sucede con los otros dos halógenos, por lo que el “*agua de bromo*” deberá utilizarse rápidamente en las experiencias posteriores. (Ver A-4).

A-3. REACCIONES DE DETECCIÓN DE HALÓGENOS

Se usará tetracloruro de carbono (CCl_4) o benceno (C_6H_6) para detectar la presencia de cloro, de bromo y de yodo molecular, aprovechando la alta solubilidad de los halógenos en solventes orgánicos.

A-3. Experiencia: tomar 3 ml de agua de bromo, 3 ml de agua de cloro y otros 3 ml de agua de yodo recientemente preparadas y colocarlas en sendos tubos de ensayos convenientemente rotulados. Añadir a cada uno de los tubos 2 ml de CCl_4 o C_6H_6 , agitarlos enérgicamente y dejar reposar.

Observar la coloración de la capa no acuosa y anotar los resultados en la libreta de laboratorio. Reservar dichos tubos para comparaciones posteriores.

A-4. COMPORTAMIENTO DE LOS HALÓGENOS EN MEDIO ACUOSO

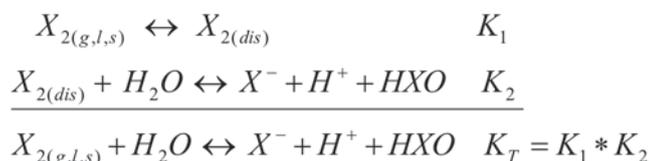
Como se pudo observar en las experiencias anteriores, los tres halógenos (Cl_2 , Br_2 , I_2) son bastante solubles en agua (Tabla N° 2), pero en las soluciones acuosas preparadas no existen solo las moléculas diatómicas solvatadas como podría esperarse, sino que también aparecen otras especies iónicas distintas. Esto es debido a que una vez disuelto el halógeno se verifica una reacción de hidrólisis con el agua descomponiéndose en sus ácidos hidrácidos (XH) e hipohalogenosos (HXO).

Tabla N° 2. Características de las disoluciones acuosas de los halógenos

Disolución	Solubilidad del halógeno	Características
Agua de Cloro	2,68 vol /vol H ₂ O (15°C)	Color: verde amarillo pálido. Olor: muy fuerte del gas Tiene propiedades oxidantes y decolorantes
Agua de Bromo	3,6g/100 g H ₂ O (20°C)	Color: amarillo anaranjado Estable en la oscuridad, pero se descompone lentamente a la luz solar intensa, según: $2\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{HBr} + \text{O}_{2(g)}$
Agua de Yodo	0,276g/lt (18°C)	Color: pardo violáceo

Ref.: Partington, Química General e Inorgánica

Este comportamiento hidrolítico puede ser explicado por el conjunto de equilibrios y constantes químicas que se da en forma genérica a continuación.



Mediante un breve análisis de las K_T obtenidas en los equilibrios respectivos y que se resumen en la Tabla N° 3, puede inferirse que la tendencia de cada halógeno a desproporcionarse por hidrólisis en soluciones acuosas aumenta en el sentido de decrecimiento de los pesos atómicos.

Tabla N° 3. K_T calculadas para las reacciones de hidrólisis de los halógenos (25°C).

X ₂	K _T
Cloro	2,5.10 ⁻⁵
Bromo	1,5.10 ⁻⁹
Iodo	2,6.10 ⁻¹⁶

↑
Tendencia a desproporcionarse en medio acuoso

En consecuencia, en soluciones saturadas de Cl₂ en agua existirá una concentración apreciable de ácido hipocloroso (HClO), mientras que en una de Br₂ se tendrá una concentración menor de HBrO y, por último, en una solución saturada de I₂ existirá una mínima concentración del ácido hipoiodoso (HIO).

CUESTIÓN: ¿Qué ocurre con el flúor?

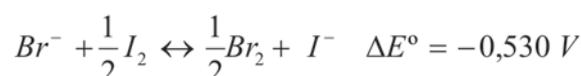
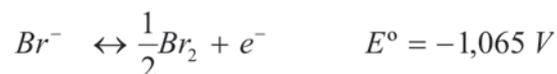
B – REACCIONES DE DESPLAZAMIENTO

B-1. REACCIONES DE DESPLAZAMIENTO CON AGUA DE IODO

B-1. Experiencia: colocar en dos tubos de ensayos respectivamente 2 ml de soluciones al 1% de KCl y de KBr. A cada uno de ellos se adiciona 2 ml de *agua de iodo*. Efectuar las reacciones de detección de posibles productos formados con el auxilio de CCl₄ o C₆H₆ añadido a cada tubo. Anotar los resultados observados.

Estas reacciones de agua de iodo con soluciones de cloruro y bromuro de potasio no generarán los halógenos correspondientes, debido a que tanto el Cl_2 como el Br_2 son más oxidantes que el I_2 y, en consecuencia, este no podrá desplazar ni a los iones Cl^- ni a los iones Br^- de sus sales respectivas. La situación del iodo con la solución de KBr puede ser descrita mediante las reacciones que siguen.

KBr + Agua de Yodo:



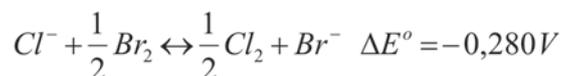
CUESTIÓN: ¿Puedes demostrar que el I_2 no desplaza a los iones Cl^- de la solución de KCl?

B-2. REACCIONES DE DESPLAZAMIENTO CON AGUA DE BROMO

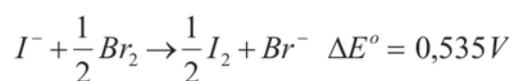
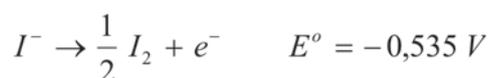
B-2. Experiencia: colocar en dos tubos de ensayos respectivamente 2 ml de soluciones al 1% de KCl y de KI. A cada uno de ellos se adiciona 2 ml de **agua de bromo**. Efectuar las reacciones de detección de posibles productos formados con el auxilio de CCl_4 o C_6H_6 añadido a cada tubo. Anotar los resultados observados.

Solo se obtendrá iodo por las razones expuestas en el apartado anterior. Las situaciones pueden ser descritas por las reacciones siguientes.

KCl + Agua de Bromo:



KI + Agua de Bromo:



B-3. OBTENCIÓN DE FLÚOR

La excepcional reactividad química del F_2 es debido en gran parte a la baja energía del enlace F-F en la molécula diatómica y a que las reacciones del flúor atómico son muy exotérmicas.

Por otro lado, los enlaces heteronucleares E-F son muy fuertes y la gran electronegatividad del flúor agrega una componente polar iónica a los enlaces E-F, además de la fuerza del enlace covalente.

CUESTIÓN: ¿Es posible obtener flúor (F_2) mediante reacciones de desplazamiento con los otros halógenos estudiados? Demuéstralo.

En razón de las características químicas presentadas por el F_2 no puede ser obtenido a partir del ión fluoruro, ya sea por tratamiento con otros halógenos mediante reacciones de desplazamiento, o con oxidantes poderosos tales como el permanganato de potasio.

a- Como se vio, el flúor es el oxidante más poderoso que se conoce, comprobándose por el examen de la tabla siguiente que contiene los potenciales normales de reducción en medio ácido y alcalino respectivamente.

Tabla N° 4. Potenciales normales de reducción de halógenos; (en voltios).

X	E° X_2/XH (medio ácido)	E° X_2/X^- (medio alcalino)
Flúor	3,060	2,870
Cloro	1,350	1,350
Bromo	1,070	1,070
Iodo	0,535	0,535

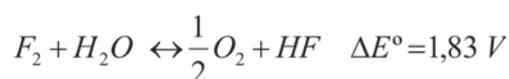
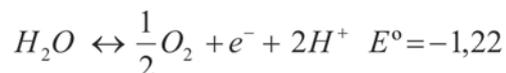
Sentido de crecimiento del Poder Oxidante

↑

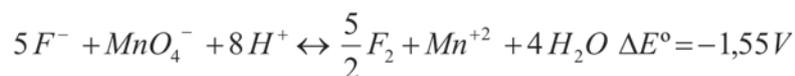
Sentido de crecimiento del Poder Reductor

Las reacciones estudiadas se realizan en medio acuoso y, como consecuencia de las propiedades oxidantes presentadas por el flúor, este descompone al agua dando HF y O_2 (g), presentando un comportamiento que difiere de los otros tres halógenos (cloro, bromo y yodo): que se hidrolizan en medio acuoso.

Este hecho puede ser explicado por las siguientes reacciones.



b- La imposibilidad de oxidar al ión fluoruro por ataque con permanganato de potasio puede explicarse mediante las reacciones que siguen.



El valor negativo y de gran valor absoluto del ΔE° final (correspondiente a una $\Delta G^\circ > 0$), indica que esa reacción no está termodinámicamente favorecida y por lo tanto no se satisface el criterio de espontaneidad ($\Delta G^\circ < 0$).

C - PODER OXIDANTE DE LOS HALÓGENOS

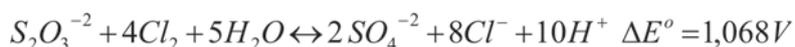
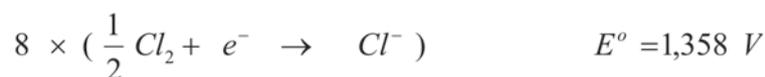
Se estudia el poder oxidante que presentan los halógenos cloro, bromo y yodo, haciendo hincapié en las diferencias presentadas entre estos tres elementos.

De la observación de los potenciales de reducción ($E^\circ X_2/X^-$) que se dan en la Tabla N° 4, puede inferirse que es el Cl_2 quien posee mayor tendencia a reducirse y encabeza, en consecuencia, la lista de poderes oxidantes. Le siguen el Br_2 y luego el I_2 que es considerado un oxidante relativamente suave.

C-1. Experiencia: en tres tubos de ensayo -debidamente rotulados- se colocan respectivamente 2 ml de agua de cloro; agua de bromo y agua de yodo. Se añade con pipeta a cada tubo solución de tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$) hasta que no se advierta más la presencia de halógeno.

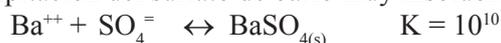
Reacción de identificación: a cada uno de los tubos se agregarán gotas de solución de cloruro de bario ($BaCl_2$).

a- **Tubo con agua de cloro + $Na_2S_2O_3$:** el ión tiosulfato S (II) se oxida a sulfato S (VI), este hecho puede ser explicado por las reacciones siguientes.



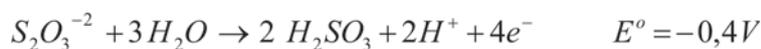
Observando el valor de la ΔE° vemos que está muy desplazada hacia la derecha con $\Delta E^\circ > 0$ que hace negativo el ΔG° cumpliéndose el criterio de espontaneidad.

Se comprueba la presencia de los iones SO_4^- por agregado de solución de $BaCl_2$ que permite la precipitación del sulfato de bario muy insoluble según:



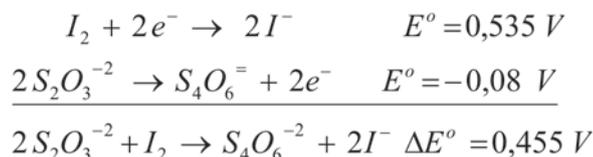
b- **Tubo con agua de bromo + $Na_2S_2O_3$:** en este caso los productos obtenidos pueden variar según sean las condiciones de trabajo; generalmente se tiene S(IV), pero también puede producirse S (VI).

Las reacciones que siguen se plantean para el caso de la oxidación hasta el estado IV.



Reacciones de identificación: puede obtenerse precipitado sólo en el caso de que la oxidación del $S_2O_3^{2-}$ haya alcanzado el estado de oxidación (VI).

c- **Tubo con agua de yodo + $Na_2S_2O_3$** : aquí se presenta una singularidad pues tiene lugar una reacción característica: producción del ión tetrationato ($S_4O_6^{2-}$) por la oxidación del tiosulfato mediante un oxidante suave, tal como el I_2 .



Comparando las tres situaciones se comprueba la aseveración de que “al ser el $S_2O_3^{2-}$ un agente de acción moderada, frente a oxidantes fuertes (i.e. Cl_2) da sulfatos”.

D- PODER REDUCTOR DE LOS IONES HALUROS

Se ensaya ahora el comportamiento de los iones haluros (Cl^- , Br^- , I^-) como agentes reductores frente a una solución que contiene el anión nitrito (NO_2^-).

Al examinar la tabla nº 4 se observa que el poder reductor crece en el sentido creciente de los pesos atómicos de los elementos considerados, por lo que cabría esperarse un mayor poder reductor de los iones yoduros frente a los bromuros y cloruros.

D-1. Experiencia: a- En tres tubos de ensayo colocar respectivamente 2 ml de soluciones de KCl ; KBr y KI . Añadir a cada uno 2 ml de solución acidulada (con HNO_3) de nitrito de potasio (KNO_2). Calentar muy suavemente si fuera necesario.

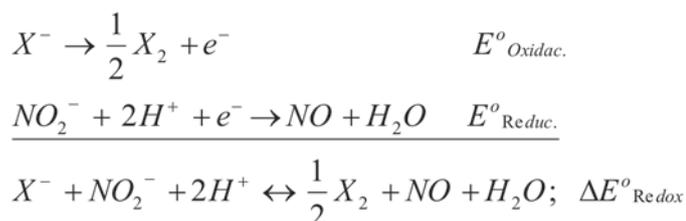
Identificar posible presencia del halógeno con ayuda de un solvente orgánico de la forma en que se realizó en el punto A.

b- Proceder de la misma manera que el punto a- pero agregando solución de ácido nítrico concentrado (HNO_3) a cada uno de los tubos de ensayo con los haluros de potasio.

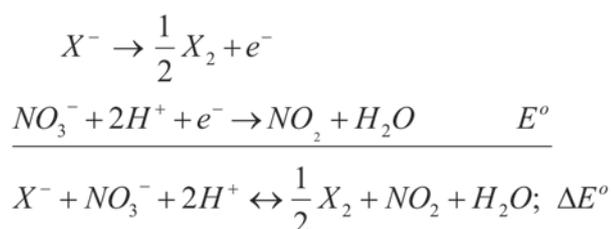
De los tres haluros solamente en el caso del ión yoduro se produce I_2 , como era de esperar.

Genéricamente las dos situaciones pueden ser explicadas por las reacciones y potenciales normales siguientes.

a- Reacción de los haluros con solución de NO_2^- :



b- Reacción de los haluros con solución de NO_3^- :



E- ACCIÓN DE LOS ÁCIDOS FIJOS SOBRE LOS IONES HALUROS

Se entiende por ácidos fijos aquellos no volátiles o escasamente volátiles tales como H_2SO_4 ; H_3PO_4 , entre otros.

Se estudia la obtención de los ácidos hidrácidos a partir de la reacción de los denominados ácidos fijos, no volátiles sobre diversos haluros, aprovechando la propiedad que poseen estos ácidos fijos de descomponer o desalojar en caliente muchos compuestos más fácilmente volátiles (HF, HCl, entre otros).

La producción de los HX por la vía mencionada puede explicarse mediante las denominadas “reacciones de desplazamiento”, en la que el anión del ácido fijo captura al catión del haluro “desplazándolo” y quedando en consecuencia sitio para la toma del H^+ proveniente de dicho ácido fuerte.

E-1. OBTENCIÓN DE HIDRÁCIDOS

E-1.a- Experiencia: sobre pequeñas porciones sólidas de haluros de potasio (KF; KCl; KBr; KI) dispuestos en cuatro tubos de ensayo, se vierten a cada uno 2 ml de H_2SO_4 concentrado.

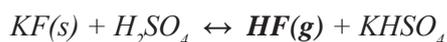
- Observar si se produce desprendimiento gaseoso o cambio de coloración.
- Comprobar reacciones ácido base de los gases desprendidos acercando papel de tornasol humedecido con agua a las bocas de los tubos.
- Procediendo de la misma forma que para el punto anterior, acercar papel de filtro humedecido en solución de acetato de plomo [$Pb(CH_3COO)_2$].

Posterior al ataque del H_2SO_4 concentrado sobre los haluros, se observa desprendimiento de gases que dan reacción ácida al contacto con papel de tornasol.

Los productos obtenidos son hidrácidos de los halógenos para el caso del flúor y del cloro, ácido fluorhídrico y clorhídrico respectivamente.

Por el contrario, cuando los bromuros y los ioduros se tratan con ácido sulfúrico se producen los elementos respectivos antes que HBr y HI.

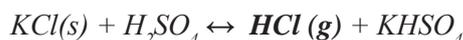
KF + H_2SO_4 concentrado:



El HF en su forma líquida es un ácido muy fumante, hierve a $19,54^\circ$, es miscible en todas proporciones con el agua a temperatura ambiente.

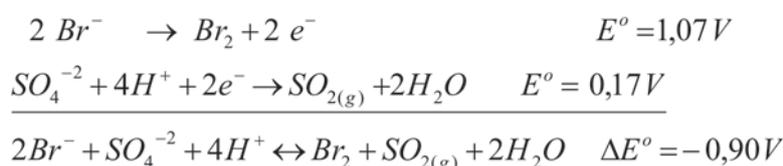
La solución acuosa del HF ataca al vidrio, por dicha razón se lo utiliza en el grabado de estos materiales y para eliminar residuos de arena de los moldes de piezas fundidas. Los vapores del HF son muy tóxicos.

KCl + H_2SO_4 concentrado:



El HCl es un gas incoloro de olor sofocante p. eb. = $-84,9^\circ C$ y se disuelve en agua con gran desprendimiento de calor. Constituye uno de los ácidos utilizados con más frecuencia en el laboratorio.

KBr + H_2SO_4 concentrado:



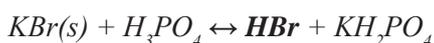
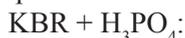
KI + H₂SO₄ concentrado:



E-1.b- Experiencia: repetir la experiencia E-1.a- pero haciendo reaccionar dos muestras sólidas de KBr y KI contenidas en sendos tubos de ensayo, con ácido fosfórico al 85% (H₃PO₄) y operando en caliente.

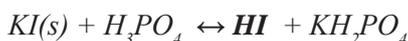
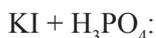
- Observar resultados y comparar con lo obtenido en la experiencia anterior.

Para producir los hidrácidos de bromo y yodo, HBr y HI respectivamente, se tratan los haluros correspondientes con un ácido fijo medianamente energético tal como el H₃PO₄.



El HBr es un gas incoloro de olor sofocante, p.eb. 66,8° es más soluble en agua que el HCl. Cuando está diluido en solución acuosa es un ácido muy energético.

Como el HCl, pero inestable pues tiene mayor facilidad para oxidarse a Br₂ libre.



El HI es un gas incoloro de olor sofocante, p.eb. -34,5° que es fácilmente oxidable, por lo que se lo emplea mucho como reductor. El HI es más soluble en agua que el HBr. La solución acuosa del HI se comporta como un ácido muy energético que se oxida fácilmente con el aire tomando un color pardo debido a la separación de I₂ sólido.

F- OBTENCIÓN DE HIPOHALOGENITOS

F-1. Experiencia: se preparan tres tubos de ensayo -rotulados- que contienen cada uno respectivamente, 3 ml de las soluciones siguientes:

- a) solución iodo iodurada (agua de iodo preparada en la experiencia.A-2.1.).
- b) agua de bromo;
- c) agua de cloro.

Posteriormente se agrega a cada tubo solución medianamente concentrada de hidróxido de sodio (NaHO) hasta la desaparición de las coloraciones características de las soluciones originales.

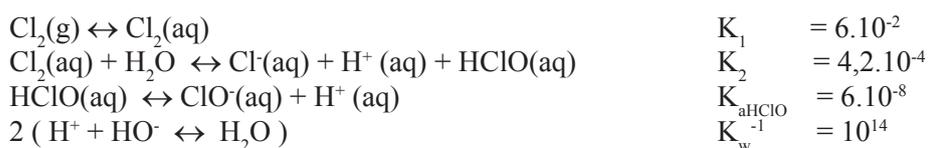
Como se vio en el apartado A-4, los ácidos hipohalogenosos se obtienen por hidrólisis de los halógenos en agua.

Como en esta experiencia nos interesa producir iones hipohalogenitos (XO⁻), solo debemos añadir una solución básica con el fin de neutralizar los iones H⁺, la reacción que resulta es:



A modo de ejemplo se explicará aquí la forma de combinar los equilibrios y constantes respectivas para llegar a la reacción anterior, en el caso del Cloro.

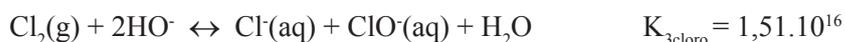
$\text{Cl}_2 + \text{NaHO}$:



Reemplazando valores en la constante tendremos:

$$K_{3 \text{ Cloro}} = 1,51 \cdot 10^2 \cdot 10^{-14} \cdot 10^{28} = 1,51 \cdot 10^{16}$$

Finalmente, el equilibrio y su correspondiente constante quedan expresados:



PROPUESTA: de la misma forma que para el cloro pueden plantearse los equilibrios para los otros dos halógenos. Se deja al alumno la propuesta para el tratamiento del bromo y del yodo.

A continuación se resumen los valores calculados de las constantes de equilibrio correspondientes para la obtención de los hipohalogenitos de cloro, bromo y yodo.

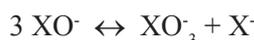
Tabla N° 5. Constantes de equilibrio para soluciones acuosas de los halógenos más sus iones hipohalogenitos, a 25°C.

Equilibrio	Cloro	Bromo	Iodo
$X_{2(\text{g},\text{l},\text{s})} \leftrightarrow X_{2(\text{aq})}$; K_1	$6 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
$X_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow X^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HXO}$; K_2	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-13}$
$X_{2(\text{g},\text{l},\text{s})} + 2\text{HO}^- \leftrightarrow \text{XO}^-(\text{aq}) + X^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$; K_3	$1,5 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{10}$	26

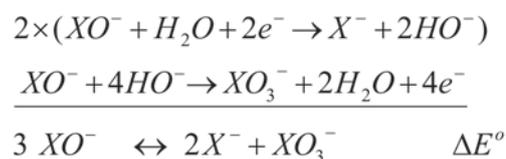
CUESTIÓN: ¿Por qué no pueden obtenerse los iones hipofluoritos de la forma descrita para los otros tres halógenos?

G- DESPROPORCIÓN DE LOS IONES HIPOHALOGENITOS

Las obtenciones de los iones XO^- anteriormente señaladas presentan ciertas dificultades debido a que dichos iones se desproporcionan en medio alcalino dando iones halogenatos (XO_3^-) y haluros (X^-), según:



Que no es más que una redox interna de los iones hipohalogenitos. Las reacciones de desproporción de estos iones en medio alcalino son, expresados en forma genérica:



Las constantes de equilibrio para la desproporción de los hipohalogenitos en medio alcalino se exponen en la Tabla N° 6.

Tabla N° 6. Desproporción de hipohalogenitos en medio alcalino Constantes de equilibrio (a 25°C)

Reacción de desproporción	Cloro	Bromo	Iodo
$3XO^- \leftrightarrow XO_3^- + 2X^-$	$5,8 \times 10^{25}$	$8,2 \times 10^{14}$	$5,4 \times 10^{23}$

Examinando los valores dados en la Tabla N° 6 se ve que el ión hipoclorito tiene mayor tendencia a sufrir redox interna en medio básico seguido por el ión hipiodito y después por el ión hipobromito.

CUESTIÓN: ¿Cómo se calcularon las constantes de equilibrio para la desproporción de los hipohalogenitos en medio alcalino, que figuran en la Tabla N° 6?

Se puede observar que para el halógeno disuelto en solución alcalina los productos reales obtenidos dependerán de las velocidades a las que sufren desproporción los iones hipohalogenitos producidos inicialmente.

La desproporción del ClO^- es lenta, siempre que se trabaje a temperaturas menores durante la reacción del Cl_2 con álcali para producir hipoclorito (buen agente oxidante).

Por el contrario, si el interés es producir iones ClO_3^- con buenos rendimientos, se trabaja a mayores temperaturas (75°C).

Para el caso del BrO^- se hacen muy difíciles de almacenar sus soluciones debido a la moderadamente alta velocidad de desproporción de este ión a temperaturas ambientes (las soluciones pueden ser obtenidas y almacenadas a temperaturas cercanas a 0°C por lo que son de poca utilidad como agentes oxidantes).

Buenos rendimientos de BrO_3^- se tienen entre 50 y 80°C.

Por otro lado, para el IO^- su velocidad de desproporción es tan elevada que se desconoce su solución acuosa en medio alcalino.

BIBLIOGRAFÍA

Baggio, S.; Blesa, M.; Fernández, H.

Química Inorgánica. Curso teórico práctico. Editorial El Ateneo. Buenos Aires.

Clarke, G.; Hawley, G. (1961)

Enciclopedia de Química. Ediciones Omega S. A., España.

Rodgers, G. (1995)

Química Inorgánica. Introducción a la química de coordinación, del estado sólido y descriptiva. Mc Graw Hill Interamericana de España S. A.

Shriver, D.; Atkins, P. W.; Langford, C. H. (1998)

Química Inorgánica. 2ª Edición. Editorial Reverté S. A., Barcelona.

Valenzuela Calahorro, C. (1999)

Introducción a la Química Inorgánica. Mc Graw Hill Interamericana de España S. A.