

MÉTODO SISTEMÁTICO PARA FORMULAR OXOÁCIDOS BASADO EN LA TABLA PERIÓDICA

INTRODUCCIÓN

Uno de los problemas básicos al que se enfrentan todos los profesores de Química General es enseñar la formulación y nomenclatura de los compuestos químicos [1]. Muchos fracasos, que más tarde experimentan algunos estudiantes, pueden proceder de este período de aprendizaje.

Los enfoques convencionales de la enseñanza de la formulación suelen carecer de un método sistemático, forzando al estudiante a hacer un tremendo esfuerzo de memorización. Esta es al menos la impresión que se saca cuando se revisan los principales textos de Química General. Sin embargo, puede que éste no sea el inconveniente principal, ya que es peor inculcar al estudiante, que trata con la Química y su lenguaje por primera vez, la idea de que "no existe un método sistemático de formulación", llevándole a contemplar esta disciplina desde un punto de vista más cercano al del "coleccionista de sellos" que al del científico. En los últimos años se han propuesto esquemas semisistemáticos para formular y nombrar cationes, aniones y diferentes compuestos (iónicos o covalentes) [2]. Sin embargo, cuando se trata de formular oxoácidos persiste la falta de sistematización y, por tanto, el desconcierto de los estudiantes.

El método que se presenta para formular oxoácidos, es sistemático y está basado en la posición de los elementos químicos en la Tabla Periódica (T.P.). Resulta adecuado para formular los oxoácidos de uso común en el laboratorio y sus derivados, actuando el elemento que forma el oxoácido con varios números de oxidación. No se ha contemplado la formación de compuestos policondensados o de mayor complejidad.

FUNDAMENTO

El método propuesto está basado en ideas fundamentales: los elementos que pertenecen a un mismo grupo de la T.P. poseen la capa más externa o capa de valencia con la misma configuración electrónica. Por



R. Izquierdo-Hornillos

Dpto. de Química Analítica. Facultad de Ciencias Químicas. Univ.Complutense. 28040 Madrid.
hornillo@quim.ucm.es



P.J. Hidalgo-Alexandre

Dpto. de Química y Materiales. E.T.S. de Ingeniería Industrial-ICAI.Univ. Pontificia Comillas. Alberto Aguilera 23, 28015 Madrid.

tanto, es de esperar que estos elementos formen compuestos análogos. Sin embargo, los elementos del segundo periodo, que constituyen las cabezas de los grupos (B, C, N, O, F), no tienen orbitales "d" de baja energía, de manera que no pueden dar lugar a compuestos con el mismo número de enlaces con el oxígeno que los otros elementos. Así, para formar ácido nítrico, HNO_3 , el nitrógeno sólo puede usar los orbitales 2s y 2p mientras que para formar ácido fosfórico, H_3PO_4 , el fósforo puede usar los orbitales 3s, 3p y

3d. Dado que el nitrógeno no tiene orbitales "d" de baja energía, origina HNO_3 en vez de H_3NO_4 (de fórmula similar a la de sus homólogos H_3PO_4 , H_3AsO_4 , etc). En definitiva, la única diferencia entre las dos fórmulas propuestas para el nítrico es una molécula de agua ($\text{H}_3\text{NO}_4 - \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3$). Lo mismo ocurre en el caso del ácido carbónico, que sería H_2CO_3 en lugar de H_4CO_4 , etc.

Basándose en estos hechos, el método propuesto para un elemento X que forme oxoácidos, consiste en aplicar una simple regla denominada "regla H_nXO_4 ", para los elementos que no son cabezas de grupo (bloque-p/periodos 3 y siguientes) y de transición (ENCGT), siendo los más frecuentes entre estos últimos Ti, V, Cr, Mn, Mo, W. Los elementos cabezas de grupo (ECG) seguirán, por tanto, la regla $\text{H}_{n-2}\text{XO}_3$ ($\text{H}_n\text{XO}_4 - \text{H}_2\text{O}$).

ORTO-OXOÁCIDOS DE ELEMENTOS NO CABEZAS DE GRUPO Y DE TRANSICIÓN.

Este grupo de ácidos se puede formular utilizando la expresión H_nXO_4 y la numeración de grupos de la T.P. según la IUPAC (grupos 1 al 18). $n = 18 - n'$, donde n' es el número del grupo o columna de X. Así, para el S, $n = 18 - 16 = 2$. En el caso de los elementos de transición, es necesario desplazar a X diez posiciones hacia la derecha en la T.P. Así, el Mn tiene que contemplarse ahora en la columna o grupo 17: $n = 18 - (10 + 7) = 18 - 17 = 1$. El cálculo también se puede realizar utilizando la denominación alternativa de los

grupos de la T.P. (grupos 1 al 8 A o B). En este último caso $n = 8 - g$, donde g es el número del grupo A o B al que pertenece el elemento X en la T.P., es decir, el número de electrones de valencia de X, e.g. para Mn y Cl (grupos VIIB y A), $n = 8 - 7 = 1$.

La regla H_nXO_4 permite encontrar automáticamente las fórmulas de los *orto-derivados (OD)* (normalmente se suele omitir el prefijo orto), *u oxoácidos de mayor grado de hidratación del elemento X, actuando éste con el máximo número de oxidación (N.O.) de los posibles*. En virtud de lo expuesto, es de esperar que tengan igual formulación los OD de ENCGT si tienen el mismo número de electrones de valencia (e.g. Cl y Mn). Como se discutirá más tarde, también se pueden formular otros OD del elemento X con N.O. inferiores al máximo, aplicando reglas sencillas. Adicionalmente, una vez obtenidas las formulas de los OD se pueden derivar otras para otros grados de hidratación (*derivados meta*) o condensación (*derivados piro- o di-*).

En la **Tabla 1** se ilustra la aplicación de la regla H_nXO_4 para algunos OD, pudiéndose establecer estequiometrías idénticas para los derivados de elementos del grupo n' y $n'+10$, e.g. Cr y S. Obviamente, una vez obtenida cualquier fórmula, se puede calcular o comprobar el N.O. de X aplicando el principio de electroneutralidad, e.g. para $HMnO_4$ es fácil encontrar que el número de oxidación, Y, del Mn es +7: $(1 + Y = 2 \times 4)$.

ORTO-OXOÁCIDOS DE ELEMENTOS CABEZAS DE GRUPO

Se pueden encontrar de forma similar a los anteriores aplicando la "regla $H_{n-2}XO_3 =$ "regla $H_nXO_4 - H_2O$ ". Así, para el N (grupo 15 o VA), es fácil encontrar que el número de hidrógenos es igual a 1. No obstante, a la hora de obtener la fórmula completa, quizás convenga

eliminar una molécula de agua de la fórmula encontrada con la expresión H_nXO_4 . El resto de las observaciones expuestas anteriormente para ENCGT son de total aplicación para ECG. La **Tabla 2** ilustra cómo se obtienen estos compuestos. Nótese que la aplicación de esta regla a oxígeno o flúor es imposible, puesto que resultarían especies de estequiometría H_0O_3 y $H_{-1}FO_3$, respectivamente. Efectivamente, dichas especies no son conocidas. Sin embargo, esto no quiere decir que no existan otros OD del fluor para menores N.O (e.g. HFO).

DERIVADOS META Y DI (O PIRO)

Los meta- (MD) y piro- o di-derivados (DD) se pueden formular fácilmente a partir de los OD de cualquier oxoácido (**Tablas 1 y 2**) aplicando las expresiones $MD = OD - H_2O$ y $DD = 2 OD - H_2O$. En otras palabras, los MD se obtendrán restando una única molécula de agua a los OD, y los DD multiplicando los OD por 2 y restando una molécula de agua. Nótese que cualquier MD o DD conserva el mismo N.O que su OD y que para obtener un MD se requiere que el OD contenga al menos 3 H en su molécula.

Al comparar los OD, MD y DD de ECG (**Tabla 2**) se puede comprobar que:

- i) Con independencia del grupo al que pertenece X, los OD, MD y DD contienen diferente nº de hidrógenos y el mismo patrón en sus moléculas (OD: XO_3 ; MD: XO_2 y DD: X_2O_5).
- ii) El número de hidrógenos de los oxoácidos obtenidos también sigue otra secuencia que depende del grupo al que pertenece X (OD: 3, 2 y 1 para los elementos B, C y N; MD: 1 para el B y DD: 4, 2 para B y C).

Tabla 1. Formulación de oxoácidos de algunos elementos que no son cabezas de grupo (bloque-p/periodos 3 y siguientes) y de transición, actuando con su máximo número de oxidación y diferentes grados de hidratación/condensación

Nº de electrones de valencia de X	3		4		5		6		7	
Grupo de X en la Tabla Periódica	13		4	14	5	15	6	16	7	17
X	Al/Ga		Ti	Si/Ge/Sn	V	P/As/Sb	Cr/Mo/W	S/Se/Te	Mn	Cl/Br/I
ORTO-DERIVADOS (OD) H_nXO_4	H_5AlO_4 H_5GaO_4	H_4TiO_4	H_4SiO_4 H_4GeO_4 H_4SnO_4	H_3VO_4	H_3PO_4 H_3AsO_4 H_3SbO_4	H_2CrO_4 H_2MoO_4 H_2WO_4	H_2SO_4 H_2SeO_4 H_2TeO_4	$HMnO_4$	$HClO_4$ $HBrO_4$ HIO_4	
META-DERIVADOS (MD) $MD = OD - H_2O =$ $= H_nXO_4 - H_2O = H_{n-2}XO_3$	H_3AlO_3 H_3GaO_3	H_2TiO_3	H_2SiO_3 H_2GeO_3 H_2SnO_3	HVO_3	HPO_3 $HAsO_3$ $HSbO_3$	---	---	---	---	
PIRO O DI-DERIVADOS (DD) $DD = 2OD - H_2O$	$H_8Al_2O_7$ $H_8Ga_2O_7$	$H_6Ti_2O_7$	$H_6Si_2O_7$ $H_6Ge_2O_7$ $H_6Sn_2O_7$	$H_4V_2O_7$	$H_4P_2O_7$ $H_4As_2O_7$ $H_4Sb_2O_7$	$H_2Cr_2O_7$	$H_2S_2O_7$ $H_2Se_2O_7$ $H_2Te_2O_7$	---	---	

Tabla 2. Formulación de oxoácidos de los elementos cabeza de grupo (bloque-p del periodo 2), actuando con su máximo número de oxidación y diferentes grados de hidratación/condensación

Nº de electrones de valencia de X	3	4	5	6	7
Grupo de X en la Tabla Periódica	13	14	15	16	17
X	B	C	N	O	F
ORTO-DERIVADOS (OD) H _{n-2} XO ₃	H ₃ BO ₃	H ₂ CO ₃	HNO ₃	---	---
META-DERIVADOS (MD) MD = OD-H ₂ O	HBO ₂	---	---	---	---
PIRO o DI-DERIVADOS (DD) DD = 2 OD - H ₂ O	H ₄ B ₂ O ₅	H ₂ C ₂ O ₅	---	---	---

Los OD, MD y DD de los oxoácidos de ENCGT (**Tabla 1**), presentan peculiaridades similares a las referidas en el caso de ECG, pudiéndose comprobar a su vez que los MD de ENCGT responden a la misma fórmula que los OD de ECG (e.g. HPO₃ y HNO₃).

OXOÁCIDOS (OD, MD Y DD) CON ESTADOS DE OXIDACIÓN INFERIORES AL MÁXIMO

El método también permite la formulación de otros OD, MD y DD cuando X actúa con N.O. inferiores al máximo, e.g. para N y P con N.O. +3, se conocen los ácidos nitroso (HNO₂) y fosforoso (H₃PO₃); para S con N.O. +4, el sulfuroso (H₂SO₃) y para Cl con N.O. +5, +3 y +1, el clórico (HClO₃), cloroso (HClO₂) e hipocloroso (HClO), respectivamente. Estos OD se obtienen a partir de la fórmula H_nXO₄ (o H_{n-2}XO₃) mediante sustracción sucesiva de 1, 2, 3,... átomos de oxígeno (e.g. HNO₃ - O = HNO₂; HClO₄ - O = HClO₃; HClO₄ - 2 O = HClO₂; HClO₄ - 3 O = HClO) ya que en estos casos la disminución de dos unidades positivas de carga entre dos números de oxidación consecutivos (impares o pares) se compensa restando un átomo de oxígeno (2 cargas negativas). En la **Tabla 3** se muestran algunos de estos ejemplos. Nótese que, independientemente del N.O. de X, la diferencia entre los OD de ECG y ENCGT sigue siendo una molécula de agua, e.g. para N y P con N.O. +5 y +3.

Para elementos con múltiples N.O., pares e impares, tales como el Mn con N.O. 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6 y +7 o Cr con N.O. 0, +2, +3, +4, +5, y +6, se pueden definir dos N.O. máximos, el impar (NOMI) y el par (NOMP). Partiendo del NOMI del Mn o del NOMP del Cr, resultan fórmulas similares (HMnO₄ y H₂CrO₄) a las de sus homólogos Cl, Br,...o S, Se... al aplicar la regla anterior. Las fórmulas para el NOMP del Mn (Mn +6) y NOMI del Cr (Cr +5) se pueden obtener a partir del N.O. g-1 del

elemento, tomando como modelos los elementos del periodo 3/grupo g-1A (VIA o VA), es decir S o P. En otras palabras, para los N.O. par del Mn se le considera en el grupo VI B y para los N.O. impar del Cr se le considera en el grupo V B, siendo las fórmulas similares a las del S y P, respectivamente (**Tabla 3**). Ello es debido a que en estos estados de oxidación, el número de electrones de valencia que utiliza el elemento para formar el oxoanión es el mismo que el que utilizan los elementos del grupo anterior.

Los MD y DD de estos ácidos se pueden obtener siguiendo el procedimiento general descrito anteriormente. En la **Tabla 3** se muestran ejemplos de OD para N.O. de X iguales o inferiores a los descritos en las **Tablas 1 y 2**, y en la **Tabla 4** ejemplos de OD y MD descritos en las **Tablas 1-3**.

ANALOGÍAS Y DIFERENCIAS ENTRE ESTEQUIOMETRÍAS DE OXOÁCIDOS.

Organizando las fórmulas de las **Tablas 1-3**, se puede obtener la **Tabla 4** donde se recogen las analogías y diferencias entre oxoácidos para uno o varios N.O. de X y diferentes grados de hidratación. En ella se observa que:

- i) Se pueden obtener estequiometrías diferentes no solo cuando cambia el N.O. de un elemento sino cuando cambia el grado de hidratación (o condensación) para cualquier N.O. de X, e.g. para P +3 y +5 se pueden obtener los OD (H₃PO₃ y H₃PO₄) y sus MD (HPO₂ y HPO₃).
- ii) Una estequiometría concreta responde siempre a un único N.O. de X, ya sea el máximo o cualquier otro. No obstante, ésta puede generarse por elementos del mismo grupo A o B de la T.P, e.g. HXO₃ para MD de ENCGT y OD de ECG (**Tablas 1-2 y 4**) o de grupos diferentes, e.g. H₂XO₄, comentada en la sección ante-

Tabla 3. Formulación de orto-oxoácidos (OD) para números de oxidación de X iguales o inferiores a los descritos por las reglas H_nXO_4 (Tabla 1) o $H_{n-2}XO_3$ (Tabla 2)

Grupo de X en la T.P. (Nº de electrones de valencia de X)	X	OD H_nXO_4 o $H_{n-2}XO_3$	OD PARA DIFERENTES NÚMEROS DE OXIDACIÓN DE X						
			7	6	5	4	3	2	1
4 (4)	Ti	H_4TiO_4				H_4TiO_4			
5 (5)	V	H_3VO_4			H_3VO_4				
6 (6)	Cr	H_2CrO_4		H_2CrO_4		H_2CrO_3		H_2CrO_2	
					H_3CrO_4		H_3CrO_3		
7 (7)	Mn	$HMnO_4$	$HMnO_4$		$HMnO_3$		$HMnO_2$		$HMnO$
				H_2MnO_4		H_2MnO_3		H_2MnO_2	
14 (4)	Sn	H_4SnO_4				H_4SnO_4		H_4SnO_3	
15 (5): $H_{n-2}XO_3$	N	HNO_3			HNO_3		HNO_2		
15 (5): H_nXO_4	P As Sb	H_3PO_4 H_3AsO_4 H_3SbO_4			H_3PO_4 H_3AsO_4 H_3SbO_4		H_3PO_3 H_3AsO_3 H_3SbO_3		H_3PO_2
16 (6)	S Se Te	H_2SO_4 H_2SeO_4 H_2TeO_4		H_2SO_4 H_2SeO_4 H_2TeO_4		H_2SO_3 H_2SeO_3 H_2TeO_3			
17 (7)	F Cl	$HClO_4$	$HClO_4$		$HClO_3$		$HClO_2$		HFO HClO

rior y recogida en la **Tabla 4**, para Mn/Cr/S con N.O. +6 y HXO_3 , para Cl/Mn y V/P/N con N.O. +5, son una prueba de ello. Recuérdese que N y P a pesar de tratarse de ECG y ENCG (única analogía existente entre ambos) presentan la misma fórmula. La razón estriba en la hidratación: HNO_3 es OD mientras que HPO_3 es MD del H_3PO_4 .

En la **Tabla 4** pueden encontrarse otras similitudes de interés cuando se comparan las estequiometrías entre B y P/Cr +3 (H_3XO_3); C y S/Cr/Mn +4 (H_2XO_3); N y Cl/Mn +5 (HXO_3); N y Cl/Mn +3 (HXO_2), es decir, entre ENCGT (perteneciendo X a diferentes grupos, para N.O. de X inferiores al máximo) y ECG. Se puede comprobar que, desplazando los ENCGT al grupo g-2, cualquiera de las fórmulas obtenidas responde a las propias de los ECG y/o a las propias de los MD del elemento g-2 del mismo grupo. En definitiva, las fórmulas propuestas anteriormente para el MD del P/N/Cl/Mn +5 responden a HXO_3 . Recuérdese que al Mn +6 (analogía

con S) y Cr +5 (analogía con P) se les ha considerado en el grupo g-1.

CONCLUSIONES

Las fórmulas obtenidas siguiendo las reglas propuestas para los OD de ECG y ENCGT, actuando X con un N.O. dado, se diferencian simplemente en una molécula de agua. Las estequiometrías son del tipo H_3XO_3 , H_2XO_3 , HXO_3 ,... para ECG y H_5XO_4 , H_4XO_4 , H_3XO_4 ,... para ENCGT. Al contener cualquier MD de los oxoácidos anteriores una molécula de agua menos, las estequiometrías de los MD de los ENCGT se parecerán a los OD de los ECG.

Cuando los ENCGT actúan con N.O. inferiores a los considerados como máximos (se incluyen Mn y Cr), se originan estequiometrías propias de los OD de ECG sin más que desplazar el ENCGT al grupo g-2 (se pueden considerar como modelo o referencia a los elementos

Tabla 4. Ilustraci3n de analogías y diferencias entre elementos que forman oxoácidos para uno o varios N.O. del elemento y diferentes grados de hidrataci3n.

Número de oxidaci3n de X													
X	7	6	5		4		3			2		1	
	HXO ₄	H ₂ XO ₄	H ₃ XO ₄	HXO ₃	H ₄ XO ₄	H ₂ XO ₃	H ₅ XO ₄	H ₃ XO ₃	HXO ₂	H ₄ XO ₃	H ₂ XO ₂	H ₃ XO ₂	HXO
B								B	B(MD)				
C						C							
N				N					N				
Cl	Cl			Cl					Cl				Cl
Al							Al	Al(MD)					
Si					Si	Si(MD)							
P			P	P (MD)				P	P(MD)			P	
S		S				S					S		
Sn					Sn	Sn(MD)				Sn	Sn(MD)		
Ti					Ti	Ti(MD)							
V			V	V (MD)									
Cr		Cr	Cr	Cr(MD)		Cr		Cr	Cr(MD)		Cr		
Mn	Mn	Mn		Mn		Mn			Mn		Mn		Mn

del tercer periodo). En cualquier caso, se deben respetar las reglas establecidas en la formaci3n de OD cuando un elemento presenta múltiples N.O.

CONSIDERACIONES FINALES

No todos los oxoácidos que puedan obtenerse por el método propuesto existen (o son estables) en un determinado (o en ningún) estado de agregaci3n (e.g. estado s3lido). En otros casos, puede que sean estables en determinadas disoluciones (acuosas, semiacuosas y no acuosas), en forma de sales (neutras, ácidas) o compuestos similares [3-5]. Por estas razones, los ejemplos de los oxoácidos descritos en las **Tablas 1-4** se

refieren a los obtenidos aplicando las reglas descritas. También se puede comprobar que existen oxoácidos que no responden a las expectativas: los OD del periodo 5, H₈SnO₆, H₇SbO₆, H₆TeO₆, H₅IO₆, con dos moléculas de agua adicionales respecto a los esperados, es un claro ejemplo. Estas y otras excepciones se aprenderán al tratar con estos compuestos en cursos avanzados de química. De hecho, los más importantes y de uso común en el laboratorio responden a las f3rmulas obtenidas con este método. No obstante, las excepciones son muchas menos que las obtenidas con otros procedimientos, y sus nomenclaturas pueden derivarse fácilmente utilizando procedimientos clásicos, sistemáticos, etc. [6].

REFERENCIAS

1. G. J. Leigh (ed.). *Nomenclatura de Química Inorg nica*. Recomendaciones 1990 IUPAC. Centro de Estudios Ram3n Areces, S.A., Madrid, 2001
2. G. J. Lindl. *J. Chem. Ed.* 69 (1992) 613-4.
3. F. A. Cotton, G.W. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Ed. Wiley. Nueva York, 1999.
4. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*. Pergamon Press. Oxford. 1984.
5. F. Burriel Martí, F. Lucena Conde, S. Arribas Jimeno, J. Hernández Méndez. *Química Analtica Cualitativa*, 17^a ed. Paraninfo, Madrid, 2000.
6. W. R. Peterson. *Formulaci3n y Nomenclatura*. Química Inorg nica. Eunibar, Barcelona, 1985.