

SILICIO (1)

Q. Farmacéutico ADOLFO LEPORE

Peso atómico = 28.06 Nº de orden = 14

Isótopos Si²⁸ Si²⁹ Si³⁰ Valencia = 4

GENERALIDADES — El nombre silicio proviene de la palabra latina **Silex** que equivale a **piedra silícea**, sin embargo en el año 1810, Berzélius que lo descubrió le había dado el nombre de **Kiesel** que fué abandonado por la denominación actual.

El **silicio** integra junto al **germanio** el grupo de semimetales del **grupo 4 b** del sistema periódico largo, es decir que sus propiedades están comprendidas entre las de los metales típicos y los metaloides típicos; o sea que integra con el Boro, único semimetal del grupo 3 b y el arsénico y antimonio, semimetales del grupo de nitrogenoides ó 5 b, el conjunto de 5 elementos denominados por la razón antedicha Semimetales (tabla 1).

Al silicio le corresponde el 2º lugar en abundancia, como integrante de la corteza terrestre, siendo el 1º ocupado por el oxígeno.

El silicio es el componente característico del mundo mineral, de la misma manera que el carbono lo es del orgánico.

3b	4b	5b
B	C	N
	Si	P
Ga	Ge	As
In	Sn	Sb
Tl	Pb	Bi

Tabla 1

Hecho el análisis, con la mayor exactitud posible, de las sustancias que componen la Tierra y que son accesibles al hombre, tanto en la parte sólida, como en la líquida o en la gaseosa, se ha visto que los elementos que la constituyen están en la siguiente proporción. (tabla 2)

1. Oxígeno	8	49.42	
2. SILICIO	14	25.75	
3. Aluminio	13	7.50	
4. Hierro	26	4.71	
5. Calcio	20	3.40	
6. Sodio	11	2.65	
7. Potasio	19	2.40	
8. Magnesio	12	1.94	
9. Hidrógeno	1	0.88	98.65%
10. Titanio	22	0.58	
11. Cloro	17	0.19	
12. Fósforo	15	0.12	
13. CARBONO	6	0.09	
14. Manganeso	25	0.08	
15. Azufre	16	0.05	
16. Bario	56	0.05	
17. Cromo	24	0.04	
18. Nitrógeno	7	0.03	
			99.88 %
		Los 74 elementos restantes	0.12 %
			100 %

De la Tabla Nº 2 se sacan consecuencias interesantísimas, por ejemplo, del 99.88 % que corresponden a los 18 elementos citados, el 86.03 % corresponde a elementos que tienen número atómico par y solamente el 13.85 % a elementos con número atómico impar. Por otra parte, a pesar de que aparentemente el carbono, elemento fundamental del mundo orgánico, parece ser abundantísimo, es mucho

$$\begin{aligned} \text{Si} &= 25.75 \% \\ \text{menos abundante que el silicio} &= \frac{0.09}{286} \\ \text{C} &= 0.09 \% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Lo mismo pasa con el hidrógeno componente de} \\ \text{la inmensa cantidad de agua que hay en la corteza} \\ \text{terrestre} &= \frac{0.88}{29} \text{ y con el nitrógeno} \\ \text{H} &= 0.88 \% \end{aligned}$$

(1) El objeto fundamental de este trabajo es el estudio de los ácidos silícicos y los silicatos y las teorías actuales de su constitución; pero he creído necesario estas ideas preliminares, para el entendimiento de mi objeto.

$$\begin{aligned} \text{Si} &= 25.75 \\ \text{componente de la atmósfera} &= \frac{25.75}{N} = 858 \\ N &= 0.03 \end{aligned}$$

Es necesario no perder de vista, que los datos anteriormente citados tienen un valor relativamente grande porque se refieren en su mayor parte, a la llamada **Biósfera**, llamada así porque, en ella tienen lugar los fenómenos de la vida, es decir que la **biósfera** comprende, la envoltura gaseosa de la tierra o **atmósfera**, la parte líquida (océanos, mares, lagos, ríos, etc.) o **Hidrosfera** y la parte externa (aproximadamente a 2 Kms.) de la superficie sólida o litósfera llamada también **silicatósfera**.

La parte de la Tierra que está por debajo de la **Biósfera**, tiene una composición completamente distinta, esta composición ha podido ser establecida mediante la medida de la velocidad con que se propagan las ondas sísmicas por el interior de las capas terrestres y también haciendo ensayos, de manera que un elemento para saber a que capa corresponde, se le hace atravesar por fases distintas, pero de constitución igual a las naturales, y ver por que fase es retenido, de esta manera es clasificado.

A continuación he construído un **Esquema N° 1** que indica el orden de superposición de las distintas capas, su espesor, su nombre, su densidad media y su constitución fundamental y en la Tabla N° 3, la clasificación de los elementos desde este punto de vista geoquímico.

TABLA 3

ATMOFILOS H — N — Ne — Au — Kr — Xe
 SILICOFILOS o LITOFILOS O — Si — Ti — F — Cl
 Br — I — B — Al — Na — K — Rb — Cs
 Mg — Ca — Sr — Ba — Li
 CALCOFILOS S — Se — Te — Mn — Cu — Zn
 Cd — Pb — Bi — Hg
 SIDEROFILOS Fe — Ni — Co — P — C — Mn
 Mo — Pt — Iv — Os — Cr

Se conoce el porcentaje de los elementos que integran el núcleo metálico con bastante aproximación.

TABLA 4

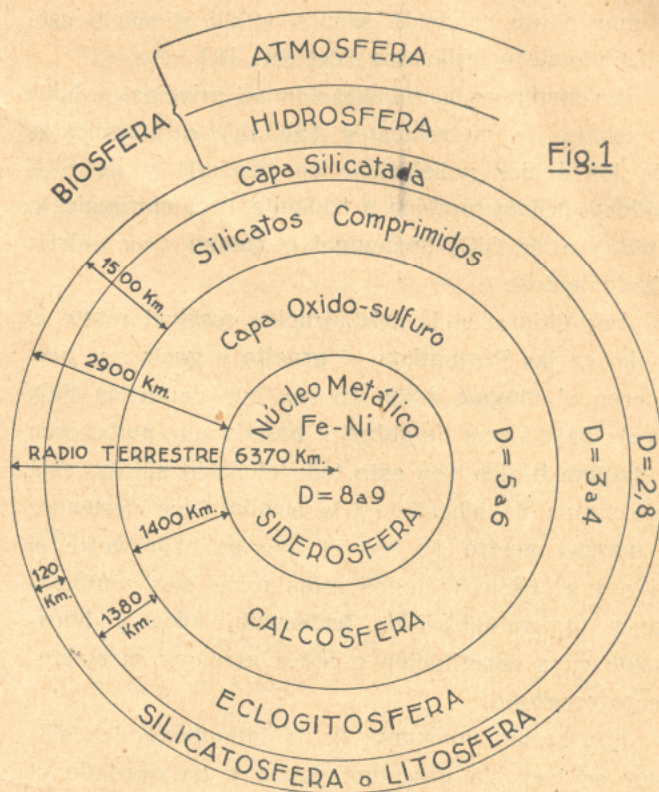
Hierro	88 %
Níquel	8 %
Sulfuro y fosfuro de Fe	3 %
Metales Nobles	1 %
<hr/>	
	100 %

ESTADO NATURAL DEL SILICIO

Como el objeto fundamental de este trabajo, es precisamente el estudio de los silicatos naturales; pero las teorías que aclaran su constitución, uno de

los puntos más complicados de la química mineral, están basadas en diversos hechos y en el estudio de las combinaciones más sencillas del silicio, no daremos aquí, sino algunas nociones generales sobre ellos, para después entrar en su estudio a fondo.

Desde luego que de acuerdo con lo que he ex-



presado en la primera parte de este resumen, donde el Silicio se encuentra en mayor cantidad es en la Litósfera, en ella, cuya composición centesimal damos en la tabla 5; el silicio se encuentra al estado de dióxido de silicio, de ácidos silícicos o de sus sales, los silicatos.

TABLA 5

COMPOSICION DE LA LITOSFERA

Plagioclasa	44.5
Cuarzo	15.
Ortoclase	14.
Anfiboles - Piroxenos y Olivino	13.9
Micas	10.2

contienen Si

Otros minerales	2.4
-----------------	-----

Se admite que cuando la tierra tenía elevada temperatura, estaba formada por una capa gaseosa y dos capas líquidas; siendo la capa líquida exterior la silicatada y la interior constituida por un sistema homogéneo Hierro - Sulfuro de hierro y que por enfriamiento, la capa silicatada no varió en su constitución pero sí la otra que se resolvió en dos capas sólidas, una intermedia rica en sulfuro de hierro y la otra nuclear rica en hierro; de acuerdo con

ésto, se clasifican las rocas en tres grupos:

- a) Las de Primera Cristalización
- b) Las de Cristalización principal
- c) Las de Cristalización residual.

según el orden como se han separado del magma líquido.

De acuerdo con ésto la cristalización primaria es la más pobre en ácido silícico y allí el silicio está al estado de **ortosilicatos** (del SiO_4H_4)

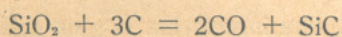
En cambio en la cristalización del principal se halla al estado de **metasilicatos** (SiO_3H_2) o **polisilicatos** (de los ácidos polisilícicos en general) y de SiO_2 **óxido de silicio rómbico o tridimita** (por enfriamiento rápido) o de SiO_2 **hexagonal o cuarzo** (por enfriamiento lento).

Por último en la cristalización residual existe el silicio, en las **Pegmatitas**, el **granito** y **gneis** que pertenecen el **magma ácido** (o sea que contienen SiO_2 libre); bajo forma de **gabro** y **basalto** que pertenecen al **magma básico** (en este todo el ácido silícico está bajo forma de silicato) y la **sienita** (que pertenece al **magma neutro** (o sea el que se halla entre el ácido y el básico); todas estas rocas son combinaciones mineralógicas de **feldespato**, **mica** y **hornblenda** cuya constitución química veremos en el momento oportuno.

Por acción constante de la intemperie, los silicatos se han ido descomponiendo y ha quedado el componente no atacable el SiO_2 al estado de **arena** que puede tener hasta el 99.5% de SiO_2 mientras que algo del ácido silícico o de los silicatos se disuelven en la disgregación de las rocas y pasan al estado coloidal a las aguas (ríos, lagos, mares, etc.). de aquí es fijado por algunas plantas o animales. Algunas plantas como las cañas, el bambú, los juncos, algunos pastos y cereales contienen SiO_2 que le da rigidez a sus tallos: de la misma manera que contienen SiO_2 las plumas de ciertas aves y donde desempeña la misma función que en las plantas. La conocida **tierra de infusorios** es el residuo del ácido silícico que habría sido fijado por organismos inferiores, que al morir ha quedado inatacable por los agentes atmosféricos.

PREPARACION DE SILICIO ELEMENTAL.

El silicio se obtiene generalmente por reducción de su óxido SiO_2 , que como dijimos, la naturaleza lo da en gran cantidad bajo la forma de arena o de cuarzo: es de hacer la salvedad que el elemento que más se usa en otros casos para la reducción de los óxidos que es el C, no sirve en este caso por que se combina al silicio para dar carburo de silicio o carborundo.

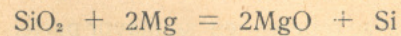


(Esta reacción precisa una temperatura de 2000°)

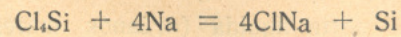
Ahora, según sea el reductor usado, se obtiene en uno u otro caso Silicio amorfo o Silicio cristalizado.

a) Preparación de silicio amorfo

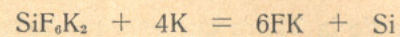
I) Se obtiene cuando se reduce la sílice con magnesio, a elevada temperatura.



II) Cuando se calienta fuertemente sodio o potasio en una atmósfera de tetracloruro de silicio o de tetrafluoruro de silicio



III) Calentando una mezcla de Fluorsilicato de potasio con potasio

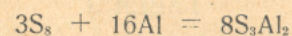


IV) Por combustión del monosilano en el aire

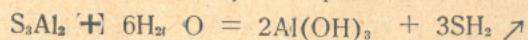


b) Preparación de Silicio cristalizado

I) Por aluminotermia o sea reducción del óxido de silicio por el aluminio en polvo. Generalmente se agrega a la mezcla algo de azufre para elevar más la temperatura, porque el azufre forma con parte del aluminio, una escoria de sulfuro de aluminio, con lo que se puede obtener una temperatura de cerca de 2000°, sobre todo que no se forman productos gaseosos que le robarían calor a la masa reaccionante. Además siempre se calcula un exceso de aluminio, porque de esta manera el silicio formado queda disuelto en él y al enfriar la masa, se obtiene en hermosos cristales, el silicio.

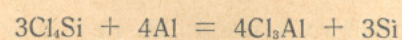


Para separar el silicio de la escoria, se rompe el crisol y se trata la masa por agua, se desprende entonces ácido sulfhídrico, producido por la hidrólisis del sulfuro que en parte se ha formado:

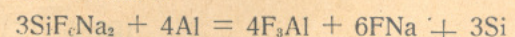


El agua de lavado arrastra el hidróxido de aluminio y los cristales de óxido de aluminio y queda el Silicio mezclado con el aluminio que está en exceso, éste se elimina, tratando la masa por ácido clorhídrico concentrado y caliente que no ataca al silicio, como veremos más adelante.

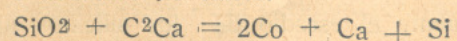
II) Pasando una corriente de tetracloruro de silicio sobre aluminio calentado en atmósfera de hidrógeno.



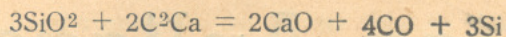
III) Calentando fluorsilicato de potasio o de sodio con aluminio.



IV) En la actualidad la industria obtiene el silicio cristalizado reduciendo el óxido de silicio por el carburo o acetiluro de calcio.



A veces se forma óxido de calcio



El CaO se elimina por HCl que no ataca al Silicio.

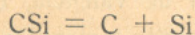
Esta operación se hace en hornos eléctricos; el óxido de carbono se desprende y como la temperatura es muy elevada el calcio se volatiliza y se condensa en las partes frías del horno, dejando el Silicio como residuo.

V) Calentando el Siliciuro de cobre con azufre.



VI) **Por disociación térmica del carborundo.**

Cuando se fabrica el grafito llamado de Acheson que resulta al descomponer el Carburo de silicio a 2250°, el carbón queda como residuo, pero conservando la forma cristalina que tenía el carborundo y el silicio se evapora y se deposita en las partes frías del horno. Esta operación se hace en ausencia absoluta de aire porque sino el silicio forma el óxido correspondiente.



grafito de Acheson

PROPIEDADES FISICAS DEL SILICIO

Primeramente vamos a citar las propiedades que no son comunes al silicio amorfo y al cristalizado; ya la tabla N° 6 da una idea de ello.

En realidad el análisis röntgenospectrográfico o diagramas Laue ha demostrado que el amorfo está constituido por silicio cristalizado dividido muy finamente.

Si amorfo — Densidad: 2,34. Color: Pardo. Forma: Polvo. No conduce la electricidad.

Si cristalizado — Densidad: 2,48. Color: Negro. Forma: Octaedro regulares. Conduce la electricidad.

El silicio tiene un calor atómico bajo (3.8), es decir que junto con el boro, H, carbono y berilio, forma excepción a la ley de Dulong y Petit, o sea que el **Calor atómico = Calor específico × Peso atómico = 6.4**. En otras palabras, es uno de los elementos que más se apartan de la ley.

$$3.8 = 0.135 \times 28$$

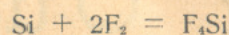
El silicio tiene un volumen atómico igual a 11.4 es decir que le corresponde, como veremos luego, un índice de coordinación = 6.

El silicio cristalizado es muy duro, más duro que el grafito, le corresponde el 7 en la escala de Mohs.

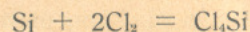
PROPIEDADES QUIMICAS

El silicio es a la temperatura ordinaria un ele-

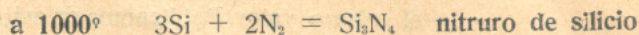
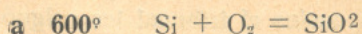
mento inactivo, únicamente lo ataca el fluor formando el halógeno correspondiente, el tetrafluoruro de silicio:



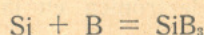
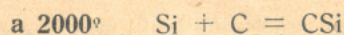
Ahora si se calienta el silicio por encima de 400° se combina con los otros halógenos, por ejemplo: con el cloro da tetracloruro de Si.



El silicio a temperaturas elevadas se combina con los otros elementos, por ejemplo: con el oxígeno, forma el anhídrido silícico.



Por arriba de 2000° se combina con el carbono, dando el carburo de silicio o carborundo y con el boro, para dar boruro de silicio.



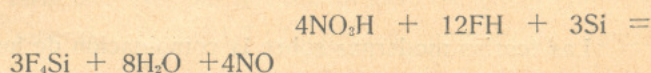
Estos dos siliciuros se pueden obtener fácilmente cristalizados y son cuerpos muy duros, de ahí que se utilicen en la industria para pulir metales, lo mismo que el carburo de Boro B_4C que forma hermosos cristales negros brillantes y que es la sustancia probablemente, más dura que se conoce, de ahí que se emplee para pulir hasta el diamante (10 de la escala de Mohs). Como vemos en la última combinación del silicio citada, no hay correspondencia de valencias, lo mismo pasa cuando el silicio se combina con algunos metales para formar siliciuros: por ejemplo, a la temperatura del rojo blanco, el silicio se combina con el cobre (SiCu_3), hierro (SiFe), litio (SiLi^3), calcio (Si^2Ca), bario (Si^2Ba), estroncio (Si^2Sr), cobalto (Si^3Co), níquel (SiNi), cromo (SiCr^3) manganeso (SiMn).

Vamos a ver ahora, como reacciona el Silicio elemental con los cuerpos compuestos:

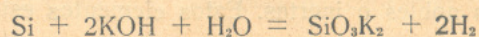
El silicio no reacciona con el agua ni con los ácidos si está cristalizado, pero amorfo, lo ataca únicamente el ácido fluorhídrico:



Una mezcla de FH y NO_3H caliente atacan el silicio en ambas formas



En cambio el silicio es fácilmente atacado por las bases:



(Continúa en el próximo número)