

2ª Edición

Química inorgánica

E. Gutiérrez Ríos

EDITORIAL REVERTÉ

2ª Edición

Química inorgánica

E. Gutiérrez Ríos

Catedrático de Química inorgánica
Universidad Complutense de Madrid



EDITORIAL
REVERTÉ

Barcelona · Bogotá · Buenos Aires · México

Título de la obra:

Química inorgánica. 2ª edición.

© **Enrique Gutiérrez Ríos**

Edición en papel:

© Editorial Reverté, S. A., 1984

ISBN: 978-84-291-7215-7

Edición e-book (PDF):

© Editorial Reverté, S. A., 2024

ISBN: 978-84-291-9807-2

Propiedad de:

EDITORIAL REVERTÉ, S. A.

Loreto, 13-15, Local B

08029 Barcelona

Tel: (34) 93 419 33 36

reverte@reverte.com

www.reverte.com

Reservados todos los derechos. La reproducción total o parcial de esta obra, por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento informático, y la distribución de ejemplares de ella mediante alquiler o préstamo públicos, queda rigurosamente prohibida sin la autorización escrita de los titulares del copyright, bajo las sanciones establecidas por las leyes.

Prólogo

La finalidad de este libro es ofrecer un panorama general de la química Inorgánica a alumnos universitarios de química. En su orientación se aparta, en algunos aspectos, de lo habitual en tratados de esta clase. Estos cambios se basan en motivos doctrinales y docentes.

Es bien sabido que durante las últimas décadas la química ha incorporado a sus problemas específicos, ideas y métodos procedentes de la Física. Entre éstos figuran, en lugar destacado, los relativos al enlace químico y a la estructura de las moléculas y de los cristales. Con ello la química encontró la posibilidad de relacionar e interpretar gran diversidad de fenómenos, con un corto número de ideas generales. El éxito de esta orientación fue tan grande que el químico utiliza, cada vez más, el lenguaje y los conceptos de la Física.

Sin embargo, el objeto específico de la Química es el conocimiento de las especies químicas —elementos y compuestos—: sus propiedades, reacciones químicas, los métodos para su identificación y separación, los métodos de síntesis, las aplicaciones..., todo lo que ahora suele denominarse parte descriptiva. Al químico inorgánico —en cuanto tal— le interesan las teorías y los métodos físicos en la medida en que puedan proporcionarle medios para relacionar, interpretar, incluso, en ocasiones, prever, esos fenómenos que constituyen el objeto específico de su interés. El desarrollo de la química Inorgánica ha seguido, en estas últimas décadas, esta orientación.

La incorporación al plano docente de este panorama nuevo de la química Inorgánica presentó, no obstante, ciertas dificultades. La costumbre de describir cada elemento químico junto con sus principales compuestos —que procede de una larga tradición analítica de la química Inorgánica— ha sido uno de los obstáculos para lograr una exposición de los fenómenos dentro un marco teórico simple, en el que puedan relacionarse e interpretarse. Es difícil articular en un sistema teórico unitario compuestos tan heterogéneos como los que forman los diferentes compuestos de un mismo elemento (junto a especies moleculares volátiles, muy reactivas, puede

haber sólidos refractarios inertes, que requieren tratamiento teórico y metodología experimental muy distinta).

Esto explica que en libros de química Inorgánica, al lado de una parte general—dedicada a la exposición elemental de cuestiones teóricas, especialmente las relativas al enlace químico—figure, por lo general, una parte descriptiva expuesta al modo tradicional, con criterio estrictamente fenomenológico, sin relación explícita, o muy poca, con la parte anterior. (También relacionada con la dificultad indicada está la tendencia a prescindir de muchos aspectos fenomenológicos, de la química Inorgánica, y dedicar atención preferente a la exposición elemental de teorías y de métodos físicos, que en realidad corresponden, más bien, a cursos de Química Física o de Física.)

La experiencia ha mostrado que existen relaciones muy estrechas y directas en conjuntos o grupos de compuestos, con características fundamentales comunes, que les confiere unidad. Tal es el caso de compuestos de coordinación, carbonilos y nitrosilos metálicos, compuestos organometálicos, oxoácidos y oxosales, iso y heteropoliácidos, sulfuros metálicos, silicatos, óxidos e hidróxidos metálicos, hidruros volátiles—incluidos los hidruros de boro y derivados—... En cada uno de esos grupos de compuestos existe una base conceptual común y la misma metodología experimental. Precisamente esta es la causa de que dichos grupos constituyan las líneas actuales de investigación en química Inorgánica (sobre algunas de ellas, se publican revistas de investigación especializadas y colecciones de monografías).

Se está produciendo, incluso, por diferencias de metodologías, una diferenciación muy acentuada entre la química inorgánica de compuestos moleculares—como organometálicos, hidruros de boro y derivados, compuestos de no metales que forman ciclos, cadenas o moléculas poliédricas, etc.—cuyos métodos y tratamiento teórico son, en muchos aspectos, semejantes a los que utiliza la química Orgánica; y la química Inorgánica de compuestos sólidos—como óxidos metálicos, sulfuros, silicatos, carburos, nitruros, y, en general, compuestos que sólo tienen existencia en estado sólido y en los que no existe la molécula—cuyos problemas poseen mayor carácter físico y requieren el uso de métodos que, hasta ahora, habían sido poco utilizados por los químicos.

Aunque en esta última clase de compuestos se encuentran materiales básicos, para la moderna tecnología—y ofrecen interesantes relaciones entre propiedades físicas y químicas, composición y caracteres estructurales—, suele dedicarse poca atención a ellos en los tratados generales de química Inorgánica. Esto, en parte, hay que atribuirlo al acentuado carácter físico de las propiedades de estos compuestos—incluido el mecanismo de sus reacciones químicas—; pero, en gran parte también, al peso de una tradición que consideraba a la molécula como constituyente general de las sustancias químicas y reducía el estudio de las reacciones químicas a las que se realizan en estado gaseoso y, especialmente, las que ocurren en disolución entre iones o moléculas.

En este libro la exposición de las sustancias químicas se hace por grupos de compuestos con características afines, como se ha indicado antes (sin excluir relaciones entre compuestos de un mismo elemento de interés analítico o en química preparativa). El objeto es que el alumno, además del conocimiento de sustancias químicas, logre iniciarse en los criterios que utiliza el químico en las profesiones y en la investigación científica. Es decir, el propósito es que a través del conocimiento

de fenómenos químicos se acerque a los hábitos intelectuales y al modo de pensar que son propios del químico inorgánico.

Entre los grupos de compuestos figuran también —como antes se ha indicado—, algunos de compuestos sólidos, poco tratados, en libros generales de química Inorgánica, a pesar de que ocupan actualmente —por su interés en diversas ramas de la tecnología— la actividad técnica y el trabajo investigador de numerosos químicos inorgánicos.

En todo caso, se ha procurado que los fenómenos —propiedades y métodos de obtención de las sustancias— figuren en primer plano y que el tratamiento teórico sea, aunque elemental, riguroso. Para esto último son precisas simplificaciones mediante modelos que representan una primera aproximación. El rigor no se refiere, por tanto, a la precisión cuantitativa del resultado, sino más bien, al aspecto metodológico. La aplicación de una teoría a casos concretos puede considerarse rigurosa si su formulación es susceptible, al menos en principio, de tratamiento y desarrollo matemático; aun cuando los resultados constituyan —frente a los datos experimentales— sólo una primera aproximación. (En relación con este criterio se ofrecen también, frecuentemente, en el libro, datos numéricos de propiedades y de características estructurales. Las propiedades son magnitudes medibles y la mejor forma de exponerlas es mediante el dato que procede de la medida experimental.)

Se utilizan —como es general— los métodos de la mecánica ondulatoria, especialmente los de la teoría de orbitales moleculares. Aunque hay frecuentes referencias a la simetría de orbitales y de moléculas no se utiliza el método matemático de la teoría de grupos, ni su simbolismo, para expresar la forma de las moléculas. El mero simbolismo no es, en realidad, sino una forma simplificada de describir la forma de las moléculas; en su lugar, pueden utilizarse descripciones geométricas clásicas basadas en distancias y ángulos de enlace, con modelos gráficos. Los conceptos de simetría con aplicación rigurosa de la teoría de grupos, tiene cada vez mayor interés para el químico inorgánico, pero su aplicación —de modo riguroso— rebasa los límites de este libro. Por otra parte, el solo uso de símbolos puede llevar a que el estudiante no iniciado identifique o confunda el mero simbolismo convencional —es decir, los aspectos formales de la teoría— con la teoría misma.

A continuación se indica una breve relación de obras que pueden servir al estudiante para ampliar o aclarar las materias expuestas en este libro. Pero se han omitido citas de trabajos de investigación que difícilmente puede utilizar (sobre todo en la cantidad que sería necesario para abarcar todos los campos) el alumno que inicia su contacto con la química Inorgánica.

Deseo expresar mi gratitud a los doctores Rasines y Herrero por sus observaciones y ayuda en la corrección de pruebas, al profesor Mata por la revisión y observaciones sobre algún capítulo, al doctor Gutiérrez Puebla por su ayuda en la confección de Tablas y selección de datos numéricos y, muy especialmente, a los colegas que me han alentado y animado a escribir este libro. También agradezco a Editorial Reverté el interés y los importantes recursos técnicos que ha puesto en la edición del libro

EL AUTOR

Índice analítico

PARTE GENERAL 1

1. Estructura electrónica del átomo 3

I. ANTECEDENTES 3

- 1-1. Energía radiante 3
- 1-2. Espectros atómicos 4
- 1-3. La existencia de estados energéticos discretos en el átomo .5
- 1-4. Interpretación fenomenológica de los espectros atómicos 5
- 1-5. Interpretación teórica de los estados energéticos del átomo.
Teoría atómica de Bohr 6
- 1-6. Estados estacionarios 8
- 1-7. Generalización de la teoría de Bohr 8
- 1-8. Los números cuánticos 10

II. LA MECÁNICA ONDULATORIA Y LA TEORÍA ELECTRÓNICA DEL ÁTOMO 11

- 1-9. La ecuación de Schrödinger 12
- 1-10. Significado físico de la función Ψ 13
- 1-11. Postulados complementarios de la ecuación de Schrödinger 14
- 1-12. Soluciones de la ecuación de Schrödinger 14

- 1-13. Normalización de la función Ψ 16
- 1-14. Propiedades de los orbitales s , p y d 17
- 1-15. Estados energéticos del átomo de H 23
- 1-16. La función de espín 24
- 1-17. Átomos con más de un electrón 26

2. Clasificación periódica de los elementos químicos y estructura de los átomos 29

- 2-1. Sistema periódico de los elementos 30

I. BASES TEÓRICAS DEL SISTEMA PERIÓDICO 33

- 2-2. Número atómico 33
- 2-3. Estados de los electrones en el átomo 33
- 2-4. Principio de Pauli 34
- 2-5. Valor relativo de la energía de los orbitales atómicos 34

II. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS ÁTOMOS 35

- 2-6. Tabla de la estructura electrónica de los átomos 35

III. EL SISTEMA PERIÓDICO Y LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS ÁTOMOS 37

- 2-7. Estructura electrónica de las series de elementos químicos 38
- 2-8. Estados o términos correspondientes a las configuraciones electrónicas 39
- 2-9. Energía de los términos correspondientes a las configuraciones de los átomos o iones. Reglas de Hund 43

IV. CARACTERÍSTICAS DEL NÚCLEO ATÓMICO, RELATIVAS AL SISTEMA PERIÓDICO 45

- 2-10. Isótopos 45
- 2-11. Energía de enlace de los nucleones 46

3. Enlace químico 49

I. ENLACE IÓNICO 50

- 3-1. Ionización 50
- 3-2. Electronegatividad de los elementos 53
- 3-3. Estructuras cristalinas de los compuestos iónicos 55
- 3-4. Energía reticular 58
- 3-5. Comprobación de la expresión de la energía reticular. Ciclo de Born-Haber 60
- 3-6. Teoría del campo de cristal 64
- 3-7. Radios iónicos 69
- 3-8. La razón de radios y el número de coordinación, en cristales iónicos 76
- 3-9. Propiedades de los compuestos iónicos, dependientes de la energía reticular 76
- 3-10. Modificación de las características del enlace iónico por participación de enlace covalente 81

II. ENLACE COVALENTE 84

- 3-11. El enlace en la molécula ion de hidrógeno H_2^+ 85
- 3-12. Funciones simétricas y antisimétricas 90
- 3-13. Integral de interpenetración, S 91
- 3-14. Molécula de hidrógeno, H_2 91
- 3-15. La función de espín y la función de ondas completa de la molécula 95
- 3-16. Aplicación general de la teoría de enlace de valencia 96
- 3-17. Generalización de la teoría de orbitales moleculares en sus aspectos más sencillos 101
- 3-18. Puntos de vista complementarios de la teoría de enlace de valencia y de orbitales moleculares 113
- 3-19. Teoría de hibridación. Energía y ángulos de enlace 114
- 3-20. Radios covalentes 121
- 3-21. Caracteres estructurales y propiedades generales de sustancias con enlace covalente 123

III. ENLACE METÁLICO 125

- 3-22. Bandas de energía 126

4. Reacciones iónicas en medio acuoso 131**I. INTRODUCCIÓN 131**

- 4-1. Clases de reacciones en química Inorgánica 131
- 4-2. Tipos de reacciones iónicas en medio acuoso 133
- 4-3. Hidratación de los iones 134

II. REACCIONES DE PRECIPITACIÓN 137

- 4-4. Factores que influyen en la solubilidad de compuestos iónicos 137

III. REACCIONES ÁCIDO-BASE 143

- 4-5. Autoionización del disolvente 143
- 4-6. Transferencia de protones 144
- 4-7. Formación de enlace covalente coordinado 146

IV. REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN 149

- 4-8. Número de oxidación 150
- 4-9. Semirreacciones ion-electrón 150
- 4-10. Electrodo normales 151

II. LOS ELEMENTOS QUÍMICOS 159**5. Hidrógeno 161**

- 5-1. Isótopos 161
- 5-2. Hidrógeno molecular 161
- 5-3. Hidrógeno atómico 163
- 5-4. Iones del hidrógeno 165
- 5-5. Propiedades químicas del hidrógeno 167

- 5-6. El hidrógeno en la naturaleza 170
- 5-7. Obtención del hidrógeno 170
- 5-8. Procedencia y aplicaciones industriales del hidrógeno 173
- 5-9. Deuterio y tritio 173

6. Halógenos 175

- 6-1. Los halógenos en estado molecular 175
- 6-2. Estado atómico de los halógenos 178
- 6-3. Iones de los halógenos 179
- 6-4. Reacciones químicas de los halógenos 179
- 6-5. Los halógenos en la naturaleza 183
- 6-6. Métodos de obtención de los halógenos 184
- 6-7. Aplicaciones de los halógenos 186

7. Oxígeno 187

- 7-1. Oxígeno ordinario 187
- 7-2. Oxígeno atómico 189
- 7-3. Ozono 190
- 7-4. Iones de oxígeno 193
- 7-5. Reacciones químicas del oxígeno 195
- 7-6. El oxígeno de la naturaleza 196
- 7-7. Métodos de obtención de oxígeno 196
- 7-8. Aplicaciones del oxígeno 197

8. Elementos del grupo del azufre 199

- 8-1. Formas alotrópicas del azufre 199
- 8-2. Azufre en estado sólido 202
- 8-3. Azufre en estado líquido 203
- 8-4. Azufre en estado de vapor 205
- 8-5. Formas alotrópicas del selenio 205
- 8-6. Formas alotrópicas del telurio 207
- 8-7. Polonio 208
- 8-8. Iones de los elementos del grupo del azufre 208
- 8-9. Reacciones químicas de los elementos del grupo del azufre 210
- 8-10. Estado natural de los elementos del grupo del azufre 211
- 8-11. Obtención y aplicaciones de los elementos del grupo del azufre 211

9. Nitrógeno y gases inertes 215

I. PROPIEDADES DEL NITRÓGENO ELEMENTAL 215

- 9-1. Características de la molécula de nitrógeno 215
- 9-2. Propiedades del nitrógeno 216

II. PROPIEDADES DE LOS GASES INERTES 219

- 9-3. Propiedades físicas de los gases inertes 219
- 9-4. Clatratos de gases inertes 220

9-5. Compuestos químicos de gases inertes 220

III. ESTADO NATURAL, OBTENCIÓN Y APLICACIONES DEL NITRÓGENO Y DE LOS GASES INERTES 221

9-6. Estado natural 221

9-7. Obtención 223

9-8. Aplicaciones 224

10. Elementos del grupo del fósforo 225

I. FÓSFORO 225

10-1. Formas alotrópicas del fósforo 225

10-2. Propiedades del fósforo 228

10-3. Formas alotrópicas del arsénico, antimonio y bismuto 231

10-4. Propiedades del arsénico, antimonio y bismuto 232

10-5. Estado natural de los elementos del grupo del fósforo 233

10-6. Obtención de los elementos del grupo del fósforo 233

10-7. Aplicaciones de los elementos del grupo del fósforo 235

11. Elementos del grupo del carbono y el boro 237

I. ELEMENTOS DEL GRUPO DEL CARBONO 237

11-1. Formas alotrópicas del carbono 237

11-2. Propiedades del diamante y del grafito 240

11-3. Compuestos del grafito 242

11-4. Formas alotrópicas de silicio, germanio y estaño 245

11-5. Propiedades del silicio, germanio y estaño 246

11-6. Estructura y propiedades del plomo 249

11-7. Estado natural de los elementos del grupo del carbono 250

11-8. Obtención y aplicaciones de los elementos del grupo del carbono 251

II. BORO 252

11-9. Formas alotrópicas del boro 253

11-10. Propiedades del boro elemental 256

11-11. Estado natural 256

12. Estructura y propiedades de los metales en estado elemental 257

12-1. Estructura cristalina de los metales 257

12-2. Radio atómico de los metales 262

12-3. Energía del enlace metálico 262

12-4. Propiedades generales de los metales. Relaciones con la energía del enlace metálico 262

12-5. Propiedades magnéticas 268

12-6. Enlace metálico en compuestos de metales con no metales 275

12-7. Propiedades químicas de los elementos metálicos 275

13. Propiedades generales de los iones de elementos metálicos 281

- 13-1. Clasificación de los iones de los elementos metálicos 281
- 13-2. Estabilidad de los estados de oxidación de los elementos metálicos 282
- 13-3. Aptitud para formar compuestos de coordinación 287
- 13-4. Espectros de absorción y color 288
- 13-5. Propiedades magnéticas de los cationes metálicos. Origen del paramagnetismo 291

14. Estado natural de los elementos químicos. Obtención de metales 297**I. ESTADO NATURAL DE LOS ELEMENTOS QUÍMICOS 297**

- 14-1. Constitución de la Tierra 297
- 14-2. Clasificación geoquímica de los elementos químicos 298
- 14-3. Frecuencia de los elementos químicos 299
- 14-4. Frecuencia de los elementos químicos y estabilidad nuclear 302
- 14-5. Distribución de los elementos químicos en la corteza terrestre 302
- 14-6. Estado natural de los elementos químicos 305

II. OBTENCIÓN DE METALES. PARTE GENERAL 308

- 14-7. Reducción de óxidos metálicos 309
- 14-8. Reducción de haluros 313
- 14-9. Reducción de sulfuros 314
- 14-10. Métodos de purificación y de separación de metales 314

III. OBTENCIÓN DE METALES. PARTE ESPECIAL 318

- 14-11. Obtención de los metales más electropositivos: alcalinos, alcalinotérreos y aluminio 318
- 14-12. Obtención de los metales de los grupos del Ti al Mn 319
- 14-13. Obtención del hierro 319
- 14-14. Beneficio de menas sulfuradas 320
- 14-15. Metales de la mena del platino 321
- 14-16. Separación de lantánidos y actínidos 322

III. COMBINACIONES DE LOS ELEMENTOS NO METÁLICOS 325**15. Hidruros volátiles. Aspectos generales 327****I. HIDRUROS VOLÁTILES 327**

- 15-1. Características de las moléculas 328
- 15-2. Naturaleza del enlace 328
- 15-3. Momento dipolar 330
- 15-4. Enlace de hidrógeno 333
- 15-5. Aspectos químicos generales de los hidruros volátiles 338

16. Combinaciones hidrogenadas de los halógenos 343

- 16-1. Características de las moléculas y naturaleza del enlace 343
- 16-2. Propiedades de los hidruros de los halógenos 344

- 16-3. Propiedades de las disoluciones acuosas de los hidruros de los halógenos 347
- 16-4. Métodos de obtención de los hidruros de los halógenos 350

17. El agua y los hidruros de los elementos del grupo del azufre 353

- 17-1. Características de la molécula de agua 353
- 17-2. El enlace en la molécula de agua 354
- 17-3. La estructura del hielo 355
- 17-4. El agua líquida 358
- 17-5. Propiedades químicas del agua 359
- 17-6. El agua en los compuestos químicos 361
- 17-7. Agua pesada 362
- 17-8. El agua en la naturaleza 363
- 17-9. Tecnología química del agua 365
- 17-10. Hidruros de los elementos del grupo del azufre 365
- 17-11. Sulfanos 367

18. Amoníaco y otros hidruros de nitrógeno. Hidruros de los elementos del grupo del fósforo 369

I. AMONIACO E HIDRUROS ANÁLOGOS DEL GRUPO DEL FÓSFORO 370

- 18-1. Características de la molécula NH_3 y naturaleza del enlace 370
- 18-2. Propiedades del amoníaco 372
- 18-3. Síntesis del amoníaco 376
- 18-4. Aplicaciones del amoníaco 378
- 18-5. Hidruros de los elementos del grupo del fósforo, semejantes al amoníaco 378
- 18-6. Derivados de alquilo y arilo de los hidruros del grupo del fósforo 380
- 18-7. Hidroxilamina 381

II. OTROS HIDRUROS DE NITRÓGENO 383

- 18-8. Hidracina 383
- 18-9. Diimida 385
- 18-10. Ácida de hidrógeno 385

19. Hidruros de los elementos de los grupos del boro y del silicio 389

I. BORANOS 390

- 19-1. Composición molecular de los boranos 390
- 19-2. Estructura molecular y enlace químico de los boranos 390
- 19-3. Propiedades de los boranos 399
- 19-4. Obtención y aplicaciones técnicas de los boranos 403

II. DERIVADOS DE LOS BORANOS 404

- 19-5. Hidroboratos 404

19-6. Heteroboranos 410

III. DERIVADOS HETEROCÍCLICOS DE LOS BORANOS 417

19-7. Boraceno 417

IV. HIDRUROS DE LOS ELEMENTOS DEL GRUPO DEL ALUMINIO 422

19-8. Alanos, galanos, y derivados 422

V. HIDRUROS DE LOS ELEMENTOS DEL GRUPO DEL SILICIO 423

19-9. Silanos, germanos, estanos 423

20. Combinaciones halogenadas de los elementos no metálicos 425

20-1. Combinaciones de los halógenos entre sí 425

20-2. Combinaciones halogenados de los elementos del grupo del azufre 431

20-3. Compuestos halogenados del nitrógeno 435

20-4. Compuestos halogenados de los elementos del grupo del fósforo 437

20-5. Compuestos halogenados de silicio y de boro 442

21. Compuestos oxigenados de los no metales 445

I. COMPUESTOS OXIGENADOS DE LOS HALÓGENOS 446

21-1. Composición química de los óxidos y oxoácidos de los halógenos 446

21-2. Estructura y enlace químico de los oxoaniones del cloro 446

21-3. Estructura y enlace químico de los óxidos del cloro 448

21-4. Propiedades de los óxidos, oxoácidos y oxosales del cloro 449

21-5. Compuestos oxigenados del bromo y del yodo 456

21-6. Compuestos oxigenados del flúor 461

II. COMPUESTOS OXIGENADOS DE LOS ELEMENTOS DEL GRUPO DEL AZUFRE 462

21-7. Composición química de los óxidos y oxoácidos de los elementos del grupo del azufre 462

21-8. Estructura y propiedades de los óxidos del azufre 463

21-9. Estructura y propiedades de los oxoácidos y oxosales del azufre 470

21-10. Estructura y propiedades de los óxidos del selenio, telurio y polonio 483

21-11. Oxoácidos y oxosales de selenio y telurio 485

III. COMPUESTOS OXIGENADOS DEL NITRÓGENO 489

21-12. Composición química de los óxidos y oxoácidos del nitrógeno 489

21-13. Óxido nitroso 489

21-14. Óxido nítrico 492

21-15. Bióxido de nitrógeno y tetróxido de dinitrógeno 495

21-16. Ácido nítrico y pentóxido de dinitrógeno 499

21-17. Nitratos 504

21-18. Ácido nitroso y trióxido de dinitrógeno 505

21-19. Ácido hiponitroso o hiponitritos 508

IV. COMPUESTOS OXIGENADOS DE LOS ELEMENTOS DEL GRUPO DEL FÓSFORO 509

- 21-20. Óxidos de fósforo 509
- 21-21. Oxoácidos de fósforo 511
- 21-22. Compuestos oxigenados de arsénico, antimonio y bismuto 517

V. COMPUESTOS OXIGENADOS DEL CARBONO 519

- 21-23. Óxidos de carbono 519
- 21-24. Ácido carbónico y carbonatos 524

22. Combinaciones de los restantes elementos no metálicos entre sí 529

- 22-1. Compuestos azufre-nitrógeno 529
- 22-2. Sulfuros de los elementos del grupo del fósforo 533
- 22-3. Compuestos azufre-silicio 534
- 22-4. Compuestos azufre-boro 536
- 22-5. Compuestos fósforo-nitrógeno. Fosfacenos 536
- 22-6. Compuestos silicio-nitrógeno 539
- 22-7. Compuestos boro-nitrógeno 541

IV. COMBINACIONES DE LOS ELEMENTOS METÁLICOS 543

23. Compuestos de coordinación 545

I. INTRODUCCIÓN 545

- 23-1. Teoría de Werner 545
- 23-2. Base experimental de la teoría de Werner 546
- 23-3. Clases de ligandos 549

II. ISOMERÍA EN COMPUESTOS DE COORDINACIÓN 552

- 23-4. Isomería de ionización 552
- 23-5. Isomería de solvatación 553
- 23-6. Isomería geométrica. Estereoquímica de complejos de coordinación seis 554
- 23-7. Isomería óptica en complejos de número de coordinación seis 558
- 23-8. Estereoisometría en complejos de número de coordinación cuatro 563

III. ENLACE QUÍMICO EN COMPUESTOS DE COORDINACIÓN 566

- 23-9. Primitiva teoría electrostática 567
- 23-10. Aplicación de la teoría de enlace de valencia 569
- 23-11. Aplicación de la teoría del campo del cristal 573
- 23-12. Aplicación de la teoría de orbitales moleculares 581

IV. REACCIONES QUÍMICAS EN COMPUESTOS DE COORDINACIÓN 585

- A. ASPECTOS TERMODINÁMICOS 586
- 23-13. Estabilidad en estado gaseoso 586

- 23-14. Estabilidad en disolución 587
- 23-15. Efecto quelato 589
- B. ASPECTOS CINÉTICOS 591
- 23-16. Mecanismo de las reacciones de complejos octaédricos 592
- 23-17. Mecanismo de las reacciones de complejos cuadrados 596

24. Carbonilos y nitrosilos metálicos. Otros complejos con ligandos aceptores π 599

I. CARBONILOS BINARIOS MONONUCLEARES 599

- 24-1. Estructura molecular 599
- 24-2. Naturaleza del enlace 600
- 24-3. Propiedades 604
- 24-4. Obtención 604

II. CARBONILOS POLINUCLEARES Y DERIVADOS 604

- 24-5. Carbonilos polinucleares 605
- 24-6. Aniones carbonilatos 609
- 24-7. Hidruros carbonilos 611
- 24-8. Haluros carbonilos 612
- 24-9. Derivados de carbonilos con bases de Lewis 613
- 24-10. Obtención de carbonilos polinucleares 614

III. NITROSILOS 614

- 24-11. Nitrosil-carbonilos metálicos 615

IV. OTROS COMPLEJOS CON LIGANDOS ACEPTORES π 617

- 24-12. Complejos con nitrógeno molecular (dinitrógeno) 617
- 24-13. Cianuros complejos 618

25. Compuestos organometálicos 623

I. COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS DE LOS ELEMENTOS DE TRANSICIÓN 624

- 25-1. Nomenclatura y notación 624
- 25-2. Compuestos con sólo enlaces σ metal-carbono 625
- 25-3. Compuestos con enlace metal-olefinas 626
- 25-4. Compuestos con enlace metal-poliolefinas 628
- 25-5. Compuestos de pentadienilo 631
- 25-6. Compuestos con otros anillos aromáticos 636
- 25-7. Compuestos de elementos de transición con iones poliédricos nido-carboranos 638

II. COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS DE LOS RESTANTES ELEMENTOS METÁLICOS 641

- 25-8. Compuestos organometálicos iónicos 641
- 25-9. Compuestos organometálicos covalentes polimerizados 642
- 25-10. Compuestos organometálicos covalentes monómeros 643

III. REACCIONES QUÍMICAS CATALIZADAS POR COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS 645

- 25-11. Aspectos generales del mecanismo catalítico 645
- 25-12. Hidrogenación de olefinas 646
- 25-13. Reacciones de isomerización 646
- 25-14. Oxidación de olefinas 647
- 25-15. Polimerización de olefinas 648

26. Hidruros metálicos 649

- 26-1. Hidruros iónicos 650
- 26-2. Hidruros metálicos 651
- 26-3. Hidruros con enlace covalente metal-hidrógeno 654

27. Haluros metálicos 657**I. HALUROS METÁLICOS SIMPLES MÁS FRECUENTES 657**

- 27-1. Haluros de metales monovalentes 657
- 27-2. Haluros de metales bivalentes 668
- 27-3. Haluros de los metales trivalentes 677
- 27-4. Haluros de los metales tetravalentes 680
- 27-5. Haluros metálicos de valencia superior a cuatro 682

II. HALUROS CON ENLACE METAL-METAL 686

- 27-6. Haluros con enlace metal-metal, binucleares 687
- 27-7. Haluros con enlace metal-metal, trinucleares 690
- 27-8. Haluros con enlace metal-metal, exanucleares 691
- 27-9. Criterios experimentales sobre la existencia de enlace metal-metal 692
- 27-10. Factores necesarios para la formación de enlace metal-metal, en haluros 692

28. Óxidos binarios metálicos 695**I. ÓXIDOS DE METALES MONOVALENTES 696**

- 28-1. Óxidos de metales alcalinos 696
- 28-2. Óxidos M_2O con estructuras polarizadas 697
- 28-3. Óxidos de tipo cuprita 697

II. ÓXIDOS DE METALES BIVALENTES 699

- 28-4. Óxidos con estructura tipo wurtzita 699
- 28-5. Óxidos con estructura tipo cloruro sódico 700
- 28-6. Monóxidos metálicos con estructuras laminares y en cadenas 709

III. ÓXIDOS DE LOS METALES TRIVALENTES 712

- 28-7. Sesquióxidos con estructuras tridimensionales 713
- 28-8. Sesquióxidos de arsénico y antimonio 716

IV. ÓXIDOS DE LOS METALES TETRAVALENTES 717

- 28-9. Bióxidos de tipo fluorita 718
- 28-10. Bióxidos de tipo rutilo 720

V. ÓXIDOS DE METALES CON VALENCIA SUPERIOR A CUATRO 723

28-11. Pentóxidos metálicos 723

28-12. Trióxidos metálicos 724

28-13. Eptóxidos metálicos 727

28-14. Tetróxidos metálicos 727

29. Óxidos mixtos 729

I. ÓXIDOS MIXTOS ABO_2 DERIVADOS DE ESTRUCTURA CLORURO SÓDICO O WURTZITA 730

29-1. Óxidos mixtos con los átomos metálicos en el mismo estado de oxidación 730

29-2. Óxidos mixtos ABO_2 con los átomos metálicos en diferente estado de oxidación 731

II. ÓXIDOS MIXTOS ABO_3 , DERIVADOS DE LA ESTRUCTURA TIPO CORINDON. ILMENITAS 732

29-3. Óxidos mixtos de tipo ilmenita 733

III. ESPINELAS, AB_2O_4 733

29-5. Clases de espinelas 734

29-6. Factores determinantes de la estructura de las espinelas 735

29-7. Propiedades de las espinelas 737

IV. ÓXIDOS MIXTOS ABO_3 DERIVADOS DE LA ESTRUCTURA TRIÓXIDO ReO_3 . PEROVSQUITAS 738

29-8. Caracteres estructurales de las perovskitas 738

29-9. Propiedades de las perovskitas 739

V. ÓXIDOS DERIVADOS DE LA ESTRUCTURA TIPO PEROVSQUITAS. "BRONCES" 740

29-10. Caracteres estructurales de los óxidos bronces 741

29-11. Propiedades de los óxidos bronces 741

30. Hidróxidos metálicos y compuestos relacionados. Hidroxióxidos e hidroxisales 745

I. HIDRÓXIDOS METÁLICOS 745

30-1. El ion OH^- en los cristales de hidróxidos metálicos 746

30-2. Características estructurales de los hidróxidos metálicos 746

30-3. Propiedades de los hidróxidos metálicos 748

30-4. Métodos de obtención de los hidróxidos metálicos 750

II. HIDROXIÓXIDOS 751

30-5. Caracteres estructurales de los hidroxióxidos 751

30-6. Propiedades de los hidroxióxidos metálicos 754

III. HIDROXISALES 754

30-7. Estructuras cristalinas de las hidroxisales 755

30-8. Características de los cristales y propiedades 759

31. Silicatos y boratos 761**I. SILICATOS 761**

- 31-1. Aspectos generales de las estructuras de los silicatos 761
- 31-2. Clasificación de los silicatos 763
- 31-3. Silicatos con aniones discretos 764
- 31-4. Silicatos con aniones lineales o en cadenas, de longitud indefinida 765
- 31-5. Silicatos con aniones laminares 767
- 31-6. Silicatos de redes tridimensionales 774
- 31-7. Zeolitas 780
- 31-8. Ultramarinas 783

II. BORATOS 785

- 31-9. Ácido bórico 785
- 31-10. Trióxido de boro 787
- 31-11. Boratos con aniones discretos 788
- 31-12. Boratos con estructura en cadenas 790
- 31-13. Boratos con estructura laminar 790
- 31-14. Boratos con redes tridimensionales 791

**32. Derivados oxigenados de metales en alto estado de oxidación.
Iso y hetero-poliácidos 793****I. OXOANIONES SIMPLES DE ÁTOMOS METÁLICOS 794**

- 32-1. Oxoácidos y oxosales del grupo Mn 794
- 32-2. Ácido crómico y cromatos 796

II. ISOPOLIANIONES 798

- 32-3. Métodos experimentales de formación e identificación de isopolianiones 798
- 32-4. Estructura de los isopolianiones 800

III. HETEROPOLIANIONES 804

- 32-5. Clases y estructura de los heteropolianiones 804
- 32-6. Propiedades generales de los heteropoliácidos y sus sales 805

33. Peróxido de hidrógeno y peroxi-compuestos 807

- 33-1. Peróxido de hidrógeno 807
- 33-2. Peróxido de los metales alcalinos y alcalinotérreos 810
- 33-3. Peroxocompuestos de elementos de transición 811
- 33-4. Peroxoácidos y peroxosales de elementos no metálicos 817

34. Sulfuros metálicos 821

- 34-1. Sulfuros iónicos 821
- 34-2. Sulfuros de los elementos de transición *d* 825
- 34-3. Sulfuros de los elementos metálicos de las series *p* 835

35. Nitruros, carburos y boruros metálicos 841**I. CARBUROS Y NITRUROS METÁLICOS 841**

35-1. Clasificación de carburos y nitruros metálicos 841

35-2. Carburos y nitruros iónicos 842

35-3. Carburos y nitruros intersticiales 844

35-4. Carburos de hierro 849

II. BORUROS METÁLICOS 854

35-5. Clasificación de boruros metálicos 854

35-6. Características estructurales de los boruros metálicos 855

35-7. Propiedades de los boruros metálicos 856

Bibliografía 859**Índice alfabético 861**

PARTE GENERAL

1

Estructura electrónica del átomo

I. ANTECEDENTES

El conocimiento de la estructura electrónica del átomo tiene su origen en la teoría de los cuantos de Planck (1900) y en un conjunto de datos experimentales entre los que destacan, de una parte, los fenómenos radiactivos y las descargas eléctricas en el seno de gases enrarecidos —como fuentes de información sobre los constituyentes del átomo— y, de otra, los espectros atómicos, las investigaciones de las trayectorias de partículas alfa al atravesar láminas metálicas (realizadas en los laboratorios de Rutherford en 1911) y los experimentos de Franck y Hertz (1912) —como datos para el conocimiento de la estructura atómica—.

1-1. Energía radiante

Una generalización de la teoría de los cuantos de Planck, hecha por Einstein (1905) para explicar el llamado efecto fotoeléctrico, establecía que las radiaciones están constituidas de partículas —que llamó fotones— las cuales poseen una onda electromagnética asociada. La energía ε de un fotón está relacionada con la frecuencia ν de la onda asociada por la ecuación:

$$\varepsilon = h\nu \tag{1-1}$$

en la que h es la constante de Planck.

Si todos los fotones de un haz luminoso fueran iguales (lo que se llama radiación monocromática) la energía de dicho haz sería:

$$\Delta E = n\varepsilon$$

donde n —número de fotones que constituyen el haz— habrá de ser un número entero. De acuerdo con esto, la energía ΔE de una radiación monocromática no puede tener cualquier valor, sino sólo valores que sean múltiplos enteros de la energía ϵ del fotón constituyente de la radiación.

La constante de Planck, h , que figura como constante de proporcionalidad en la Ec. (1-1) tiene (como indica dicha ecuación) las dimensiones de la magnitud física llamada *acción*: producto de energía ϵ , por tiempo $1/\nu$. Su valor es $h = 6,6256 \cdot 10^{-34}$ J s.

Planck había establecido, como base de su teoría, que la *acción* es una magnitud física discontinua; sólo podía tener valores que fueran múltiplos enteros de la acción elemental h ; es decir, valores: nh ($n = 1, 2, 3, \dots$).

1-2. Espectros atómicos

Cuando se suministra energía a una sustancia —mediante la llama de un mechero o descargas eléctricas— se convierte en un emisor de radiaciones. Al analizar con un espectroscopio un haz muy fino de estas radiaciones (obtenido mediante una rendija) pueden observarse, sobre una pantalla adecuada, líneas luminosas; también pueden fotografiarse o quedar registradas mediante un espectrómetro.

El análisis espectroscópico muestra, por tanto, que al recibir energía, la sustancia no emite radiaciones de todas las frecuencias —ya que si así fuera, se obtendría un espectro continuo, como el de la luz blanca— sino sólo radiaciones de determinadas frecuencias, que al quedar separadas por el medio dispersante del espectroscopio después de pasar por la rendija, producen las líneas observadas. La posición de estas líneas depende de su frecuencia.

Cada elemento químico —tanto en estado elemental, como combinado con otros elementos— produce un espectro característico, superpuesto al de los demás elementos presentes. Como a cada elemento químico corresponde una clase determinada de átomos, era lógico pensar que la producción de los espectros de emisión, en la forma indicada, fuera una propiedad de los átomos. Por eso se denominaron *espectros atómicos*.

El examen de los espectros atómicos puso de manifiesto la existencia de ciertas relaciones entre las frecuencias de las líneas espectrales observadas. Ritz (1908) mostró que las frecuencias de las líneas del espectro del hidrógeno podían calcularse mediante la ecuación

$$\nu = Rc \left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{x^2} \right) \quad (1-2)$$

en la que R es una constante empírica —llamada constante de Rydberg cuyo valor es $1,0967776 \cdot 10^{-7} m^{-1}$. Al hacer, en la fórmula anterior $a = 1$, y dar a x los valores: 2, 3, 4 ..., se obtienen las frecuencias de la serie de líneas del espectro ultravioleta del hidrógeno —la llamada serie de Lyman—; al hacer $a = 2$, y dar a x los valores 3, 4, 5 ... resultan las frecuencias de la serie de líneas del espectro visible —llamada serie de Balmer—; para $a = 3$, y $x = 4, 5, 6 \dots$, resultan las frecuencias de la serie de líneas del espectro infrarrojo —llamada serie de Paschen—; y así, sucesivamente.

1-3. La existencia de estados energéticos discretos en el átomo

El estado energético de un sistema material queda definido por su contenido total de energía; si cambia el contenido de energía, se dice que el sistema ha cambiado de estado energético.

Experimentos realizados por Franck y Hertz (1912) consistentes en hacer pasar un haz de rayos catódicos a través de un gas monoatómico (por ejemplo, xenon) pusieron de manifiesto que los átomos no pueden recibir cualquier cantidad de energía mediante choque con electrones, sino sólo cantidades determinadas, que podían medirse con el dispositivo experimental empleado. Se comportan, por consiguiente, como si sólo pudieran adoptar determinados estados energéticos, con valores definidos de energía: $E_0, E_1, E_2 \dots$

Es importante hacer notar que, según lo indicado, la existencia de estados energéticos discretos, en el átomo, ha de considerarse como un hecho experimental (por estar directamente relacionado con ciertos datos procedentes de la experimentación, entre ellos, el ya citado de Franck y Hertz) con independencia de cualquier teoría sobre la configuración o estructura electrónica de los átomos. Se trata de una propiedad fundamental de éstos, puesta de manifiesto por métodos experimentales.

1-4. Interpretación fenomenológica de los espectros atómicos

La producción de los espectros atómicos ha de considerarse como un fenómeno de intercambio de energía entre el átomo y el medio exterior. Los átomos, constitutivos de las sustancias químicas, absorben energía del foco utilizado para la producción de los espectros y la emiten en forma de radiaciones electromagnéticas, que son formas de energía.

Cada línea del espectro ha de atribuirse a un cambio del contenido de energía o estado energético de los átomos. Al absorber energía el átomo pasará, del estado energético correspondiente, a otro estado E'' , de mayor energía; y, como cualquier sistema físico, tenderá espontáneamente a reducir su contenido de energía pasando, desde ese nuevo estado a otro, E' , de menor energía. Bohr estableció (de acuerdo con las ideas utilizadas por Einstein, para la explicación del efecto fotoeléctrico) que la energía perdida por el átomo, en este último proceso, $E''-E'$, es emitida en forma de radiación electromagnética —por tanto, de un fotón— cuya frecuencia vendrá dada —de acuerdo con la Ec. (1-1)— por:

$$E'' - E' = \epsilon = h\nu \quad (1-3)$$

Como los átomos sólo pueden adoptar determinados estados energéticos, esas diferencias de energía y, por tanto, las frecuencias de las radiaciones emitidas, habrán de tener valores discretos, de acuerdo con lo observado en los espectros atómicos.

La Fig. 1-1 es una representación esquemática de cambios de energía, en el átomo, que, de acuerdo con el mecanismo indicado, serían el origen de la emisión de fotones y, por tanto, de líneas espectrales. Como en las cantidades de sustancia que se emplean en las experiencias espectroscópicas hay un número muy grande de átomos, y cada uno de ellos está constantemente absorbiendo energía y emitiendo radiaciones, se comprende que se estén produciendo, simultáneamente, todos los cambios energéticos posibles y, cada uno de ellos, en muchos átomos a la vez.

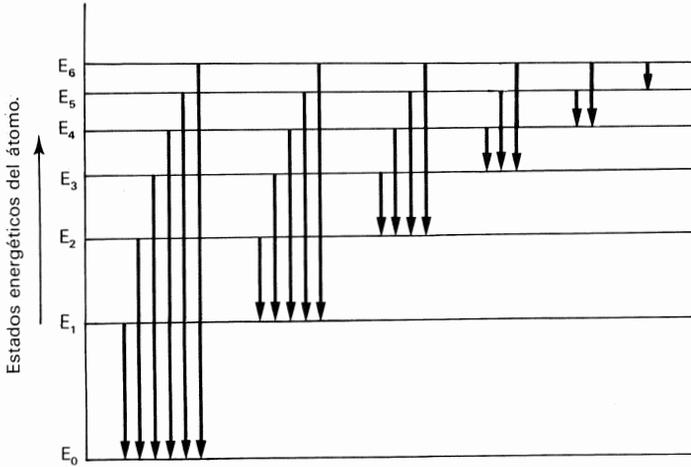


FIG. 1-1 Representación esquemática de cambios de energía del átomo, que son origen de líneas del espectro.

Aunque la referida interpretación de los espectros atómicos, debida a Bohr, figura como parte integrante de su teoría del átomo, tiene, no obstante, su significación independiente de ésta. Resulta de la aplicación de la teoría general de la frecuencia de Planck-Einstein (Ec. (1-3)) a los cambios de energía entre los estados energéticos del átomo, puestos de manifiesto por vía experimental. Puede considerarse, por tanto, con independencia y como previa a cualquier teoría sobre la estructura electrónica del átomo.

1-5. Interpretación teórica de los estados energéticos del átomo. Teoría atómica de Bohr

La teoría de Bohr (1913) sobre el átomo de hidrógeno (el más sencillo) consistía en suponer que los estados energéticos del átomo son órbitas que el electrón describe alrededor del núcleo; con las limitaciones impuestas por la teoría de los cuantos de Planck, como se indica a continuación.

La idea de que los electrones describen órbitas alrededor del núcleo fue establecida por Rutherford (1911) para explicar los datos obtenidos de las investigaciones sobre trayectorias de partículas alfa, al pasar a través de láminas metálicas. Según el modelo mecánico de Rutherford, en cada punto de la órbita del electrón, en su movimiento alrededor del núcleo —supuesto éste fijo—, la atracción electrostática es igual a la fuerza centrífuga:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \quad (1-4)$$

(m = masa del electrón; r = radio de la órbita; v = velocidad del electrón, y e = carga de éste, igual a la del protón).

La energía E del electrón (que es la energía del átomo, al considerar el núcleo fijo) será igual a la suma de su energía cinética y su energía potencial:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{r} \quad (1-5)$$

Si se supone que los estados energéticos son órbitas electrónicas, era necesario admitir que el electrón no puede girar en cualquier órbita, en su movimiento alrededor del núcleo, sino sólo en ciertas órbitas: las correspondientes a los estados energéticos $-E_0, E_1, E_2 \dots$ — observados.

Era necesario disponer de un criterio de selección de las órbitas posibles. El supuesto o postulado más importante de la teoría de Bohr consistió en establecer que sólo son posibles las órbitas que cumplan las condiciones cuánticas: la *acción* del electrón en una revolución completa —energía por tiempo, o bien, cantidad de movimiento por longitud de la órbita— ha de ser un múltiplo entero, de la constante, h , de Planck. Aplicado a órbitas circulares se tendrá:

$$\begin{aligned} 2\pi r m v &= n h && \text{o sea:} \\ r m v &= p = \frac{n h}{2\pi} && (n = 1, 2, 3 \dots) \end{aligned} \quad (1-6)$$

en la que p representa el momento angular del electrón.

Por tanto, el electrón no podrá describir, en su movimiento alrededor del núcleo una órbita cualquiera, sino sólo aquéllas que cumplan las condiciones expresadas en la Ec. (1-6). El radio de estas órbitas se obtiene eliminando v de las Ec. (1-4) y (1-6):

$$r = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} n^2 \quad (n = 1, 2, 3 \dots) \quad (1-7)$$

El quebrado que figura en esta expresión es una constante, que puede calcularse a partir de constantes universales. Los valores del radio son iguales a esa constante, o a los múltiplos de ella, que expresa la ecuación.

Los valores de la energía E , correspondientes a cada una de dichas órbitas, se obtienen de la Ec. (1-5) eliminando v y r , mediante la (1-4) y la (1-6); la expresión que resulta es:

$$E = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \frac{1}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3 \dots) \quad (1-8)$$

que son los valores correspondientes a los estados energéticos, puestos de manifiesto por vía experimental. El número n , cuyos valores determinan la órbita del electrón (Ec. (1-7)) y su energía (Ec. (1-8)) (define, por tanto, el estado del sistema) había recibido en la teoría de Planck, el nombre de *número cuántico*.

A partir de la Ec. (1-3) y de la (1-8) (llamando a , a los valores de n correspondientes a E' y x , a los de E'') se tiene:

$$v = \frac{E'' - E'}{h} = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{x^2} \right)$$

haciendo en esta ecuación:

$$\frac{2\pi^2 me^4}{h^3} = Rc$$

resulta la Ec. (1-2), obtenida empíricamente por Ritz; el valor de R calculado por el cociente indicado, en el que sólo figuran constantes universales, coincide con el calculado empíricamente de datos espectroscópicos. Había, por tanto, concordancia entre los resultados de la teoría y los datos experimentales.

1-6. Estados estacionarios

Para llegar a estos resultados, Bohr tuvo que admitir que mientras el electrón describe cualquiera de las órbitas previstas —las que cumplen las condiciones cuánticas— no emite energía (en contra de lo que era de prever por las leyes del electromagnetismo). Los cambios de energía sólo se producen cuando el electrón pasa de una órbita a otra. Cuando el átomo absorbe energía, el electrón pasa de una órbita de menor energía (más próxima al núcleo) a otra más rica en energía, más externa; cuando se produce el tránsito inverso, el átomo emite energía en forma de radiación electromagnética.

Las órbitas de Bohr son *estados estacionarios*; en ellos, el estado del electrón no cambia con el tiempo.

1-7. Generalización de la teoría de Bohr

El estudio detallado del espectro del átomo de hidrógeno y el llamado efecto Zeeman (1896) pusieron de manifiesto que existían más líneas de las previstas por la teoría de Bohr. Este hecho debía interpretarse —con las ideas de Bohr— como señal de que había más órbitas de las que se deducen de la teoría y, por ello, mayor número de tránsitos electrónicos, que son origen de las líneas del espectro.

Al considerar sólo órbitas circulares, el átomo de hidrógeno era un sistema de una sola variable; ya que para determinar los estados del electrón bastaba fijar los valores del radio de las órbitas; y era suficiente un solo número cuántico, cuyos valores determinarían los valores del radio: la variable única del sistema.

Sin embargo, de acuerdo con las condiciones mecánicas expresadas en la Ec. (1-4), había que admitir que el electrón describe órbitas elípticas, con el núcleo en uno de los focos, como en los sistemas planetarios. De este modo, el átomo sería un sistema de dos variables (para determinar una elipse son necesarios valores de dos parámetros: los semiejes mayor y menor) y sería necesario el empleo de dos números cuánticos.

El método de cuantización de Planck —que Bohr había utilizado— sólo era aplicable a sistemas de una sola variable, o un solo grado de libertad (ésta era la razón por la que Bohr había adoptado órbitas circulares). Era necesario, generalizar el método de cuantización de Planck, para poderlo aplicar a sistemas de más de una variable. Esto fue realizado, simultáneamente, por Wilson (1915) y Sommerfeld (1916). Este último lo aplicó al átomo de hidrógeno, para órbitas elípticas, según las