



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**UN ESTUDIO CON ENFOQUE  
NACIONAL DE LOS ELEMENTOS  
DE LA QUINTA FAMILIA**

**Tesis**

QUE PARA OBTENER EL TITULO  
DE QUIMICO  
PRESENTAN

*Martha Margarita García Franco*

*Alberto Solís Ortiz*

MEXICO, D. F.

1977



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA

N. 158

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA

GLAS. Tesis  
 ADQ. 1977  
 FECHA 14  
 PROC. 158



QUINIO

PRESIDENTE: PROF. ALICIA BENITEZ DE ALTAMIRANO

VOCAL: PROF. GUILLERMO BARRAZA ORTEGA

SECRETARIO: PROF. GUILLERMO JOSE VALENZUELA

1er. SUPLENTE: PROF. MARTHA RODRIGUEZ PEREZ

2do. SUPLENTE: PROF. MERCEDES MELJUEIRO MOROSINI

Sitio donde se desarrolló el tema: FACULTAD DE QUIMICA. UNAM

SUSTENTANTES:

MARTHA MARGARITA GARCIA FRANCO

ALBERTO SOLIS ORTIZ

ASESOR DEL TEMA: QUIM. ALICIA BENITEZ DE ALTAMIRANO

*Alicia Benitez de A.*

*De Margarita y Alberto*

*A la Maestra*

*Alicia Benítez de Altamirano*

*con estimación y agradecimiento por sus enseñanzas,  
consejos y atenciones que ha tenido hacia nosotros*

*Con gratitud a*

*Guillermo José Valenzuela*

*Guillermo Barras Ortega*

*por su ayuda en la dirección de esta  
tesis y la amistad que nos han brindado*

*De Margarita*

*A mis Padres*

*Ignacia y Fernando*

*por su apoyo, cariño y sacrificios que hicieron  
posible mi formación profesional*

*De Margarita*

*A mi hermano*

*José Fernando*

*por sus sabios consejos que guiaron mi carrera*

De Margarita

A Antonio Vargas y O.

*con todo mi cariño, por haber contribuido en  
gran parte a la realización de mis estudios*



*De Alberto*

*A mis padres*

*Isabel y Antonio*

*A mis hermanos*

*Ma. Teresa*

*Guadalupe*

*Antonio*

*Virginia*

*Fernando*

*A mis sobrinos*

*con todo mi cariño*

*De Margarita*

*A los padres y hermanos de Alberto  
a quienes quiero y admiro*

*De Alberto*

*A los padres y hermano de Margarita  
con cariño*

*De Margarita*

*A Alberto*

*único amigo y compañero que me ayudó a  
lograr tan deseado momento*

*A todos mis condiscipulos y amigos  
con cariño*

*De Alberto*

*A Margarita*

*amiga y compañera durante mi carrera*

*A todos mis condiscipulos y amigos  
con simpatía*

## INTRODUCCION

A través de la enseñanza de la Química Inorgánica en México se han observado tres hechos importantes, que son:

1.—La falta de interés en estudios geoquímicos que son de gran importancia porque determinan el establecimiento de tecnologías adecuadas para la extracción de elementos y compuestos y únicamente se han desarrollado nuevas técnicas en países extranjeros en las últimas décadas.

2.—La renovación de los modelos estructurales que cambian de acuerdo a los avances de la ciencia.

3.—La explotación de los compuestos naturales principales está relacionada a los usos que tengan los elementos y compuestos obtenidos, relación que debe estar estrechamente vinculada a las necesidades del país, a su potencialidad económica, al comercio interior y exterior.

Respecto al primer hecho se presenta un estudio geoquímico general basado en las teorías más aceptadas sobre la formación y distribución de los elementos de la quinta familia en la Tierra, con el propósito de que se aplique a un curso de Química Inorgánica de licenciatura con el fin de que el alumno pueda comprender el comportamiento químico de los elementos en la naturaleza.

En lo relativo a los modelos estructurales, es necesaria una interpretación cada vez más adecuada de los conocimientos científicos, por lo que tanto el alumno como el profesor tienen que actualizar esta información a través de libros de consulta y revista de divulgación científica continuamente.

Por último la enseñanza de la Química Inorgánica en México cuenta en su mayoría con libros de consulta extranjeros los cuales aportan datos de yacimientos, explotación y usos referentes al país que los edita y, por lo tanto no se conoce esta situación en nuestro país, dado que solamente esta información se encuentra en trabajos publicados por organismos gubernamentales como son: La Comisión de Fomento Minero, El Instituto Mexicano de Comercio Exterior, La Comisión Nacional de Energía Nuclear, etc., o bien por instituciones que han efectuado estudios particulares. Debido a que esta información está tan diseminada se ha creído conveniente un capítulo con la recopilación de estos datos.

Estamos conscientes de que este trabajo necesita una actualización continua y de que no se ha logrado toda la información que era de esperarse.



## CAPITULO I

# ESTUDIO GEOQUIMICO DE LOS ELEMENTOS DE LA QUINTA FAMILIA

### 1.1 LA TIERRA Y SUS MINERALES

- 1.11 Teorías de formación de la Tierra.
- 1.12 Diferenciación primaria de los elementos.
- 1.13 Diferenciación secundaria de los elementos.
- 1.14 Formación de la atmósfera.
- 1.15 Abundancia de los elementos.
- 1.16 Naturaleza de las rocas.

### 1.2 ABUNDANCIA DEL NITROGENO

- 1.21 Litósfera.
- 1.22 Hidrósfera.
- 1.23 Atmósfera.
- 1.24 Ciclo del Nitrógeno.

### 1.3 ABUNDANCIA DEL FOSFORO

- 1.31 Litósfera.
- 1.32 Hidrósfera.
- 1.33 Ciclo del Fósforo.

### 1.4 ABUNDANCIA DEL ARSENICO

- 1.41 Litósfera.
- 1.42 Hidrósfera.
- 1.43 Ciclo biogeoquímico del Arsénico.

### 1.5 ABUNDANCIA DEL ANTIMONIO

- 1.51 Litósfera.

### 1.6 ABUNDANCIA DEL BISMUTO

- 1.61 Litósfera.



## **1.1 La Tierra y sus Minerales.**

### **1.11 Teorías de formación de la Tierra.**

La mayoría de los estudios que explican la formación de la Tierra están de acuerdo en que su edad es de aproximadamente 2.5 ó 3 mil millones de años; sin embargo, estas hipótesis que tratan el origen del Sistema Solar proponen mecanismos diferentes de formación.

Las hipótesis más aceptadas son:

a) **La hipótesis de colisión o acercamiento de estrellas.**—Aquí se supone que en algún momento el Sol chocó con alguna otra estrella de tamaño aproximadamente igual o solamente se acercó a ella a una distancia tal que por las fuerzas de gravedad se desprendieron grandes fragmentos de materia gaseosa y al juntarse formaron temporalmente un puente entre las dos. Cuando se alejaron las dos estrellas el puente temporal pudo romperse en cierto número de glóbulos, parte de los cuales se quedaron con el Sol condensándose en planetas, y el resto fueron arrastrados por la otra estrella.

b) **Hipótesis de la acumulación gradual de partículas.**—Se propone que el Sol se pudo haber formado por la condensación de materia interestelar, parte de la cual permaneció a su alrededor formando una envoltura gigantesca en rotación. Esta envoltura estuvo probablemente compuesta en su mayoría de gases no condensables como hidrógeno, helio y de partículas de polvo de diferentes materiales tales como óxidos de hierro, compuestos de silicio, gotitas de agua, etc., las cuales flotaban en el gas arrastradas por su rotación. La formación de los planetas pudo haber ocurrido por choques entre estas partículas de polvo que se acumularon poco a poco formando cuerpos cada vez más grandes. Este proceso de acrecentamiento se aceleró debido a que los grandes núcleos de materia formados atrajeron por gravedad a las partículas

cercanas a ellos. Mientras los planetas crecían por la acumulación de trozos de materia cósmica de diferentes tamaños, el bombardeo constante de sus superficies por el material nuevo debió haberlos mantenido muy calientes. Sin embargo, cuando se agotó el suministro de polvo estelar y por lo tanto se interrumpió el crecimiento, la irradiación hacia el espacio debió haber enfriado las capas exteriores de los planetas formados, dando lugar a una corteza sólida cuyo espesor va en aumento a medida que continúa el lento enfriamiento del interior. Los gases no condensables no participaron en este proceso de acumulación de partículas, sino que se disiparon al espacio, por lo que en la Tierra se encuentran en pequeñas cantidades.

La hipótesis de la acumulación de partículas sigue una explicación más lógica en lo que se refiere a la estructura general de la Tierra.

Durante el proceso de crecimiento hubo un aumento en la temperatura que alcanzó el punto de fusión del hierro originando un reacomodo de materiales de acuerdo a su densidad, dando lugar a las diferentes capas de la Tierra que a grandes rasgos son: un núcleo denso (densidad =  $10 \text{ g/cm}^3$ ) un manto homogéneo y espeso (densidad =  $4.6 \text{ g/cm}^3$ ) y una corteza delgada y heterogénea de materiales ligeros (densidad promedio =  $2.8 \text{ g/cm}^3$ ).

### **1.12 Diferenciación primaria de los elementos.**

La gravedad fue un factor importante en la diferenciación de los elementos, pero el que un elemento encontrará su mayor abundancia en el núcleo, manto, corteza o atmósfera se debió principalmente a sus características químicas.

Para comprender mejor la distribución de los elementos nos basamos en la suposición de que la composición general de la Tierra se asemeja a la de los meteoritos.

Los meteoritos están constituidos principalmente de oxígeno, hierro, silicio y magnesio con pequeñas cantidades de azufre y otros elementos; los elementos menos electronegativos están combinados con el oxígeno y el azufre y existe una mayor abundancia de hierro que de magnesio y silicio. Cuando la Tierra estuvo parcialmente o totalmente fundida el oxígeno reaccionó con el magnesio y silicio, y el hierro que no se combinó

se concentró en el núcleo. Por la combinación del oxígeno y del azufre con el silicio, magnesio y parte del hierro se formaron una fase líquida de silicatos de hierro y magnesio y una fase de sulfuros dispersa entre la de hierro y silicatos.

La distribución de metales entre el núcleo de hierro y la fase de silicatos estuvo controlada por la afinidad química para con el hierro o silicatos.

En la reacción redox:

$M + \text{silicato de hierro (u óxido)} \rightleftharpoons \text{Silicato de M (u óxido)} + \text{Fe}$   
se explica como pudo ocurrir la distribución del metal M.

Los metales más fácilmente oxidables que el hierro lo desplazaron de la fase de silicatos y se concentraron en el manto y la corteza como silicatos y óxidos; los metales menos electronegativos que el hierro fueron reducidos por él y desplazados como metales de la fase de silicatos al núcleo en donde se combinaron. Los elementos de electronegatividad intermedia tendieron a irse a las fases de hierro y azufre.

La agrupación de los elementos de acuerdo con la fase en la cual ellos se concentraron se conoce como la Clasificación de Goldschmidt (tabla No. 1).

### 1.13 Diferenciación secundaria de los elementos.

Cuando la Tierra empezó a enfriarse la roca fundida se fue solidificando creando un equilibrio sólido-líquido en la cual ocurrió la diferenciación secundaria de los elementos; el tamaño de los iones fue determinante para su incorporación en los minerales que comprenden el manto y la corteza.

Los elementos mayoritarios formaron minerales independientes, mientras que los elementos menos abundantes se distribuyeron en las estructuras cristalinas de los silicatos ferromagnesianos y de los feldspatos por sustitución isomorfa.

Esta sustitución consiste en un arreglo de iones dentro de una red cristalina de acuerdo al tamaño iónico, a la carga y al tipo de unión. Los elementos que no reunieron estas tres características así como los que formaban uniones covalentes con el oxígeno no intervinieron en el proceso de sustitución.

**TABLA N° 1**

**CLASIFICACION GEOQUIMICA DE LOS ELEMENTOS**

Fase de Fierro	Fase Sulfurosa	Fase de Silicato	Atmósfera
Fe Co Ni	Cu Ag (Au)	Li Na K Rb Cs	H N (C) (O)
Ru Rh Pd	Zn Cd Hg	Be Mg Ca Sr Ba	(F) (Cl) (Br)
Re Os Ir Pt Au	Ga In Tl	B Al Sc Y	(I) Gases
		Tierras raras	Inertes
Mo Ge Sn C P	(Ge) (Sn) Pb	(C) Si Ti Zr Hf	
(Pb) (As) (W)	As Sb Bi	Th (P) V Nb Ta	
	S Se Te	O Cr W U (Fe)	
	(Fe) (Mo) (Re)	Mn F Cl Br I	
		(H) (Tl) (Ga) (Ge)	
		(N)	

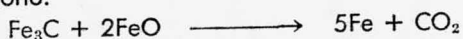
El símbolo entre paréntesis indica que el elemento pertenece principalmente a otro grupo, pero tiene características que lo relacionan con este grupo.

### 1.14 Formación de la atmósfera.

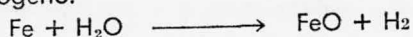
La Tierra alcanzó en su interior una temperatura tal que permitió que ocurrieran varias reacciones, de éstas las que posiblemente dieron lugar a la atmósfera fueron:

1. La ruptura de los aluminatos y silicatos hidratados que originaron la liberación de vapor de agua que subió a la superficie.

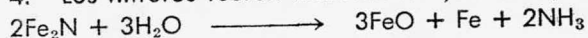
2. El óxido ferroso oxidó a los carburos para formar bióxido de carbono:



3. El vapor de agua oxidó al hierro produciendo óxido ferroso e hidrógeno:



4. Los nitruros fueron hidrolizados por el vapor de agua a amoníaco:



5. Probablemente en las regiones donde la temperatura era alta el amoníaco se descompuso en nitrógeno e hidrógeno.

En este estado la atmósfera estuvo formada por vapor de agua, bióxido de carbono, nitrógeno, hidrógeno y posiblemente algo de amoníaco. Cantidades considerables de bióxido de carbono fueron absorbidas por óxidos básicos de calcio y magnesio que provenían de la hidrólisis de silicatos complejos, parte del hidrógeno se perdió lentamente del campo gravitacional y los cambios fotoquímicos fueron los responsables del aumento de oxígeno en la atmósfera.

### 1.15 Abundancia de los elementos.

La composición general de la Tierra no difiere mucho de la del Universo. En la tabla No. 2 se enlistan las abundancias relativas de diversos elementos en el Universo con el propósito de correlacionarlas con las existentes en la Tierra.

Estos datos se obtuvieron por varios métodos y suposiciones. Para determinar la abundancia de los elementos en el Sol se usaron métodos espectroscópicos con correcciones adecuadas para relacionar la superficie observable del Sol con su interior.

**TABLA N° 2**  
**ABUNDANCIAS RELATIVAS DE DIVERSOS ELEMENTOS**  
**EN EL UNIVERSO**

(Átomos/ 10 000 átomos de Si)

Elementos	Meteoritos	Atmósfera solar
Si	10 000	10 000
Al	880	500
Fe	8 900	1 200
Mg	8 700	7 900
Ca	890	450
Na	450	630
K	70	16
Mn	70	25
Ti	50	15
Ni	460	260
P	70	69
N		$3.2 \times 10$
O	35 000	290 000
N		30 000
C		166 000
S	1 140	6 300
He		$5 \times 10$

El 90% en peso de la Tierra está compuesto de solamente cuatro elementos que son: hierro, oxígeno, magnesio y silicio; y el 99% en peso de once elementos más: níquel, azufre, calcio, aluminio, sodio, potasio, cromo, cobalto, fósforo, manganeso y titanio. Estos elementos no están distribuidos uniformemente dentro de la Tierra. La corteza la cual constituye solamente el 1% de la masa total de la Tierra contiene la mayor parte del oxígeno, mientras que el núcleo está formado principalmente de hierro con un 10% aproximado de níquel disuelto.

### 1.16 Naturaleza de las rocas.

La mayoría de las rocas que se encontraban debajo de la corteza terrestre y que fueron expuestas a la superficie ya sea por elevación, por opresión o por erosión sufrieron diferentes procesos de desgaste dando lugar a 3 grupos principales de rocas, que según su formación se clasifican en:

1. Rocas Igneas; procedentes del enfriamiento de la masa caliente fundida llamada magma.

2. Rocas Sedimentarias; procedentes de los productos de desgaste y de materiales orgánicos.

3. Rocas metamórficas; son de origen ígneo y sedimentario formadas por la acción del calor, de la presión y de las soluciones químicas.

La temperatura de los diferentes magmas se estima entre 500 y 1300°C, y tienden a comportarse como soluciones de composición constante y uniforme, pero la alta viscosidad del magma hace que esta tendencia ocurra lentamente. El magma fundido pudo haber asimilado las paredes de las rocas con las que estuvo en contacto ó pudo haber sido forzado a penetrar en ellas; en este último caso si la penetración fue a una profundidad considerable los constituyentes volátiles no tuvieron la oportunidad de escapar permaneciendo atrapados; pero si la penetración fue superficial los materiales volátiles pudieron moverse hacia zonas de menor presión y escapar del magma ya sea para reaccionar con la pared de la roca adyacente o para liberarse a la atmósfera.

Los procesos de desgaste a los que están sujetos las rocas en general son la ruptura mecánica y la descomposición química. La acción física en la superficie de la roca origina una reducción de su tamaño sin que

ningún cambio químico ocurra en los fragmentos. Sin embargo, así como las partículas se van haciendo más pequeñas por la ruptura **progresiva**, se van haciendo más fáciles de atacar químicamente ya que existen más áreas de superficie expuestas en los fragmentos. La descomposición química es producida por la acción del agua natural, de varios ácidos naturales, del oxígeno del aire, y del bióxido de carbono; ocurre más rápidamente en regiones húmedas y calientes que en climas fríos y secos.

Los productos de desgaste son transportados y depositados por el agua corriente o por el viento a zonas propicias para la formación de rocas sedimentarias. Se supone que estos medios sedimentarios están a temperaturas entre los 0° y 100°C y bajo presiones aproximadas de una atmósfera; por lo tanto existen dos clases de rocas sedimentarias:

1) Clásticas (quebradizas).—Producidas principalmente por procesos mecánicos.

2) No clásticas (o químicas).—Producidas por reacciones químicas.



## 1.2 Abundancia del Nitrógeno

### 1.2.1 Litósfera.

El nitrógeno se encuentra en la litósfera en forma elemental y combinada.

La abundancia del nitrógeno elemental es de 10 a 200 ppm y se encuentra en mayor cantidad en las rocas sedimentarias que en las magmáticas. Se origina durante las emanaciones volcánicas donde se producen ciertas sales de amonio como el cloruro de amonio que por reacción con óxidos alcalinos liberan amoniaco, el que se descompone en condiciones de altas temperaturas y bajas presiones formando nitrógeno e hidrógeno. Solo una pequeña cantidad de amoniaco permanece como tal siempre y cuando la atmósfera sea muy reductora.

El nitrógeno combinado se encuentra principalmente en forma del ión amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) y en mucho menor proporción como iones nítruro y nitrato.

El ión amonio sustituye a cationes con radios iónicos similares como el  $\text{Na}^+$  y el  $\text{K}^+$ :

$$\text{Radio iónico } \text{NH}_4^+ = 1.43 \text{ A}^\circ$$

$$\text{Radio iónico } \text{K}^+ = 1.33 \text{ A}^\circ$$

$$\text{Radio iónico } \text{Na}^+ = 0.95 \text{ A}^\circ$$

Su abundancia en las rocas ígneas se encuentra entre 2 y 5 ppm y en las rocas volcánicas en aproximadamente 37 ppm. El ión nítruro no es muy abundante por su poca estabilidad, siendo el mineral llamado siderazota,  $\text{Fe}_5\text{N}_2$  uno de los pocos existentes. Su abundancia como nitratos está condicionada a muchos factores que se desglosan en este mismo capítulo.

Se ha encontrado que los sedimentos cercanos a la costa contienen más nitrógeno que los sedimentos del fondo del mar. Después de la deposición de materia orgánica ocurrió una rápida descomposición que dio como consecuencia la producción primaria de amoniaco, por lo que el agua intersticial está altamente enriquecida en amoniaco comparada con el agua marina. La formación de nitratos ocurre solamente en la superficie del sedimento por medios aeróbicos. El nitrógeno de los sedimentos recientes se encuentra en forma orgánica, parte en aminoácidos solubles y una gran cantidad de compuestos ácido solubles.

Durante el intemperismo la mayoría de los compuestos orgánicos de nitrógeno presentes en los sedimentos se destruyeron, principalmente por deaminación, dando lugar a la formación de amoniaco el cual pudo perderse o retenerse en la roca, la retención se vió favorecida por la presencia de minerales arcillosos capaces de adsorber el ión amonio. Por lo tanto, las pizarras contienen la mayor cantidad de nitrógeno, y el contenido de nitrógeno en las areniscas y piedras carbonadas varía en forma proporcional al contenido de arcilla o mica. La mayor parte del nitrógeno hallado en sedimentos viejos se encuentra en forma inorgánica, como por ejemplo amoniaco. El contenido de aminoácidos en estos sedimentos alcanza solamente unas pocas partes por millón, que representa únicamente de un 0.2 a 0.4% de la cantidad total de nitrógeno.

El contenido de nitratos en las pizarras varía de 5 a 15 ppm y en piedras carbonatadas la cantidad es mayor, debido probablemente a un reemplazo del radical carbonato por el radical nitrato ya que tienen el mismo tamaño y configuración.

### **Depósitos de nitratos y teorías de formación.**

Los nitratos se forman en los suelos comunmente por la oxidación de materia orgánica, un proceso en el cual toman parte microorganismos nitrificantes.

Algunos nitratos son de origen atmosférico, del ácido formado por descargas eléctricas y que es acarreado por la lluvia, pero su cantidad es probablemente pequeñísima comparada con el total.

La formación de depósitos de nitrato en lugares protegidos tales como cavernas se debe en parte a la nitrificación del guano de murciélago,

o en caso de que éste no existiera se ha visto que las goteras del techo contienen de 5 a 6 mg/lit de  $N_2O_5$  que se deriva de la filtración de agua externa, esta solución es retenida y posteriormente da lugar a la formación de nitratos.

Tanto en los suelos áridos de la Antártica como en los desiertos de Chile la ausencia de la actividad biológica y de la filtración de aguas naturales han permitido la acumulación de nitratos con sulfatos y cloruros de sodio, calcio y magnesio junto con trazas de iodatos. En el norte de Chile pudo lograrse por migración capilar y evaporación una concentración secundaria de nitratos, iodatos y una separación de los sulfatos y cloruros.

En los desiertos de Atacama y Taparaca (región norte de Chile), se hallan los depósitos de nitrato más grandes del mundo, al nitrato de sodio crudo se le denomina "caliche" y a los depósitos "calicheras". De acuerdo con varios estudios se ha encontrado que los primeros en depositarse fueron los nitratos, y después y generalmente hacia el lado oeste de las calicheras fueron las sales y por último los boratos que se concentraron hacia la región este y en los niveles más altos de evaporación de la cuenca. Las calicheras contienen de 2 a 30% de nitrato junto con sulfatos y cloruros de sodio, potasio, calcio y magnesio y pequeñas cantidades de percloratos, iodatos y boratos.

Un enorme depósito de nitrato de potasio se encuentra en la región de Cochabamba en Bolivia y está asociado directamente con el bórax. Un análisis de una muestra de este lugar da la siguiente composición:

$KNO_3$	—————	60.7 %
$Na_2B_4O_7$	—————	30.7 %
NaCl, $H_2O$ , trazas de materia orgánica	———	8.6 %

Las sales de nitrato que se encuentran en climas húmedos permanecen en el suelo y son lavadas o consumidas por las plantas en crecimiento.

Se han propuesto varias teorías en relación a la formación de depósitos de nitrato, siendo las más aceptadas:

a) La teoría que propone un origen marino de los depósitos, con la suposición de que el nitrógeno pudo derivarse de la descomposición de algas.

b) En estudios realizados en una zona a 3 000 pies de altura sobre el nivel del mar se encontró que los lechos de nitrato pudieron tener un origen, ya sea marino o como resultado del guano, pero en ambos casos se considera que los nitratos fueron originalmente formados por la oxidación de materia orgánica en suelo aluvial. Esta teoría se ve apoyada por el proceso artificial de nitrificación, realizado por un investigador el que argumenta que primero se formó el nitrato de calcio el cual reaccionó con el cloruro de sodio para formar cloruro de calcio y nitrato de sodio. Este proceso se basa en que los depósitos de nitrato de Chile está asociados con la sal y que en las aguas subterráneas se encuentra cloruro de calcio. También se probó por experimentación que los ioduros en la mezcla nitrificante fueron oxidados a yodatos.

La mayoría de las opiniones coinciden en que los depósitos son resultado de la materia orgánica, pero ninguna da una explicación detallada de cómo se asociaron las sales existentes en los lechos de nitrato.

## 1.22 Hidrósfera.

En el océano la mayoría del nitrógeno se encuentra en forma molecular y en contraste con el oxígeno se comporta como un elemento conservativo.

Los compuestos inorgánicos de nitrógeno: amoniaco, nitritos y nitratos son constituyentes no conservativos variando en su distribución y cantidad y son de gran importancia en el ciclo biológico de las aguas naturales. En las capas más profundas del océano el nitrito es el compuesto de nitrógeno predominante, su concentración en profundidades de 2 000 a 6 000 metros es de 2.5 mg/lit en las aguas del Pacífico y de 1.2 mg/lit en el Atlántico Norte.

En los ríos y lagos ocurre un ciclo de nitrógeno muy parecido al del mar, sólo que en ellos las condiciones de contaminación favorecen la existencia del ión amonio. Se ha observado que en las aguas subterráneas de aguas carbonatadas hay tendencia a tener un alto contenido de nitratos, esto puede estar relacionado con el hecho de que el ión nitrato y el ión carbonato tienen el mismo tamaño y configuración. El ión amonio es sólo un constituyente transitorio en aguas subterráneas, ya que es fácilmente adsorbido por partículas arcillosas u oxidado a nitrato. Las aguas ácidas conectadas con el volcanismo pueden contener grandes cantidades de amonio el cual fue probablemente derivado de los gases magmáticos.

### 1.23 Atmósfera.

En la ionósfera ocurre una fotodisociación del nitrógeno molecular a nitrógeno atómico el cual reacciona con el oxígeno para formar el óxido nítrico (NO).

En la troposfera se encuentran el óxido nitroso ( $N_2O$ ) y el dióxido de nitrógeno ( $NO_2$ ). El óxido nitroso proviene de la descomposición de compuestos de nitrógeno por bacterias del suelo, o es producido por una reacción fotoquímica en la estratósfera. Su concentración al nivel de la tierra es de 0.25 a 0.3 ppm y decrece con la altura.

El ión nitrato se deriva del dióxido de nitrógeno gaseoso y es transportado por la lluvia, en donde se ha encontrado que existe una relación inversa entre la cantidad de precipitación y la concentración de nitratos que varía grandemente con la localidad y la estación; se ha estimado un promedio de 0.3 a 2.5 mg/lit de nitrato por tierra y en el mar o en la costa varía de 0.15 a 0.5 mg/lit.

Las concentraciones de amoniaco en la lluvia varían entre 0.01 a 1 mg/lit y la mayoría de los valores están alrededor de 0.1 a 0.2 mg/lit; se encuentra en menor proporción por encima del mar y es más abundante en verano y otoño.

#### Resumen de la abundancia del nitrógeno en la Tierra

En la tabla No. 3 se encuentran las cantidades de nitrógeno contenidas en diferentes partes de la tierra.

Se determinó la abundancia de nitrógeno en las rocas ígneas de la corteza terrestre en forma de amoniaco en base a una relación de 1 a 1 de granitos y basalto como rocas más abundantes.

En 160  $kg/cm^2$  de rocas ígneas que sufrieron el proceso de intemperismo se encuentran 4.0 gr de nitrógeno mientras que en 170  $kg/cm^2$  de rocas sedimentarias existen 83 gr de nitrógeno, esta diferencia se debe a que durante el ciclo de nitrógeno en la biósfera parte se deposita como nitrógeno fosilizado.

Aún no se conoce la cantidad de nitrógeno contenida en el manto, se ha estimado en 11 000  $kg/cm^2$  basándose en un promedio de 14 ppm

**TABLA No. 3**  
**CONTENIDO DE NITROGENO EN LA TIERRA**

	Compuestos de Nitrógeno	10 Tons.	g/cm <sup>2</sup>	%
Atmósfera	N <sub>2</sub>	386 000	755	73.1
	N <sub>2</sub> O	0.2	4 x 10 <sup>-4</sup>	
Rocas ígneas	NH <sub>3</sub>	58 000	110	10.6
En la corteza	N <sub>2</sub>	7 000	14	1.4
Sedimentos	NH <sub>3</sub> y N orgánico	75 000	150	14.5
Biósfera	N orgánico	3	7 x 10 <sup>-3</sup>	
Océano	N <sub>2</sub>	2 200	4.3	0.4
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	57	0.11	
Carbón mineral	N orgánico	34	0.067	
	NH <sub>3</sub>	20	0.04	
Yacimientos de Nitratos	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.01	2 x 10 <sup>-5</sup>	
<b>Total</b>		<b>528 300</b>	<b>1 033</b>	<b>100.0</b>

de nitrógeno presente en las rocas ígneas. La evidencia de la naturaleza nativa del nitrógeno en las rocas profundas es su existencia en los diamantes.

Existen 775 gr/cm<sup>2</sup> de nitrógeno en la atmósfera que corresponden a una cantidad mucho mayor que la producida durante el intemperismo de las rocas, esto indica que el nitrógeno pertenece al grupo de "volátiles en exceso" y probablemente fue introducido a la atmósfera por un escape de gases del interior de la tierra.

Se ha calculado la fijación de nitrógeno atmosférico en  $8 \times 10^8$  tons. por año y solamente  $10^8$  tons. corresponden a la producción de la biomasa. Un incremento en la fijación total de nitrógeno de  $10^8$  a  $10^9$  tons. por año agotará la atmósfera en  $10^7$  años aproximadamente.

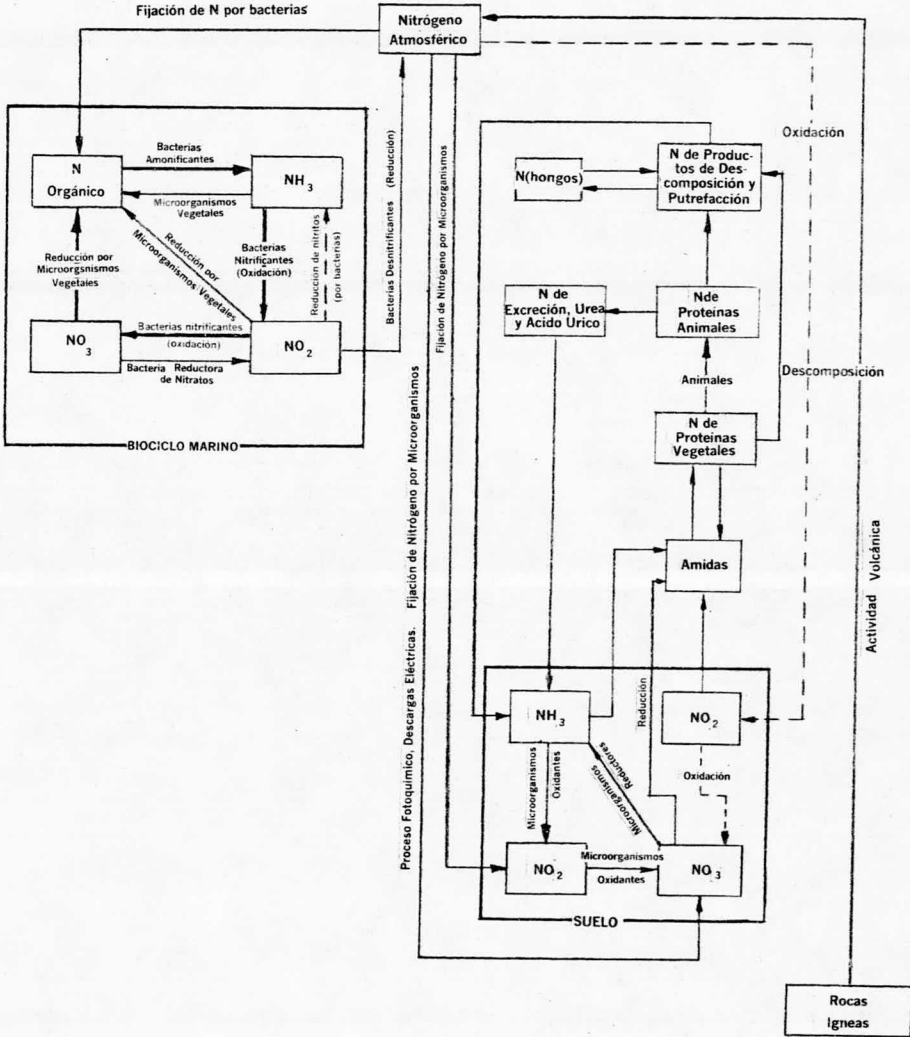
Siendo el ión nitrato el compuesto más estable de nitrógeno, todo el nitrógeno existente en forma biológica terminará en el océano convertido en nitrato. Para mantener un estado de equilibrio se debe postular un tipo especial de denitrificación. Por ahora se conoce que tales reacciones solamente ocurren bajo condiciones anaeróbicas en la tierra o en el océano cuando la concentración de oxígeno es menor de 10 ml/lit. Una adición significativa de nitrógeno a la atmósfera proviene de las emanaciones volcánicas. Se ha calculado que la cantidad de lava que se arroja cada año es de  $3 \times 10^9$  tons. con un 1% de agua, tomando un promedio de 0.1 a 1% de nitrógeno en estas exhalaciones, se obtiene entonces un valor de  $3 \times 10^4$  a  $3 \times 10^5$  tons. de nitrógeno al año.

#### **1.24 Ciclo del nitrógeno.**

El ciclo biogeoquímico del nitrógeno está muy relacionado con la biósfera mostrando una marcada tendencia biófila que es su característica geoquímica más importante (fig. 1).

Las plantas utilizan el nitrógeno como nutriente para formar las proteínas y otras moléculas complejas que son el suministro de este elemento para los animales. Para participar en el proceso bioquímico, el nitrógeno libre de la atmósfera debe convertirse en nitratos a través de su fijación en el suelo, ya sea como resultado de la actividad industrial o por medio de microorganismos aerobios y anaerobios que viven en los nudillos de las raíces de las plantas o por algunas algas. Los microorganismos

Figura 1.— CICLO DEL NITROGENO EN LA BIOSFERA





capaces de asimilar nitrógeno lo pueden hacer en agua dulce o salada. Los metales como el calcio, magnesio, molibdeno y fierro son necesarios para la fijación del nitrógeno en el suelo. Solo una pequeña parte de los nitratos se deriva de la atmósfera donde es producido por procesos eléctricos y fotoquímicos.

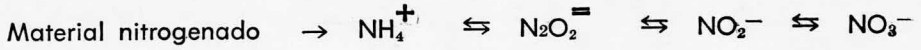
Los animales herbívoros transforman las proteínas vegetales para sintetizar proteínas animales, y el nitrógeno no usado lo excretan en forma de urea. Este compuesto es atacado rápidamente por los microorganismos convirtiéndolo en amoníaco y es así como vuelve a entrar al ciclo. Los reptiles y las aves excretan el nitrógeno como ácido úrico el cual es más estable e insoluble que la urea y por lo tanto se puede acumular bajo ciertas condiciones; cuando esto ocurre el nitrógeno es retirado temporalmente del ciclo y es así como se forman los depósitos de guano en las islas del pacífico.

Al morir los animales y las plantas sus compuestos de nitrógeno son descompuestos por las bacterias, principalmente por la bacteria proteolítica, que primero produce aminoácidos seguido de amoníaco, nitritos y por último nitratos. Si una parte del amoníaco se libera, puede escapar a la atmósfera o disolverse en el agua, esta sustancia es por lo general oxidada primero a nitritos y después a nitratos por el proceso de nitrificación y así entrar de nuevo al ciclo. Por otra parte los nitratos pueden ser reducidos y denitrificados ( $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NO}_2^-$  a  $\text{N}_2$ ) por una bacteria reductora. En el segundo caso, el nitrógeno se pierde del ciclo orgánico y escapa a la atmósfera. Hay otras bacterias en conexión con el ciclo que pueden reducir los nitratos o amoníaco y también especies que convierten los nitritos y nitratos en sustancias orgánicas y aún otras capaces de producir sustancias orgánicas a partir del nitrógeno atmosférico.

En el ciclo marino la salida del nitrógeno es complicada, la cantidad de nitrato está controlada en el mar por medio de su consumo por microorganismos vegetales y por medio de su regeneración de los restos de éstos. Los animales marinos excretan compuestos de nitrógeno, principalmente en forma de amoníaco. Ya que el nitrato es el compuesto inorgánico de nitrógeno más estable es el más abundante en el mar y la mayor parte de los animales lo usan como la principal fuente de nitrógeno, aunque algunos también lo usan en forma de nitritos, sales de amonio o compuestos orgánicos simples. Debido a la gran abundancia de nitrato en el fondo del mar, se cree que es el principal sitio donde

se efectúa el proceso de nitrificación. Las bacterias, tanto en la tierra como en el mar, son las que juegan el papel más importante en la transformación del nitrógeno orgánico a formas inorgánicas siendo las reacciones entre el amoníaco, el nitrógeno y el nitrato muy importantes.

Es muy probable que las reacciones sucedan de la siguiente manera:



## 1.3 Abundancia del Fósforo

### 1.31 Litósfera.

Este elemento no se encuentra al estado elemental debido a su facilidad de combinarse con el oxígeno atmosférico.

La reserva más grande del fósforo en la naturaleza es la roca fosfato que puede estar presente en rocas ígneas, metamórficas o sedimentarias, y todas ellas contienen al fósforo en forma del mineral apatita. La apatita es un fosfato de calcio de composición variada que se puede resumir como  $\text{Ca}_5 [(\text{PO}_4)_3 (\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})]$ .

La abundancia de este elemento en rocas ígneas es de tipo secundario en donde forma un mineral independiente (apatita).

Los principales iones fosfato del medio geoquímico son:  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  en soluciones ácidas,  $\text{HPO}_4^{2-}$  en soluciones alcalinas y el ión fosfato simple  $\text{PO}_4^{3-}$  es dominante solamente a un pH mayor de 12.4. Los fosfatos sedimentarios comunes se forman por una combinación de  $\text{PO}_4^{3-}$  con cationes. Existe un mineral carbonatado aliado a la apatita llamado podolita con fórmula  $3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaCO}_3$  que es la fluorapatita en donde el flúor ha sido substituído por el carbonato de calcio.

Al fósforo se le caracteriza por estar en rocas metamórficas típicas o por formar un mineral independiente dentro de esta roca, a este fenómeno se le conoce como metamorfismo isoquímico, que está definido como una redistribución de los elementos en las fases del mineral presente de la piedra madre y por la formación de nuevas fases minerales de acuerdo con la composición general de la roca pero sin alterar su composición química total. El fósforo tiene la propiedad de sustituir al silicio en la estructura de los silicatos de minerales metamórficos, se ha encontrado

que el grupo  $\text{SiO}^{4-}_4$  ha sido reemplazado en un 25 % por el grupo  $\text{PO}^{3-}_4$ .

Algunas rocas metamórficas de fosfatos de tierras raras son la monazita, fosfato de cerio  $\text{CePO}_4$  y la xenotima fosfato de itrio  $\text{YPO}_4$ . Se conocen otros minerales de fósforo como: piromorfita  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ; turqueza  $\text{CuAl}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; autinita  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{-}12\text{H}_2\text{O}$ .

### 1.32 Hidrósfera.

Se ha calculado la cantidad de fósforo en el mar en 110 billones de toneladas, siendo su mayor suministro las aguas de desecho que contribuyen con 15 millones de toneladas de fósforo al año.

Su concentración en el mar debería de incrementarse de la superficie al fondo debido a que los restos de organismos ricos en fosfatos tienden a hundirse, pero ocasionalmente se ha encontrado que existe una concentración mayor de fosfato en la superficie que a 10 metros de profundidad.

Esto puede explicarse por medio de la formación de burbujas que adsorben fosfatos orgánicos, éstas burbujas se sumergen por el movimiento de las olas a una profundidad de 10 a 30 metros, y en su camino ascendente van atrapando moléculas de fosfato orgánico concentrándolo en la superficie.

La principal reserva de fósforo en el mar esta presente en forma de ortofosfato. En aguas tropicales donde la actividad biológica es intensa se tiene un consumo de ortofosfato aún en lugares en donde la concentración es de  $10^{-9}\text{M}$ . En las capas más profundas se produce un enriquecimiento de fosfato como residuo de la descomposición de la materia fecal. Parte del fosfato se precipita en forma de apatita y una cantidad semejante a la precipitada es depositada por los ríos en el mar.

### 1.33 Ciclo del fósforo.

El fósforo circula en la biósfera como fosfato, las plantas lo toman del suelo como fosfatos solubles para sintetizar los fosfolípidos y otros compuestos fosfatados. Al alimentarse los animales de estas plantas, transfieren esas sustancias a los tejidos como fosfatos y fosfoproteínas.

El ciclo esta activado biológicamente e involucra las formas orgánica e inorgánica. Las plantas y animales marinos aprovechan los fosfatos del

agua para su estructura y citoplasma. Aunque los fosfatos son la principal fuente de fósforo para las plantas, es posible que los microorganismos vegetales obtengan una parte de él de complejos disueltos de fósforo. Los compuestos orgánicos forman un estado intermedio de regeneración del fósforo.

Los productos de excreción de los animales herbívoros y carnívoros regresan una parte de los fosfatos directamente al ciclo; de forma similar la acción de los animales de carroña y de bacterias sobre el resto de organismos ocasionan que el fósforo entre al mar como fosfato soluble.

## 1.4 Abundancia del Arsénico

### 1.41 Litósfera.

El arsénico solamente se encuentra en forma combinada, está principalmente en minerales fosfatados como la apatita, donde reemplaza al fósforo en la pirita y en los silicatos.

Debido a su radio iónico:  $\text{As}^{3+}$  (0.58 Å) y  $\text{As}^{5+}$  (0.46 Å), puede en algunos minerales ser sustituido por el  $\text{Si}^{4+}$  (0.43 Å),  $\text{Al}^{3+}$  (0.51 Å),  $\text{Fe}^{3+}$  (0.64 Å) y  $\text{Ti}^{4+}$  (0.68 Å).

Sus principales minerales que se encuentran en depósitos hidrotérmicos son:

Rejalgar,  $\text{As}_4\text{S}_4$  (asociado con sulfuros minerales de Pb, Ag y Au).

Cobaltita,  $\text{CoAsS}$  (asociado con minerales de Co., Ni y Bi).

Enargita,  $\text{CuAsS}_4$  y arsenopirita,  $\text{FeAsS}$ .

Es un constituyente común en minerales depositados por emanaciones volcánicas y generalmente se encuentra en los primeros sulfuros magmáticos que se separaron.

En las pizarras está presente junto con sulfuros de hierro, fue posiblemente absorbido en los minerales de arcilla y existe también en materia orgánica. Su abundancia en las rocas sedimentarias fosfatadas es de 21 ppm aproximadamente y no existe relación alguna entre el contenido de arsénico, la edad geológica de la roca fosfato y la cantidad de otros constituyentes. En las areniscas y en las calizas se encuentra en un promedio de 1 ppm.

En las rocas metamórficas el arsénico pudo haber sido eliminado por un proceso de lixiviación.

#### **1.42 Hidrósfera.**

Pequeñas cantidades de arsénico se separaron por precipitación en sedimentos oxidados permaneciendo en el agua de mar, pero aún no se conoce la forma exacta en que el arsénico se encuentra en el océano. Se ha sugerido que está presente en forma de arsenito y que su contenido en el mar varía debido a que puede reemplazar al fósforo en muchos sedimentos marinos, por lo tanto, abunda en los depósitos de fosfato.

#### **1.43. Ciclo biogeoquímico del arsénico.**

El arsénico en pequeñas cantidades es un contaminante de plantas y animales y algunas veces puede estar en concentraciones altamente notorias en los organismos. Es un constituyente de las cenizas de carbón en donde puede estar en grandes cantidades. Se han encontrado 325 gr/ton de arsénico en las cenizas de los humos de la haya. Por consiguiente las partículas de humo que rodean las ciudades y centros industriales están ricas en arsénico. El arsénico es llevado a la atmósfera durante el proceso de combustión del carbón y durante la actividad volcánica siendo finalmente precipitado por la lluvia. En agua de lluvia normal se ha determinado un promedio de 0.0025 gr/ton.

## 1.5 Abundancia del Antimonio

### 1.51 Litósfera.

El antimonio no se encuentra al estado elemental, este elemento con radio iónico de  $0.76\text{Å}$  para el  $\text{Sb}^{3+}$  y  $0.62\text{Å}$  para el  $\text{Sb}^{5+}$  puede ser sustituido en minerales por el hierro con radio iónico  $0.74\text{Å}$  para el  $\text{Fe}^{2+}$  y  $0.64\text{Å}$  para el  $\text{Fe}^{3+}$ . Como un ejemplo de esto se tiene al mineral ilmenita, que es el huésped más favorable para el antimonio, en el cual el antimonio (III) es sustituido por el hierro (II).

El depósito más importante de antimonio es la estibinita,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , que se encuentra usualmente en depósitos sulfurados e hidrotérmicos de baja temperatura, al igual que la tetrahedrita,  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , que está asociada con minerales de plomo, cinc y plata. Otros minerales son la senarmónita,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , la estefanita,  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$  y la pirargirita,  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ .

El contenido promedio de antimonio para las rocas ígneas es de 2 ppm. No se tiene un método para determinar por separado el antimonio (III) del antimonio (V) en rocas silicatadas. Es importante el desarrollo de un método para que así se pueda determinar la abundancia de antimonio en ellas.

Las pizarras varían grandemente en su contenido de antimonio, con un promedio de 1 a 2 ppm. Aún cuando no existe relación alguna entre el contenido de arsénico y antimonio en las pizarras, se mantiene una proporción promedio de  $\text{Sb}/\text{As}$  de 0.1 aproximadamente. El contenido de antimonio en algunas bauxitas es relativamente alto, en la roca fosfato es variable y las arcillas oceánicas están más enriquecidas en comparación con las rocas ígneas.

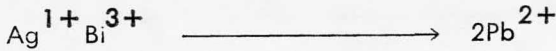
Ya que el material sedimentario como un todo es más rico en antimonio que las rocas ígneas debieron haber escapado cantidades significativas del interior de la tierra, a través de las aguas de los manantiales o de las exhalaciones volcánicas.



## 1.6 Abundancia del Bismuto

### 1.61 Litósfera.

Debido a su tendencia calcófila, el bismuto se encuentra por lo general en minerales de sulfuro. El principal huésped es la galena, en la que existe el bismuto junto con la plata probablemente debido a la doble sustitución:



El contenido de bismuto en la galena depende de la temperatura, por lo que en galenas que se formaron a altas temperaturas se encuentra una concentración mayor de bismuto y plata.

El bismuto (III) también muestra una tendencia siderófila, como es un catión relativamente grande ( $1.16 \text{ \AA}$ ), es probable que en los silicatos ocurra una sustitución de  $\text{Bi}^{3+}$  por  $\text{Ca}^{2+}$  ( $1.01 \text{ \AA}$ ), habiéndose encontrado en la apatita la sustitución del bismuto ( $\text{Bi}^{3+}$ ) por el calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ).

Como el radio del bismuto (III) es muy cercano al radio de los cationes de las tierras raras con estado de oxidación (III) y como la química cristalina de diversos compuestos de bismuto (III) es similar a la de los compuestos de las tierras raras, se pueden esperar relaciones entre ellos en los minerales. Por ejemplo, en minerales como la gadolinita,  $\text{Y}_2\text{FeBe}_2\text{O}/\text{SiO}_4$  se han encontrado altas cantidades de bismuto, lo que sugiere una relación estrecha entre el bismuto (III) y el itrio (III).

Se ha encontrado una proporción despreciable de bismuto en forma de sulfuros en las rocas ígneas, por lo que el bismuto tuvo que acumularse en residuos fundidos durante el proceso de diferenciación magmática. Su abundancia promedio es de 0.12 ppm variando su contenido entre rocas ácidas y básicas.

La existencia de bismuto en mantos sulfurosos puede explicarse mediante la precipitación de sulfuro de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) con ácido sulfhídrico del fondo de aguas estancadas.

## DISTRIBUCION DE LOS ELEMENTOS EN LA CORTEZA TERRESTRE EN PARTES POR MILLON

Elementos	Basáltica	Alto en Ca	Bajo en Ca	Pizarras	Arcillas	Carbonatos	Corteza
H	Nota a				Nota a		Nota a
He	Nota b				Nota b		Nota b
Li	17.	24.	40.	66.	15.	5.	20.
Be	1.	2.	3.	3.	0.x	0.x	2.
B	5.	9.	10.	100.	35.	20.	7.
C	Nota a				Nota a		Nota a
N	20.	20.	20.		Nota a		20.
O	Nota a				Nota a		Nota a
F	400.	520.	850.	740.	270.	330.	460.
Ne	Nota b				Nota b		Nota b
Na	18 000.	28 400.	25 800.	9 600.	3 300	400.	23 200.
Mg	46 000.	9 400.	1 600.	15 000.	7 000.	47 000.	27 700.
Al	78 000.	82 000.	72 000.	80 000.	25 000.	4 200.	80 000.
Si	230 000.	314 000.	347 000.	273 000.	368 000.	24 000.	272 000.
P	1 100.	920.	600.	700.	170.	400.	1 010.
S	300.	300.	300.	2 400.	240.	1 200.	300.
Cl	160.	220.	200.	100.	20.	365.	190.
Ar	Nota b				Nota b		Nota d
K	8 300.	25 200.	42 000.	26 600.	10 700.	2 700.	16 800.
Ca	76 000.	25 300.	5 100.	22 100.	39 100.	302 300.	50 600.
Sc	30.	14.	7.	13.	1.	1.	22.
Ti	13 800.	3 400.	1 200.	4 600.	1 500.	400.	8 600.
V	250.	88.	44.	130.	20.	20.	170.
Cr	170.	22.	4.1	90.	35.	11.	96.
Mn	1 500.	540.	390.	850.	x0.	1 100.	1 000.
Fe	86 500.	29 600.	14 200.	47 200.	9 800.	3 800.	58 000.
Co	48.	7.	1.	19.	0.33	0.1	28.
Ni	130.	15.	4.5	68.	2.	20.	72.
Cu	87.	30.	10.	45.	x.	4.	58.
Zn	105.	60.	39.	95.	16.	20.	82.
Ga	17.	17.	17.	19.	12.	4.	17.
Ge	1.3	1.3	1.3	1.6	0.8	0.2	1.3
As	2.	1.9	1.5	13.	1.	1.	2.
Se	0.05	0.05	0.05	0.6	0.05	0.88	0.05
Br	3.6	4.5	1.3	4.	1.	6.2	4.
Kr	Nota b				Nota b		Nota b
Rb	30.	110.	170.	140.	60.	3.	70.
Sr	465.	440.	100.	300.	20.	610.	450.
Y	25.	44.	41.	35.	10.	4.3	35.
Zr	140.	140.	175.	160.	220.	19.	140.
Nb	19.	20.	21.	11.	0.0x	0.3	20.
Mo	1.5	1.	1.3	2.6	0.2	0.4	1.2
Tc	Nota c				Nota c		Nota c
Ru	Nota d				Nota d		Nota d
Rh	Nota d				Nota d		Nota d
Pd	0.005	0.00x	0.00x		Nota d		0.003
Ag	0.11	0.051	0.037	0.07	0.0x	0.0x	0.08
Cd	0.22	0.13	0.13	0.3	0.0x	0.035	0.18
In	0.22	0.x	0.26	0.4	0.0x	0.0x	0.2
Sn	1.5	1.5	3.	6.	0.x	0.x	1.5
Sb	0.12	0.2	0.2	1.5	0.4	0.2	0.2

Elementos	Basáltica	Alto en Ca	Bajo en Ca	Pizarras	Arcillas	Carbonatos	Corteza
Te	Nota d				Nota d		Nota d
I	0.5	0.5	0.5	2.2	1.7	1.2	0.5
Xe	Nota b				Nota b		Nota b
Cs	1.1	2	4	6	6	6	1.6
Ba	330.	420.	840.	580.	x0.	10.	380.
La	17.	84.	55.	39.	7.2	3.7	50.
Ce	66.	100.	57.	76.	15.	8.	83.
Pr	8.5	17.	7.2	10.	2.1	1.2	13.
Nd	32.	55.	33.	37.	8.8	3.3	44.
Pm	Nota c				Nota c		Nota c
Sm	6.9	8.5	7.1	7.	1.9	0.61	7.7
Eu	2.7	1.7	1.1	2.	0.51	0.12	2.2
Gd	5.9	6.7	7.1	6.1	1.8	0.61	6.3
Tb	1.1	1.0	1.3	1.3	0.038	0.07	1.
Dy	9.	8.	5.	4.2	1.4	0.6	8.5
Ho	1.1	2.2	1.2	1.4	0.035	0.24	1.6
Er	3.3	3.8	4.4	4.	1.1	0.3	3.6
Tm	0.44	0.6	0.68	0.58	0.36	0.058	0.52
Yb	2.7	4.0	4.0	3.4	0.85	0.41	3.4
Lu	0.5	1.1	1.2	0.6	0.063	0.067	0.8
Hf	6.	2.3	55.	2.8	3.9	0.3	4.0
Ta	1.1	3.6	4.2	0.8	0.0x	0.0x	2.4
W	0.7	1.3	2.2	1.8	1.6	0.6	1.
Re	0.0006	0.000x	0.0006	0.0005	0.0003	0.000x	0.0004
Os	0.0005	0.0000x	0.00004		Nota d		0.0002
Ir	0.0003	0.0000x	0.00007		Nota d		0.0002
Pt	Nota d				Nota d		Nota d
Au	0.002	0.002	0.002	0.005	0.006	0.006	0.002
Hg	0.01	0.02	0.04	0.4	0.03	0.4	0.2
Tl	0.21	0.72	0.23	1.4	0.82	0.0x	0.47
Pb	6.	15.	19.	20.	7.	9.	10.
Bi	0.007	Nota d	0.01		Nota d		0.004
Po	Nota e				Nota e		Nota e
At	Nota e				Nota e		Nota e
Rn	Nota e				Nota e		Nota e
Fr	Nota e				Nota e		Nota e
Ra	Nota e				Nota e		Nota e
Ac	Nota e				Nota e		Nota e
Th	2.7	8.9	20.	12.	5.5	1.7	5.8
Pa	Nota e				Nota e		Nota e
U	0.9	2.3	4.7	3.7	1.7	2.2	1.6
Np	Nota f				Nota f		Nota f
Pu	Nota f				Nota f		Nota f

Nota a Los elementos hidrógeno, carbono, nitrógeno y oxígeno, son los constituyentes básicos de la biósfera, hidrósfera y atmósfera. El oxígeno también es el elemento más importante de la litósfera, mientras que el carbono lo es en las rocas sedimentarias.

Nota b Los gases raros existen en la atmósfera en las siguientes cantidades: Helio 0.00052, Neón 0.0018, Argón 0.93, Kriptón 0.00011 y Xenón 0.000087. El helio se produce por desintegración radioactiva del uranio y el torio, pero se escapa de la atmósfera. El argón 40 producido por la desintegración radioactiva del potasio 40, es el principal isótopo de argón en la atmósfera. Debido al efecto de desintegración radioactiva, la cantidad de argón y helio en las rocas varía con la edad de las mismas. El contenido de gases raros en rocas ígneas es (a condiciones normales de presión y temperatura, en ml/g de roca): He  $6 \times 10^{-4}$ ; Ne  $7.7 \times 10^{-4}$ ; Ar  $2.2 \times 10^{-3}$ ; Kr  $4.2 \times 10^{-4}$  y Xe  $3.4 \times 10^{-4}$

Nota c El tecnecio y el prometio no existen en forma natural en la corteza terrestre.

Nota d Estos datos no están disponibles.

Nota e Los siguientes elementos están presentes únicamente como elementos radioactivos derivados del uranio y del torio: polonio, astatino, radon, francio, radio, actinio y protactinio.

Nota f El neptunio y el plutonio ocurren en la naturaleza únicamente como consecuencia de la captura de neutrones por el uranio.

## **CAPITULO II**

# **RECURSOS MINERALES EN MEXICO**

### **2.1 YACIMIENTOS**

**2.11 Fosforita.**

**2.12 Arsénico.**

**2.13 Antimonio.**

**2.14 Bismuto.**

## 2.1 Yacimientos

### 2.11 Fosforita.

Los yacimientos de rocas fosfatadas conocidos actualmente en el país se clasifican en cuatro tipos de acuerdo a su naturaleza y son:

a) **El manto interestratificado en caliza.**—Se le conoce como "fosforita de la caja" y se encuentra en los estados de Coahuila, Zacatecas (Concepción del Oro y Canutillo) y Nuevo León (Sierras de Carbonera, Mitra y Arteaga, Galeana, Aramberri, Salinas, Hidalgo y Ayancual).

b) **Las arenas y depósitos cercanos a la playa.**—Se extienden a lo largo de una gran zona en la Península de Baja California, principalmente al norte de Bahía Magdalena. Contienen alrededor de 4% de  $P_2O_5$ .

c) **Los yacimientos de wavellita (fosfato de aluminio).**—Se localizan en San Luis Potosí; no se tienen aún datos de su tonelaje, ley e importancia.

d) **Las pequeñas reservas de roca fosfórica.**—Son de poco tonelaje, pero su contenido de  $P_2O_5$  es superior al 30% y contienen flúor. Están principalmente en Coahuila, Nuevo León, Zacatecas, Tamaulipas (Quintero), Durango, San Luis Potosí (Cerro Cocono, Santo Domingo), Querétaro y Oaxaca (Llano del Cielo y Huitzo).

**Yacimientos de roca fosfato del estado de Nuevo León (Salinas, Hidalgo y Ayancual).**—Varían en su contenido de  $P_2O_5$  de 3.25% a 36.76% con un promedio de 28%. Sus diferencias en la ley no presentan dificultades en su explotación porque cada lote contiene material rico mezclado con carga de menor ley.

Se han estudiado las regiones de Tamazulapan (Oaxaca), Ocoxocuatla (Chiapas) y Chinameca y Matías Romero (en el Istmo de Tehuantepec) encontrándose estratos acumulados bajo condiciones desfavorables respecto a depósitos de fosforita pero son yacimientos que pueden ser explotados.

## 2.12 Arsénico.

Los yacimientos de arsénico en México se encuentran generalmente en forma de arsenopirita, aunque existen localidades en donde se ha identificado en forma aislada como sucede en los estados de México, Durango, Chihuahua, Hidalgo, Querétaro y San Luis Potosí.

En forma de rejalgas se encuentra en Oaxaca, Hidalgo y Querétaro y como arsenopirita en Guerrero, Sonora, Sinaloa, San Luis Potosí y Zacatecas.

## 2.13 Antimonio.

La producción de antimonio proviene principalmente de tres tipos de depósitos que son:

a) Vetas de minerales oxidados o sulfuros de antimonio como son los yacimientos del estado de Sonora.

b) Yacimientos de reemplazamiento que se encuentran principalmente en rocas calizas como ocurre en San Luis Potosí.

c) Vetas en donde el antimonio se presenta en forma de sulfoantimoniuros complejos de plomo y plata.

También se obtiene como subproducto en las fundiciones de plomo.

Los principales estados productores del país son:

**San Luis Potosí.**—Es el principal estado productor de antimonio destacando los municipios de Catorce, Venados y San José, representa el 40% de la producción nacional. Las especies minerales encontradas consisten en óxidos tales como cervantita, valentinita, estibinita y estibiconita de origen secundario.

**Oaxaca.**—Es el segundo estado productor de antimonio destacando el distrito de Tlaxiaco. Produce aproximadamente un 30% del total del país.

La mayor parte del mineral de antimonio se presenta en cuerpos irregulares o de formas redondas, algunos de los cuales han producido más de 500 toneladas de mineral de antimonio de alta ley. Los depósitos consisten principalmente de estibinita y de algunos óxidos de antimonio.

**Guerrero.**—Es un centro productor de importancia contribuyendo con el 15% de la producción nacional. En este estado se marca con mayor

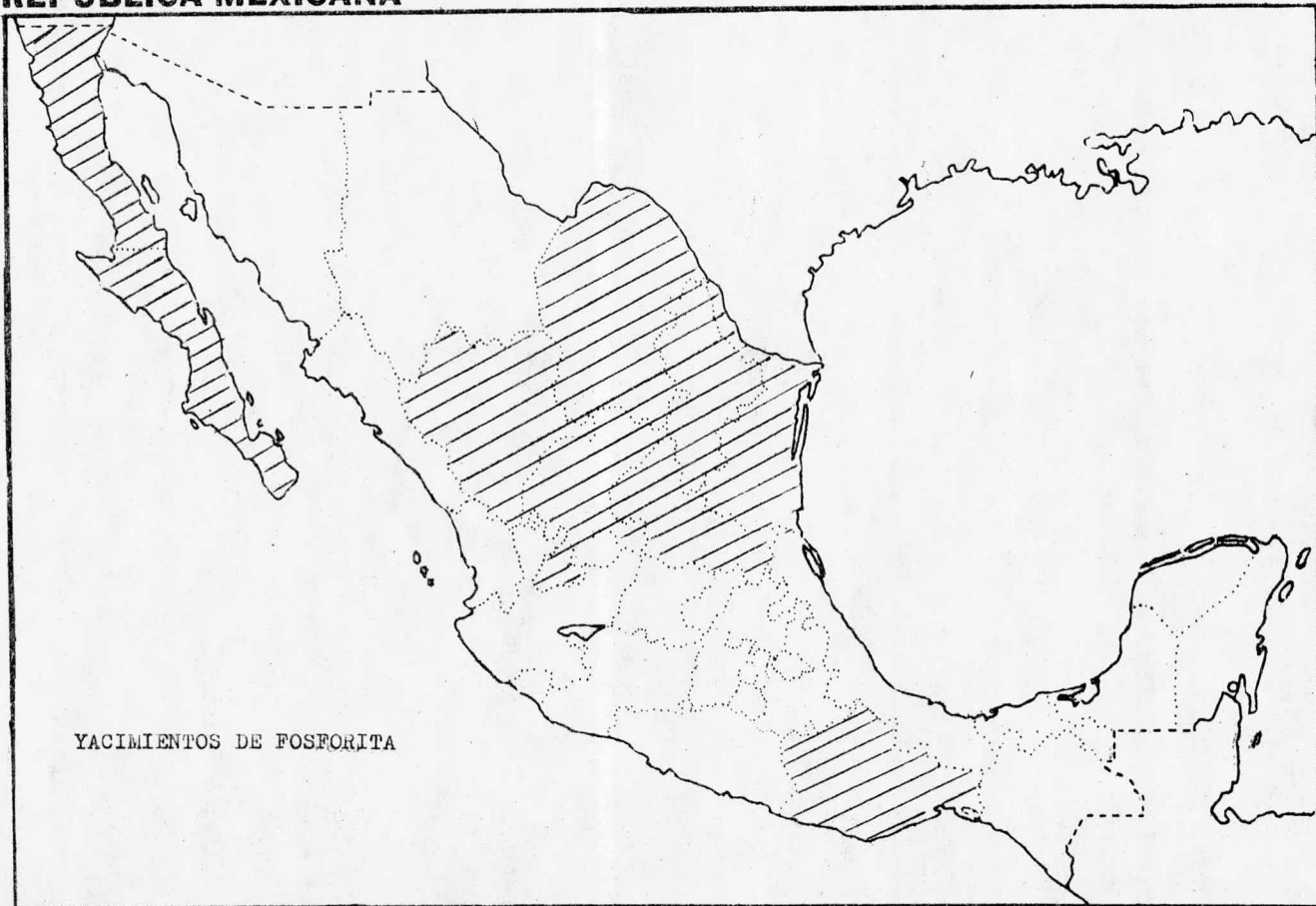
frecuencia la asociación de las zonas mercuriales con las de antimonio pues en general donde existe uno se localiza el otro. Las principales zonas productoras son Huitzucó, Coaxtlahuacán,, Tlatlaquetepec y Acamatlán. La mena mercurio-antimonial de Huitzucó es mineralógicamente sencilla; en la roca no alterada por el intemperismo todo el mercurio se encuentra en forma de livingstonita  $\text{HgSb}_4\text{S}_7$ , mientras que en la roca alterada parte del antimonio está dentro de la livingstonita y lo demás en la estibinita ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ).

**Durango.**—Los principales distritos productores del estado son Cuencamé y Rodeo, su producción constituye aproximadamente un 10% del total nacional.

#### **2.14 Bismuto.**

El bismuto se ha encontrado en forma nativa como guanajuatita ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) y como bismutinita comúnmente asociado a otros minerales. Se ha localizado en forma aislada en Guanajuato (en las Sierras de Santa Rosa, Santa Catarina y San Luis de la Paz), en Durango (en el Carmen, San Bernardino y en el municipio del Oro), en Chihuahua (en Zapurí y Santa Bárbara), en San Luis Potosí, en Querétaro (en el municipio de El Doctor) y en el Estado de México (en el mineral de Temascaltepec).

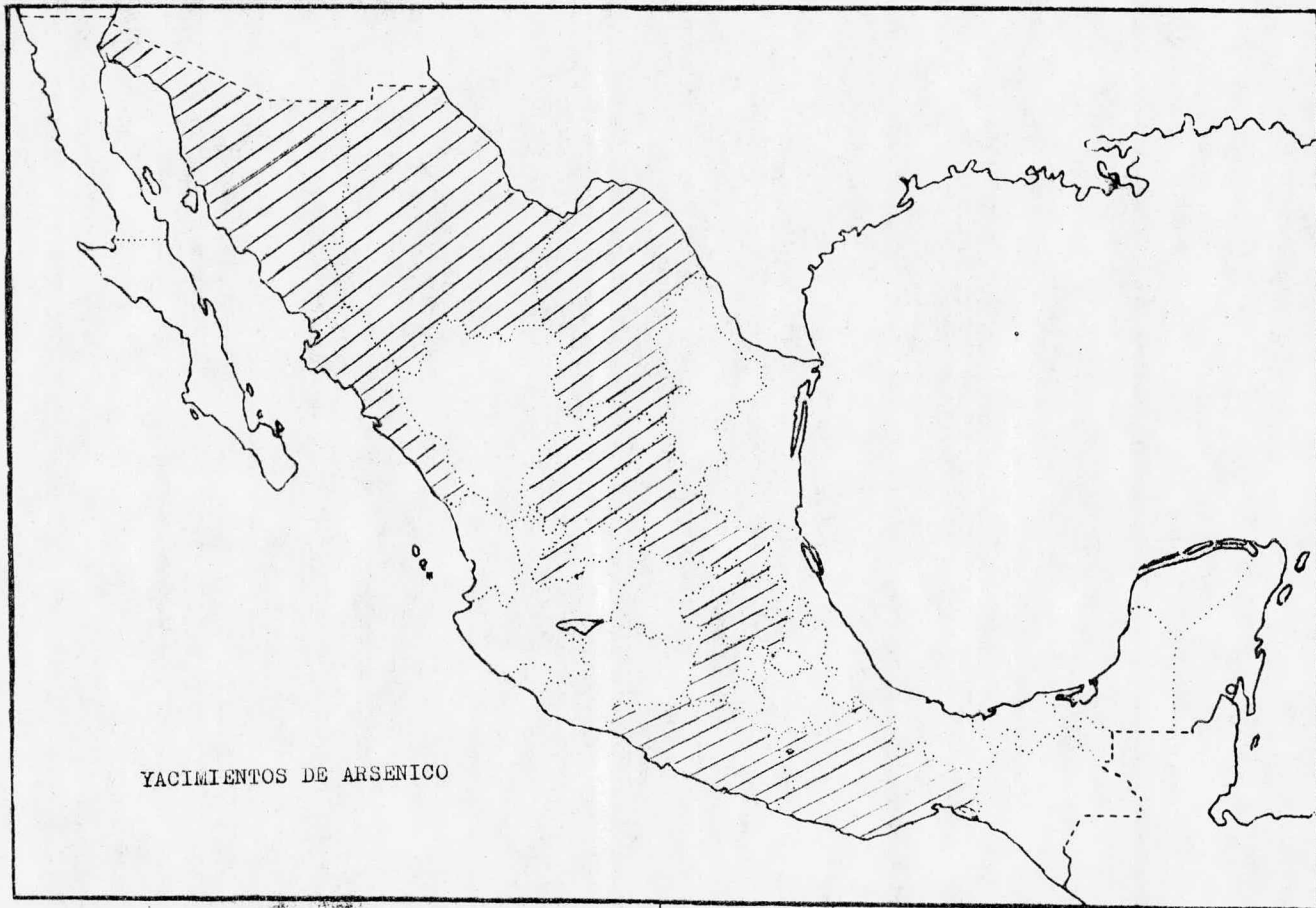
# REPUBLICA MEXICANA



YACIMIENTOS DE FOSFORITA

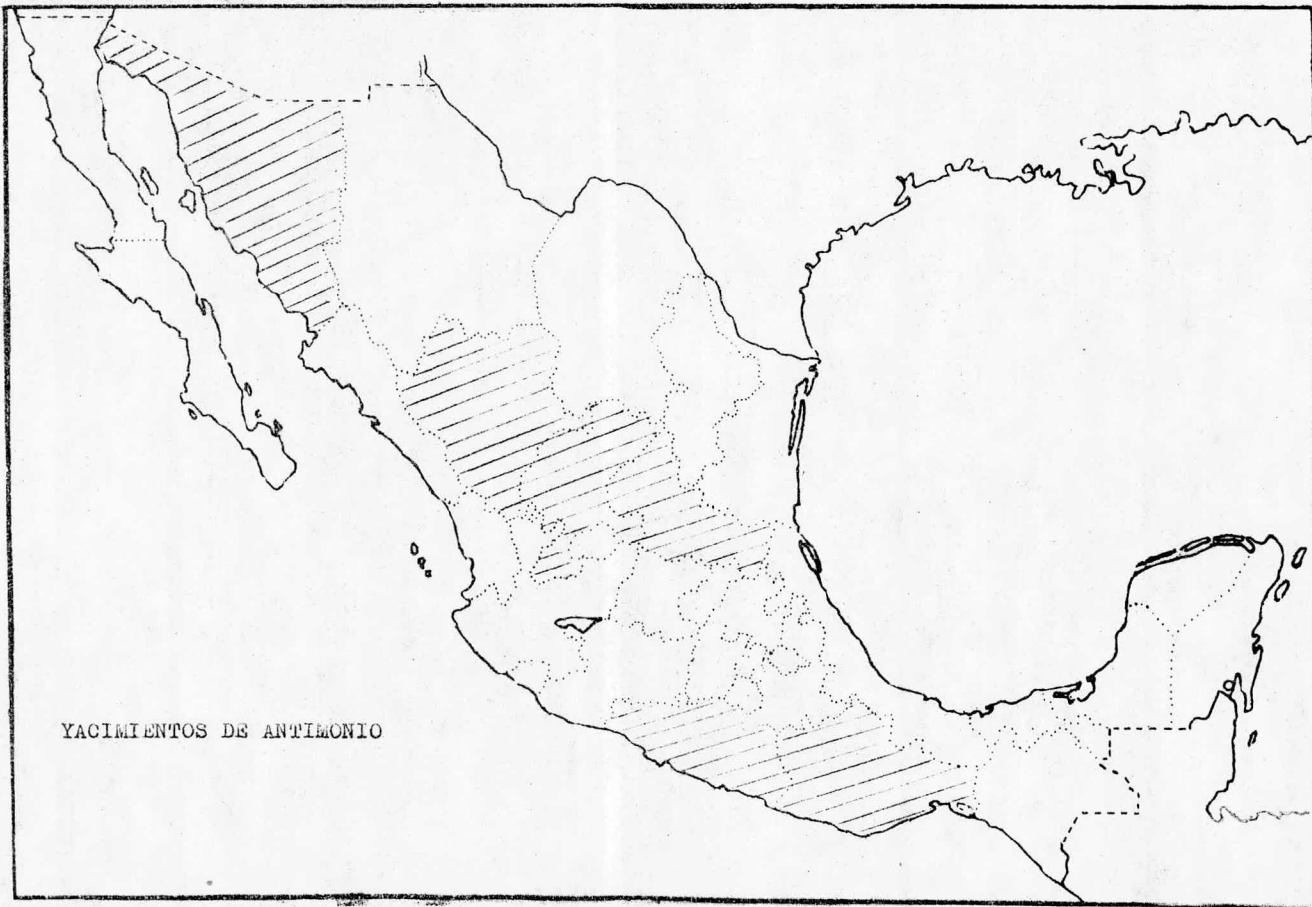


**REPUBLICA MEXICANA**



YACIMIENTOS DE ARSENICO

# REPUBLICA MEXICANA



**REPUBLICA MEXICANA**



YACIMIENTOS DE BISMUTO

## **CAPITULO III**

# **PRODUCCION, IMPORTACION Y EXPORTACION**

**3.1 GENERALIDADES**

**3.2 TABLAS**

**3.3 PRODUCTORES**

## 3.1 Generalidades

### Fosforita:

La industria nacional de la roca fosfórica en el país presenta un escaso desarrollo ya que está compuesta únicamente por siete pequeñas empresas localizadas en los estados de Nuevo León, San Luis Potosí, Oaxaca y Distrito Federal.

En México únicamente se produce la fosforita excenta de flúor ó con un bajo contenido de este material y la mayor parte se envía a Estados Unidos de Norteamérica, ya que el consumo nacional de este tipo de roca es reducido. En cambio, la fosforita de más de 30% de  $P_2O_5$  que contiene flúor usada para la fabricación de fertilizantes en el país es totalmente importada.

La industria nacional productora de alimentos para ganado y aves de corral sólo alcanza a consumir el 35% de la producción total del país, por lo que el grueso de la roca fosfórica (65%) se destina a la exportación.

El 99.5% de las exportaciones mexicanas se destina al mercado estadounidense en donde existe una fuerte demanda para la roca fosfórica mexicana de alta calidad y excenta de flúor. El resto, se ha enviado a Canadá, Colombia y Honduras.

Su empleo depende fundamentalmente de la calidad, expresada en términos de  $P_2O_5$ , así como de la cantidad de flúor que contenga. Por ello la demanda total de esta materia prima en el país sólo comprende a las dos industrias en que actualmente es utilizada: la productora de alimentos para animales que emplea roca fosfórica de alta y baja calidad excenta de flúor, y que se produce en México y la de fertilizantes que importa la materia prima con más de 30% de  $P_2O_5$  pero con flúor.

La mayor demanda de roca fosfórica en el país se localiza en la creciente industria de fertilizantes. Todas las plantas productoras de fertilizantes fosfóricos del país se abastecen de fosforita estadounidense, proveniente fundamentalmente de los enormes yacimientos de Tampa, Florida.

Con el propósito de solucionar el abastecimiento de fosforita para la industria de fertilizantes, el gobierno mexicano actualmente está llevando a cabo la instalación de una planta concentradora para producir en el país el mineral con las especificaciones técnicas exigidas por dicha industria consumidora.

### **Arsénico:**

Se producen dos tipos de trióxido de arsénico en el país, el blanco con un grado de pureza superior al 99% y el negro.

El arsénico metálico no se produce en el país por lo que varias empresas efectúan pequeñas importaciones provenientes de Estados Unidos de Norteamérica.

El principal mercado del trióxido de arsénico es en la actualidad la industria vidriera que absorbe cerca del 60% del consumo nacional; en segundo término se encuentra la industria de productos raticidas, herbicidas e insecticidas con el 30% y la industria farmacéutica con el último 10%. Durante los últimos años los avances de la química orgánica han afectado el uso y demanda de productos de arsénico en las industrias de insecticidas, tinturas y farmacéutica.

### **Antimonio:**

Las reservas de este mineral se han estimado en 174 mil toneladas con una ley promedio del 30%.

La explotación en México se localiza principalmente en los estados de Durango, Guanajuato, Guerrero, Oaxaca, Sonora y Zacatecas. San Luis Potosí es el principal productor de antimonio en México.

Aproximadamente el 90% de la producción nacional de antimonio se exporta a los Estados Unidos de Norteamérica.

Uno de los factores que influye en el comercio de minerales de antimonio y que afectan fuertemente los precios en México es el contenido de impurezas, principalmente plomo y arsénico. El volumen de importaciones es de escasa importancia.

### **Bismuto:**

En México se produce el bismuto en forma metálica y proviene de las impurezas contenidas en los minerales de plomo. En las plantas afinadoras de este metal se encuentra el equipo para su recuperación como subproducto.

Las empresas productoras del país pueden elaborar el metal en diferentes grados de pureza de acuerdo con los requerimientos de las industrias consumidoras. En el mercado nacional se venden dos tipos, el afinado que tiene 99.99% de bismuto y el llamado impuro con un contenido de 70 a 90%.

El mercado interno para este metal es bastante reducido, apenas representa el 4% de su producción total.

De la demanda del bismuto en el país aproximadamente el 80% corresponde a los fabricantes de compuestos químicos utilizados principalmente en la industria farmacéutica, y el 20% restante es absorbido por algunas de soldaduras y aleaciones.

## **3.2 Tablas**

Notas aclaratorias:

Los datos que se presentan solamente son los relativos al año de 1974.

No se pudo correlacionar estos datos con los de años anteriores porque sólo se dispone en las fuentes oficiales de información de datos aislados sin continuidad.

El dato de producción de antimonio y bismuto es menor al de exportación, debido a que el país posee reservas de años anteriores a las que se les debe buscar salida.



**IMPORTACION MEXICANA DE NITROGENO Y DE SUS PRINCIPALES  
COMPUESTOS (1974)**

Compuesto	Forma de Presentación y Países	Kilogramos
1. NITROGENO	Estados Unidos	2 244
	Perímetros Libres:	786 827
	<b>Total:</b>	<b>789 071</b>
2. AMONIACO	ANHIDRO EN CILINDROS METALICOS	
	Estados Unidos	541
	Perímetros Libres:	85 039
	<b>Total:</b>	<b>85 580</b>
	AMONIACO ANHIDRO EX- CEPTO EN CILINDROS META- LICOS	
	Australia	7 133 000
	Estados Unidos	136 916 009
	Kuweit	25 621 109
	Países Bajos	25 599 608
	Turquía	8 000 000
	Venezuela	15 126 709
	Perímetros Libres:	35 717 640
	<b>Total:</b>	<b>254 114 075</b>
3. ACIDO NITRICO	GRADO TECNICO	
	Perímetros Libres:	73 428
	<b>Total:</b>	<b>73 428</b>
	EXCEPTO EL DE GRADO TEC- NICO	
	Estados Unidos	28 523
	Perímetros Libres:	389 214
	<b>Total:</b>	<b>417 737</b>
4 NITRATO DE AMONIO	Alemania Rep. Fed.	123
	Costa Rica	9 775 864
	Estados Unidos	17 066 424
	Reino Unido	5 899 803
	<b>Total:</b>	<b>32 742 214</b>

**EXPORTACION MEXICANA DE LOS PRINCIPALES COMPUESTOS  
DE NITROGENO (1974)**

Compuesto	Forma de Presentación y Países	Kilogramos
1. AMONIACO	AMONIACO ANHIDRO	
	Costa Rica	4 000 000
	Estados Unidos	20 800
	Guatemala	503 932
	<b>Total:</b>	<b>4 524 732</b>
2. ACIDO NITRICO	ACIDO NITRICO, GRADO TECNICO	
	Panamá	2 498
	<b>Total:</b>	<b>2 498</b>

**IMPORTACION MEXICANA DE FOSFORO Y DE SUS PRINCIPALES  
COMPUESTOS (1974)**

Compuesto	Forma de Presentación y Países	Kilogramos
1. FOSFORITA (fosfato de calcio)	España	40 339 000
	Estados Unidos	942 276 974
	Marruecos	509 653 780
	Perímetros Libres	
	Estados Unidos	790
	<b>Total:</b>	<b>1 492 270 554</b>
2. FOSFORO ROJO O AMORFO	Alemania	5 560
	Canadá	94 056
	Perímetros Libres:	500
	<b>Total:</b>	<b>100 116</b>
3. FOSFORO BLANCO	Canadá	85 024
	Estados Unidos	21 358 700
	<b>Total:</b>	<b>21 443 724</b>
4. ACIDO ORTOFOSFORICO	Estados Unidos	14 935
	Perímetros Libres:	2 932
	<b>Total:</b>	<b>17 867</b>

5. ACIDO FOSFORICO

ACIDO METAFOSFORICO	
Alemania Rep. Fed.	4
Estados Unidos	523
Total:	527
ACIDO FOSFORICO, GRADO REACTIVO	
Estados Unidos	193
Perímetros Libres:	1 336
Total:	1 559
ACIDO FOSFORICO AL 20%	
Perímetros Libres:	170
Total:	170

6. FOSFATO DE AMONIO

Estados Unidos	41
Perímetros Libres:	2 025
Total:	2 066
FOSFATO DIBASICO DE AMONIO, GRADO ALIMENTICIO CON CONTENIDO DE 18 AL 20% DE FOSFORO	
Estados Unidos	82 192
Total:	82 192
FOSFATO DIBASICO DE AMONIO GRADO TECNICO	
Estados Unidos	10 592
Total:	10 592

**EXPORTACION MEXICANA DE LOS PRINCIPALES COMPUESTOS DE FOSFORO (1974)**

Compuesto	Forma de Presentación y Países	Kilogramos
1. FOSFORITA (no especificada)	Estados Unidos	5 238 634
	Total:	5 238 634
2. ACIDO FOSFORICO	Brasil	64 102 549
	China	24 187
	Estados Unidos	75 250 493
	Francia	97 970 339
	Guatemala	581 290
	India	58 947 289
	Japón	43 920
	Venezuela	30 800
Total:	296 950 867	

### 3. FOSFATO DE AMONIO

FOSFATO DE AMONIO CON  
UNA PUREZA IGUAL O  
MAYOR A 85% AUN CON  
ACONDICIONADORES

El Salvador	23 680
Guatemala	10 860
Total:	34 540

### 4. SUPERFOSFATOS

SUPERFOSFATO SIMPLE

Guatemala	2 050
Total:	2 050

SUPERFOSFATO TRIPLE

Alemania Rep. Fed.	10 530 000
Argentina	8 200 000
Bermudas	18 383 595
Estados Unidos	25 078 000
Guatemala	3 000 000
Total:	65 191 595

### IMPORTACION MEXICANA DE BISMUTO (1974)

Mineral	Forma de Presentación y Países	Kilogramos
BISMUTO	EN BRUTO	
	Estados Unidos	2 009
	Japón	56
	Total:	2 065

### EXPORTACION MEXICANA DE ANTIMONIO, ARSENICO Y BISMUTO 1974)

Minerales	Forma de Presentación y Países	Kilogramos
1. ANTIMONIO	MINERALES	
	Estados Unidos	6 587 143
	Total:	6 587 143

**BARRAS IMPURAS**

Estados Unidos	3 644
Ecuador	5 204
Nicaragua	1 761

Total: 10 609

**AFINADO**

Brasil	9 608
Colombia	4 779
Estados Unidos	72 810

Total: 87 197

**TOTAL:** 6 684 949

**2. ARSENICO (Trióxido de arsénico)****MINERAL**

Estados Unidos	71 765
----------------	--------

Total: 71 765

**BLANCO**

Estados Unidos	5 275 385
Brasil	50 273
Países Bajos	2 536

Total: 5 328 194

**NEGRO**

Ecuador	111
Nicaragua	70

Total: 181

**TOTAL:** 5 400 140

**3. BISMUTO****AFINADO**

Argentina	16 745
Brasil	29 154
España	42 260
Estados Unidos	147 379
Países Bajos	49 253
Reino Unido	1 000

Total: 285 854

**IMPURO**

Estados Unidos	283 780
Reino Unido	268 122

Total: 551 911

**TOTAL:** 837 765

---

**PRODUCCION DE ANTIMONIO, ARSENICO, BISMUTO Y FOSFORITA  
EN MEXICO (1974)**

<b>Producto</b>	<b>Forma de Presentación</b>	<b>Toneladas Métricas</b>
<b>1. ANTIMONIO</b>	Barras Impuras	871
	Minerales	1 156
	Concentrados de plomo	20
	<b>Total:</b>	<b>2 407</b>
<b>2. ARSENICO</b>	Blanco	7 142
	Negro	57
	<b>Total:</b>	<b>7 199</b>
<b>3. BISMUTO</b>	Afinado	287
	Impuro	431
	<b>Total:</b>	<b>718</b>
<b>4. FOSFORITA (Incluye fosfato)</b>	Mineral	<b>Toneladas en Bruto</b> 194 095
	<b>Total:</b>	<b>194 095</b>

**FUENTE: Dirección General de Minas (S.P.N.).**

### **3.3. Productores**

#### **Fosforita.**

- 1.—Arcillas Industriales de Durango, S. A.  
Calz. de Guadalupe 245-A. México 14, D. F.  
Rpte. Lic. Juan Manuel Hernáiz.  
Tel. 517-84-56.
- 2.—Minerales Capala, S. A. de C. V.  
Adolfo Prieto No. 1219. México 12, D. F.  
Rpte. Lic. Miguel J. Garmendia.  
Tel.: 575-86-04.
- 3.—Fosforitas Mexicanas, S. A. de C. V.  
Puente de Tecamachalco No. 26. México 10, D. F.  
Rpte. Lic. Juan Zuani González.  
Tel.: 540-31-55.

#### **Arsénico.**

- 1.—Industrial Minera México, S. A.  
Baja California No. 200. México 7, D. F.  
Rpte. Luis E. Barri.  
Tel.: 564-70-66.

#### **Antimonio.**

- 1.—Minerales Sta. Rita, S. A. de C. V.  
Reforma No. 51 5o. piso. México, D. F.  
Rpte. Ing. Vicente Cisneros M.  
Tel.: 566-80-00.

- 2.—Cia. Minera y Refinadora Mexicana, S. A.  
Venustiano Carranza No. 980. Desp. 703 y 705.  
Apdo. Postal 675. San Luis Potosí, S. L. P.  
Rpte. Ing. Camerino Escamilla.
- 3.—Josefina Pruneda de González.  
Privada de Reyes No. 418. Matehuala, S. L. P.  
Rpte. Josefina Pruneda de González.  
Tel.: 2-01-54.
- 4.—Fidel López Sánchez.  
V. Carranza No. 19. Huajuapán de León, Oax.  
Rpte. Fidel López Sánchez.  
Tel.: 1-22.
- 5.—Francisco González Rodríguez.  
Privada de Reyes No. 418. Matehuala, S. L. P.  
Rpte. Francisco González R.  
Tel.: 2-01-54.

#### **B i s m u t o .**

- 1.—Industrias Peñoles, S. A.  
P. de la Reforma No. 383. México, D. F.  
Rpte. Lic. Manuel Ortiz Segura.  
Tel.: 525-92-20.
- 2.—Industrial Minera México, S. A.  
Baja California No. 200. México 7, D. F.  
Rpte. Luis E. Barri.  
Tel.: 564-70-66.



## CAPITULO VI

# PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

### 4.1 ELEMENTOS

### 4.2 HIDRUROS

4.21 Derivados  $MH_3$

4.22 Derivados  $M_2H_4$

4.23 Otros hidruros.

### 4.3 HALUROS

4.31 Derivados  $MX_3$

4.32 Derivados  $MX_5$

### 4.4 OXIHALUROS

### 4.5 OXIDOS

4.51 Oxidos de Nitrógeno

4.52 Derivados  $M_2O_3$

4.53 Derivados  $M_2O_5$

### 4.6 OXIACIDOS

### 4.7 SULFUROS

## 4.1 Elementos

	N <sub>2</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>4</sub> bco	Pngo.	As <sub>4</sub>	Sb <sub>4</sub>	Bi
Pto. Fusión (°C)	—210	597	44	—	817	630	273
Pto. Ebull. (°C)	—196	431	280	—	613	1637	1560
ΔH form. (kcal.)	113.7	79.8	—	—	69	62	49.5
Energ. Unión (kc/m)	225	116.8	—	—	91	70.6	46
Energ. Ionización (kcal)	335	254	—	—	226	199	168
Long. Unión (Å <sup>o</sup> )	1.10	1.89	2.25	3.68	2.51	2.87	3.10
Ang. Unión	—	—	60°	60°	102°	60°	60°
Radio Atom. (Å <sup>o</sup> )	0.74	1.10	—	—	1.21	1.41	1.52
Electronegatividad	3.07	2.06	—	—	2.20	1.82	1.67
Aumento Carácter	→						
Metálico							

De acuerdo con la distribución electrónica de la capa de valencia de los elementos de la quinta familia es  $ns_2np_3$  mostrando 3 principales estados de oxidación: -3, +3 y +5, siendo la valencia de +3 la más frecuente, y las de -3 y +5 conforme aumenta el número atómico se hacen más inestables. En el caso del estado de oxidación de -3 es menos frecuente debido a un aumento en el carácter metálico del elemento y en el bismuto no se presenta. En el caso del estado de oxidación +5, es debido a la presencia del par inerte, donde existe la dificultad de compartir los electrones de la capa s.

La mayoría de los compuestos derivados de estos elementos son de tipo covalente, pero existen dos diferencias fundamentales entre la química del nitrógeno por un lado y la del fósforo, arsénico, antimonio y

bismuto por el otro: a) sólo el nitrógeno es capaz de formar fuertes uniones  $\pi_{p-p}$ ; b) el número máximo de coordinación del nitrógeno es cuatro, mientras que los demás alcanzan un número de cinco y a veces de seis.

a) La ausencia de la unión  $\pi_{p-p}$  es debido a que para orbitales  $np$  donde  $n > 2$  los nodos existentes hacen una superposición menos efectiva, y las capas internas de electrones causan grandes fuerzas de repulsión al irse acercando los orbitales  $np$  e intentar el traslape. Es por eso que el nitrógeno en su estado elemental forma una molécula diatómica con triple ligadura, mientras que el fósforo, arsénico y antimonio forman uniones sencillas  $M-M$  y el bismuto forma una red metálica.

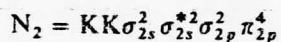
b) El aumento de los números de coordinación del fósforo, arsénico, antimonio y bismuto a cinco y seis, involucra la participación de los orbitales  $nd$  de varios de estos elementos, para dar una hibridación  $sp^3d$  y  $sp^3d^2$  respectivamente. Por ejemplo, los orbitales  $3d$  del fósforo son mucho más grandes que los  $3s$  y los  $3p$  y no sería posible formar orbitales híbridos  $sp^3d$  y  $sp^3d^2$  por promoción de electrones hacia los orbitales  $3d$ , sin embargo, se ha visto que cuando se rodea el átomo de fósforo por ligandos electronegativos los orbitales  $3d$  se contraen a un tamaño semejante al de los  $3s$  y  $3p$ .

### **Nitrógeno:**

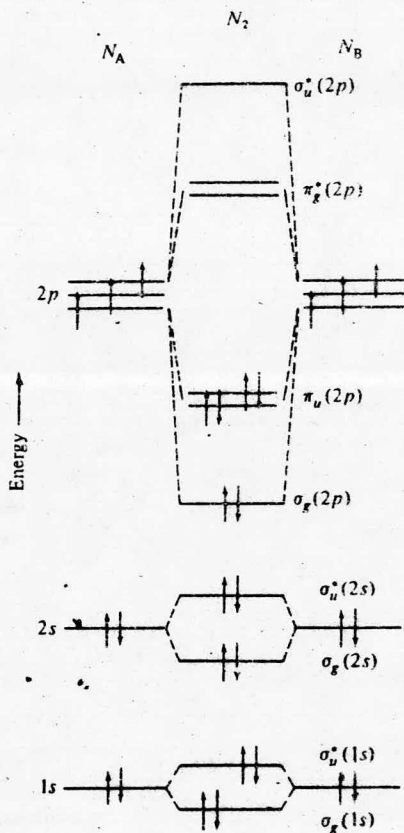
El nitrógeno solidifica a  $-210^\circ\text{C}$  formando una red de moléculas diatómicas. A condiciones normales de presión y temperatura es un gas diatómico, inerte, cuya energía de disociación es de 225 Kcal/mol y tiene una longitud de unión de  $1.10 \text{ \AA}$ ; esta estabilidad se debe a que existe una triple unión entre los átomos de nitrógeno.

La molécula contiene 14 electrones con la siguiente distribución: cuatro electrones están en orbitales  $\sigma$   $1s$  de unión y  $\sigma$   $1s$  de antiunión que se cancelan entre sí; los siguientes cuatro que provienen de los orbitales atómicos  $2s$  forman los orbitales  $\sigma$   $2s$  de unión y antiunión que tampoco contribuyen a la unión neta de la molécula y los seis electrones restantes forman una unión  $\sigma$  y dos uniones  $\pi$ .

La distribución electrónica simplificada de la molécula es:



La alta energía de disociación de la molécula de nitrógeno origina que la mayoría de sus compuestos sean de carácter endotérmico y por lo tanto inestables.

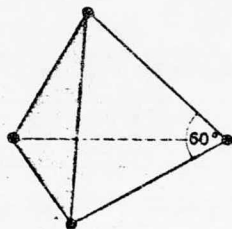


### Fósforo:

A diferencia del nitrógeno, el fósforo adopta diferentes formas alotrópicas, siendo las principales: fósforo gaseoso ( $P_2$ ), fósforo blanco ( $P_4$ ), fósforo rojo y fósforo negro.

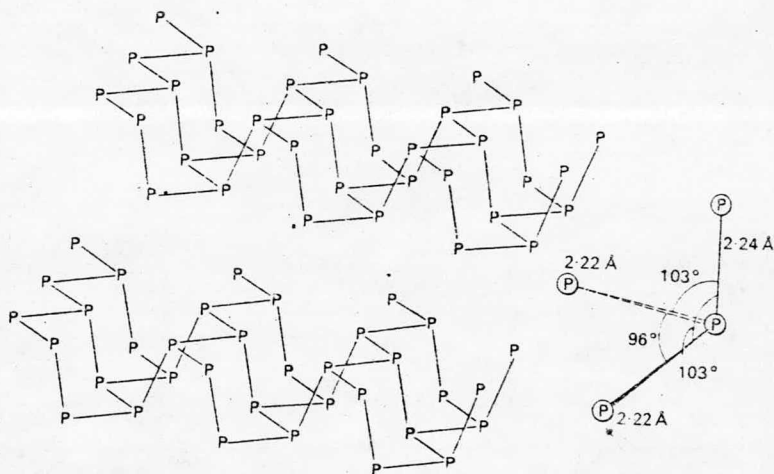
Como se mencionó anteriormente, el fósforo no tiene la habilidad de formar una unión  $\pi_{p-p}$  como la presenta el nitrógeno, sino que a condiciones normales parecen estar asociados los átomos por uniones sencillas más que múltiples; pero se ha visto que a temperaturas superiores a los  $1700^\circ\text{C}$  se forma la molécula de  $P_2$ , que por estudios espectroscópicos se ha determinado su longitud de  $1.89 \text{ \AA}$  que no corresponde al valor de una unión P-P sencilla que es de  $2.20 \text{ \AA}$ , lo que implica una unión múltiple entre los átomos de fósforo, con un tipo de arreglo molecular involucrando uniones  $\pi_{p-p}$  semejante a la del nitrógeno pero más inestable pues su energía de disociación es de  $116.8 \text{ Kcal/mol}$ .

Conforme el vapor constituido de moléculas diatómicas de fósforo se enfría se van formando moléculas tetraédricas de fósforo blanco, en esta distribución atómica cada átomo de fósforo está unido con otros tres con una separación de  $2.21 \text{ \AA}$ . Esta estructura requiere ángulos de unión de  $60^\circ$ ; el pequeño valor del ángulo indica la existencia de una tensión considerable que ha sido estimada alrededor de  $23 \text{ Kcal/mol}$ . Es probable que a pesar del valor de los ángulos de unión los enlaces involucren orbitales  $3p$  puros, ya que la hibridación  $pd^2$  que eventualmente permitiría la formación de enlaces con ángulos de  $60^\circ$  requiere una energía de promoción demasiado grande.



Por la acción de la luz o del calor el fósforo blanco se convierte en otra forma alotrópica conocida como fósforo rojo, éste es menos volátil, menos soluble en solventes orgánicos y menos reactivo que la forma blanca. Su estructura no se ha determinado aún, pero es posible que conste de cadenas polimerizadas, que conforme sea el método de obtención varía su grado y forma de polimerización.

El fósforo negro se obtiene en forma cristalina calentando por largo tiempo el fósforo blanco. Se conoce su estructura en forma detallada; consiste en capas corrugadas formadas por anillos de seis miembros en una conformación de silla. Cada átomo de fósforo está unido a tres átomos vecinos. Los átomos que pertenecen a diferentes capas están unidos en forma más débil que los que pertenecen a una misma capa y es a través de fuerzas de Van der Waals. El fósforo negro es la forma alotrópica más estable.



### Arsénico, antimonio y bismuto:

Existen diversas modificaciones alotrópicas para el arsénico y el antimonio; de la rápida condensación de los vapores de estos elementos resultan los alótropos tetraédricos no metálicos que se conocen como formas alotrópicas amarillas poco estables. Las moléculas de arsénico tetraédrico en fase vapor y a una temperatura superior a los  $800^{\circ}\text{C}$  empiezan a disociarse en moléculas diatómicas  $\text{As}_2$ , encontrándose completamente disociados arriba de los  $1\ 700^{\circ}\text{C}$ .

En forma similar a la del arsénico, el antimonio se disocia en  $\text{Sb}_2$  pero a temperaturas mayores de los  $1\ 572^{\circ}\text{C}$ ; y el bismuto contiene también en fase vapor moléculas de  $\text{Bi}_2$  y átomos de Bi, aún a temperaturas superiores a los  $2\ 000^{\circ}\text{C}$  se detectan moléculas de  $\text{Bi}_2$ .

Las formas alotrópicas estables del arsénico, antimonio y del bismuto la única forma son brillantes y de estructura cristalina similar a la del fósforo negro, sólo que las uniones entre las capas son de tipo metálico y no interacciones de Van der Waals, lo que les permite conducir el calor y la electricidad. Esta interacción metálica se incrementa del arsénico al bismuto, a la vez que la distancia entre capas adyacentes disminuye, como se puede apreciar en la siguiente tabla:

	Distancia entre átomos vecinos en $\text{A}^{\circ}$	Distancia entre los siguientes átomos vecinos en $\text{A}^{\circ}$
As	2.51	3.15
Sb	2.86	3.37
Bi	3.10	3.47

## 4.2 Hidruros

### 4.21 Derivados $MH_3$ .

Fórmula	Nombre	Diferencia de Electronegat.	Estado Físico	Clasificación		
$NH_3$	Amoniaco	$3.0-2.1=0.9$	Gas	$N^{\delta-}$	$H^{\delta+}$	Hidruros Covalentes.
$PH_3$	Fosfina	$2.1-2.1=0.0$	Gas	$P^{\delta-}$	$H^{\delta+}$	
$AsH_3$	Arsina	$2.1-2.0=0.1$	Gas	$As^{\delta+}$	$H^{\delta-}$	Hidruros Iónicos
$SbH_3$	Estibina	$2.1-1.9=0.2$	Gas	$Sb^{\delta+}$	$H^{\delta-}$	
$BiH_3$	Bismutina	$2.1-1.8=0.3$	Gas	$Bi^{\delta+}$	$H^{\delta-}$	

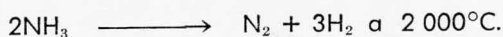
Fórmula	Energ. de Unión kcal/mol	Orbitales de Unión	Angulos de Unión	Polaridad Db.
$NH_3$	93	$sp^3$	160.47	1.44
$PH_3$	76	p	93.3	0.55
$AsH_3$	59	p	92.0	0.15
$SbH_3$	61	p	91.3	—
$BiH_3$	—	p	—	—



Fórmula	Pto. Fusión °C	Pto. Ebull. °C	Estab. Térmica	Solubilidad** en agua (20°C)
NH <sub>3</sub>	-77.7	-33.4	Muy Estable	739
PH <sub>3</sub>	-133	-87.7	Estable	0.26
AsH <sub>3</sub>	-114	-55.0	Estable	0.20
SbH <sub>3</sub>	-88	-17.0	Estable	0.20
BiH <sub>3</sub>	—	—	Inestable	—

**\*\*Volumen de MH<sub>3</sub>/Volumen de Agua.**

En los hidruros MH<sub>3</sub> se observa que el nitrógeno es más electronegativo que el hidrógeno, por lo que se establece una carga parcial negativa sobre el nitrógeno ( $\delta$ ). Debido al pequeño tamaño de ambos átomos y a su baja diferencia de electronegatividades, se establece una unión muy covalente, dando por resultado una elevada energía de unión (93 Kcal/mol). De estos hechos se puede predecir que la estabilidad térmica, en este caso referida a la dificultad que presenta la molécula para ser descompuesta en sus elementos, es muy grande:



En la fosfina, aunque la diferencia de electronegatividades es de cero, el fósforo presenta una mayor tendencia que el hidrógeno para atraer la nube electrónica, creando una ligera  $\delta^-$ . Como el tamaño del fósforo es mayor que el del nitrógeno, se establece una menor energía de unión, de 7 Kcal/mol, provocando que la estabilidad térmica de la fosfina sea por consiguiente menor que la del amoníaco.

Los hidruros del arsénico, antimonio y bismuto presentan una densidad de carga negativa en el hidrógeno y aunque sus diferencias de electronegatividades son muy bajas para considerar su unión como iónica se clasifican como tales por su comportamiento químico.

Su estabilidad disminuye hacia el bismuto, siendo así que la arsina se descompone lentamente en el aire y la bismutina tiene una vida media de pocos minutos a temperatura ambiente, por lo que muchas de las propiedades de la bismutina no han podido ser determinadas.

La solubilidad del amoníaco es la más elevada de los gases a diferencia de la fosfina es prácticamente nula y que es explicada porque en el amoníaco existe un par electrónico sólo en un orbital  $sp^3$  que repele con efectividad a los pares de unión, creando un dipolo que permite su solubilidad en agua, a diferencia del par electrónico sólo que en la fosfina esta localizado en el orbital s. En ambos casos su constante de ionización es baja.

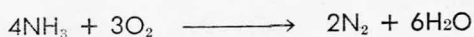
La reactividad de la arsina y estibina con el agua, sigue el mecanismo general de los llamados hidruros iónicos o metálicos:



Otra diferencia entre el amoníaco debida a la hibridación  $sp^3$  del nitrógeno, y entre los hidruros de los demás elementos de esta familia que usan orbitales p puros, consiste en que el amoníaco presenta gran número de reacciones de adición por el par electrónico disponible, y los otros hidruros presentan cada vez menor número de compuestos de coordinación.

Debido a su gran momento dipolo, el amoníaco se utiliza como excelente disolvente iónico y los demás no.

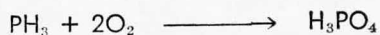
El comportamiento químico con el aire es diferente en el amoníaco, se tiene que usar aire enriquecido con oxígeno, o calentamiento a la temperatura de descomposición para que su hidrógeno se queme para formar agua:



Para oxidar aún más el amoníaco y quemarlo para producir los óxidos de nitrógeno, se requiere un catalizador, por ejemplo, platino calentado:



La fosfina pura, se quema espontáneamente a temperaturas cercanas a  $150^\circ C$ , produciendo ácido ortofosfórico y trazos de difosfina:



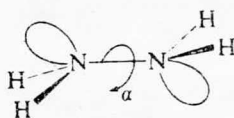
La arsina y estibina se queman con cantidades ilimitadas de aire para producir los trióxidos, pero dependiendo de si la fuente de oxígeno es limitada o de si la flama se enfría, se quema sólo el hidrógeno y el elemento libre se deposita en superficies frías.

#### 4.22 Derivados $M_2H_4$ .

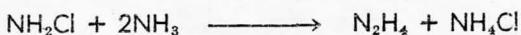
Sólo el nitrógeno y el fósforo forman este tipo de derivados en los que existe una unión sencilla entre los átomos M-M.

#### Hidraziná, $N_2H_4$ .

Tiene una estructura con hibridación  $sp^3$ ; cada átomo de nitrógeno contiene un par sólo de electrones en un orbital híbrido. En la configuración cis existe un torcimiento en la unión con un ángulo de  $90^\circ$ .



Comercialmente la hidrazina se obtiene por el proceso Raschig, en el que el amoníaco se oxida con hipoclorito de sodio en solución acuosa:



La hidrazina es un líquido incoloro fumante con un punto de fusión de  $2^\circ C$  y un punto de ebullición de  $114^\circ C$ . Es un agente fuertemente reductor, es una base más débil que el amoníaco, pero forma una serie de sales de fórmula  $N_2H_5^+ X^-$ . En presencia de oxígeno o de agentes oxidantes es inestable y puede ser explosivo.

#### Difosfina, $P_2H_4$ .

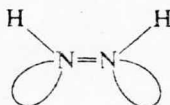
Se produce este compuesto en pequeñas cantidades durante la preparación de la fosfina. Es un líquido con punto de ebullición de  $52^\circ C$ , se

inflama espontáneamente en el aire, y a diferencia de la fosfina parece que no tiene propiedades básicas. Se descompone con el tiempo para formar sólidos poliméricos amorfos, de color amarillo, insolubles en solventes orgánicos.

#### 4.23 Otros hidruros.

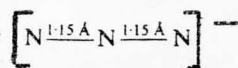
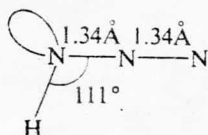
##### Diimida, $N_2H_2$ .

Para que exista un hidruro con esta fórmula es necesaria la formación de un doble enlace entre los átomos M-M, lo que solamente ocurre en el nitrógeno. Es muy inestable y no puede ser aislado a temperatura ambiente. Por medio de estudios espectroscópicos se ha postulado una configuración  $sp^2$  en forma cis:



##### Acido Hidrazóico, $HN_3$ .

A pesar de que el ácido hidrazóico puede ser considerado formalmente como un hidruro del nitrógeno, no presenta semejanzas esenciales con el amoníaco ni con la hidrazina. En su estructura presenta los tres átomos de nitrógeno en forma colineal.

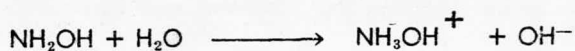


Es un líquido incoloro, venenoso, con un punto de ebullición de  $37^\circ C$  y muy explosivo cuando está en forma pura. Es más estable en soluciones acuosas en las que se comporta como un ácido débil.

Con metales electropositivos forma el ión azida,  $N_3^-$ . En este al igual que en el ácido hidrazóico, el átomo central de nitrógeno tiene una hibridación  $sp$ , que origina una unión sigma sencilla con los otros dos átomos de nitrógeno que probablemente usan sus orbitales  $p$  puros para este tipo de unión que a su vez es reforzada por uniones  $\pi$ .

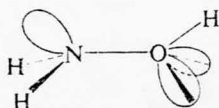
### Hidroxilamina, $NH_2OH$ .

Así como la hidrazina se puede considerar resultante de reemplazar un hidrógeno por un grupo  $-NH_2$ , en la molécula de amoníaco, la hidroxilamina puede obtenerse formalmente reemplazando un hidrógeno por un grupo  $OH^-$ . La hidroxilamina es, como la hidrazina, una base más débil que el amoníaco:



La hidroxilamina pura es un sólido blanco con un punto de fusión de  $33^\circ C$ , pero es inestable y explota cuando se calienta.

La molécula tiene una estructura en la cual el par sólo de electrones del nitrógeno y del oxígeno está en posición trans uno respecto al otro. La hibridación del átomo de nitrógeno es  $sp^3$ .



## 4.3 Haluros

### 4.31 Derivados MX.

TRIFLUORUROS					
	NF <sub>3</sub>	PF <sub>3</sub>	AsF <sub>3</sub>	SbF <sub>3</sub>	BiF <sub>3</sub>
Punto de Fusión (°C)	-208	-151	-6	290	727
Punto de Ebullición (°C)	-129.1	-75	63	319	—
ΔH de Form. kcal/mol (25°C)	-29.8	-219	-218	-218.8	-212
Long. de Unión (Å)	1.36	1.51	1.71	2.03	—
Angulo de Unión	102°	104°	102°	—	—
Momento Dipolo Debyes	0.24	1.02	2.65	3.8	—
Aumento Carácter Iónico	→				
Aumento de Tendencia Hidrólisis	←				

TRICLORUROS					
	NCI <sub>3</sub>	PCI <sub>3</sub>	AsCl <sub>3</sub>	SbCl <sub>3</sub>	BiCl <sub>3</sub>
Punto de Fusión (°C)	—	-92	-16	73.2	232
Punto de Ebullición (°C)	71	76	130	221	441
ΔH Form. Kcal/mol (25°C)	55	-76.4	-72.9	-91.3	-90.6
Long. de Unión (Å)	—	2.04	2.16	2.33	2.48
Angulo de Unión	—	100°	98°	100°	100°
Momento Dipolo Debyes	—	0.9	2.15	—	—
Aumento Carácter Iónico	→				
Aumento de Tendencia Hidrólisis	←				

### TRIBROMUROS

	PF <sub>3</sub>	AsBr <sub>3</sub>	SbBr <sub>3</sub>	BiBr <sub>3</sub>
Punto de Fusión (°C)	-41.5	31.2	96.6	218
Punto de Ebullición (°C)	176	221	280	—
ΔH Form. Kcal/mol (25°C)	-44.1	-47.2	-62	-59
Long. de Unión (Å)	2.23	2.31	2.5	2.63
Angulo de Unión	102°	101°	97°	100°
Momento Dipolo Debyes	0.61	1.6	3.0	—
Aumento Carácter Iónico	→			
Aumento de Tendencia Hidrólisis	←			

### TRIYODUROS

	PI <sub>3</sub>	AsI <sub>3</sub>	SbI <sub>3</sub>	BiI <sub>3</sub>
Punto de Fusión (°C)	61	143	171	408
Punto de Ebullición (°C)	—	400	401	—
ΔH Form. K/mol (25°C)	-10.9	-13.9	-24	-24
Long. de Unión (Å)	2.43	2.54	2.7	2.84
Angulo de Unión	102°	102°	99°	—
Momento Dipolo Debyes	0	0.96	1.58	—
Aumento Carácter Iónico	→			
Aumento de Tendencia Hidrólisis	←			

#### Trifluoruros:

Todos los elementos de la quinta familia forman los correspondientes trifluoruros, que presentan una hibridación sp<sup>3</sup> dando una forma estructural tetraédrica a las moléculas.

Su estabilidad aumenta conforme se incrementa el número atómico del elemento; esto se ve reforzado por las diferentes entalpías de formación y las longitudes de unión, pero en el caso del NF<sub>3</sub>, no se sigue esta relación, porque es la molécula más estable de todas ellas, poco reactiva, y solamente a altas temperaturas actúa como agente de fluoración.

Viendo los momentos dipolos se nota una diferencia grande entre el  $\text{NF}_3$  y el resto de los trifluoruros, esto conduce a la explicación de que el pequeño momento dipolo presente en el  $\text{NF}_3$  (0.24 Db) se debe a la polaridad en las uniones N-F que cancelan el momento dipolar del par sólo del nitrógeno.

Por otro lado la molécula  $\text{NF}_3$  no se hidroliza y esto es debido a su momento dipolo ya discutido y a la ausencia de orbitales disponibles para ser atacados por el agua. Consecuentemente todos los demás trifluoruros se hidrolizan lentamente y va en disminución del  $\text{PF}_3$  al  $\text{SbF}_3$ ; en el caso del  $\text{BiF}_3$  no se cuentan con datos referentes a este caso y sólo se reporta una insolubilidad del mismo en agua.

El  $\text{PF}_3$  actúa como donador de electrones, formando muchos complejos con los metales de transición, como el  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ , en donde tiende a estabilizarse a estados de oxidación más bajos, los que presentan una coordinación inicial sigma con el par sólo de electrones. Se ha pensado que esta unión sigma es reforzada por una unión pi de los orbitales (n-1)d llenos del metal de transición con los orbitales nd del fósforo y es por eso que con elementos no transicionales tales como el boro, se comporta como un débil donador de electrones, ya que no existen orbitales d llenos en el metal que puedan dar este tipo secundario de unión pi.

Los trifluoruros del antimonio y bismuto actúan como aceptores de electrones formando complejos como el  $\text{SbF}_5^{2-}$  y el  $\text{Sb}_2\text{F}_7^-$  y en el caso del  $\text{BiF}_3$  en soluciones concentradas de fluoruro de sodio, produce el  $\text{NaBiF}_4$  donde el bismuto usa un orbital d estabilizado.

### Tricloruros:

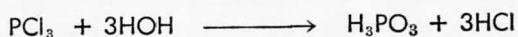
Todos los elementos de la quinta familia forman también los correspondientes tricloruros. Como puede verse en la tabla, del fósforo al bismuto los compuestos presentan una hibridación  $sp^3$  usando en su unión orbitales p puros del cloro. El ángulo de unión de aproximadamente  $100^\circ$  se debe a una repulsión entre los electrones del par sólo del elemento con los electrones de los pares de unión.

El tricloruro de nitrógeno es el compuesto más inestable de todos ellos y explota con facilidad, hecho que se comprueba con el valor de su entalpía de formación (+55 kcal/mol) que a diferencia de los demás



es el único valor positivo, esto explica también el porqué no se han determinado su ángulo y longitud de unión.

Todos los compuestos sufren hidrólisis, pero existe una diferencia entre el  $\text{NCl}_3$  y el resto del grupo en cuanto a sus productos de reacción. El mecanismo se efectúa por medio de un ataque nucleofílico del oxígeno de la molécula del agua a los orbitales d disponibles del elemento menos electronegativo:



Como en la molécula de  $\text{NCl}_3$  el nitrógeno no presenta orbitales d el ataque es sobre el átomo de cloro, aparte de que la secuencia de electronegatividades va en el orden  $\text{N} > \text{Cl} > \text{P} > \text{As} > \text{Sb} > \text{Bi}$ . El  $\text{AsCl}_3$  se hidroliza en la misma forma que el  $\text{PCl}_3$ . En el caso del antimonio y bismuto sus hidrólisis se ven afectadas y precipitan como  $\text{SbOCl}$  y  $\text{BiOCl}$ .

#### Tribromuros y triyoduros:

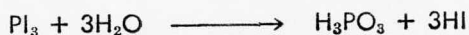
El nitrógeno no presenta estabilidad en este tipo de moléculas y sólo se conoce formando compuestos de adición con amoníaco; esto puede explicarse debido a que el nitrógeno forma uniones poco polares y débiles entre átomos de mayor tamaño que él. Cuando se enfrían a bajas presiones amoníaco y bromo se forma un sólido púrpura de composición  $\text{NBr}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  que se descompone por encima de  $-80^\circ\text{C}$ , también el yodo y amoníaco reaccionan a temperatura ambiente para formar el  $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$ , éste compuesto es extremadamente inestable y explota cuando está en estado sólido.

Se aprecia un aumento en la estabilidad del fósforo al bismuto en este tipo de moléculas y hay poco cambio en sus ángulos de unión, lo cual indica que todos ellos presentan la misma estructura de forma piramidal.

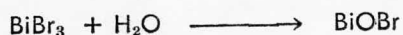
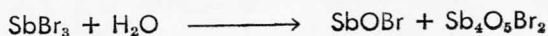
Todos los compuestos son hidrolizables, pero los tribromuros son más rápidamente atacados por el agua que los triyoduros. Los productos de la hidrólisis son semejantes para el fósforo y el arsénico, que dan como resultado los oxiácidos de fórmula  $\text{H}_3\text{MO}_3$ :



QUIMICA



El antimonio y el bismuto forman los oxihaluros correspondientes en el caso del antimonio se obtienen dos compuestos:



#### 4.32 Derivados $\text{MX}_5$ .

Fórmula	Edo. Físico y Color	Pto. Fusión (°C)	Pto. Ebull. (°C)	Hibrida- ción	$\Delta H$ Form. kcal/mol.
$\text{PF}_5$	Gas Blanco	-83	-75	$\text{sp}^3\text{d}$	-228
$\text{AsF}_5$	Gas Blanco	-80.3	-52.6	$\text{sp}^3\text{d}$	-80
$\text{SbF}_5$	Liq. Blanco	8.4	149	$\text{sp}^3\text{d}$	—
$\text{BiF}_5$	Sol. Blanco	727	(S) 550	$\text{sp}^3\text{d}$	—
$\text{PCl}_5$	Sol. Blanco	148*	(s) 160	$\text{sp}^3\text{d}$	-160
$\text{SbCl}_5$	Liq. Blanco	2.8	92**	$\text{sp}^3\text{d}$	-105
$\text{PBr}_5$	Sol. Naranja	10	(d) 106	$\text{sp}^3\text{d}$	-64

\* Bajo presión.

\*\* 30 mm de Hg.

El nitrógeno no presenta un número de coordinación de cinco, por lo que no se le conoce formando derivados  $\text{NX}_5$ .

#### Pentafluoruros.

El fósforo, arsénico, antimonio y bismuto forman los pentafluoruros con hibridación  $\text{sp}^3\text{d}$ , adoptando la geometría molecular de bipirámide trigonal.

En el caso del fósforo no es lógica la hibridación  $\text{sp}^3\text{d}$  porque sus orbitales 3d están lejanos de los 3s y 3p, por lo que se necesitaría energía para promover los electrones y formar este tipo de hibridación, pero se ha visto que los orbitales 3d se contraen al mismo tamaño de los 3s y 3p cuando el átomo de fósforo se ve rodeado de ligandos electronegativos.

El pentafluoruro de fósforo actúa como ácido fuerte de Lewis y puede formar complejos de adición  $PF_5 \cdot D$ , donde D es una molécula donadora con átomos de oxígeno o nitrógeno.

El pentafluoruro de antimonio es más estable que el de arsénico y fósforo; difiere de ellos porque en su estado físico normal es líquido y hierve a  $149^\circ C$ , mientras que los otros son gases, por lo tanto, las uniones del  $SbF_5$  son más polares. El  $SbF_5$  puede actuar como receptor de pares de electrones para formar polímeros. El flúor actúa como donador de electrones en las moléculas de pentafluoruro de antimonio, dando al antimonio el número de coordinación de seis; en estado sólido el  $SbF_5$  forma el dímero  $Sb_2F_{10}$  cuya estructura es octaédrica.

Todos forman iones  $MF_6^-$ , a excepción del  $BiF_5$ . Los pentafluoruros de arsénico, antimonio y bismuto son agentes fuertemente fluorantes.

### **Pentacloruros de fósforo y antimonio.**

En estado gaseoso presentan la estructura de bipirámide trigonal, pero en estado sólido forman redes cristalinas iónicas.

El pentacloruro de fósforo en estado sólido se ioniza en  $PCl_4^+$  y  $PCl_6^-$ , esto ocurre mediante la disociación del  $PCl_5$  en los iones  $PCl_4^+$  tetraédrico y  $Cl^-$ , éste último se solvata con otra molécula de  $PCl_5$  formando el anión  $PCl_6^-$  octaédrico. El pentacloruro de antimonio sólo se ioniza en  $SbCl_4^+$  y  $Cl^-$ .

A diferencia del  $PCl_5$ , el pentacloruro de antimonio es inestable y pierde sus halógenos a temperatura ambiente; ambos son agentes clorantes, el  $SbCl_5$  forma con los cloruros de metales los hexacloro-antimonatos,  $MSbCl_6$ .

El pentacloruro de arsénico no se forma porque las uniones  $As-Cl$  son menos polares y por lo tanto menos estables que las uniones del cloro con el fósforo o con el antimonio. Sólo se forma el ión  $AsCl_6^-$  cuando está estabilizado por cationes grandes como en el caso del  $Et_4N^+ AsCl_6^-$ .

El pentacloruro de bismuto no se forma debido al efecto dominante del par inerte.

### **Pentabromuro de fósforo.**

Es el único pentabromuro conocido. En estado gaseoso presenta también la estructura de bipirámide trigonal y en estado sólido se disocia en  $\text{PBr}_4^+$  tetraédrico y  $\text{Br}^-$ . Es inestable y pierde fácilmente bromo cuando se le calienta. No se forman pentabromuros de antimonio y bismuto debido al efecto del par inerte.

## 4.4 Oxihaluros

Los únicos elementos que presentan este tipo de compuestos son el nitrógeno, antimonio y bismuto. El nitrógeno forma los oxihaluros de flúor, cloro y bromo; el antimonio sólo forma el de cloro y el bismuto forma los de flúor, cloro, bromo y yodo.

### Oxihaluros de Nitrógeno:

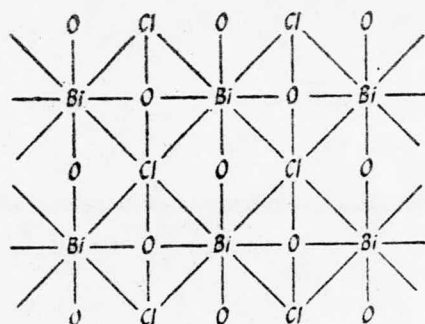
Estos compuestos se conocen también como haluros de nitrosilo.

	FNO	ClNO	BrNO
Punto de Fusión (°C)	-133	-65	-56
Punto de Ebullición (°C)	-60	-6	0
$\Delta H$ de formación (kcal/mol)	—	12.57	19.56
Distancia X-N (Å)	1.52	1.95	2.14
Distancia N-O (Å)	1.13	1.14	1.15
Angulo X-N-O	110°	116°	117°

Son agentes oxidantes enérgicos y su estabilidad disminuye conforme aumenta el número atómico del halógeno, de tal forma el NOF, es estable a 20°C, mientras que el NOCl y el NOBr se encuentran parcialmente disociados en monóxido de nitrógeno y el halógeno correspondiente.

Todos son gases y presentan una estructura angular con hibridación  $sp^2$ .

El oxiclورو de bismuto, BiOCl es un sólido blanco, insoluble en agua. Se forma por la hidrólisis del tricloruro de bismuto. Tiene una estructura regular en forma de capas:



Los átomos de oxígeno están en un plano superior al de los átomos de bismuto, y los de cloro se encuentran por debajo.

#### Derivados $MOX_3$ :

Los únicos elementos que adoptan esta composición son el nitrógeno y el fósforo.

	$NOBr_3$	$POF_3$	$POCl_3$	$POBr_3$
Estado Físico	Lig. café	Gas	Liq. blanco	Sol. blanco
Punto Fusión ( $^{\circ}C$ )	-40	-68	1.17	56
Punto Ebullición ( $^{\circ}C$ )	32 (d)	-40	107.27	189.5
Solubilidad	desc.	desc.	desc.	desc.

#### Derivados $POX_3$ :

Todos presentan una estructura tetraédrica, en donde los átomos del halógeno y el átomo de oxígeno están unidos por uniones sigma sencillas con el átomo de fósforo, formando una hibridación  $sp^3$ . La unión fósforo-oxígeno se ve reforzada por una unión  $\pi_{d-p}$  entre los orbitales d vacíos del fósforo y los p llenos del oxígeno. Esto se ha podido comprobar en el caso del  $POCl_3$ , en donde la unión P-O tiene una longitud de enlace de  $1.16 \text{ \AA}$  que es más corta al valor que daría una unión de tipo sigma entre fósforo y oxígeno ( $1.45 \text{ \AA}$ ).

## 4.5 Oxidos

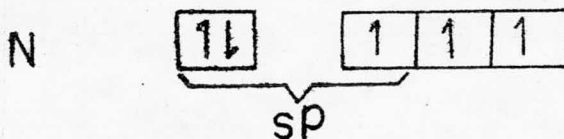
### 4.51 Oxidos de nitrógeno.

	N <sub>2</sub> O	NO	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Estado Físico	Gas. Inc.	Gas Inc.	Gas café	Sol. Inc.
Long. de Unión (Å)	1.19	1.15	1.19	1.18
ΔH Form. (kcal/mol)	19.5	21.6	8.09	2.3
Punto de Fusión (°C)	-98.8	-163.6	—	-9.3
Punto de Ebullición (°C)	-88.5	-151.8	—	21.3
Solubilidad en agua	Sol.	Poco Sol.	—	Desc.

#### Oxido nitroso, N<sub>2</sub>O.

Es un gan incoloro; a temperatura ambiente es inerte, pero a 500°C se descompone en nitrógeno y oxígeno.

Tiene una estructura lineal asimétrica, N-N-O, con longitudes de unión de 1.13 Å en N-N y 1.19 Å en N-O, que corresponde a una hibridación sp del átomo de nitrógeno central, que origina la formación de dos uniones sigma con los otros dos átomos.



Esta unión sigma se refuerza por la existencia de uniones pi entre los dos orbitales p de cada átomo de nitrógeno y un orbital p del oxígeno.

### **Oxido Nítrico, NO:**

En fase vapor es una sustancia paramagnética y a bajas temperaturas forma el dímero  $(NO)_2$  poco estable.

La molécula tiene un número impar de electrones, con la siguiente distribución: seis electrones intervienen en la formación de orbitales de unión; dos electrones forman un orbital de unión sigma y cuatro electrones forman los orbitales de unión  $\pi_x$  y  $\pi_y$ , un electrón solo entra en un orbital  $\pi$  de antiunión dando por resultado tres pares de unión, y un sólo electrón de antiunión con un orden de unión de  $2\frac{1}{2}$ . El óxido nítrico pierde con facilidad su electrón desapareado para formar el ión nitrosonio  $NO^+$  con un orden de unión de 3 lo que se demuestra en el acortamiento de las longitudes de unión entre el NO que es de  $1.15 \text{ \AA}$  y el ión nitrosonio que es de  $1.06 \text{ \AA}$ .

### **Dióxido de nitrógeno, $NO_2$ :**

Es un gas de color café rojizo el cual, se dimeriza a bajas temperaturas para formar un sólido incoloro de fórmula  $N_2O_4$ . El monómero es paramagnético y colorido mientras que el dímero es diamagnético e incoloro lo que sugiere que el primero contiene un electrón no apareado en donde el átomo de nitrógeno tiene una hibridación  $sp_2$ , con una fuerza de repulsión entre los pares de unión O-N-O mayor que la fuerza de repulsión que ejerce el electrón desapareado sobre los pares de unión, causando una abertura en el ángulo de unión a  $135^\circ$ .

También existen los iones nitrilo  $NO_2^+$  y nitrito  $NO_2^-$ . En el ión nitrilo el átomo de nitrógeno tiene una hibridación  $sp$ , por lo que al unirse con los átomos de oxígeno da lugar a una estructura lineal con dos uniones sigma y dos uniones  $\pi$ . El ión nitrito adopta la hibridación  $sp^2$  para el nitrógeno que a diferencia del dióxido tiene un par electrónico no compartido en vez de un sólo electrón y presenta dos uniones sigma y una  $\pi$  localizada; el ángulo de unión sufre un acortamiento a  $115^\circ$  debido a la repulsión del par solo sobre los pares de unión.



#### 4.52 Derivados $M_2O_3$ .

Todos los elementos de la quinta familia forman los óxidos de fórmula  $M_2O_3$ , con estado de oxidación del elemento central de +3, y en donde el carácter ácido decrece conforme aumenta el número atómico de M.

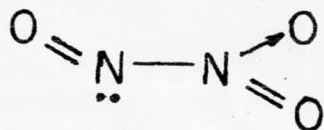
	$N_2O_3$	$P_2O_5$	$As_2O_5$	$Sb_2O_5$	$Bi_2O_3$
Estado Físico	Sol. Azul	Sol. Bco.	Sol. Bco.	Sol. Bco.	Polvo Ama.
Longitud de Unión ( $\text{Å}$ )	—	1.63	1.73	2.22	—
$\Delta H$ Form. ( $25^\circ\text{C}/\text{equiv.}$ )	0.4	—	-26	-29.5	-23
Punto de Fusión ( $^\circ\text{C}$ )	-103	23.8	Sub.	655	817
Punto de Ebullición ( $^\circ\text{C}$ )	3.5	175.4	—	—	—
Solubilidad en agua	Muy Sol.	Sol.	Poco Sol.	Insol.	Insol.
Aumento de estabilidad	←—————→				
Aumento de acidez	—————→				

#### Trióxido de nitrógeno, $N_2O_3$ :

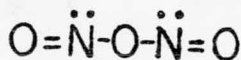
Es un gas muy inestable. A bajas temperaturas ( $-103^\circ\text{C}$ ) es un sólido azul, en estado líquido empieza a disociarse en moléculas de NO y  $NO_2$  a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm de presión ya se encuentra en forma gaseosa en donde solamente un 10% de  $N_2O_3$  esta sin disociarse. En el anhídrido del ácido nitroso y en soluciones alcalinas forma los nitritos:



Se piensa que el estado sólido se presenta en dos formas distintas: una de estructura planar con átomos de nitrógeno no equivalentes (a) y la otra también planar pero simétrica (b).

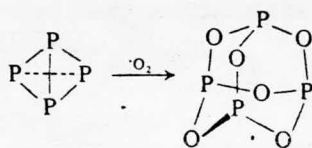


(a)



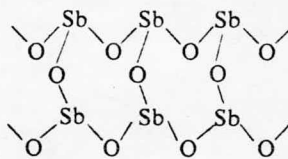
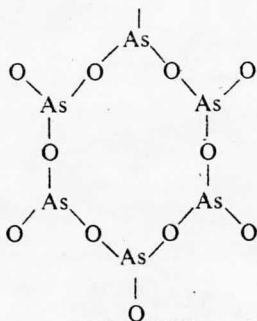
(b)

El fósforo, arsénico y antimonio reaccionan directamente con el oxígeno para formar los trióxidos. En estado sólido presentan moléculas de fórmula  $M_4O_6$  de estructura tetraédrica  $M_4$  igual a la de los elementos, sólo que con puentes de oxígeno M-O-M entre los átomos del elemento:



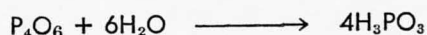
Subliman en moléculas  $M_4O_6$ , y en altas temperaturas adquieren la estructura piramidal  $M_2O_3$ .

Los trióxidos de arsénico y antimonio también existen a bajas temperaturas, sólo que en diferentes estructuras, el trióxido de arsénico contiene capas en forma empacada, mientras que el trióxido de antimonio presenta cadenas dobles, en donde el arsénico y el antimonio adquieren una estructura piramidal.

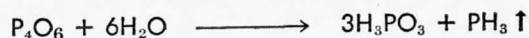


### Trióxido de Fósforo, $P_4O_6$ :

Se obtiene por la oxidación moderada del fósforo blanco. Cuando se mezcla con agua fría forma el ácido fosforoso, del cual es el anhídrido:



Pero su reacción con agua caliente es muy violenta y más complicada; se forma algo de ácido ortofosforoso junto con fosfina:



No se le conoce con fórmula  $P_2O_3$  debido a que en todos los experimentos para determinar su peso molecular siempre se tiene el resultado de  $P_4O_6$ , o sea su dímero. Rápidamente se oxida para dar el  $P_4O_{10}$  y es muy venenoso.

### Trióxido de arsénico, $As_4O_6$ :

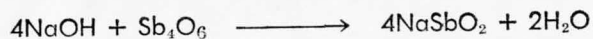
Comercialmente es el compuesto de arsénico más importante. A diferencia del  $P_4O_6$  es muy poco soluble en agua fría y un poco más soluble en el agua caliente. La solución contiene el ácido arsenioso, que es un ácido muy débil. A veces al óxido se le llama ácido arsenioso. un ejemplo interesante de como varían las propiedades básicas y ácidas de los óxidos de una familia conforme varía el número atómico.

Sus diferentes reacciones con soluciones ácidas y alcalinas nos dan

El trióxido de arsénico presenta propiedades ácidas ya que se disuelve en soluciones de álcalis para formar las sales llamadas arsenitos. Pero también se ha visto que su solubilidad en agua se ve incrementada por la presencia de iones hidrógeno (aún en moderadas concentraciones) por lo que es de carácter anfótero.

### Trióxido de antimonio, $Sb_4O_6$ :

Se presenta en forma dimérica al igual que el trióxido de fósforo y arsénico. Es un polvo blanco casi insoluble en agua. La naturaleza del trióxido es definitivamente anfótera, ya que se disuelve en soluciones ácidas y alcalinas. En soluciones concentradas de álcalis cáusticos este óxido se disuelve para formar el antimonito respectivo:



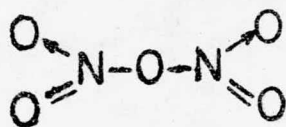
El trióxido de bismuto no presenta la fórmula dimérica  $M_4O_6$ . Actúa como una base débil soluble en ácidos e insoluble en agua demostrando así su carácter metálico.

#### 4.53 Derivados $M_2O_5$ .

	$N_2O_5$	$P_4O_{10}$	$As_4O_{10}$	$Sb_4O_{10}$	$Bi_2O_5$
Estado Físico	S. Inc.	S. Bco.	S. Bco.	S. Ama.	S. rojo
$\Delta H$ Form. (25°C/equiv.)	-1.0	-36	-21.86	-23.44	—
Punto de Fusión (°C)	30	250 (s)	400 (d)	(d)	(d)
Punto de Ebullición (°C)	47	—	—	—	—
Solubilidad en agua	Sol.	Sol.	Sol.	Poco Sol.	Insol.
Aumento de la acidez	←				

El estado de oxidación +5 está presente en todos los elementos de esta familia y por lo tanto forman los óxidos de fórmula general  $M_2O_5$ . Los pentóxidos de fósforo, arsénico y antimonio se encuentran en forma de dímeros con fórmula  $M_4O_{10}$ .

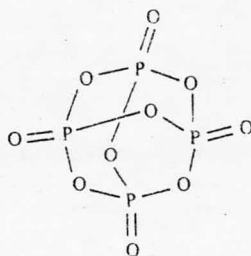
El pentóxido de dinitrógeno,  $N_2O_5$ , es un sólido cristalino que se descompone a temperatura ambiente, en este estado físico está compuesto por los iones nitrato y nitronio ( $NO_2^+$   $NO_3^-$ ). En estado de vapor contiene moléculas covalentes de  $N_2O_5$ , cuya distribución posible de sus átomos es:



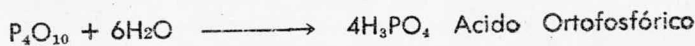
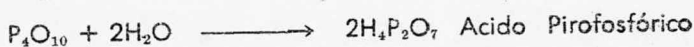
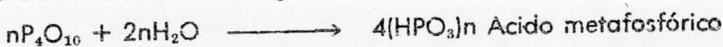
pero aún no se conoce en detalle.

Es el anhídrido del ácido nítrico, y se obtiene por deshidratación de éste con pentóxido de fósforo.

El pentóxido de fósforo,  $P_4O_{10}$ , es el único que se forma por la oxidación directa del fósforo con un exceso de oxígeno. Su estructura se deriva de la del trióxido en la que un átomo de oxígeno se une a cada átomo de fósforo para dar por resultado la fórmula de  $P_4O_{10}$ :



Reacciona fuertemente con el agua, dando tres oxiácidos diferentes, de acuerdo al diferente grado de hidrólisis que sufra:



El pentóxido de arsénico,  $As_4O_{10}$ , no se puede obtener por oxidación directa del elemento, se obtiene en forma de un polvo blanco cuando se deshidrata por calentamiento el ácido ortoarsénico,  $H_3AsO_4$ .

El pentóxido de antimonio,  $Sb_4O_{10}$ , se obtiene en forma análoga a la del arsénico. El ácido antimónico libre no se ha logrado obtener. Se conocen diversas sales de antimonio, llamadas antimoniatos, como el de sodio y potasio, que se supone se derivan del posible ácido antimónico  $[HSb(OH)_6]$ . Cuando se hacen reaccionar dichas sales con ácidos fuertes, la reacción que ocurre no forma el ácido libre, sino que forma el pentóxido precipitándose con diferentes grados de hidratación y sin composición constante.

El pentóxido de bismuto,  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ , no forma moléculas diméricas,  $\text{M}_2\text{O}_{10}$ , pero aún no se conoce exactamente su estructura. Se obtiene por la acción de agentes oxidantes fuertes sobre el trióxido de bismuto. No se conoce el ácido libre, pero el pentóxido se disuelve en soluciones cáusticas concentradas como el NaOH para formar el metabismutato de sodio,  $\text{NaBiO}_3$ , que es una sustancia extremadamente oxidante en soluciones ácidas.

## 4.6 Oxiácidos

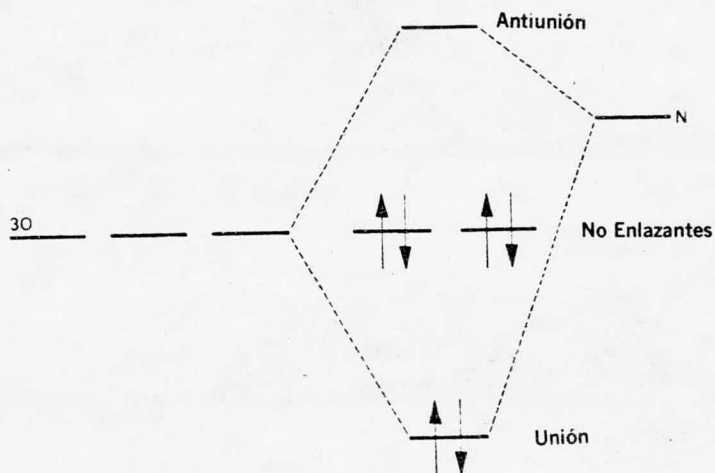
Edo. de Oxidación del Elemento	N	P	As	Sb	Bi
5+	HNO <sub>3</sub> Ac. nítrico.	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Ac. ortofosfórico.	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> Ac. ortoarsénico.	HSb(OH) <sub>6</sub> * Ac. ortoantimónico.	HBiO <sub>3</sub> * Ac. ortobismútico.
3+	HNO <sub>2</sub> Ac. nitroso.	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> Ac. ortofosforoso.	H <sub>3</sub> AsO <sub>2</sub> Ac. ortoarsenioso.	HSbO <sub>2</sub> * Ac. antimonioso.	
2+	H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ac. nitrohidroxilámico.				
1+	H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Ac. hiponitroso	H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> Ac. hipofosforoso.			

\* No existen libres; se les considera como óxidos hidratados. Se conocen sus sales.

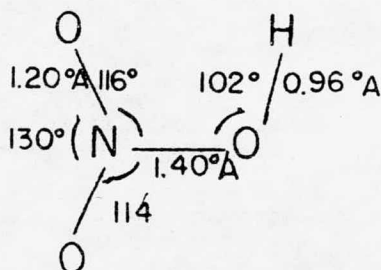
### Estado de oxidación 5+:

El ión nitrato es planar con los ángulos de unión O-N-O iguales a 120°, lo que sugiere que el átomo de nitrógeno utiliza orbitales híbridos sp<sup>3</sup> para formar uniones sigma con cada uno de los tres átomos de oxígeno; esta interacción sigma se ve reforzada por uniones pi involucrando el orbital p remanente del nitrógeno y orbitales simalares del oxígeno.

## ORBITAL MOLECULAR

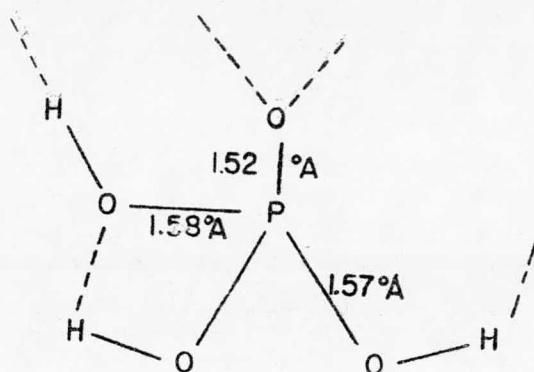


El ácido nítrico presenta los siguientes ángulos y distancias de unión:



El ácido ortofósforico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , es tribásico. A  $25^\circ\text{C}$  los valores de los distintos  $\text{p}k_a$  son:  $\text{p}k_{a1} = 2.15$ ,  $\text{p}k_{a2} = 7.1$ , y  $\text{p}k_{a3} = 12.4$ . El ácido puro y sus hidratos cristalinos contienen grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  tetraédricos unidos entre sí por enlaces de hidrógeno:





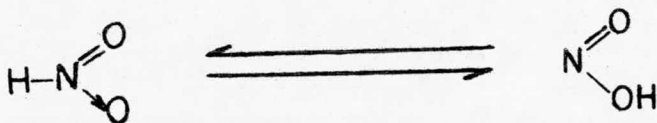
Este tipo de ordenamiento persiste como tal en soluciones concentradas, lo que se refleja en la consistencia siruposa de las mismas, cuando la concentración del ácido es menor del 50%, los iones fosfato se encuentran unidos mediante enlaces de hidrógeno a moléculas de agua y no entre sí como sucede en las soluciones concentradas.

El ácido ortoarsénico,  $H_3AsO_4$ , es tribásico y los arseniats son isomorfos a los correspondientes fosfatos.

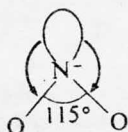
El antimonio y bismuto no dan ácidos libres; sin embargo, sus sales son estables. La coordinación al oxígeno es simple de seis y no de cuatro como en los ácidos ortofosfórico y ortoarsénico.

#### Estado de Oxidación 3+:

Acido nitroso,  $HNO_2$ . El ácido libre es muy inestable. Se ha sugerido que existe en dos formas tautómeras:



Su estructura electrónica no es muy clara y la del ión nitrito es muy similar a la del dióxido de nitrógeno; el electrón extra está acomodado en el orbital  $sp^2$  parcialmente ocupado del dióxido. Dado que un par de electrones están presentes en este orbital  $sp^2$ , su influencia estérica debe esperarse cerrando el ángulo de unión O-N-O a un valor ligeramente menor a  $120^\circ$  que corresponde al híbrido  $sp^2$ , lo cual se ha verificado experimentalmente.



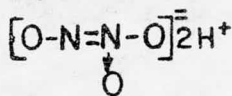
El ácido ortofosforoso,  $H_3PO_3$ , posee un hidrógeno unido directamente al fósforo por lo que sólo puede ser mono y disustituído.

El ácido ortoarsenioso puede formar por deshidratación el ácido metaarsenioso  $HAsO_2$ . Es un ácido débil con una constante de disociación a  $25^\circ C$  de  $6 \times 10^{-10}$ . El ácido  $As_4O_6$  se conoce algunas veces como ácido arsenioso.

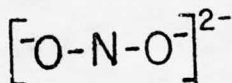
El ácido antimoniioso no existe al estado libre y sus sales son estables.

#### Estado de Oxidación $2+$ :

El ácido nitrohidroxilámico,  $H_2N_2O_3$ , posee una estructura:



siendo un ácido dibásico igual que el ácido nitroxílico,  $H_2NO_2$ , que posee la siguiente estructura:



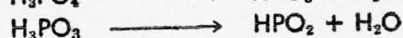
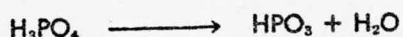
## Estado de Oxidación 1+:

Es probable que el ácido hiponitroso,  $H_2N_2O_2$ , posea la configuración trans, preferentemente que la cis, ya que el ión hiponitrito  $N_2O_2^{2-}$  tiene un espectro infrarrojo y Raman enteramente consistente con la estructura trans.

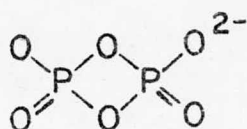
El ácido hipofosforoso,  $H_3PO_2$ , es monobásico ya que dos hidrógenos unidos están directamente al fósforo.

Ácidos meta y polifosfatados.

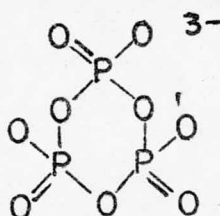
Metafosfatos:



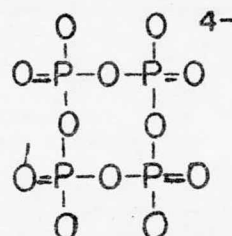
El ácido metafosfórico  $HPO_3$  y el metafosforoso  $HPO_2$ , no existen en esta forma y se unen formando polímeros cuya estructura es:



ION DIMETAFOSFATO



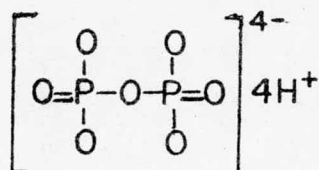
ION TRIMETAFOSFATO



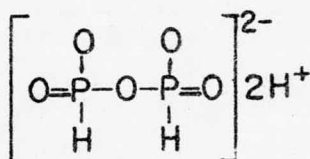
ION TETRAMETAFOSFATO

Se pueden formar polímeros de mayor peso molecular por eslabones cruzados de estas estructuras. El hexametáfosfato de sodio se usa ampliamente para el ablandamiento de agua.

Otros ácidos polifosfatados son los llamados comúnmente piroácidos, que son 2 ortoácidos menos una molécula de agua.



AC. PIROFOSFORICO O DIFOSFORICO



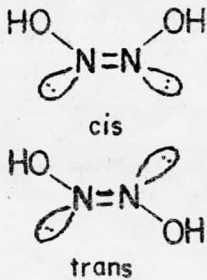
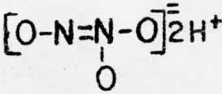
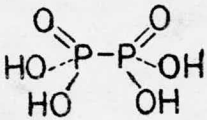
AC. PIROFOSFOROSO O DIFOSFOROSO

Las moléculas de DNA y RNA, tan importantes para la vida son diésteres de polímeros de fosfatos.

# OXIACIDOS ESTRUCTURAS

Acido	Estructura	Hibridaciones y Uniones M-O	Carácter Ácido
HNO <sub>3</sub> Ac. nítrico		$sp^2 (p_{\pi} - p_{\pi})$	Monoprótico
HNO <sub>2</sub> Ac. nitroso		$sp^2 (p_{\pi} - p_{\pi})$	Monoprótico
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Ac. ortofosfórico H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> Ac. Ortoarsénico		tetraedro distorsionado $sp^3 + \{p_{\pi}(O) + d_{\pi}(P)\}$	Mono, di y triprótico
H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> Ac. ortoarsenioso		$sp^3 + \{p_{\pi}(O) - d_{\pi}(P)\} + \sigma(H)$	Mono y diprótico
H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> Ac. hipofosforoso		$sp^3 + \{p_{\pi}(O) - d_{\pi}(P)\} + \sigma(H)$	Monoprótico
HSb(OH) <sub>6</sub> Ac. ortoantimónico		$sp^3 d^2$	Monoprótico

# OXIACIDOS CON UNIONES Elemento - Elemento

Acido	Estructura	Hibridaciones y Uniones M-O	Carácter Ácido
$H_2N_2O_2$ Ac. hiponitroso	 <p style="text-align: center;">cis</p> <p style="text-align: center;">trans</p>	$sp^2 (p - p)$ $\pi \quad \pi$	Mono y diprótico
$H_2NO_3$ Ac. nitrohidroxilámico	$[O-N=N-O]^- 2H^+$ 	$sp-sp^2 (p - p)$ $\pi \quad \pi$	Mono y diprótico
$H_4P_2O_6$ Ac. hipofosfórico		$sp + \left\{ p(O)-d(P) \right\}$ $\pi \quad \pi$	

# PEROXIACIDOS

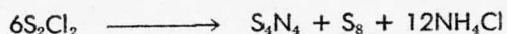
Acidos	Estructuras	Carácter Ácido
$\text{HOONO}$ Ac. Peroxinitroso	$\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{N}-\text{O} \\    \\ \text{O} \end{array} \right]^{-}$	El ácido es inestable, pero los pernitritos son estables.
$\text{HOONO}_2$ Ac. Peroxinitrico	$\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{O}-\text{N}-\text{O} \\    \\ \text{O} \end{array} \right]^{-}$	
$\text{H}_3\text{PO}_5$ Ac. Peroximonofofórico	$\left[ \begin{array}{c} \text{O}-\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{P} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \right]^{3-} \quad 3\text{H}^+$	Mono, di y triprótico.
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ Ac. Peroxidifosforoso	$\left[ \begin{array}{cc} \text{O} & \text{O} \\   &   \\ \text{O}=\text{P}-\text{O}-\text{O}-\text{P}=\text{O} \\   &   \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]^{2-} \quad 2\text{H}^+$	Mono y diprótico.
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$ Ac. Peroxidifosfórico	$\left[ \begin{array}{cc} \text{O} & \text{O} \\   &   \\ \text{O}=\text{P}-\text{O}-\text{O}-\text{P}=\text{O} \\   &   \\ \text{O} & \text{O} \end{array} \right]^{4-} \quad 4\text{H}^+$	Mono, di, tri y tetraprótico.

## 4.7 Sulfuros

Fórmula	Edo. Físico	Long. Unión (Å°)	$\Delta H$ Form. kcal/mol	Pto. Fusión (°C)	Pto. Ebul. (°C)
$S_4N_4$	Sol. amarillo	1.62	128	178	—
$P_4S_3$	Sol. amarillo	2.10	-19.2	172	408
$P_4S_7$	Sol. amarillo	—	—	307	523
$P_4S_{10}$	Sol. amarillo	1.96	—	288	514
$As_4S_6$	Sol. amarillo	2.24	-40.4	300	707
$Sb_2S_3$	Sol. rojo	2.4	-41.8	547	—
$Bi_2S_3$	Sol. café	—	-34.2	685 (d)	—

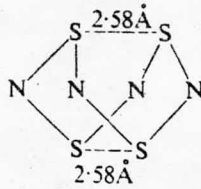
### Tetranitruro de tetraazufre, $S_4N_4$ :

Se prepara por reacción del  $S_2Cl_2$  con  $NH_3$  en  $CCl_4$ :



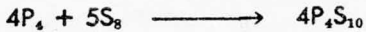
Tiene una estructura en forma de cuna en donde todas las longitudes de unión entre nitrógeno y azufre son iguales (1.63 Å°) pero menores a la unión N-S sencilla que es de 1.76 Å°, esto indica que posiblemente exista una unión pi deslocalizada entre los orbitales d del azufre y los p del nitrógeno que origina un acortamiento en las uniones N-S.

La longitud de unión entre los átomos de azufre es de 2.58 Å°, que es menor a la suma de fuerzas de Van der Waals (3.6 Å°) y mayor al valor de una unión sencilla entre átomos de azufre (2.04 Å°), lo que implica que ocurre una interacción débil entre los átomos de azufre.

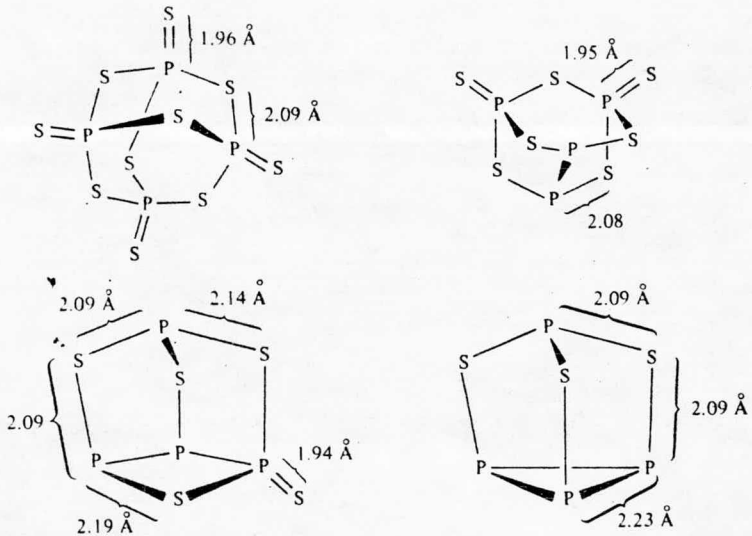


### Sulfuros de fósforo:

Todos los sulfuros de fósforo se obtienen por reacción directa de los elementos y en relación estequiométrica se pueden obtener:  $\text{P}_4\text{S}_3$ ,  $\text{P}_4\text{S}_5$ ,  $\text{P}_4\text{S}_7$  y  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ , éste último es el único que es análogo a algún óxido ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ):



Se conocen todas las estructuras de estos compuestos, todas se derivan de la forma tetraédrica de la molécula de fósforo blanco, en donde los átomos de azufre se encuentran entre los átomos de fósforo. Todas excepto el  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ , contienen una ó más uniones P-P-:



### Sulfuros de arsénico, antimonio y bismuto:



El arsénico forma los sulfuros  $As_4S_6$  y  $As_4S_{10}$ , que se forman por precipitación de As (III) y As (V) respectivamente con ácido sulfhídrico.

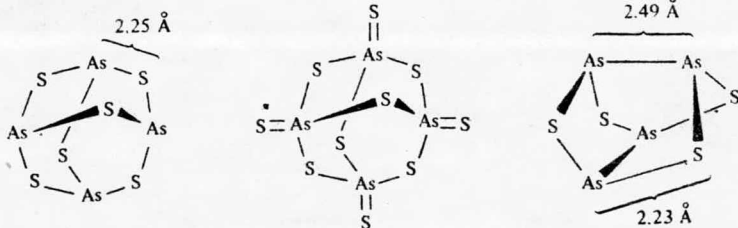
El  $As_4S_6$  y el  $As_4S_{10}$  son insolubles tanto en agua como en ácidos, pero se disuelven en soluciones de sulfuros alcalinos, indicando su carácter ácido y formando los iones tioarsenitos ( $As_3^{3-}$ ) y tiorseñatos ( $AsS_4^{3-}$ ) respectivamente.

Las estructuras son análogas a las del trióxido y pentóxido de arsénico. Son moléculas tetraédricas inestables que rápidamente se polimerizan.

El antimonio forma el trisulfuro  $Sb_2S_3$ , cuya estructura ya está definida y es similar a la del trióxido de arsénico. También presenta otro tipo de sulfuro, sólo que está menos definido y puede ser el  $Sb_2O_3$ .

Al igual que el  $As_4S_6$ , el  $Sb_2S_3$  es soluble en soluciones alcalinas formando los tioantimoniatos.

Los sulfuros de antimonio se obtienen por combinación directa de los elementos o por precipitación de soluciones de Sb (III) ó Sb (V) con ácido sulfhídrico.



### Trisulfuro de Bismuto, $Bi_2S_3$ :

A diferencia del arsénico y antimonio sólo forma el  $Bi_2S_3$  que es insoluble en soluciones alcalinas. Se forma por reacción directa de los elementos. Tiene estructura isomorfa con el trisulfuro de antimonio.

**CAPITULO V**

**USOS**

# USOS

## NITROGENO

NOMBRE	FORMULA	USOS
Nitrógeno	$N_2$	Atmósfera Inerte. Producción de amoniaco. Gas enfriador en determinados procesos. Producción de Nitrolime (cianamida de Ca).
Amoniaco	$NH_3$	Producción de ácido nítrico. Producción hidróxido de amonio (fertilizantes): $NH_4NO_3$ , $(NH_4)_3PO_4$ , $(NH_4)_2SO_4$ . Proceso Solvay. Producción de explosivos, $NH_4NO_3$ . Refrigerante. Producción de cloraminas inorgánicas y orgánicas. ( $NH_2Cl$ , $NHCl_2$ , $R_2NCl$ , $RNCl_2$ , desinfectantes, quisticidas y antisépticos). $NH_3$ gaseoso como fertilizante.
Hidroxilamina	$NH_2OH$	Agente reductor, (compuestos orgánicos).
Acido Nítrico	$HNO_3$	Agente de nitración. Producción de explosivos: TNT, Nitrocelulosa y Nitroglicerina. Producción de superfosfatos y materias fosfatadas solubles, (fertilizantes).
Acido Nitroso	$HNO_2$	Formación de nitritos. Diazotación (colorantes). Nitrosilación (comp. orgánicos).

## FOSFORO

NOMBRE	FORMULA	USOS
Fósforo blanco	$P_4$	Producción de ácido fosfórico. Producción de ferrofósforo (aleación 23-29 % de fósforo) para la fabricación de aceros de alta resistencia. Materia prima para fósforo rojo. Producción de sulfuros: $P_4S_3$ (fabricación de cerillos). Ingrediente para venenos.
Fósforo rojo		Fabricación de cerillos de madera y de papel. (Superficie para rascar el cerillo). Fuegos artificiales.
Acido fosfórico	$H_3PO_4$	Producción de fosfatos: $CaH_4(PO_4)_2$ superfosfato tripe (fertilizantes). Producción de fertilizantes mixtos.
Fosfatos de sodio	$NaH_2PO_4$ $Na_2HPO_4$ $Na_3PO_4$	Soluciones amortiguadoras para regular pH (4 a 9). Tratamiento de aguas en calderas. Curtido de pieles. Esmaltes y vidriados.
Fosfatos de calcio	$Ca(H_2PO_4)_2$ $CaHPO_4$	Ingrediente de levadura artificial. Suplemento mineral en la alimentación de ganado.

NOMBRE	FORMULA	USOS
Pentóxido de fósforo	$P_2O_5$	Desecante. Agente de condensación en química orgánica. Fabricación de ácido fosfórico.

Cloruros de fósforo	$\text{PCl}_3$ $\text{PCl}_5$	Agentes de cloración de compuestos orgánicos. Fabricación de compuestos orgánicos de fósforo.
---------------------	----------------------------------	---

## ARSENICO

Arsénico	As	Producción de aleaciones con plomo para perdigones, con cobre y latón para cojinetes.
Trióxido de arsénico	$\text{As}_2\text{O}_3$	Insecticida y herbicida. Producción de arsenitos ( $\text{NaAsO}_2$ ) y arseniatos ( $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ ): fabricación de insecticidas, conservación de pieles y tintura de tejidos.
Cacodilato de sodio. (Dimetil-arsenito de sodio).	$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Fuente menos tóxica de arsénico inorgánico en las anemias.
Arsfenamina	Diclorhidrato de 3,3' diamino 4,4' dihidroxiarsenobenceno.	Antisifilítico.

NOMBRE	FORMULA	USOS
Carbasón	Acido p-carbamido-bencenarsónico	Amebicida intestinal.
Clorhidrato de oxofenarsina	Clorhidrato de 2-amino-4-arsenofenol	Antisifilítico.

## ANTIMONIO

Antimonio	Sb	Aleaciones: Pb.—Fabricación de rejillas para acumuladores. Sn.—Fabricación de cojinetes.
Trióxido de antimonio	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pigmento en pinturas y lacas.
Trisulfuro de antimonio	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Pigmento en pinturas.
Tartrato antimónico potásico	K(SbOH <sub>2</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	Tratamiento de las enfermedades causadas por protozoarios.

## BISMUTO

Bismuto	Bi	Aleaciones: Pb.—Para adición al hierro o acero para producir piezas fundidas y forjadas. Aparatos detectores de incendios.
Tartrato de bismuto y potasio.		Antisifilítico.

NOMBRE	FORMULA	USOS
Canfocarboxilato de bismuto	(C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> OCOO) <sub>2</sub> BiOBi(C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> OCOO)OH	antisifilítico.
Subcarbonato de bismuto	Bi(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Protector y absorbente en el tratamiento de la úlcera gástrica.

## ALEACIONES DE BISMUTO:

En general, las aleaciones de bajo punto de fusión que contienen menos de 48% de bismuto se contraen al solidificarse, las que contienen 48-55% de bismuto muestran poco cambio de volumen en la solidificación, y las que contienen más de 55% se dilatan al pasar al estado sólido.

Las aleaciones que contienen bismuto y plomo en proporciones comprendidas entre 1:2 y 2:1, aunque contengan otros metales, suelen dilatarse al solidificarse y al envejecer. Muchas de las aleaciones fusibles muestran la contracción térmica usual durante el enfriamiento desde la temperatura de solidificación y hasta la temperatura ambiente. Algunas se contraen durante los primeros minutos después de producirse la solidificación y después se dilatan rápidamente. Otras se contraen al enfriarse a la temperatura ambiente y la dilatación no empieza hasta que transcurren de 30 minutos a 3 horas después del enfriamiento a la temperatura ambiente, y otras no muestran ninguna contracción y se dilatan rápidamente mientras están todavía calientes. El 90% de la dilatación, aproximadamente, se produce en las primeras 12-14 horas después de la fusión, pero algunas de las aleaciones continúan lentamente durante 500-1000 horas después de ser fundidas. El enfriamiento rápido con agua de las aleaciones dilatables aumenta la rapidez de la dilatación, pero no afecta a la cuantía de la dilatación final. La dilatación total varía entre una micra y 80 micras por centímetro y depende de la composición de las aleaciones.

El bismuto es un componente metálico de varias aleaciones eutécticas de punto de fusión inferior al del bismuto.

Además de las aleaciones eutécticas se han hecho centenares de aleaciones no eutécticas y muchas de ellas se emplean para condiciones en que no dan buen resultado las aleaciones eutécticas. Todas las aleaciones no eutécticas muestran intervalos de fusión o de solidificación y sus temperaturas de "suelta" o cedencia varían según el método de prueba empleado, la forma y la masa de la aleación, la situación del aparato, la carga aplicada a la aleación, la rapidez de calentamiento y otros factores.

## CAPITULO VI

### **OBTENCION DE LOS ELEMENTOS Y DE SUS PRINCIPALES COMPUESTOS**

- 6.1 NITROGENO
- 6.2 FOSFORO
- 6.3 ARSENICO
- 6.4 ANTIMONIO
- 6.5 BISMUTO
- 6.6 AMONIACO
- 6.7 ACIDO NITRICO
- 6.8 NITRATO DE AMONIO
- 6.9 ACIDO FOSFORICO
- 6.10 SUPERFOSFATO



## 6.1 Nitrógeno

### Fraccionamiento del aire por el método de alta presión:

Este método se basa en la obtención del nitrógeno a partir del aire atmosférico; el aire se licúa por medio de una serie de compresiones y enriquecimientos y es a través de una destilación en donde se separa en sus componentes principales.

Observando el diagrama de flujo el aire no contaminado se succiona por un filiro en el que se separan todas las impurezas sólidas, después entra en un compresor de triple efecto. En el primer efecto se le comprime a ocho atmósferas y pasa a través de una torre de lavado recorrida por lejía de sosa en donde se elimina parte del calor de compresión y se retiene parte del dióxido de carbono. El aire purificado se comprime ahora en los efectos segundo y tercero hasta ochenta atmósferas refrigerándolo después de cada efecto para eliminar la gran cantidad de energía liberada. Debido a la compresión y subsiguiente refrigeración se condensa agua que se retira en separadores especiales.

A continuación el aire se preenfria en una instalación frigorífica de amoníaco, y el aire comprimido y desprovisto de agua pasa a un sistema de contracorriente, distribuyéndose por tubos de paso que tienen de serpentín y que están recubiertos por una camisa por la cual circula a contracorriente oxígeno y nitrógeno procedentes del aparato de fraccionamiento. Ambos gases tienen en la entrada inferior casi la temperatura de licuefacción, y son muy puros. Los serpentines están recubiertos por lana de vidrio y están térmicamente aislados. De este modo el aire preenfriado se refrigera profundamente y los últimos restos de agua que contienen se depositan en unos separadores. En el separador de acetileno se elimina el acetileno que se haya podido captar del aire. Ahora el aire frío pasa a los dos aparatos de contracorriente de construcción análoga a los anteriores, en una hay nitrógeno frío y en otro oxígeno frío que proceden del aparato de fraccionamiento.

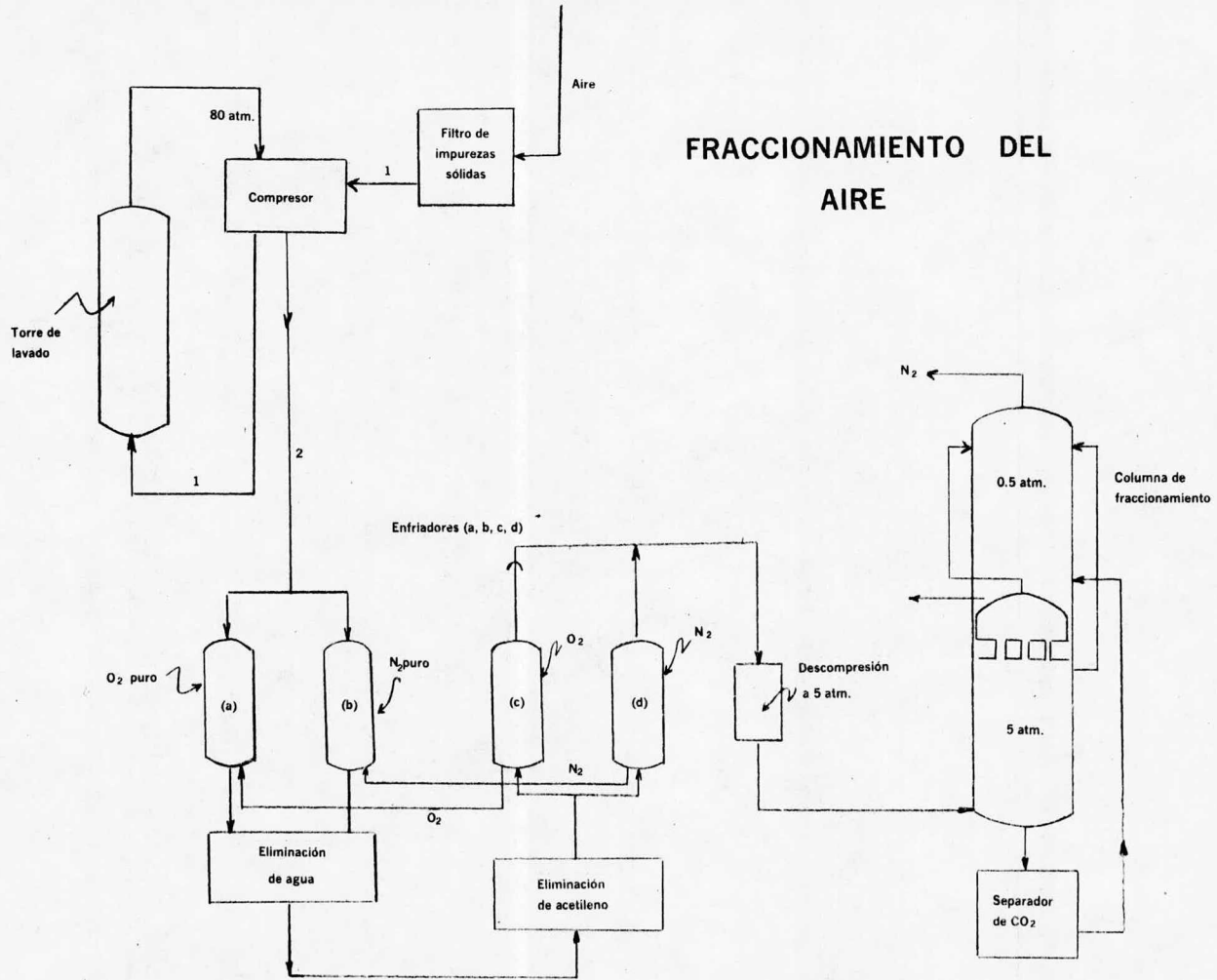
A la salida de estos dos aparatos de contracorriente el aire tiene casi la temperatura de licuefacción de  $-183^{\circ}\text{C}$  y se le hace pasar al aparato de fraccionamiento, en el que después de atravesar la válvula de descompresión se descomprime a unas 5 atm., con lo que se produce la licuefacción de todo el aire.

Proceso de fraccionamiento.—El aire procedente de la válvula de descompresión se licúa en la columna de presión. El nitrógeno, que hierve más bajo ( $-195.8^{\circ}\text{C}$ ) se evapora en gran parte y asciende, mientras que un aire enriquecido en oxígeno (35%) permanece abajo en estado líquido, éste pasa por un separador de dióxido de carbono y por una válvula de descompresión hasta la columna superior en donde se expande a 0.5 atm., con lo que el aire se sobreenfría separándose en nitrógeno y oxígeno. El oxígeno fuertemente sobreenfriado se separa líquido sobre la placa que rodea los tubos del condensador, con lo que el nitrógeno del interior del condensador todavía comprimido (5 atm.) se licúa y fluye en parte en la canal y en parte en los platos perforados, donde ayuda a la completa separación del nitrógeno y oxígeno. El nitrógeno del condensador y de la canal está completamente puro.

Para reforzar la acción separadora de la columna superior, tanto el nitrógeno líquido de la canal, como el gaseoso de la cúpula del condensador se llevan a la válvula de descompresión con lo que tiene lugar un ulterior enfriamiento, de modo que ahora se tiene también nitrógeno puro en la cabeza de la columna superior. La separación se refuerza todavía más sacando nitrógeno puro gaseoso de la cúpula del condensador principal y descomprimiéndolo a través de una válvula en la columna superior, después de pasar por un refrigerante.

El gas nitrógeno puro sale de la columna superior y actúa sucesivamente en los refrigerantes a contracorrientes sobre el aire nuevo que entra en la instalación. A su salida se ha calentado bastante y se le conduce a su punto de destino.

# FRACCIONAMIENTO DEL AIRE



## 6.2 Fósforo

### Tratamiento. Flotación de Fosfatos:

La apatita, es la materia prima necesaria para la elaboración de compuestos fosfatados y fertilizantes.

En la planta de flotación la pulpa se acondiciona con sosa cáustica, con aceite combustible y con un aceite graso barato como lo es el aceite "tall" o el aceite de pescado en una pulpa bastante espesa (casi 70% de sólidos) para asegurar que el aceite combustible se emulsione en debida forma. La sosa cáustica se regula para dar un pH entre 8 y 9 en las máquinas primarias, además de controlar el pH, su acción es determinante para saponificar parte del ácido graso y ayudar a emulsionarlo. El aceite combustible actúa como colector envolviendo a las partículas revestidas con oleato y aumentando su flotabilidad. Si existiera alguna tendencia para producir una espuma excesiva en las máquinas de flotación, el aceite se mezcla con suficiente queroseno (petróleo casero) para conseguir una espuma manejable. La pulpa se diluye para la flotación con agua ablandada. La flotación es muy rápida. El concentrado de la limpia contiene hasta un 75% de  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ , o sea, fosfato de calcio de huesos, con 5 a 6% de  $\text{SiO}_2$ . Aunque este es un producto aceptado por el mercado, la mayoría de las plantas tienen una sección de flotación con amina para eliminar la mayor cantidad de sílice a manera de hacer un grado más alto de fosfato cuando se requiera. Para este objetivo el concentrado procedente de la limpia se decanta, y después se agita con ácido sulfúrico, con un pH de 2 a 4 para desprender la película colectora que lleva el mineral. Se lava dos veces para eliminar el ácido y los reactivos de la flotación. El acondicionamiento para la flotación de amina se realiza a base de una pulpa espesa (casi 70% de sólidos) con un colector amínico, con una cadena de hidrocarburos de 16 a 18 átomos de carbono y una mezcla de aceite combustible y de

queroseno. En las máquinas de flotación la sílica flota rápidamente subiendo en la espuma a un pH por encima del neutro con la ayuda de una pequeña cantidad de alcohol espumante ligero si fuera necesario.

El contenido de fosfato es bastante bajo para que se le deseche. El fosfato mineral resulta afectado por el colector y sale por el extremo de las colas de la máquina como un producto terminado. Puede por lo general ser levantada su ley hasta 78-79% de  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$  por éste método de flotación con 2-3% de  $\text{SiO}_2$ . El consumo de reactivos en las operaciones antes descritas es más o menos como sigue:

**Flotación con ácido graso:**

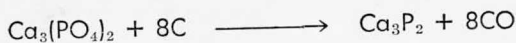
Sosa cáustica .....	0.8-1.0	lb/ton de alimentación de flotación
Acido graso .....	1.0-2.5	lb/ton de alimentación de flotación
Mezcla de aceite combustible	3.5-4.5	lb/ton de alimentación de flotación

**Flotación aminica:**

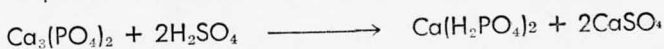
Acido sulfúrico .....	2.0-40	lb/ton de alimentación de flotación
Acetato amínico .....	0.1-0.2	lb/ton de alimentación de flotación
Mezcla de aceite combustible	0.2-0.5	lb/ton de alimentación de flotación
Alcohol espumante .....	nada-0.05	lb/ton de alimentación de flotación

**Fósforo Blanco:**

La fabricación del fósforo se realiza por reducción con carbón del ácido fosfórico o del pentóxido de fósforo. Realmente se puede reducir también el fosfato de calcio, pero entonces no se obtiene fósforo sino fosfuro de calcio:



El método más antiguo para la producción de fósforo, opera del modo siguiente: el fosfato bruto se transforma con ácido sulfúrico en fosfato primario y sulfato de calcio:



Si se calienta con carbón este fosfato primario se vuelve a formar un tercio del fosfato terciario y los otros dos tercios del ácido fosfórico se reducen a fósforo elemental. Las siguientes ecuaciones representan el proceso:



Además de este procedimiento, desde 1900 se emplea la producción electrotérmica de fósforo. En este método, que opera por vía seca, todo el calcio del fosfato bruto se liga con dióxido de silicio, de manera que todo el pentóxido de fósforo se libera y puede ser reducido:



Este método de Piesteritz se lleva a cabo del modo siguiente:

Preparación de las materias primas. De las materias primas, el dióxido de silicio (en forma de cuarzo) se emplea como arena, mientras que el coque y el fosfato deben estar en trozos de tamaño determinado. Para ello, se les hace pasar por instalaciones de molienda y tamizado. El polvo del fosfato bruto que se forma durante la molienda se separa con tamices especiales, pero este polvo no se tira sino que se mezcla con el polvo separado en los electrofiltros como aglomerante y se moldea en briquetas estéricas de 20 mm de diámetro que finalmente se sinterizan para aumentar su dureza.

En grandes instalaciones que reciben fosfatos de diferentes procedencias, el mineral puede estar tan fino como la arena, así como en grandes trozos y esta diversidad de tamaño es muy desfavorable. Esto se resuelve moliendo todo el fosfato aglomerándolo en trozos de unos 20 mm, que se sinterizan a alta temperatura. Así, independientemente de las características de los productos recibidos la fabricación será a partir de material de tamaño homogéneo.

Una vez preparadas las materias primas, se mezclan homogéneamente en relación de 100 partes de fosfato, 28 partes de cuarzo y 18 partes de coque, y pasando al horno eléctrico a través de los tubos de distribución.

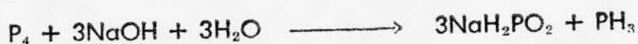
La temperatura de reacción en los hornos de fósforo es de unos 1 500°C. En el horno tienen lugar las reacciones 1 a 3. El silicato se recoge en el fondo del horno en forma de escoria fundida que contiene todas las impurezas de las materias primas con excepción del hierro, y que se sangra a intervalos determinados. Para evitar la posterior trituración y tamizado, al sangrar se le deja fluir en una canal con agua fría; debido al brusco enfriamiento se parte en pequeños trozos de dimensiones casi homogéneas (escoria de fósforo). Las combinaciones de hierro que contienen las materias primas se reducen en el horno a hierro metálico fundido que se alea con el fósforo elemental para dar ferrofósforo, con 28% de fósforo. Por ello, es indeseable que el fosfato bruto contenga gran cantidad de compuestos de hierro. El ferrofósforo es muy denso y se acumula bajo la escoria y se le sangra a intervalos de tiempo más largos.

Los gases (vapor de fósforo + monóxido de carbono) que salen del horno a temperaturas de 400-500°C, se desempolvan en electrofiltros y se enfrían gradualmente en lavadores. El fósforo se licúa, se acumula en el fondo de la vasija y fluye a un depósito. El monóxido de carbono que sale del lavador se emplea como gas de caldeo.

El depósito está lleno con agua caliente, con lo que el fósforo permanece fundido y protegido del aire. Para sacarlo se ejerce presión.

**Obtención del Fósforo Rojo.**—Se pone el fósforo blanco en un autoclave y se le calienta a 250°C elevando lentamente la temperatura en el transcurso de 24 horas. Entre 250 y 200°C se aumenta la presión en el autoclave y se sigue calentando hasta 350°C, con lo que su totalidad el fósforo blanco se transforma en rojo. Como en este proceso se libera una considerable cantidad de energía, se debe procurar mediante la lenta y regular elevación de temperatura que la transformación transcurra sin peligro y controladamente.

Una vez terminada la reacción, el fósforo rojo se muele y se eliminan los restos de fósforo blanco por el calentamiento con lejía de sosa diluída. A partir del fósforo blanco se forma fosfamina (PH<sub>3</sub>) e hipofosfato sódico (NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>):



El fósforo rojo se lava y se seca después en hornos con nitrógeno caliente.

## 6.3 Arsénico

### Tratamiento:

Puesto que en su mayor parte el arsénico del comercio se produce en forma de óxido (arsénico blanco), como subproducto en el beneficio de otros metales, su metalurgia consiste principalmente en la recuperación y el tratamiento de los polvos de los conductos de humo de esas fundiciones, polvos que lo contienen en forma de óxido en una concentración hasta del 30%. El polvo crudo se mezcla con una pequeña cantidad de pirita de hierro,  $\text{FeS}_2$ , o galena pobre,  $\text{PbS}$ ; y se tuesta en un horno de reverbero. La presencia de la pirita o la galena impide la formación de arsenitos durante la tostación y produce un residuo de aspecto de escoria que se devuelve al proceso de obtención de otros metales. Los gases del horno de tostación, que contienen el óxido arsenioso volatilizado, se enfrían haciéndolos pasar a través de una serie de cámaras de ladrillo, en las cuales la temperatura varía entre  $220^\circ\text{C}$  en la primera y  $100^\circ\text{C}$  o menos en la última. Al enfriarse, el óxido arsenioso se condensa en forma de arsénico blanco crudo, de una pureza de 90-95%. Una buena parte de este producto se utiliza en esta forma impura y parte de él se purifica repitiendo la operación para obtener un producto con 99% o más, de trióxido de arsénico.

La arsenopirita se utiliza también para la producción directa de arsénico blanco empleando métodos de tostación análogos a los que se usan para tostar el polvo de los conductos de humo, pero el método de condensación es muy diferente, pues la presencia del anhídrido sulfuroso en los gases exige el uso de cámaras de condensación revestidas de plomo que se riegan con agua con el doble fin de enfriarlas y de arrastrar el arsénico condensado. Se filtra la mezcla de agua y arsénico y se seca en un secador rotativo (revestido de porcelana para que no se pegue el arsénico), con la temperatura limitada para evitar la volatilización del arsénico. El óxido crudo seco se refina después repitiendo un proceso semejante.



También se ha recuperado arsénico blanco de los gases de un alto horno dedicado a fundir mineral de cobalto. El polvo de los conductos de humo y el arsénico condensado se recogen en cámaras separadas manteniendo un control apropiado de temperatura, y el arsénico crudo resultante se refina después.

En México la mayor parte de arsénico se produce por la compañía "Asarco Mexicana, S. A.", en su fundición de Chihuahua. Ahí maneja principalmente minerales concentrados o plomosos. Dentro de su proceso recupera del horno de reverbero un material granulado denominado "speiss" y "matas". El speiss contiene aproximadamente 55% de Cu, 16% de Pb y 30% de As; asimismo las matas contienen 30% de Cu, 5% de Pb y 20% de As.

Estos productos son enviados a la fundición que tiene la empresa en San Luis Potosí, y son procesados en el horno de soplo con adición de azufre, recuperando el Cu, la plata y el oro, así como porciones de plomo como sulfuros. El arsénico y el antimonio, como óxidos, son procesados en un horno Godfrey, diluyéndose con concentrados piritosos, obteniéndose el arsénico negro con 95% (comerciable) o alcanzándose la sublimación final del arsénico en forma de trióxido de 99.99% de pureza. Además se recupera el arsénico contenido en los polvillos de la casa de los humos de la fundición de Chihuahua, sublimándolos en el horno Godfrey y obtener trióxido hasta del 99.99%.

También, por parte de Metalurgica Mexicana Peñoles, S. A., en su fundición de Torreón, se produce arsénico de minerales concentrados plomosos, en el proceso de esta fundición los polvillos de la "Casa de Humos" son sublimados en su horno Godfrey, obteniendo el arsénico en forma de óxido hasta con 99.99% de pureza.

### **Arsénico Metálico:**

El metal se obtiene por reducción del trióxido con carbón vegetal, pero puede obtenerse directamente de la arsenopirita por sublimación, generalmente con impurezas, salvo si se utiliza un mineral de pureza elevada.

Un procedimiento típico, consiste en calentar el óxido vegetal en una retorta cilíndrica horizontal de acero o de fundición recubierta interiormente con ladrillo refractario y caldeada por gas. El arsénico vaporizado se recoge en un condensador enfriado por agua.

## 6.4 Antimonio

### Tratamiento:

Varias técnicas son usadas en su tratamiento, una de ellas es por gravedad.

Una tostación oxidante convierte al antimonio en óxido volátil  $Sb_2O_3$  a  $450^\circ C$ , o con aire restringido el no volátil,  $Sb_2O_4$  a  $550^\circ C$ , según se desee separar de la ganga; este proceso es llamado "fumante". El óxido es reducido con carbón bajo un flujo de  $Na_2CO_3$  en un crisol. El Fe se puede también usar como agente reductor en un mineral que contenga sulfuros. Una mata de FeS se forma en vez de las otras impurezas sulfuradas, siendo este eliminado con el  $Na_2S$  derivado de las sales de sodio que fueron incorporadas durante la carga. Este constituyente ( $Na_2S$ ) reduce la gravedad específica de la mata facilitando su separación de las capas de metal. El antimonio crudo formado tiene un alto contenido de hierro, el cual debe ser quitado por una licuación antes de la refinación en la forma usual.

En todas las partes de este proceso, el  $Sb_2O_3$  ("humo") formado se recolecta en la "casa de humos" para el proceso de reciclación.

### Refinación

Se usa una refinación con fuego y adicionando azufre para quitar el cobre y hierro, seguido por la oxidación del arsénico bajo un flujo protector, se enfría protegiéndolo a la oxidación hasta que el metal solidifica; el plomo es difícil de separar y normalmente esta presente y es conocido como antimonio plomoso.

## 6.5 Bismuto

La mayor parte del bismuto se obtiene como subproducto de minerales de plomo, cobre y estaño, y en menor proporción en minerales que lo contengan como constituyente principal.

En las operaciones de fundición de los minerales de cobre y plomo el bismuto se comporta en muchos aspectos en forma similar al plomo. Durante la tostación de los minerales de cobre para eliminar el azufre, la mayor parte del plomo y del bismuto que existe permanece en el producto, y sólo cantidades insignificantes salen con los humos. Al fundir el mineral tostado para transformarlo en mata de cobre, ésta recoge la mayor parte del bismuto y del plomo ya que una porción se volatiliza con los humos y otra parte se pierde en la escoria. Al tratar en el convertidor la mata de cobre para transformarla en cobre metálico, la mayoría del plomo y del bismuto es expulsada con los humos, y una porción menor queda en la escoria del convertidor. Como esta escoria es demasiado rica en cobre para tirarla, se vuelve a tratar en los hornos de fusión y una parte del plomo y del bismuto contenidos en ella se recoge de nuevo en la mata de cobre. Las fundiciones de cobre que tratan minerales que contienen plomo y bismuto suelen estar equipadas con cámaras de sacos o con filtros electrostáticos para recoger el polvo arrastrado con los humos de diversas operaciones. Este polvo se envía por lo general a las plantas fundidoras de plomo para su tratamiento. El bismuto de los minerales de plomo, de los concentrados y de los polvos de los conductos de humos queda en el plomo durante las operaciones de fusión de este metal. El bismuto es una impureza perjudicial en el plomo refinado, y si está en cantidad excesiva, es preciso eliminarlo.

Se emplean diversos métodos para desbimutizar el plomo como el de cristalización.

### **Procedimientos de Cristalización:**

Se basa en la formación de aleaciones de plomo-bismuto de temperatura de fusión más baja (eutéctica, 124°C) que la del plomo (p. f. 327°C).

Cuando se enfría lentamente el plomo metálico con bismuto con ligera agitación, cristaliza primero el plomo con poco bismuto, y la mayor parte de éste queda en la porción líquida. La cristalización se detiene cuando la proporción entre los cristales y el líquido es aproximadamente de 2 a 1. El líquido se separa de los cristales por drenaje, y suele aplicarse presión para facilitar la separación. A veces se separan los cristales des-pumando el líquido a medida que se van formando. Los cristales tienen aproximadamente la mitad de bismuto, oro y plata del plomo original, y la porción líquida contiene en una proporción doble estos metales comparada con la materia original. Para producir plomo con muy poco bismuto a la vez que plomo rico en bismuto, es necesario efectuar gran número de cristalizaciones.

### **Refinación del bismuto:**

El bismuto impuro producido se funde en calderas y se trata con repetidas adiciones de sosa cáustica fundida para eliminar el telurio y el arsénico. Después de enfriarlo hasta la temperatura de solidificación del metal, se separa la escoria por desnatación para eliminar el cobre. El metal se calienta a temperatura elevada y se añade una cantidad calculada de zinc. Se agita la masa hasta que se ha disuelto todo el zinc; después se deja enfriar hasta una temperatura próxima a la de solidificación y se separa por desnatación la escoria de zinc. Si el bismuto impuro contiene cantidades elevadas de plata y oro, se hacen dos adiciones de zinc y dos desnatados subsiguientes. En este caso las escorias del segundo desnatado procedentes de una operación anterior se utilizan con algo de zinc nuevo para hacer el primer tratamiento con zinc. Las primeras escorias separadas mientras el metal está todavía bastante caliente, contienen la mayor parte del oro y la plata y se tratan para recuperar estos metales.

Después se vuelve a calentar el metal y se añade el nuevo zinc. El segundo desnatado se hace a una temperatura más baja y el segundo producto se reserva para el primer tratamiento con zinc de la nueva partida.

El bismuto desplatado sólo debe contener ahora bismuto, plomo, y zinc. Se calienta a unos  $500^{\circ}\text{C}$ , y se trata con cloro gaseoso. El cloro se combina primero con el zinc para formar cloruro de zinc. Después que se ha separado el zinc, el cloro forma cloruro de plomo. El tratamiento con cloro se continúa hasta que el análisis del contenido de plomo sea aproximadamente de 0.03%. Este punto es indicado por un cambio en el aspecto de la estructura cristalina de una barra fracturada, que en lugar del grano fino debe dar cristales gruesos radiales. Al llegar a este punto, se suspende el tratamiento con cloro, se separa la escoria del cloruro de plomo y se bombea el metal a una caldera limpia. Se hace burbujear aire a través del metal fundido hasta que ha cesado el desprendimiento de humos y la superficie del metal se cubre de una película de óxido intensamente coloreada. Entonces se vuelve a bombear el metal a una caldera limpia, se cubre con sosa cáustica fundida, se analiza una muestra y se vierte el metal en moldes como bismuto refinado. El método de refinación que acabamos de describir produce bismuto comercial de una pureza de 99.999% con todas las impurezas del orden de 0.001% o menos.

## 6.6 Amoniaco

### Método de Haber-Bosch:

La producción de amoniaco a partir de los elementos nitrógeno e hidrógeno según la ecuación  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  es posible si se utilizan catalizadores adecuados. Esta síntesis queda favorecida por el empleo de bajas temperaturas y elevadas presiones, pero por otro lado, la velocidad de reacción aumenta con la temperatura, siendo demasiado pequeña por debajo de  $400^\circ\text{C}$ , por lo que resulta necesario operar por encima de dicha temperatura. El rendimiento relativamente pequeño, condicionado por esta temperatura elevada, se puede mejorar trabajando a mayor presión, o bien se acepta el bajo rendimiento y se opera en circuito conduciendo de nuevo a la zona de reacción la mezcla nitrógeno-hidrógeno que no haya reaccionado.

Las numerosas y diferentes formas de realizar la síntesis del amoniaco se distinguen por la presión utilizada (entre 100 y 1000 atm.) y por las temperaturas de trabajo (entre  $400$  y  $600^\circ\text{C}$ ). En casi todas las plantas modernas se usa alguna modificación del proceso Haber-Bosch original. Estas modificaciones son diferencias en el origen del nitrógeno y el hidrógeno, métodos de purificación del gas, catalizador, temperatura y presión para la síntesis del amoniaco y método de separación del producto.

### Descripción del proceso:

Injectando aire, se calienta al rojo, coque de hulla o de lignito, y se dejan escapar a la atmósfera la mayor parte de los productos de la combustión. En seguida se hace pasar vapor de agua por el lecho de combustible para obtener gas de agua, que contiene dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrógeno. El nitrógeno que se requiere para la síntesis del amoniaco se suministra añadiendo al chorro de gas cantidad suficiente de los productos de combustión del paso anterior de combustión. La

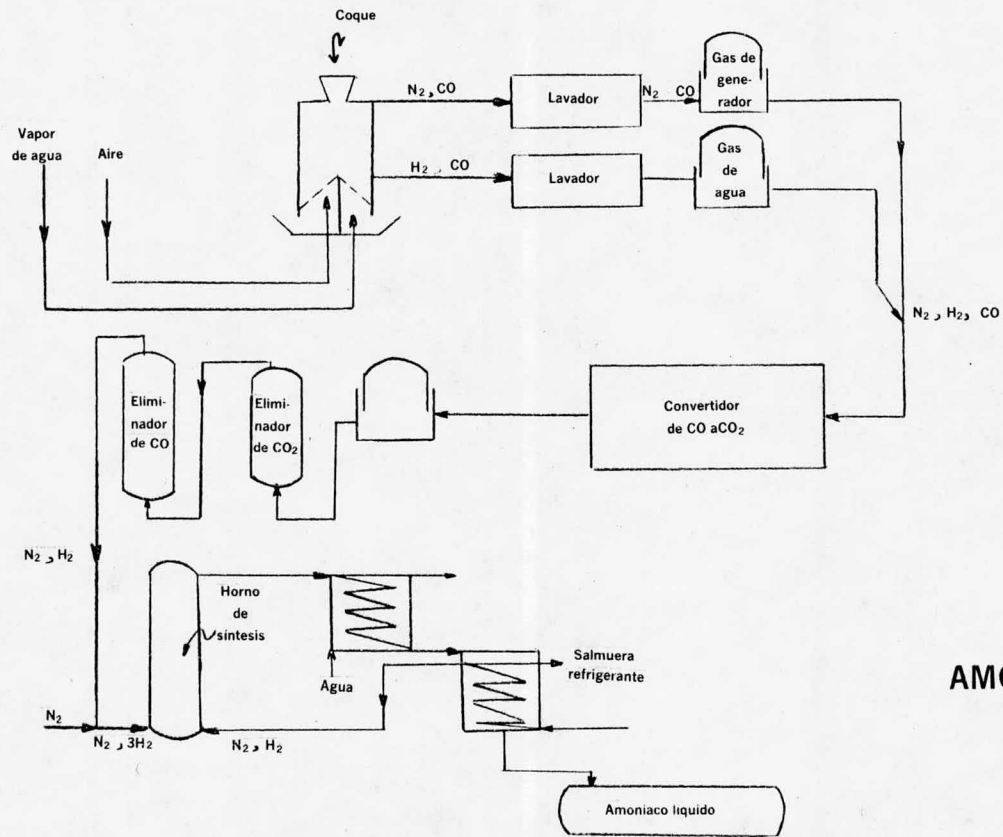
mezcla pasa por un lavador y enfriador donde se eliminan por medio de agua las partículas de polvo y el vapor sin descomponer, y luego se almacena el gas en un gasómetro. El gas procedente del gasómetro se mezcla con vapor de agua y se pasa por un convertidor de monóxido de carbono que contiene un catalizador, donde la mayor parte del monóxido de carbono se convierte en dióxido de carbono y después se almacena el gas en otro gasómetro. Este gas convertido se comprime a 25 atm. y se pasa a contracorriente de agua, por un purificador que elimina el dióxido de carbono. La mezcla gaseosa, libre ya del gas carbónico, se comprime a 200 atm. y se pasa a contracorriente de una solución cuprosa amoniacal por un purificador que elimina el monóxido de carbono remanente que no se convirtió en el convertidor respectivo.

La mezcla gaseosa contiene ahora solamente nitrógeno e hidrógeno y por medio del compresor se le añade nitrógeno puro a 200 atm. para regular su composición a la relación volumétrica  $H_2:N_2 = 3:1$ . El gas de síntesis así preparado se conduce al horno de contacto (horno de síntesis) que contiene el catalizador.

Este consta de un fundido solidificado de hierro elemental, principalmente, con pequeñas cantidades de  $Al_2O_3$ ,  $K_2O$  y  $CaO$ . El catalizador es muy sensible al monóxido de carbono y, por ello, el gas de síntesis pasa primero por un horno previo lleno con el mismo catalizador que el horno de síntesis, con lo que se eliminan los últimos restos de  $CO$ . Los restos de  $CO$  se hidrogenan en el contacto a  $CH_4$  y  $H_2O$ . Esta purificación se lleva a cabo a  $200^\circ C$  y en ella no tiene lugar la formación de amoníaco.

El gas así purificado es adecuado para entrar en el horno de síntesis permitiendo que el catalizador tenga una larga vida. Un horno de síntesis para la producción de amoníaco está dispuesto de manera que para comenzar a operar (después de haber estado parado) se le pueda calentar y durante la marcha normal se pueda eliminar por refrigeración el calor que se desprende.

Para la síntesis de amoníaco, el horno con el contacto debe calentarse a unos  $400-500^\circ C$ . Entonces comienza la formación de amoníaco que transcurre exotérmicamente, es decir, con desprendimiento de calor.



AMONIACO



El exceso de calor es perjudicial (pues retrograda la reacción) y es absorbido por el gas frío que entra en el horno, con lo que a la vez que se enfría el gas que sale del convertidor, se precalienta el gas nuevo que entra. En el paso por el convertidor se forma de 8 a 12% de amoníaco, referido al gas de síntesis. El gas de reacción se enfría primero con agua y después con salmuera refrigerante hasta conseguir que el amoníaco que contiene, después de descomprimirse al pasar por una válvula de expansión, se recoja líquido en el tanque. La mezcla de  $N_2-H_2$  que no ha reaccionado se recoge del refrigerante mediante una bomba de circulación y se recicla.

Las principales variables que determinan el rendimiento en el proceso Haber-Bosch son la presión y la temperatura.

Aún cuando se utilizan temperaturas relativamente altas, un exceso de calor en la reacción provocaría un desplazamiento en el equilibrio del producto hacia los reactivos, por lo que durante el proceso es necesario absorber el calor desprendido. Las presiones altas favorecen el rendimiento de la reacción debido a la relación de volúmenes que existe entre reactivos y productos; esto quiere decir, que los primeros constan de cuatro moléculas mientras que el producto sólo contiene dos moléculas y entonces a mayor presión y por consiguiente a menor volumen hay una menor posibilidad de producción de amoníaco.

## 6.7 Acido Nítrico

### Método Ostwald:

El ácido nítrico se fabrica hoy casi exclusivamente por oxidación de amoníaco según método debido a Wilh Ostwald.

### Pasos del Proceso

Combustión del amoníaco.—Amoníaco gaseoso y aire cuidadosamente purificado se mezclan en una cámara en la relación 1:10 y se les hace pasar a gran velocidad por un horno de contacto a 800-850°C, a través de una fina malla de platino, después de haber precalentado la mezcla gaseosa en un cambiador de calor a unos 200°C. La reacción se representa por la siguiente ecuación:



El oxígeno del aire oxida en el horno de contacto el  $\text{NH}_3$  a  $\text{NO}$ , que forma "gases nitrosos" ( $\text{NO}_2$ ) con el aire en exceso presente. La reacción es exotérmica y mantiene por si misma la temperatura de reacción necesaria si el horno de contacto se calienta al comienzo. Los gases nitrosos calientes ceden una parte de su contenido calorífico en el cambiador de calor. Para su ulterior enfriamiento se les conduce a través de una caldera, utilizando su contenido calorífico para la producción de vapor.

Absorción ácida.—La reacción anterior, muy rápida, va seguida por:

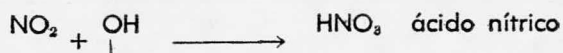


La oxidación del  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$  y la formación de ácido nítrico tiene lugar en grandes torres de absorción en las que el gas borbotea en contracorriente, primero a través de ácido nítrico diluido y posteriormente a través de agua.

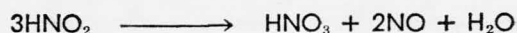
Los gases atraviesan sucesivamente seis torres en cada una de las cuales se bombea el ácido más diluído de la torre anterior intercalando un refrigerante.

El transcurso de la reacción es el siguiente:

El monóxido de nitrógeno, NO, se oxida a dióxido, NO<sub>2</sub> con exceso de aire, y forma con agua ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) y nitroso (HNO<sub>2</sub>):



Sin embargo, el ácido nitroso es inestable y se descompone en ácido nítrico y NO:



El NO así formado reacciona nuevamente con aire formando NO<sub>2</sub> continuando la reacción con agua como se muestra arriba. De esto resulta que siempre se debe formar nuevamente NO, por lo que la transformación total del mismo no es posible con la simple absorción ácida, por lo que se acopla una absorción alcalina.

Absorción alcalina.—De cualquier manera no es posible conseguir con el empleo de ácido nítrico diluído ni de agua una absorción cuantitativa; los gases que contienen pequeños restos de gases nitrosos, después de salir de la sexta torre atraviesan otras dos torres de absorción rociadas con líquidos alcalinos. Este lavado alcalino se hace con una suspensión de cal (lechada de cal) en una disolución de nitrato de calcio, con lo que se forma nitrato [Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] y nitrito [Ca(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] de calcio:



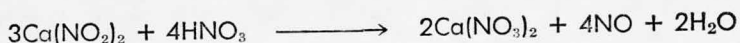
Los gases que salen de estas torres a través de altas chimeneas contienen todavía 0.05-0.1 % de óxido de nitrógeno. Se dejan marchar al aire porque una absorción completa no sería económica.

En vez de lechada de cal, se emplean también disoluciones de hidróxido o de carbonato de sodio, en cuyo caso se forman nitrato y nitrito sódicos.

Inversión de los nitritos.—Para aprovechar los nitritos formados en la absorción alcalina, se les oxida por inyección de aire en una torre de

inversión para formar nitratos que se elaboran ulteriormente en la fabricación de nitrato de calcio o sirven para la preparación de nuevas cantidades de líquidos de absorción. Los gases nitrosos que se desprenden en este tratamiento se reciclan de nuevo para ser absorbidos.

Para aprovechar los nitritos formados en la absorción alcalina se les oxida a nitratos por adición dosificada de ácido nítrico en la torre de inversión:

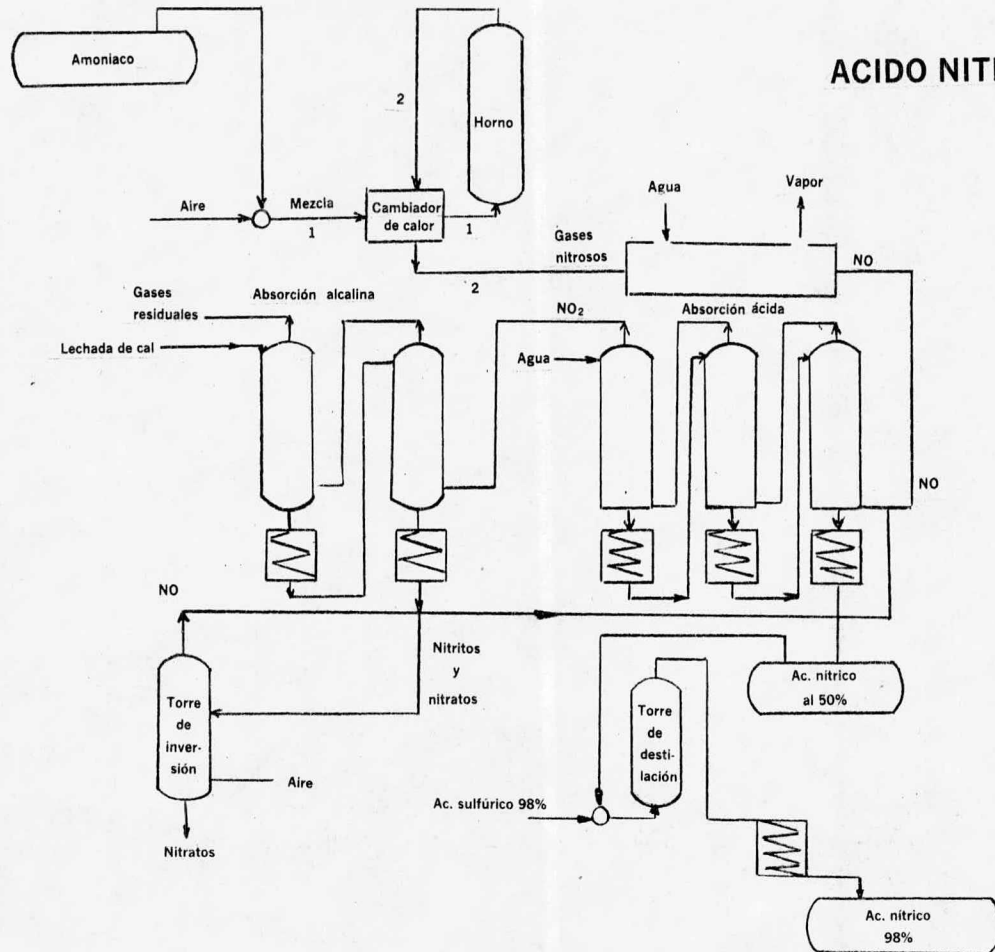


Con lo que el nitrito se transforma en nitrato valioso, que se emplea especialmente en la fabricación de abonos. Una parte de la disolución de nitrato se puede llevar a la elaboración de la disolución alcalina, con lo que se puede aumentar la concentración de la disolución de nitrato que se descarga. El NO formado en la inversión sale y se recicla a la absorción ácida.

Concentración.—Por destilación, solamente se puede concentrar el ácido hasta una riqueza de 68%; esta "preconcentración" se realiza con frecuencia. La concentración hasta lograr un ácido de 97-100% de  $\text{HNO}_3$  sólo se puede conseguir utilizando productos capaces de ligar el agua, de los que el más barato es el ácido sulfúrico concentrado.

En una alta columna de destilación se hace llegar continuamente ácido nítrico del 50% o el preconcentrado de 60-75%, añadiéndole además ácido sulfúrico concentrado. La captación del agua por el sulfúrico concentrado tiene lugar con fuerte desprendimiento de calor y la cantidad de calor faltante, precisa para la destilación del ácido nítrico concentrado, se suministra mediante serpentines calentados por vapor. El ácido nítrico de alta concentración que destila se condensa en un refrigerante y se recoge en un depósito. El ácido sulfúrico que se ha diluido hasta el 75% se condensa de nuevo (por evaporación del agua a 325°C) hasta una riqueza del 98% en una instalación separada.

# ACIDO NITRICO



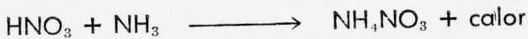
## 6.8 Nitrato de Amonio

Las materias primas del proceso son el amoniaco y el ácido nítrico cuyos métodos de fabricación han evolucionado notablemente en los últimos treinta años, permitiendo su uso cada vez en estado más puro.

### Pasos del Proceso:

La fabricación de nitrato de amonio en forma seca consta principalmente de tres operaciones: neutralización, evaporación de la solución neutralizada y granulación para uniformar la forma y el tamaño de las partículas. Algunas veces se combinan la segunda y la tercera operaciones.

La neutralización, si se emplean reactantes puros, por ejemplo amoniaco y ácido nítrico sintético, se efectúa directamente. En un saturador se introducen simultáneamente ácido nítrico de 45 %,  $\text{NH}_3$  gaseoso y una disolución concentrada de nitrato amónico. Esta última disolución fría impide que el aumento de temperatura debido al calor desprendido en la neutralización sobrepase los  $110^\circ\text{C}$ .



La disolución caliente se lleva a un evaporador de vacío donde se concentra la disolución hasta el 65 %, después de lo cual se le enfría a  $50^\circ\text{C}$  en un condensador y se le hace pasar a un depósito.

La evaporación consiste en separar nitrato amónico sólido de su solución acuosa neutra. Una parte de la disolución fría se pasa al saturador y otra parte va de nuevo a un evaporador, donde se concentra a 95 %. La granulación es en realidad la parte final de la evaporación. El material que sale del evaporador (que contiene poca agua) se seca totalmente mediante enfriamiento con velocidad regulada en cuencos de paredes dobles para granulación, con agitación continua y tal vez con corriente de aire caliente. Mediante esta operación se obtiene un producto de la densidad conveniente y de grano uniforme.

Se puede calentar el nitrato amónico hasta  $160^\circ\text{C}$  sin que se descomponga. Por encima de esta temperatura y hasta  $260^\circ\text{C}$  se descompone lentamente, con formación de monóxido de dinitrógeno:



Si se calienta rápidamente la sal a más de  $270^\circ$ , la descomposición puede tener lugar de manera explosiva.

## 6.9 Acido Fosfórico

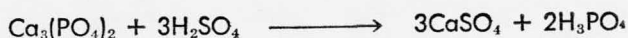
El ácido fosfórico se obtiene por combustión de fósforo blanco con aire por medio de un quemador de fósforo para dar pentóxido en una cámara de combustión.

La mezcla de reacción muy caliente tiene que enfriarse rápidamente, pues si la temperatura es muy alta se obtienen los meta y piroácidos. Se refrigera en un absorbedor, unido a la cámara de combustión por reciclado continuo del ácido fosfórico obtenido, que se diluye previamente con agua.

La mayor parte del pentóxido de fósforo formado en la cámara de combustión se disuelve en este ácido fosfórico, que se concentra así hasta el 85 %.

El pentóxido de fósforo no absorbido, contenido en los gases residuales (pentóxido de fósforo, vapor de agua, exceso de aire), se precipita en forma de ácido fosfórico en un electrofiltro y se conduce a un colector.

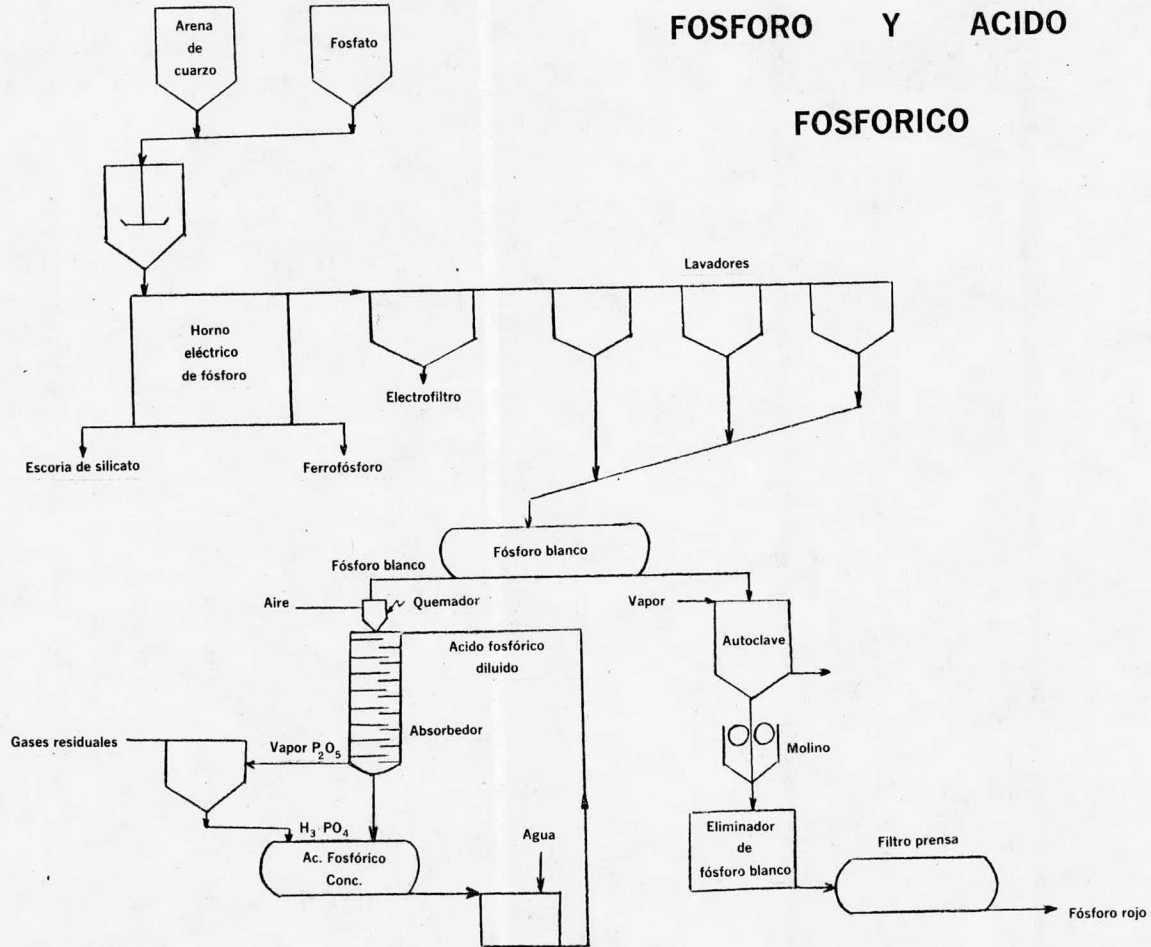
Además del método térmico descrito se puede producir también ácido fosfórico por un método: "método húmedo" más antiguo, según este método el ácido se obtiene directamente de los fosfatos por reacción con ácidos minerales como el sulfúrico. En esencia, el método se funda en la conversión del fosfato cálcico terciario en ácido fosfórico y sulfato de calcio:



Este ácido fosfórico húmedo no es tan puro como el obtenido del fósforo blanco. Directamente no se le puede obtener en concentración superior a 30-40 % y es preciso concentrarlo por evaporación. Sin embargo, incluso en concentraciones bajas, es un producto de partida valioso para la fabricación de abonos fosfatados.

# FOSFORO Y ACIDO

## FOSFORICO





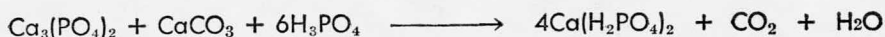
## 6.10 Superfosfato

El superfosfato se hace acidulando el fosfato natural con ácido sulfúrico. Aproximadamente se compone de 30% de fosfato monocalcico  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 10% de fosfato dicálcico,  $\text{CaHPO}_4$ ; 45% de sulfato de calcio,  $\text{CaSO}_4$ ; 10% de óxidos de hierro, aluminio, sílice, etc., y 5% de humedad. El superfosfato es la principal materia que suministra ácido fósforico en los fertilizantes y puede considerarse como la base de la moderna industria de los fertilizantes. Suele contener 18-21% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  asimilables.

Hasta hace unos 40 años se utilizaban como abono los fosfatos brutos o después de transformados en fosfatos ácidos por tratamiento ácido. Se conoce, entre ellos, el superfosfato que se obtiene por reacción de fosfato con ácido sulfúrico:



Si se ataca con ácido fosfórico un fosfato bruto que contenga mucho  $\text{CaCO}_3$  se obtiene un producto llamado superfosfato doble:



Si se emplea ácido nítrico, se neutraliza luego el exceso con amoniaco y se añade KCl, obteniéndose "Nitrophoska", es decir, una mezcla de  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  y KCl que es un abono completo, pues contiene los tres elementos más importantes para la alimentación vegetal: fósforo, nitrógeno y potasio.

## BIBLIOGRAFIA

- Latimer, W. M., Astrochemical Problems in the Formation of the Earth, *Science*, 112, 103-4, (1950).
- Consejo de Recursos Naturales no Renovables, Posibilidades respecto a fosfórita en el Sur de México. Boletín 2 (1958).
- Consejo de Recursos Naturales no Renovables, Los Recursos Naturales no Renovables de México, Salas, P.G., 2a. Ed., Boletín 73 (1973).
- Instituto Nacional para la Investigación de Recursos Minerales. Yacimientos de mercurio-antimoniales de Huitzucó, Edo. de Guerrero, Boletín 6.
- Instituto Nacional para la Investigación de Recursos Minerales. Yacimientos de antimonio de San José, San Luis Potosí. Boletín 14.
- Instituto Nacional para la Investigación de Recursos Minerales. Yacimientos de antimonio de la región de Los Tejotes, Municipio de San Juan Mixtepec, Edo. de Sonora, Boletín 15.
- Instituto Nacional para la Investigación de Recursos Minerales. Los yacimientos de antimonio de la región de Soyatal, Edo. de Querétaro, Boletín 21.
- Instituto Nacional para la Investigación de Recursos Minerales. Los yacimientos antimoniales de la región del Antimonio, Edo. de Sonora, Boletín 23.
- Comisión de Fomento Minero. Antimonio, Depto. de Recursos Económicos (1968).
- Comisión de Fomento Minero, Arsénico, Bismuto, Cadmio, Selenio, Depto. de Estudios Económicos (1969).
- Consejo de Recursos Naturales no Renovables. La actividad minero-metalúrgica por entidades federativas. México, D. F., (1969).
- Consejo de Recursos Naturales no Renovables. Los recursos minerales de México. Metálicos, México, D. F. (1969).
- Consejo de Recursos Naturales no Renovables. Los recursos minerales

- de México. No Metálicos, México, D. F. (1969).
- Alcántara, B.C., Química Inorgánica Moderna, 1era. Edición. Eclalsa, México, D. F., (1972).
  - Beil, C.F., y Lott, K.A.K., Un Esquema Moderno de la Química Inorgánica, Alhambra, S. A., Madrid (1968).
  - Brescia F., et al., Química, 1era. Edición. Nueva Editorial Interamericana, S. A. de C. V., México, D. F. (1977).
  - Clarke, F.W., Data of Geochemistry, 4th. Edition, Government Printing Office, Washington (1920).
  - Cotton, F. A. y Wilkinson, G., Química Inorgánica Avanzada, 2a. Edición, Limusa-Wiley, S. A., México (1969).
  - Demitras, G. C. et al., Química Inorgánica, Prentice/Hall Int., Madrid (1973).
  - Duffy, J.A., General Inorganic Chemistry, 1st. Edition, Longmans, Green and co., New York (1966).
  - Gilchrist J.D., Extraction Metallurgy, 1st. Edition, Pergamon Press, Great Britain (1967).
  - Gould, E.S., Inorganic Reactions and Structure, Holt Rinehart Winston (1970).
  - Gymer, R.G., Chemistry and Ecological Approach., 1st. Edition. Harper and Row Publ., New York (1973).
  - Huheey, J.M., Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity, Harper and Row Publ. Inc., New York (1973).
  - Kirk, Othmer, Enciclopedia de Tecnología Química, Madrid (1970).
  - Kneen W.R., Rogers W.J.W., and Simpson P., Chemistry, Addison Wesley Publ. (1972)
  - Krauskopf, K.B., Introduction to Geochemistry, 1st. Edition. Mc. Graw Hill Book Co., New York 1967).
  - Lee, J.D., Concise Inorganic Chemistry, 2nd. Edition, D. Van Nostrand Co. Ltd., London (1966).
  - Mackey, K.M. and Mackay R.A., Introduction to Modern Inorganic Chemistry, 1st. Edition, Intertext Brooks, London (1968).
  - Mahan, B.H., University Chemistry, 1st. Edition, Addison-Wesley Publ. Co., New York (1965).
  - Mason, B., Principios de Geoquímica, 2a. Edición, Omega S. A., Barcelona, España (1960).
  - Massey A. G., The Typical Elements, 1st. Edition, Penguin Books Great Britain (1972).

- Rankama Kalervo and Shana Th. G. Geochemistry.
- Sanderson R.T., Inorganic Chemistry, Reinhold Publ. Corp., New York 1967.
- Sienko, and Plane R. A., Chemistry, Principales and Properties, Mc. Graw Hill, New York (1966).
- Sisler, H.H., et al., College Chemistry, 3th., Edition, The Macmillan, London, (1967).
- Slabaugh W.H. and Parsons T.D., Química General, 1er. Edición. Limusa-Wiley, S. A., México (1968).
- Snyder M.K., Chemistry, Structura and Reaction, Holt Rinehart Winston, Inc., New York, (1966).
- Tageder F., y Mayer H., Métodos de la Industria Química Inorgánica, Reverté, Barcelona (1967).
- Tennissen, A.C., Nature of earth Materials, 1st. Edition, Prentice Hall Inc., New Jersey (1974).
- Wedepohl, K. H., Handbook of Geochemistry, Heidelberg, Berlín (1969).
- White, J.H., Inorganic Chemistry, 2nd. Edition, University, of London Press, Ltk, London (1964).
- Wilson J.G., and Newall A.B., General and Inorganic Chemistry, Cambridge University Press, Great Britain (1968).
- Whipple F.L., Earth, Moon and Planets 3th. Edition Harvard University Press, Cambridge Massachussets (1969).

# CONTENIDO

## I.—ESTUDIO GEOQUIMICO DE LOS ELEMENTOS DE LA QUINTA FAMILIA

1.1	La Tierra y sus minerales. . . . .	15
1.11	Teorías de formación de la Tierra. . . . .	15
1.12	Diferenciación primaria de los elementos. . . . .	16
1.13	Diferenciación secundaria de los elementos. . . . .	17
1.14	Formación de la atmósfera. . . . .	19
1.15	Abundancia de los elementos. . . . .	19
1.16	Naturaleza de las rocas. . . . .	21
1.2	Abundancia del Nitrógeno. . . . .	23
1.21	Litósfera. . . . .	23
1.22	Hidrosfera. . . . .	26
1.23	Atmósfera. . . . .	27
1.24	Ciclo del Nitrógeno. . . . .	29
1.3	Abundancia del Fósforo. . . . .	33
1.31	Litósfera. . . . .	33
1.32	Hidrosfera. . . . .	34
1.33	Ciclo del Fósforo. . . . .	34
1.4	Abundancia del Arsénico. . . . .	36
1.41	Litósfera. . . . .	36
1.42	Hidrosfera. . . . .	37
1.43	Ciclo biogeoquímico del Arsénico. . . . .	37
1.5	Abundancia del Antimonio. . . . .	38
1.51	Litósfera. . . . .	38
1.6	Abundancia del Bismuto. . . . .	39
1.61	Litósfera. . . . .	39

## II.—RECURSOS MINERALES EN MEXICO

2.1	Yacimientos. . . . .	43
2.11	Fosforita. . . . .	43
2.12	Arsénico. . . . .	44
2.13	Antimonio. . . . .	44
2.14	Bismuto. . . . .	45

### III.—PRODUCCION, IMPORTACION Y EXPORTACION

3.1	Generalidades.	51
3.2	Tablas.	54
3.3	Productores.	61

### IV.—PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

4.1	Elementos.	64
4.2	Hidruros.	70
4.21	Derivados $MH_3$ .	70
4.22	Derivados $M_2H_4$ .	73
4.23	Otros hidruros.	74
4.3	Haluros.	76
4.31	Derivados $MX_3$ .	76
4.32	Derivados $MX_5$ .	80
4.4	Oxihaluros.	83
4.5	Oxidos.	85
4.51	Oxidos de Nitrógeno.	85
4.52	Derivados $M_2O_3$ .	87
4.53	Derivados $M_2O_5$ .	90
4.6	Oxiácidos.	93
4.7	Sulfuros.	98

### V.—U S O S. . . . . 102

### VI.—OBTENCION DE LOS ELEMENTOS Y SUS PRINCIPALES COMPUESTOS

6.1	Nitrógeno.	108
6.2	Fósforo.	111
6.3	Arsénico.	115
6.4	Antimonio.	117
6.5	Bismuto.	118
6.6	Amoníaco.	121
6.7	Acido Nítrico.	125
6.8	Nitrato de Amonio.	129
6.9	Acido Fosfórico.	130
6.10	Superfosfato.	132

### BIBLIOGRAFIA. . . . . 133