I gruppi dell'azoto e dell'ossigeno

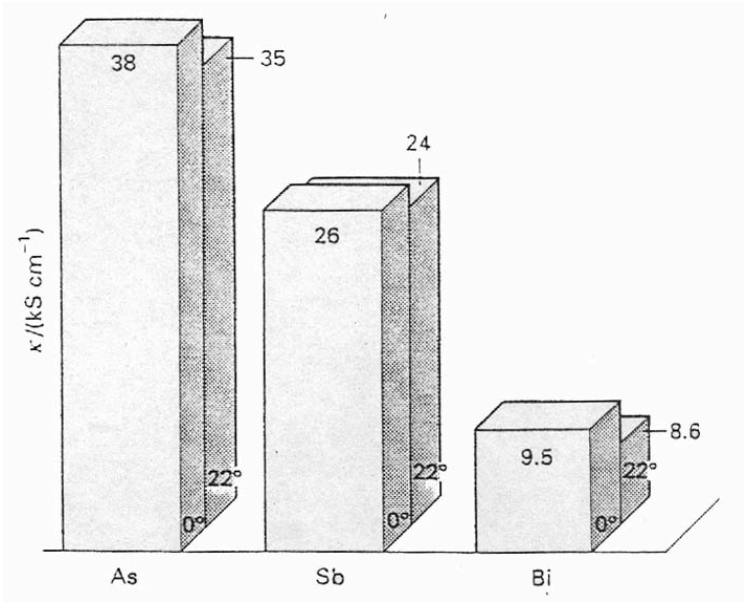
I gruppi 15/V e 16/VI contengono elementi importanti sotto il profilo geologico, della vita e dell'industria. Gli elementi più pesanti sono molto meno abbondanti dei più leggeri perchè si collocano ai *limiti* della *stabilità nucleare.*

Il bismuto (Z = 83) è il più pesante elemento che abbia ancora isotopi stabili. L'isotopo più comune del suo vicino nel gruppo 16, il polonio (Z = 84), ^{210}Po è un forte emettitore di particelle a con $t_{1/2}$ di 138 giorni.

Proprietà degli elementi dei gruppi dell'azoto e dell'ossigeno

	I/ kJ mol^{-1}	cp	Raggio(Å) r_{cov}	Raggio(Å) r_{ion}	Aspetto e Proprietà	Num. di ossidazione comuni
Gr. 15/V						
N	1410	3.04	0.75		Gas (pe -196°)	-**3**,0,+1,+**3**,+**5**
P	1020	2.06	1.10		Solido polimorfo	-3, +3, +**5**
As	953	2.18	1.21		Solido scuro	+**3**,+**5**
Sb	840	2.05	1.41		Solido, lucentezza metallica, fragile	+**3**,+**5**
Bi	710	2.02	1.51		Solido, lucentezza metallica, fragile	+**3**,+**5**
Gr.16/VI						
O	1320	3.44	0.73	1.24*	Gas paramagnetico (p.e. -183 °C)	-**2**, -1, 0
S	1005	2.44	1.04	1.70*	Solido polimorfo giallo	-**2**,0,+4,+**6**
Se	947	2.55	1.17	1.84*	Solido polimorfo	-2,+4,+**6**
Te	875	2.10	1.35	2.07*	Solido argenteo fragile	-2,+4,+**6**
Po					Solido, gli isotopi sono tutti	-2,+2,+4,+6

Il carattere metallico si accentua discendendo lungo i gruppi. Non si tratta però di un andamento netto, perché la conduttività elettrica *diminuisce lungo il gruppo* da As a Bi.
L'andamento normale è il *contrario* perchè negli elementi più pesanti gli intervalli fra i livelli energetici dell'atomo sono minori e questo porta a una separazione minore fra le bande di valenza e di conduzione.



Il comportamento opposto, in questi due gruppi, dipende dal più accentuato carattere direzionale dei legami (più covalenza che carattere metallico).
L'azoto e l'ossigeno differiscono nettamente dagli altri elementi sotto il profilo chimico.

Essi sono fra gli elementi più elettronegativi della tavola periodica. L'ossigeno non raggiunge mai il numero di ossidazione più alto del gruppo (+6), mentre l'azoto, meno elettronegativo, raggiunge il massimo (+5), ma solo in condizioni ossidanti molto più forti di quelle necessarie per i suoi congeneri.

Le piccole dimensioni di N e O li rendono peculiari: es. assai raramente presentano numero di coordinazione > 4 in composti molecolari semplici, mentre i loro congeneri giungono spesso a 5 e 6 (PCl_5, AsF_6^- e SeF_6).

Il Bi richiede un ossidante fortissimo per raggiungere il numero di ossidazione massimo (+5) e nella maggioranza dei suoi composti manifesta il numero di ossídazione +3, come conseguenza della presenza della coppia inerte.

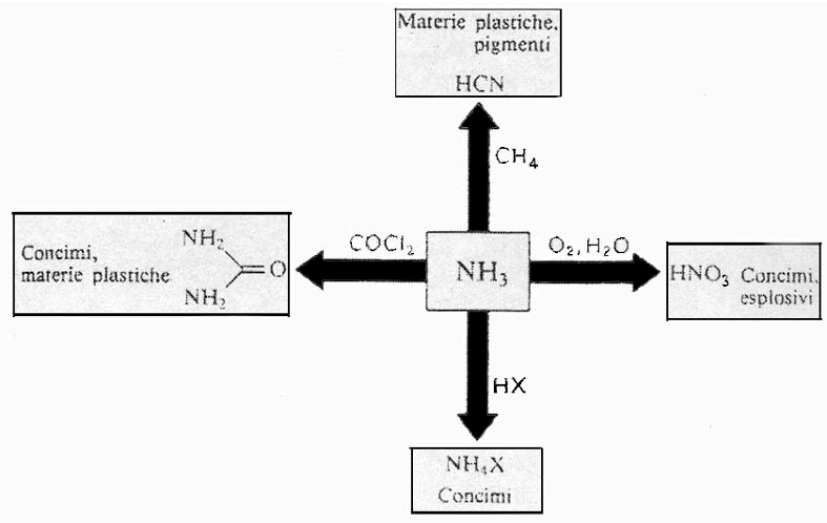
Il gruppo dell'azoto

Produzione e struttura degli elementi

Azoto

L'azoto N_2 è il costituente principale dell'atmosfera (78.1% in volume, 75.5% in peso) e si separa su grande scala per distillazione dell'aria liquida. (E' l'*elemento più abbondante accessibile come* tale all'uomo).
Oltre che come reagente chimico, è usato per la maggior quantità come gas inerte (nelle industrie per la lavorazione dei metalli, la raffinazione del petrolio e il trattamento degli alimenti) e il 10% circa come refrigerante (N_2 liquido, p.e. -196 °C, 77 K).
Pur essendo il prezzo basso, il suo impiego è talmente massiccio da incentivare la ricerca di processi molto economici per la separazione dall'ossigeno.
Già sono usate su piccola scala membrane più permeabilí a O_2 che a N_2, che permettono di effettuare la separazione dei due gas a T ambiente.

L'azoto entra nella catena delle sostanze chimiche di uso industriale e agricolo dopo trasformazione in NH_3, tramite il processo Haber. Una volta «fissato» in questa forma, lo si può trasformare in un'ampia serie di prodotti.



Uno dei punti di maggiore interesse per la ricerca in chimica bioinorganica è lo studio dei meccanismi con cui i batteri riescono a fissare l'azoto atmosferico a T e P ambiente

Fosforo

Con N e K, il fosforo è indispensabile per le piante, ma per la scarsa solubilità dei fosfati, il suolo risulta spesso povero dell'elemento. Nella fabbricazione dei fertilizzanti trova impiego circa l'85% dell'acido fosforico prodotto.

I minerali principali per la produzione di P elementare e dell'acido fosforico sono le roccie fosfatiche, come fluoroapatite, $Ca_5(PO_4)_3F$, e idrossiapatite, $Ca_5(PO_4)_3OH$, che rappresentano i resti insolubili (ossa) di antichi organismi.

L'acido fosforico si può produrre (grezzo) mediante la reazione acido-base fra il minerale e l'acido solforico concentrato:

$$Ca_5(PO_4)_3F + 5H_2SO_4(l) \longrightarrow 3H_3PO_4(l) + 5CaSO_4(s) + HF(aq)$$

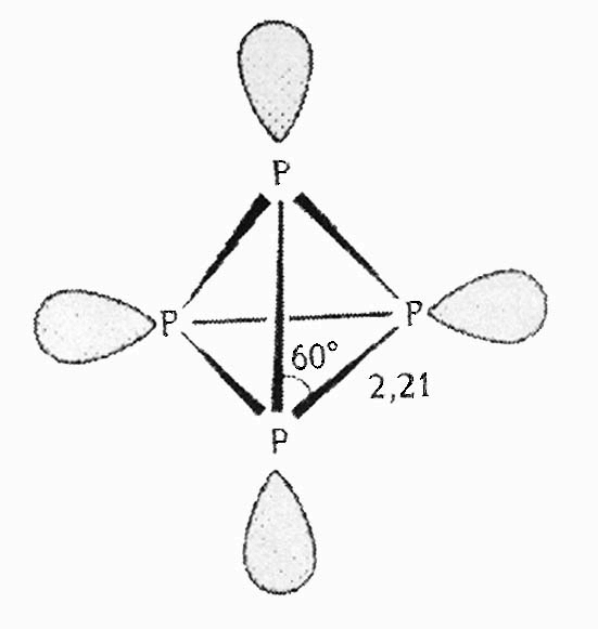
L'acido fosforico puro e la maggior parte dei composti del P si producono dall'*elemento, che è purificabile per sublimazione. Si* parte dal fosfato di calcio grezzo che si riduce con carbone in forno elettrico. Per separare il *calcio come silicato si aggiunge silice* (sabbia):

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C \xrightarrow{1500°C} 6CaSiO_3 + 10CO + P_4$$

ΔH = -3060 kJ/mol di P_4
(Processo Aubertin-Boblique, 1867).
Il processo è complesso, con varie reazioni parallele e successive non ancora comprese interamente.
Alle alte T del forno ad arco la *scoria fonde e si può* estrarla facilmente. Il fosforo vaporizza, viene condensato allo stato solido e conservato sott'acqua per proteggerlo dall'aria.
Il fosforo elementare viene trasformato per ossidazione in P_4O_{10}, successivamente idratata ad acido fosforico puro.

Gli elementi solidi del gruppo 15/V esistono in più forme allotropiche. Es. il fosforo si presenta in almeno 5 forme cristalline più alcune amorfe; tutte danno lo *stesso liquido costituito da tetraedri* P_4.

Il fosforo bianco (a-P_4) è un solido costituito da molecole tetraedriche P_4, con distanza P-P di 2.21 Å. Esso subisce un lento processo ossidativo fosforescente dei vapori sopra i cristalli. L'emissione di una luce gialloverde dall'ossidazione di P_4 è uno dei primi esempi registrati di chemioluminescenza [meccanismo poco noto: le specie principali che emettono nel visibile sono probabilmente $(PO)_2$ e HPO].



Nel tetraedro P_4 l'angolo di legame P-P-P, risulta assai piccolo (60°); questo corrisponde a una situazione di bent bond con pessima sovrapposizione degli orbitali atomici tra gli atomi di P e conseguente alto strain.

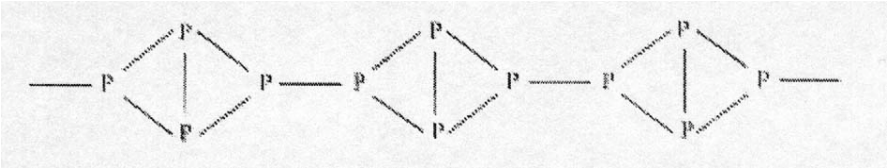
Le molecole però resistono fino a ca. 800 °C; a T maggiore diviene rilevante P_2 dall'equilibrio:

$$P_4 \longrightarrow 2PP$$

con un triplo legame P-P corto (1.895 Å).

Benchè il fosforo bianco sia meno stabile (in condizioni ordinarie) di altre fasi solide, viene assunto come fase di riferimento termodinamico dell'elemento, perché è meglio caratterizzato delle altre forme. Il fosforo bianco è insolubile in acqua (molto solubile in CS_2, in benzene e ammoniaca liquida).

Il fosforo rosso si ottiene come solido amorfo riscaldando quello bianco a 300 °C in atmosfera inerte per *parecchi giorni. E' possibile* preparare da questo materiale cristalli di tipo diverso, dalle strutture reticolari complicate.

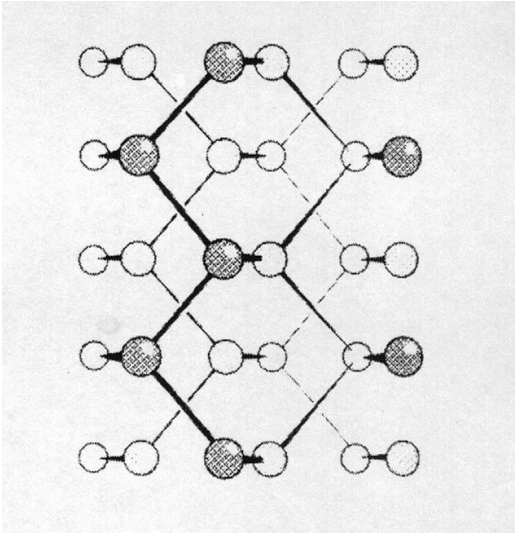


Dal fosforo rosso si ottiene il fosforo violetto di Hittorf, con una struttura complicatissima che contiene *tubi a sezione pentagonale.*

A differenza del fosforo bianco il fosforo rosso non si incendia spontaneamente all'aria.

Riscaldando il fosforo bianco a pressione molto elevata (a 200 °C e 12000 atm, P. W. Bridgmann 1916, premio Nobel per la fisica nel 1946 per i suoi lavori sulle alte pressioni) si ottìene una serie di fasi (tre cristalline) del fosforo nero.

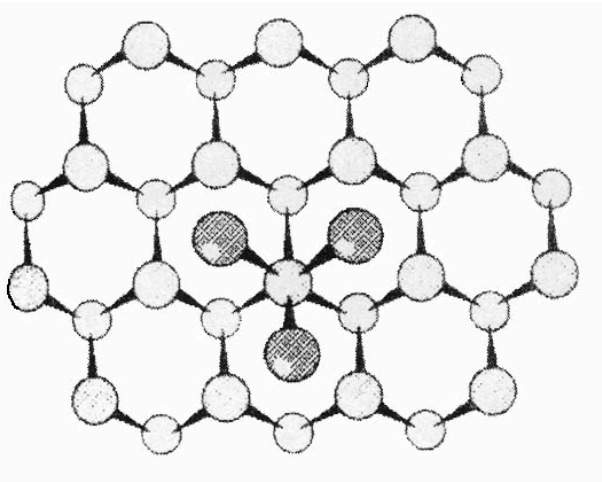
Una di esse (ortorombica) è costituita da strati molto ondulati di esagoni di atomi di P a coordinazione 3 piramidale (è la forma più stabile del fosforo elementare).



Arsenico, antimonio e bismuto

Gli elementi chimicamente più molli, arsenico, antimonio e bismuto si trovano spesso in minerali solfuri (es. As_4S_4, realgar, e As_2S_3, orpimento). As è presente in solfuri minerali di Cu, Fe e Pb e si ottiene dalla lavorazione di questi. La solubilità degli arseniati AsO_4^{3-} è simile a quella dei fosfati, per cui si trovano in tracce nella roccia fosfatica.

Si conoscono molte forme allotropiche di As, Sb e Bi. Per tutti e tre le strutture più stabili a T ambiente (forme a) sono costituite da strati 2D ondulati di maglie esagonali nell'ambito delle quali ciascun atomo è legato a tre altri. Tali strati si impilano in modo che ciascun atomo formi altri tre contatti con atomi di strati adiacenti (più lunghi di quelli dello strato, es. per As, nello strato As-As 2.52 Å contro 3.12 Å, fuori). I vapori di arsenico, come quelli di fosforo, sono costituiti da molecole As_4 (As-As 2.435 Å).



Come le forme a di As e Sb, il bismuto ha lucentezza metallica. B appartiene alla esigua classe di sostanze che, come l'acqua, si dilatano solidificando (del 3.32 %). La conduttività elettrica del bismuto non è elevata come quella della maggioranza dei metalli sua struttura non è quella tipica. La struttura a bande di questo elemento indica che la densità degli elettroni di conduzione e delle lacune è bassa, per cui il bismuto si classifica meglio come semimetallo che come semiconduttore o come metallo.

Attivazione dell'azoto

L'azoto N_2 è estremamente poco reattivo e la scissione del legame N-N richiede condizioni estreme. Alcuni forti riducenti riescono a trasferire elettroni a N_2, come il litio metallico, che forma lentamente a T ambiente il nitruro Li_3N. Il magnesio che brucia all'aria forma il nitruro Mg_3N_2 insieme con l'ossido MgO.

La lentezza delle reazioni di N_2 deriva da più fattori concomitanti:

a) la forza intrinseca del legame N-N e quindi l'elevata energia di attivazione per scinderlo;

b) la grande separazione HOMO-LUMO in questa molecola, che sfavorisce i processi semplici di trasferimento degli elettroni;

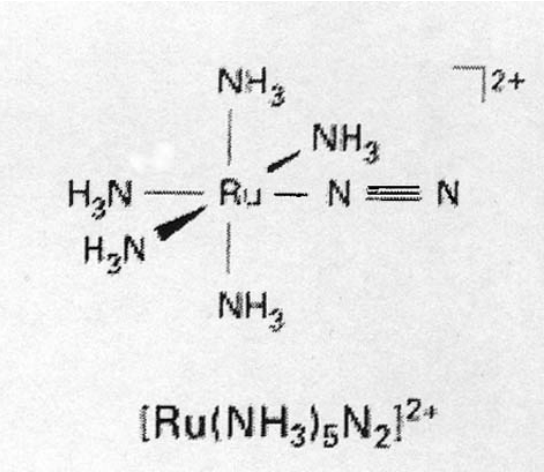
c) la scarsa polarizzabilità di N_2, che non favorisce la formazione di stati di transizione assai polari che sono spesso implicati nelle reazioni di spostamento nucleofile ed elettrofile.

Il processo Haber di sintesi dell'ammoniaca dagli elementi richiede alte temperature e alte pressioni e risulta pertanto costoso.

I batteri sono riusciti a fare quello che i chimici inorganici non sanno ancora fare: la trasformazione dell'N_2 atmosferico in una serie di prodotti a temperatura ambiente.

Il processo dominante è la trasformazione catalitica di N_2 in NH_4^+ ad opera dell'enzima nitrogenasi, che si trova nelle radici (noduli) dei legumi.
L'identità dell'enzima è argomento di ricerca. Un parziale chiarimento della struttura ha mostrato che il sito attivo contiene atomi di Fe e di Mo.
Si sono preparati, in relazione a
ciò, molti complessi metallici con N_2.
Per taluni la preparazione è *molto semplice, es.:*

$$[Ru(NH_3)_5(OH_2)]^{2+}_{(aq)} + N_{2(g)} \longrightarrow [Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$



N_2, come CO, si lega end-on frontalmente. Il legame N-N si altera ben poco rispetto alla molecola libera.
Se l'azoto è coordinato a un centro metallico più fortemente riducente il legame N-N si allunga notevolmente per la retrodonazione di elettroni negli orbitali π^* di N_2.
Non si conoscono ancora catalizzatori effettivi per la riduzione di N_2, ma si può trasformare l'N_2 di alcuni di questi complessi in NH_4^+ :

$$\text{cis-}[W(N_2)_2(P(CH_3)_2Ph)_4]\ H_2SO_4 \longrightarrow N_2 + NH_4^+ + \text{prodotti di W(VI)}$$

Nitruri

Sono composti binari dell'azoto con elementi elettropositivi.
La varietà dei nitruri metallici è assai estesa.
Vengono classificati, come i carburi, in : a) salini, b) covalenti, c) diamantoidi, d) metallici (o interstiziali).
I due metodi di sintesi principali sono: 1) reazione diretta del metallo con N_2 o NH_3, di solito ad alte T, e 2) la decomposizione termica delle metallo-ammidi.

1) $3Ca + N_2 \longrightarrow Ca_3N_2$
$3Mg + 2NH_3 \xrightarrow{900°C} Mg_3N_2 + 3H_2$

2) $3Zn(NH_2)_2 \longrightarrow Zn_3N_2 + 4NH_3$

Esempi dei diversi tipi sono i seguenti:
a) salini: M_3N (M = Li, Cu, Ag) e M_3N_2 (M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba; Zn, Cd, Hg). Dovrebbero contenere lo ione nitruro N^{3-} (raggio ca. 1.46 Å vs 1.40 Å per O_2^-), ma è poco probabile che la separazione di carica sia completa.
b) covalenti: es. $(CN)_2$, P_3N_5, As_4N_4 e S_4N_4.
c) diamantoidi: nitruri MN del gruppo 13 (M = B, Al, Ga, In, Tl) sono strutturalmente relati alla grafite o al diamante.
d) metallici (o interstiziali). sono i più numerosi, di formula generale MN, M_2N o M_4N, con N nelle cavità interstiziali.
Sono opachi, assai duri, inerti chimicamente, refrattari, con conduttività metallica, simili ai boruri e ai carburi (es. TiN, VN). La durezza sulla scala di Mohs è spesso sopra 8 e si avvicina a quella del diamante (10). Molti sono usati in catalisi eterogenea.

Ammoniaca (Processo Haber)

Esaminiamo alcuni aspetti della sintesi catalitica dell'ammoniaca:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

NH_3 è un composto esoergonico ed esotermico a 25 °C; i dati termodinamici sono:
$\Delta Gf°$ = -16.5 kJ mol-1
$\Delta Hf°$ = -46.1 kJ mol-1, $\Delta Sf°$ = -99.4 J K-1mol-1
Il valore negativo dell'entropia deriva dal fatto 4 molecole di gas vengono sostituite da 2.
La grande inerzia di N_2 (e, meno, di H_2) richiede un catalizzatore. Si usa ferro metallico con piccole quantità di allumina e sali di potassio.
Lo studio del meccanismo indica che lo stadio determinante, nelle normali condizioni operative, è la dissociazione di N_2 coordinato sul catalizzatore. (La dissociazione di H_2 è più facile).

$$N_{2(g)} \rightleftarrows ///N_2 \rightleftarrows ///2\ N$$

$$H_{2(g)} \rightleftarrows ///H_2 \rightleftarrows ///\ 2\ H$$

Chemioadsorbimento dissociativo

$$///N + ///H \rightleftarrows ///NH$$
$$///NH + ///H \rightleftarrows ///NH_2$$
$$///NH_2 + ///H \rightleftarrows ///NH_3$$

inserzione di atomi di superficie

$$///NH_3 \rightleftarrows NH_{3(g)}$$ deadsorbimento del prodotto

La lentezza della dissociazione di N_2 richiede una T elevata, tipicamente 400 °C. Poichè la reazione è esotermica le alte T riducono la costante di equilibrio (equazione di van't Hoff)

$$d\ lnK/dT = \Delta H°/RT^2 < 0$$

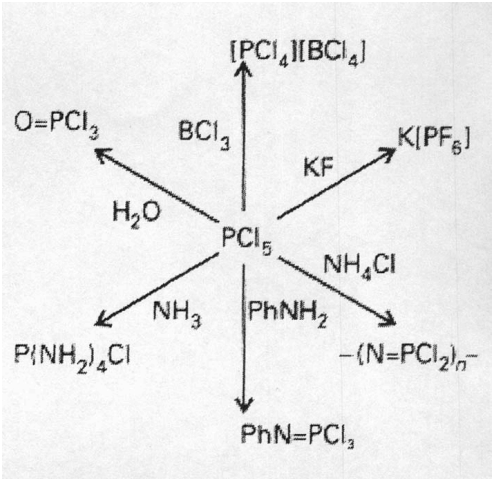
K diminuisce all'aumento di T. Per spostare a destra l'equilibrio si usa una pressione di ca. 200 bar (ca. 200 atm).

Alogenuri

Sono molto numerosi, specialmente per P, As e Sb (in stati di ossidazione +3 e +5). Meno numerosi quelli di azoto e di bismuto. Es. BiF_5 esiste, ma non $BiCl_5$ e $BiBr_5$.
Per l'azoto NF_3 è l'unico composto alogenato esoergonico. Non è noto NF_5, ma si può trasformare NF_3 nella specie di N(V), NF_4^+:

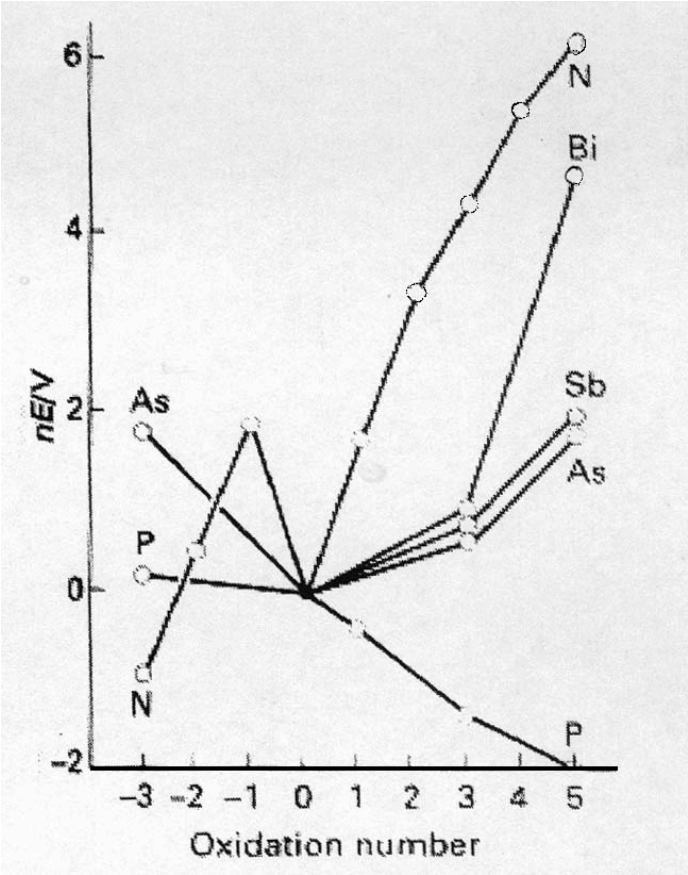
$$NF_3 + 2F_2 + SbF_3 \longrightarrow [NF_4^+][SbF_6^-]$$

NCl_3 e NBr_3 sono instabili.
I trialogenuri degli altri elementi vanno da gas e liquidi volatili, come PF_3 e AsF_3, a solidi come BiF_3. Metodo comune di sintesi: la reazione diretta dell'elemento con l'alogeno.
PF_3 è un legante che rassomiglia al CO: è una base s debole e un acido p forte.
Sono noti complessi dei trialogenuri: $[AsCl_4]^-$ e $[SbF_5]^{2-}$.
I pentaalogenuri variano da gas, come PF_5 e AsF_5 a solidi, quali PCl_5 e BiF_5.
SbF_5 è un liquido viscoso, con molecole associate tramite ponti di F. In SbF_5 solido tali ponti formano un tetramero ciclico (coordinazione sei).
PCl_5 allo stato solido esiste nella forma di coppie $[PCl_4^+][PCl_6^-]$.
Il contributo ionico all'entalpia reticolare spinge al trasferimento dello ione Cl^- da una molecola all'altra.
PCl_5 è molto usato per la sintesi di diversi derivati.



Ossidi e chimica ossidoriduttiva in acqua

Le proprietà ossidoriduttive dei composti del gruppo 15 in soluzione acquosa acida si possono dedurre dal diagramma di stabilità dei diversi stati di ossidazione (diagramma di Frost).
La pendenza delle curve nella parte destra del diagramma denota la tendenza termodinamica degli stati di ossidazione +5 di tali elementi a ridursi.
Es. potenzialmente Bi_2O_5 è un ossidante fortissimo, in accordo con l'effetto della coppia inerte e la tendenza di Bi(V) a formare Bi(III).



Segue immediatamente, come potere ossidante il NO_3^-.
As(V) e Sb(V) sono ossidanti più blandi mentre P(V), nella forma di acido fosforico, non lo è.

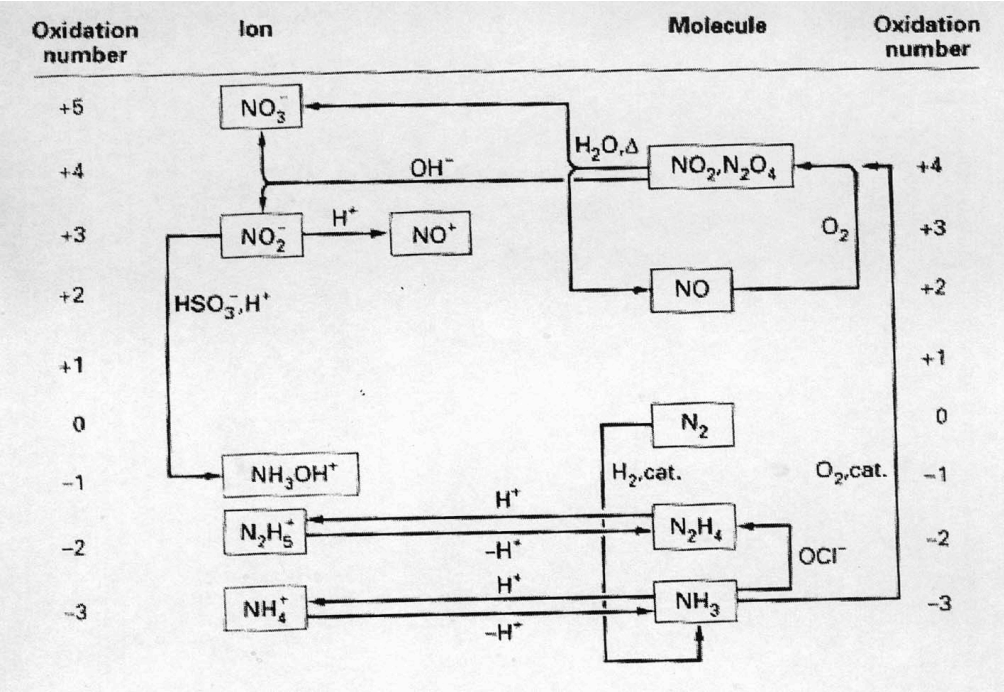
Le proprietà ossidoriduttive dell'azoto sono importanti ma la chimica dell'azoto è intricata, a causa dell'elevato numero di stati di ossidazione, e per effetto di fattori cinetici (le reazioni redox che implicano N_2 sono lente).

Per gli ossoanioni in generale:

le specie negli stati di ossidazione maggiori presentano barriere cinetiche maggiori alla riduzione, quindi $NO_3^- > NO_2^-$.

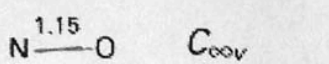
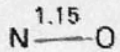
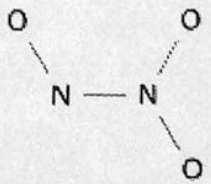
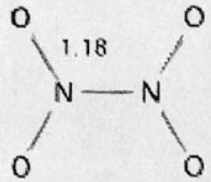
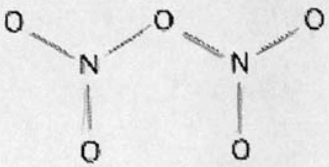
bassi pH favoriscono termodinamicamente le ossidazioni ad opera degli ossoanioni; bassi pH accelerano, inoltre, le reazioni di ossidazione mediante protonazione, che facilita la scissione dei legami N-O.

le reazioni degli osso composti dell'azoto si svolgono comunemente con trasferimento di atomi o ioni, mentre è raro il trasferimento di elettroni della sfera esterna.

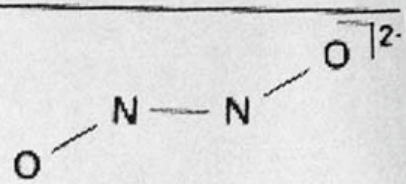
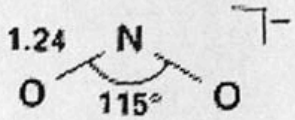
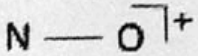
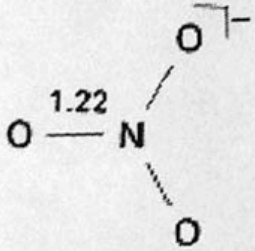
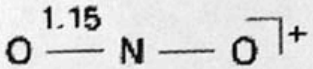


Ossidi e ossoanioni dell'azoto

Oxides of nitrogen

Oxidation number	Formula	Name	Structure (gas phase)
+1	N_2O	Nitrous oxide (Dinitrogen oxide)	 $C_{\infty v}$
+2	NO	Nitric oxide (Nitrogen monoxide)	 $C_{\infty v}$
+3	N_2O_3	Dinitrogen trioxide	 Planar, C_s
+4	NO_2	Nitrogen dioxide	C_{2v}
"	N_2O_4	Dinitrogen tetroxide	 Planar, D_{2h}
+5	N_2O_5	Dinitrogen pentoxide	 Planar, C_{2v}

Nitrogen oxoions

Oxidation number	Formula	Common name	Structure
+1	$N_2O_2^{2-}$	Hyponitrite	 C_{2h}
+3	NO_2^-	Nitrite	 C_{2v}
+3	NO^+	Nitrosonium	 $C_{\infty v}$
+5	NO_3^-	Nitrate	 Planar, D_{3h}
+5	NO_2^+	Nitronium	 Linear, $D_{\infty h}$

Ossoanioni dell'azoto (V)

La fonte comune di N(V) è l'acido nitrico, HNO_3 uno dei principali prodotti chimici adoperati nella produzione di concimi, di esplosivi e di una ricca varietà di sostanze azotate.
Lo si produce mediante versioni moderne del processo Ostwald (W. Ostwald, 1901- Premio Nobel nel 1909) con un percorso molto indiretto

$$N_2 \longrightarrow NH_3 \longrightarrow HNO_3$$

Dopo avere ridotto l'azoto allo stato -3 (come NH_3) con il processo Haber, lo si ossida allo stato +4:

$$4NH_{3(g)} + 7O_{2(g)} \longrightarrow 6H_2O_{(g)} + 4NO_{2(g)}$$

$\Delta G° = -308.0$ kJ (mol $NO_2)^{-1}$

[Due stadi a 25°C: $4NH_{3(g)} + 5O_{2(g)} \longrightarrow 6H_2O_{(g)} + 4NO_{(g)}$
$2NO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2NO_{2(g)}$]

L'NO_2 subisce poi la dismutazione in N(II) ed N(V) in acqua a temperature elevate:

$$3NO_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow 2HNO_{3(aq)} + NO_{(g)}$$

$\Delta G° = -5.0$ kJ (mol $HNO_3)^{-1}$

Gli stadi del processo sono entrambi favoriti termodinamicamente. Il sottoprodotto NO è ossidato con O_2 ad NO_2 e viene riciclato.
L'ossidazione diretta di N_2 a NO_2 risulta sfavorita sotto il profilo termodinamico, con $\Delta G_f°$ (NO_2) = + *51 kJ mol^{-1}. In parte questo* carattere endoergonico si deve alla forza elevata del legame N-N.
L'ingiallímento dell'acido concentrato è dovuto alla sua instabilità rispetto alla decomposizione a NO_2:

$$4HNO_{3(aq)} \longrightarrow 4NO_{2(aq)} + O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$$

La decomposizione viene accelerata dalla luce e dal calore.

La riduzione degli ioni NO_3^- produce di solito più specie.
Es. un agente riducente forte come Zn è in grado di ridurre una parte consistente di HNO_3 diluito fino a -3:

$$HNO_{3(aq)} + 4Zn_{(s)} + 9H^+_{(aq)} \longrightarrow NH_4^+{}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)} + 4Zn^{2+}_{(aq)}$$

Un riducente più debole, come Cu, giunge fino al numero di ossídazione +4 se l'acido è concentrato:

$$2HNO_{3(aq)} + Cu_{(s)} + 2H^+_{(aq)} \longrightarrow 2NO_{2(g)} + Cu^{2+}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)}$$

Con l'acido diluito risulta favorito lo stato di ossidazione +2, e si forma NO:

$$2NO_3^-{}_{(aq)} + 3Cu_{(s)} + 8H^+_{(aq)} \longrightarrow 2NO_{(g)} + 3Cu^{2+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)}$$

Le nitrazioni di composti organici con acido nitrico procedono probabilmente attraverso lo ione nitronio NO_2^+ (detto anche catione nitrosile) che si forma nella miscela di acido nitrico e acido solforico concentrati (miscela nitrante)

$$HNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow [ON(OH)_2]^+ + HSO_4^- \longrightarrow NO_2^+ + H_2O + HSO_4^-$$

Lo ione nitronio è un energico elettrofilo; esso interagisce facilmente con la nuvola elettronica π degli aromatici, che è facilmente polarizzabile:

$$NO_2^+ + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5(NO_2)H^+ \longrightarrow C_6H_5(NO_2) + H^+$$

L'acqua regia è una miscela di HCl e HNO_3.
N(V) è presente anche nell'ossido N_2O_5 (pentossido di diazoto), l'anidride dell'acido nitrico, che si ottiene come solido cristallino deliquescente incolore instabile per disidratazione dell'acido concentrato, (a -10°C):

$$4HNO_3 + P_4O_{10} \longrightarrow 2N_2O_5 + 4HPO_3$$

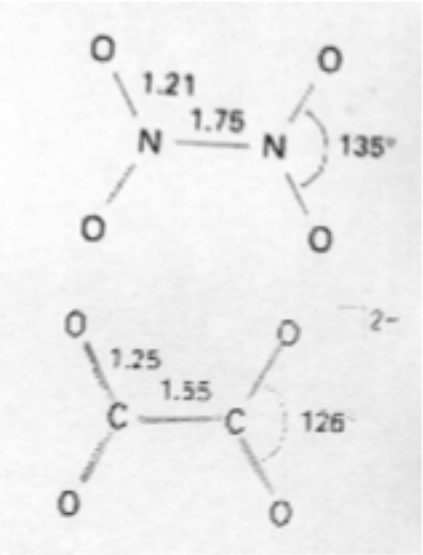
Il solido ai raggi X mostra una struttura ionica di NO_2^+ lineari e NO_3^- planari. In soluzione (es. CCl_4) e come gas è molecolare di tipo $O_2N\text{-}O\text{-}NO_2$.

Azoto (IV) e azoto (III)

L'ossido di azoto (IV), biossido di azoto (o ipoazotide), esiste nella forma di una miscela di equilibrio fra il radicale bruno NO_2 e il suo dimero incolore N_2O_4 (tetrossido di diazoto):

$$N_2O_{4(g)} \leftrightarrows 2NO_{2(g)}$$

Kp = 0.115 a 25 °C



L'attitudine a dissociarsi deriva dal fatto che il legame N-N di N_2O_4 (molecola planare D_{2h} in fase gassosa) è più lungo e debole di quello C-C presente nell'ossalato, isoelettronico ($C_2O_4^{2-}$).

NO_2 è facilmente ionizzabile a NO_2^+ o NO_2^-.

La geometria varia drasticamente passando da

NO_2^+ (16e, isoelettronico con CO_2, O-N-O 180°) a
NO_2 (17e, O-N-O 134.3°) a
NO_2^- (18e, nitrito isoel. con O_3, O-N-O 115.4°).

L'ossido di azoto (IV) è un ossidante tossico, presente a basse concentrazioni nell'atmosfera (smog fotochimico).
In soluzione acquosa basica dismuta in N(III) e in N(V), dando origine agli ioni NO_2^- e NO_3^-

$$2NO_{2(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \longrightarrow NO_2^-{}_{(aq)} + NO_3^-{}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

L'acido nitroso, HNO_2, è un forte agente ossidante:

$$HNO_{2(aq)} + H^+_{(aq)} + e^- \longrightarrow NO_{(g)} + H_2O_{(l)} \qquad E° = +1.00\ V$$

e le sue reazioni sono spesso veloci. La velocità con la quale ossida un'altra molecola viene esaltata dagli acidi, per effetto della sua trasformazione nello ione nitrosonio (catione nitrosile), NO^+:

$$HNO_{2(aq)} + H^+_{(aq)} \longrightarrow NO^+_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

Lo ione NO^+ è un acido di Lewis forte, e si associa rapidamente con anioni ed altri nucleofili. I sali quali $[NO][BF_4]$ sono utili reagenti in laboratorio, sia come ossidanti sia come fonti di NO^+.

Ossido di azoto (II)

L'ossido di azoto (II), ossido di azoto NO, è una molecola caratterizzata dalla presenza di un elettrone spaiato, ma non forma dimeri stabili in fase gassosa, come NO_2.
La differenza dipende dalla maggiore delocalizzazione dell'elettrone in eccesso nell'orbitale π^* in NO rispetto a NO_2.
L'ossido di azoto reagisce con O_2 dando luogo a NO_2, ma l'equazione cinetica è del secondo ordine rispetto a NO. L'NO atmosferico, prodotto a bassa concentrazione da impianti che bruciano carbone e dai motori a benzina e diesel, si trasforma in NO_2 lentamente.
NO è prodotto in vivo e svolge funzioni importanti come riduzione della pressione sanguigna, neurotrasmissione e distruzione dei microbi.
Si stanno cercando catalizzatori per trasformare l'inquinante NO nei gas naturali dell'atmosfera, N_2 e O_2, all'uscita degli scarichi. Un catalizzatore dimostratosi efficace in condizioni di laboratorio è stato individuato come Cu(II) in una zeolite (1986).
L'ossido NO è un importante legante in chimica di coordinazione e da' numerosi complessi (i nitrosil-complessi), es. $[Fe(H_2O)_5(NO)]^{2+}$. Molti di questi sono intensamente colorati.

Stati di ossidazione inferiori

Il numero di ossidazione medio dell'azoto nell'ossido di diazoto, N_2O (specificamente NNO) detto anche protossido (o ossidulo) di azoto è +1, quello dello ione azoturo, N_3^-, è -1/3. Entrambe le specie sono isoelettroniche con CO_2, ma hanno in comune solo la geometria lineare.
N_2O, gas incolore e tendenzialmente inerte, si ottiene dalla decomposizione del nitrato di ammonio liquido (occorre evitare il rischio di esplosione):

$$NH_4NO_{3(l)} \xrightarrow{250°C} N_2O_{(g)} + 2H_2O_{(g)}$$

Il potenziale di riduzione di N_2O, sia in soluzione basica che acida, ne fanno un ossidante forte:

$$N_2O_{(g)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow N_{2(g)} + H_2O_{(l)} \qquad E° = +1.77\ V \text{ a } pH = 0$$
$$N_2O_{(g)} + H_2O_{(l)} + 2e^- \longrightarrow N_{2(g)} + 2OH^-_{(aq)} \qquad E° = +0.94\ V \text{ a } pH = 14$$

Per ragioni cinetiche però il gas si dimostra inerte nei confronti di numerosi reagenti. (E' stato usato come gas propellente delle spume da barba e come blando anestetico, il «gas esilarante»).

Lo ione azoturo N_3^- (i sali sono detti azidi) si può sintetizzare per ossidazione della sodio-ammide ($NaNH_2$) con NO_3^- o con N_2O ad alta T:

$$3NH_2^- + NO_3^- \xrightarrow{175\ °C} N_3^- + 3OH^- + NH_3$$

$$2NH_2^- + N_2O \xrightarrow{190\ °C} N_3^- + OH^- + NH_3$$

L'acido azotidrico HN_3, ha un pK_a di 4.77; bolle a 37 °C e allo stato puro esplode con facilità. Lo si ottiene acidificando una azide. Lo ione N_3^- è un buon legante. I complessi o i sali dei metalli pesanti, come $Pb(N_3)_2$ e $Hg(N_3)_2$, esplodono all'urto. Ciò si spiega perchè viene liberato azoto elementare, la cui energia di legame è elevata.
Le azidi ioniche come NaN_3 sono instabili, ma cineticamente inerti. Si possono manipolare a T ordinaria e, per riscaldamento, liberano tranquillamente N_2: questo processo è impiegato per gonfiare gli "air-bag" delle automobile.

Idrazina e idrossilammina

Nell'idrazina, N_2H_4, N manifesta numero di ossidazione -2, e nell'idrossilammina, NH_2OH, numero di ossidazione è -1.
A T ordinaria entrambi sono liquidi e sono basi di Brönsted più deboli dell'NH_3.

Per gli acidi coniugati:	NH_4^+	$N_2H_5^+$	NH_3OH^+
pK_a:	9.26	7.93	5.82

La maggior parte dell'idrazina si prepara per ossidazione dell'ammoniaca ad opera degli ioni ipoclorito OCl^- (Raschig):

$$2NH_{3(aq)} + OCl^-_{(aq)} \longrightarrow N_2H_{4(aq)} + Cl^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

E' una reazione complessa, che procede con formazione dell'intermedio cloroammina NH_2Cl, che viene attaccata dal nucleofilo NH_3 con lo spostamento di Cl^- e formazione di un legame N-N.

L'idrazina (p.f. 2 °C, p.e. 113 °C) risulta fortemente associata mediante legami a idrogeno. E' diffusamente adoperata come riducente ed è assai più potente in soluzione basica che in soluzione acida.
L'idrossilammina è un composto instabile che si può ottenere puro in laboratorio da un suo sale, es. cloruro di idrossilammonio, in etanolo con alcolato sodico.
Si prepara (tradizionale sintesi di Raschig) per riduzione di ioni NO_2^- ad opera degli ioni HSO_3^- (a 0 °C) in soluzione neutra, seguita da acidificazione e riscaldamento:

$$NO_2^-{}_{(aq)} + 2HSO_3^-{}_{(aq)} \xrightarrow{0°C} [(HO)N(SO_3)_2]^{2-}{}_{(aq)} + OH^-$$

Il dianione idrossilammin-N,N-disolfonato reagisce poi:

$$[(HO)N(SO_3)_2]^{2-}{}_{(aq)} + H_3O^+{}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \xrightarrow{50\ °C} H_3NOH^+{}_{(aq)} + 2HSO_4^-{}_{(aq)}$$

Composti del Fosforo

Fosfuri

Il fosforo forma composti stabili binari con quasi tutti gli elementi, i fosfuri. Questi presentano stechiometrie molto varie da M_4P a MP_{15}. (Il nichel forma ben 8 diversi fosfuri).

La sintesi è diretta (si usa il fosforo rosso):

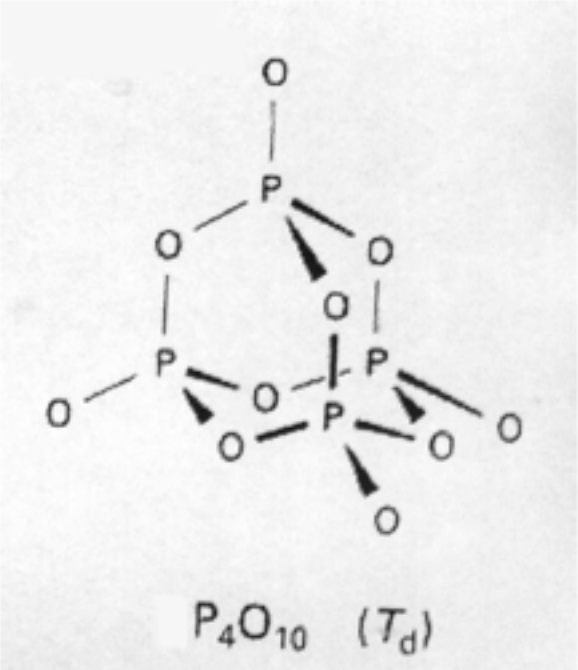
$$nM + mP \xrightarrow{\text{calore}} M_nP_m$$

I fosfuri assomigliano come proprietà ai boruri, carburi, nitruri.

Ossidi del fosforo e degli altri elementi

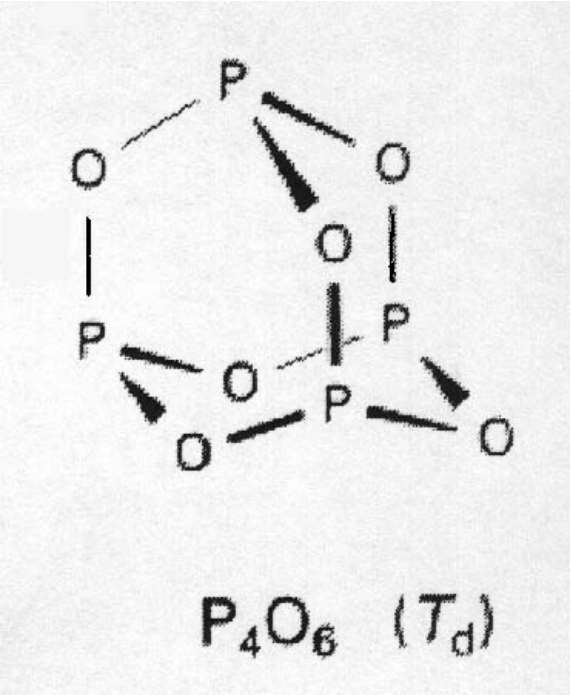
La combustione completa del fosforo fornisce l'ossido di fosforo (V), P_4O_{10}.

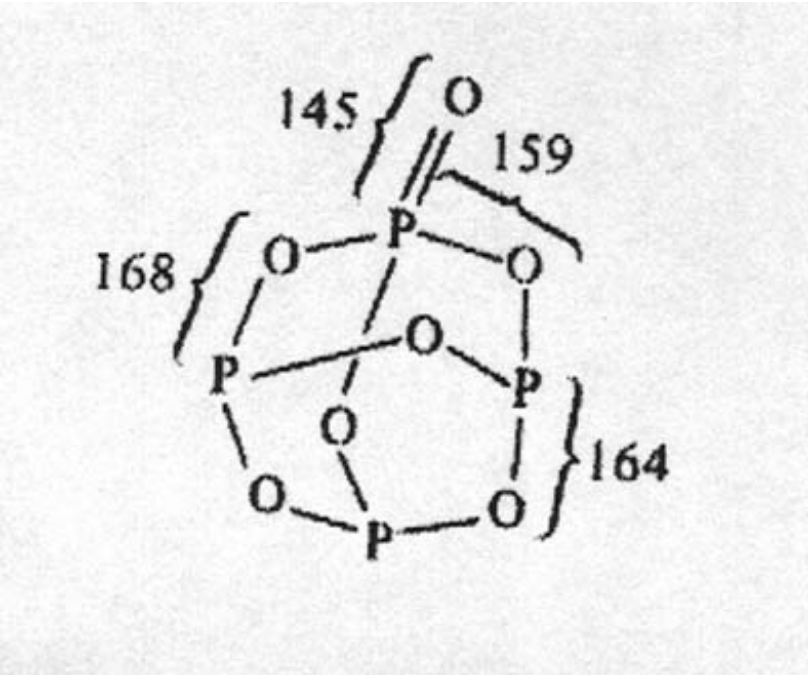
La molecola di P_4O_{10} possiede una struttura a gabbia (Td), nella quale un tetraedro di atomi di P è tenuto insieme da ponti O; inoltre ogni atomo di P reca un atomo di O terminale.



Tale gabbia è la gabbia elementare del diamante, e può essere ricondotta a composti organici molecolari quali l'adamantano, $(CH)_4(CH_2)_6$, e l'esametilentetrammina, $N_4(CH_2)_6$.

In difetto di ossigeno, la combustione del fosforo dà origine a ossido di fosforo (III), P_4O_6. La molecola mostra la stessa intelaiatura di ponti O di P_4O_{10}, ma mancano gli atomi di O terminali (è pure possibile isolare le forme intermedie che recano uno, due o tre atomi di O in posizione terminale). Entrambi gli ossidi si prestano ad essere idratati, con la conseguente formazione degli acidi corrispondenti.





P_4O_{10} produce acido fosforico, H_3PO_4 (meglio ortofosforico), e P_4O_6 l'acido "fosforoso", H_3PO_3. Questo ha in realtà uno degli atomi di idrogeno legato direttamente a P; si tratta di un acido diprotico, meglio rappresentato da $(HO)_2PHO$. Si dovrebbe chiamare fosfonico, mentre l'acido che si deve chiamare fosforoso, $P(OH)_3$, esiste solo come estere $P(OR)_3$.
Nota. $(HO)_2PHO$ dovrebbe essere meno stabile di $P(OH)_3$ nel bilancio: rottura di un legame O-H (ca. 111 Kcal) contro un legame P- H (ca. 78 Kcal), ma può essere compensato dalla formazione di un legame P=O terminale con carattere p(π)-d(π). Tale riarrangiamento è comune nella chimica del fosforo (riarrangiamento di Michaelis- Arbusov).

Es. $P(OR)_3 + R'X \longrightarrow [P(OR)_3R']^+X^- \longrightarrow O{=}P(OR)_2R' + RX$

In contrasto con la grande stabilità di P_4O_{10}, As, Sb e Bi formano piuttosto ossidi in stato di ossidazione +3, E_2O_3.
In fase gassosa gli ossidi di As(III) e Sb(III) hanno formula dimera E_4O_6 e struttura analoga a P_4O_6.
Passando da P a Bi si ha trasformazione da ossidi molecolari a composti ionici cristallini infiniti (come è Bi_2O_3). Questi elementi formano anche gli ossidi nello stato +5, ma l'ossido di Bi(V) è instabile e non è nota la struttura.

Ossoacidi e ossoaníoni del fosforo e degli altri elementi

Nomi **IUPAC raccomandati**

==========

H_3PO_3 acido fosforoso ® acido **fosfonico**

HPO_3^{2-} fosfito ® **fosfonato**

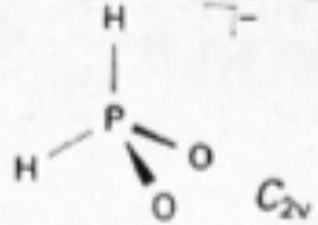
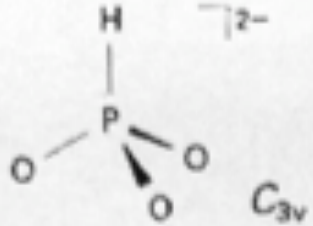
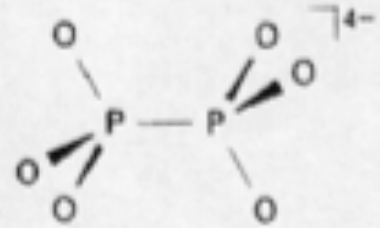
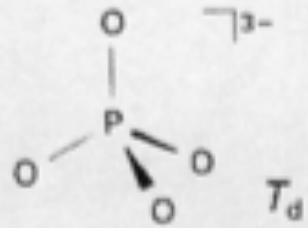
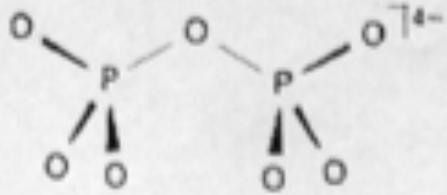
H_3PO_2 acido ipofosforoso ® acidi **fosfinico**

$H_2PO_2^-$ ipofosfito ® **fosfinato**

Gli esteri $P(OR)_3$ si chiamano **fosfiti** alchilici.

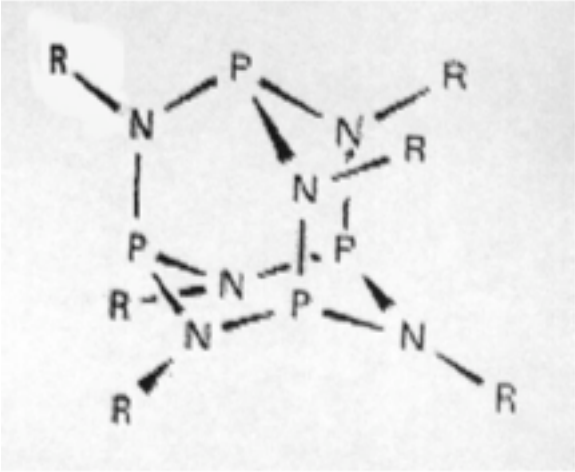
==========

Il fosforo elementare e la maggior parte dei suoi composti, eccettuati quelli di P(V), sono riducenti forti. Alcuni dei più importanti ossoanioni del P sono elencati nella Tabella. Va notata la disposizione pressoché tetraedrica degli atomi che circondano il P in tutte le strutture.

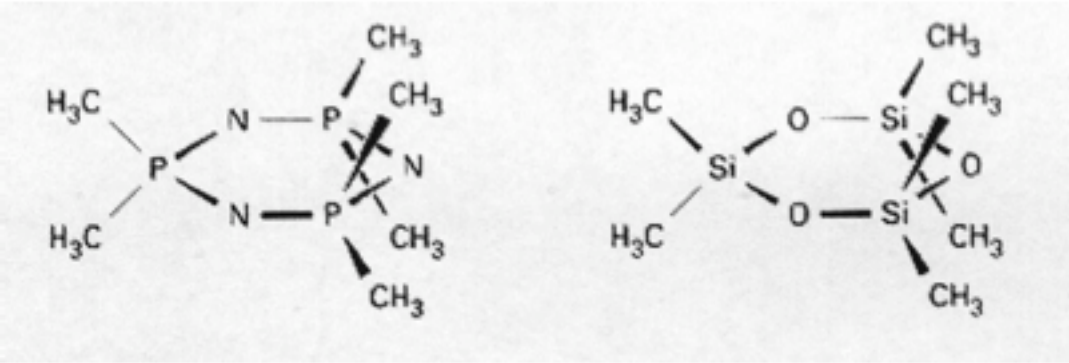
Oxidation number	Formula	Name	Structure	Remarks
+1	$H_2PO_2^-$	Hypophosphite (dihydrodioxophosphate)		Facile reducing agent
+3	HPO_3^{2-}	Phosphite (hydrotrioxophosphate)		Facile reducing agent
+4	$P_2O_6^{4-}$	Hypophosphate		Basic
+5	PO_4^{3-}	Phosphate		Strongly basic
+5	$P_2O_7^{4-}$	Diphosphate		Basic, longer-chain analogs are known

Composti del fosforo con l' azoto

Esistono molti composti analoghi di quelli fosforo-ossigeno nei quali O è sostituito da gruppi isolobali N-R o N-H.
Es. $P_4(NR)_6$, analogo di P_4O_6.
Considerando la vastità della chimica dei composti fosforo-azoto è utile tener presente che PN è isoelettronico con SiO.



Fosfazeni: sono catene o anelli contenenti unità R_2PN. Sono analoghi ai silossani e alle loro unità R_2SiO.



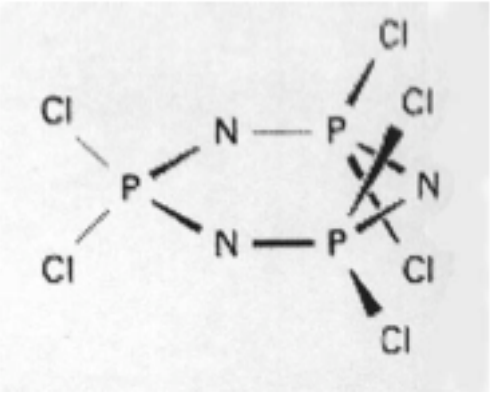
I fosfazeni ciclici si sintetizzano facilmente:

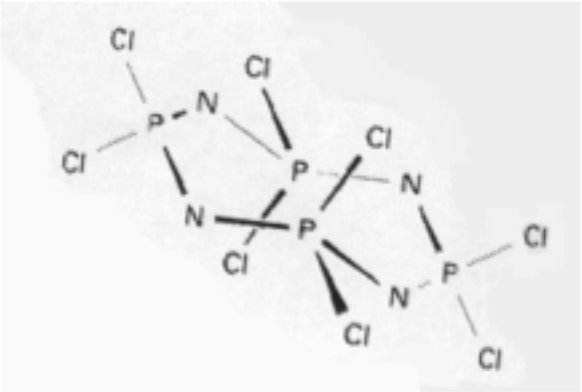
$nPCl_5 + nNH_4Cl \longrightarrow (Cl_2PN)n + 4nHCl \quad n = 3 \text{ o } 4$

Vicino ai 130°C si possono ottenere un trimero e un tetramero e il trimero, riscaldato a circa 290 °C, si trasforma in polifosfazene $(Cl_2PN)_n$.

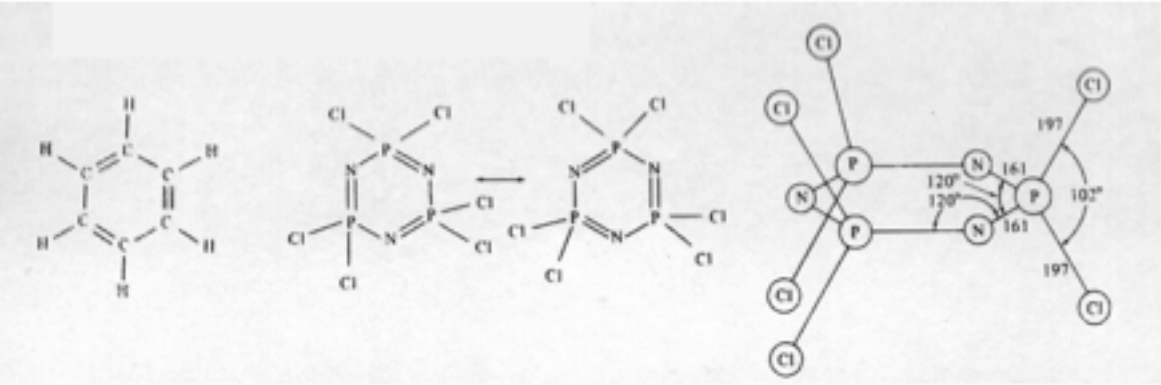
I legami P-Cl presenti in questo materiale polimerico gommoso lo rendono idrolizzabile e sostituibile.

Come la gomma al silicone, i polifosfazeni conservano la consistenza gommosa a bassa temperatura, dato che, al pari del gruppo Si-O-Si, i gruppi P-N-P sono dotati di grande flessibilità.

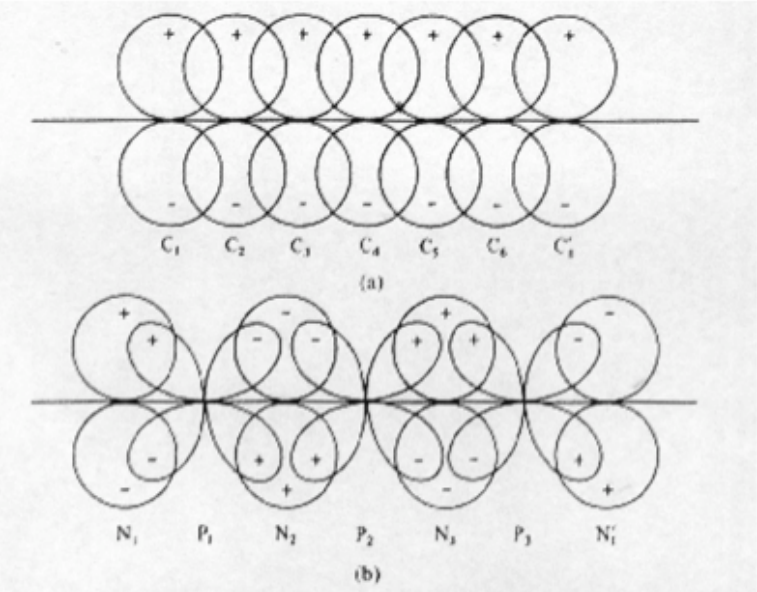


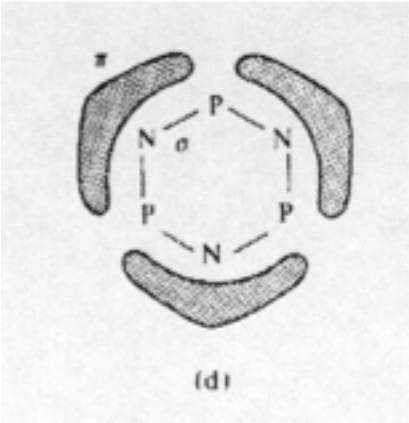


Cenno al legame in $(Cl_2PN)_3$



Il trimero consiste di un anello planare a sei membri [N sp^2, P sp^3]. A differenza del benzene (p-p π) il sistema π è p-d. Non si ha accordo di simmetria dπ-pπ e il legame π è a isole tricentriche (delocalizzazione imperfetta).





Il gruppo dell'ossigeno

Produzione e strutture degli elementi

I principali elementi dei calcogeni sono O e S, entrambi reperibili come sostanze elementari in natura.

Ossigeno

L'ossigeno si ricava su grandissima scala dalla distillazione dell'aria liquida. Dal punto di vista industriale l'uso primario di O_2 è per la produzione dell'acciaio. La reazione base è la combustione del carbon coke a dare CO e calore. Si usa ossigeno puro invece di aria per non disperdere il calore per riscaldare l'azoto (maggioritario nell'aria).

L'allotropo comune dell'ossigeno il diossigeno, O_2, bolle a -183 °C ed allo stato liquido ha un colore blu pallido (derivante da transizioni cui partecipano coppie di molecole adiacenti).

$2O_2$ (tripletto) + $h\nu \longrightarrow 2O_2$ (singoletto)

La descrizione del legame basata sugli MO prevede l'esistenza di un doppio legame O=O, con i due elettroni più esterni in orbitali π antileganti degeneri, con spin parallelo (S = 1)

Si possono estendere le considerazioni relative all'assegnazione dei termini che abbiamo visto per gli atomi multielettronici alle molecole lineari. Possiamo assegnare agli MO dei numeri quantici analoghi a quelli degli orbitali atomici. Il numero quantico m_l indica la componente del momento angolare orbitale rispetto all'asse molecolare per ogni MO. Il numero quantico $l = | m_l |$ indica il numero di piani nodali contenenti l'asse molecolare.

Molecular Orbitals	m_l	λ	*Atomic Orbitals*
σ	0	0	s, p_z, d_{z^2}
π	± 1	1	p_x, p_y, d_{xz}, d_{yz}
δ	± 2	2	$d_{xy}, d_{x^2-y^2}$

Per un sistema a più elettroni si determina il valore del numero quantico ML (in modo analogo agli atomi polielettronici):

$$ML = ml1 + ml2 + ml3 + ...$$

Il simbolo di un termine molecolare, definendo L = |ML| ed S come negli atomi, è

$$2S+1$$

Vi è la corrispondenza seguente per gli stati:

L =	0	1	2	3
	S	P	D	F

Senza fare una analisi (complicata) dei microstati possiamo osservare che la molecola O_2 ha una configurazione:

$$(1s_g)^2(2s_u)^2(3s_g)^2(1p_u)^4(2p_g)^2$$

(Tutti gli orbitali pieni hanno ML = 0). I due orbitali più esterni p_g hanno ml = +1 e ml = -1.

La configurazione (,,) ha |ML| = 0 e S = 1 ^3S
La configurazione (,,¯) ha |ML| = 0 e S = 0 ^1S
La configurazione (¯) ha |ML| = 2 e S = 0 ^1D

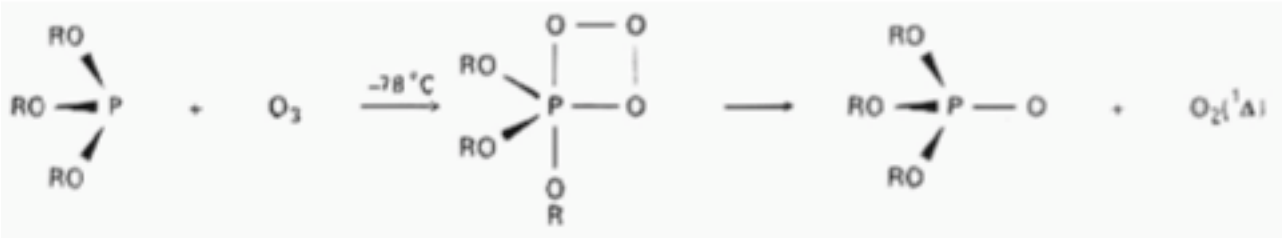
Le regole di Hund dicono che lo stato fondamentale ha la massima molteplicità ed è quindi il termine ^3S; la molecola verrà indicata come $O_2(^3S)$, qualora sia opportuna specificare lo stato di spin.
Lo stato di singoletto ^1S ha energia superiore di 155 kJ mol^{-1}, e lo stato di singoletto ^1D con i due elettroni appaiati nello stesso orbitale π antilegante si trova tra i due termini precedenti a 92 kJ mol^{-1} sopra lo stato fondamentale.
Dei due stati di singoletto il ^1D ha vita media molto più lunga.
Questo $O_2(^1D)$, detto "ossigeno singoletto", sopravvive abbastanza a lungo per poter partecipare a reazioni chimiche.

Quando si deve usarlo, $O_2(^1D)$ può essere generato in soluzione mediante trasferimento di energia da parte di una molecola fotoeccitata.

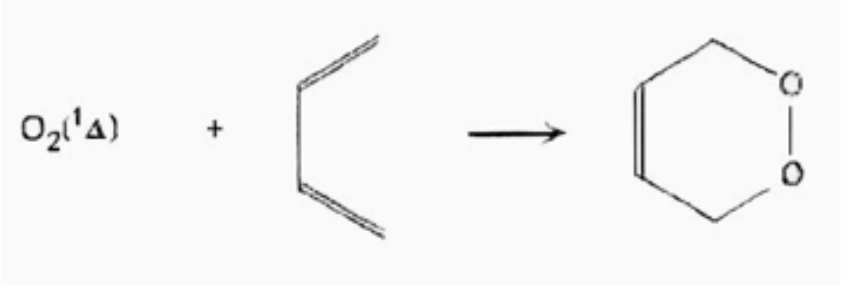
il complesso $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ può essere eccitato per assorbimento di luce blu (452 nm) a dare uno stato elettronico eccitato indicato come $*[Ru(bipy)_3]^{2+}$ e questo stato (relativamente lungo a decadere) può trasferire energia a $O_2(^3S)$:

$*[Ru(bipy)_3]^{2+} + O_2(^3S) \qquad [Ru(bipy)_3]^{2+} + O_2(^1D)$

Un altro modo efficiente per generare $O_2(^1D)$ è per decomposizione termica di un ozonuro:



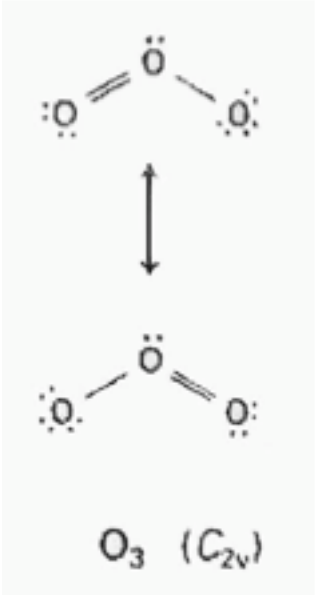
A differenza del carattere radicalico di molte reazioni di $O_2(^3S)$, $O_2(^1D)$ reagisce come un elettrofilo. Ciò è plausibile perchè $O_2(^1D)$ ha un orbitale π^* vuoto. Per esempio $O_2(^1D)$ si addiziona a un diene "imitando" così la reazione di Diels-Alder del butadiene con un alchene elettrofilo:



L'ossigeno singoletto è un pericolo biologico esistente tra i prodotti dello smog fotochimico.

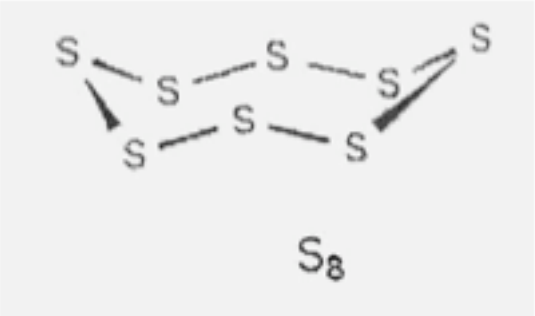
L'altro allotropo, l'ozono, O_3, bolle a - 112 °C ed è un gas blu scuro, endoergonico, fortemente reattivo ed esplosivo ($\Delta Gf° = + 163$ kJ mol^{-1}). In accordo con la teoria VSEPR, la molecola di O_3 ha forma angolare, con angolo di legame 117°; ha natura diamagnetica.
Si forma nella stratosfera per effetto di radiazioni nell'UV lontano:

$O_2 + h\nu \longrightarrow 2O$ e $O + O_2 \longrightarrow O_3$



Zolfo

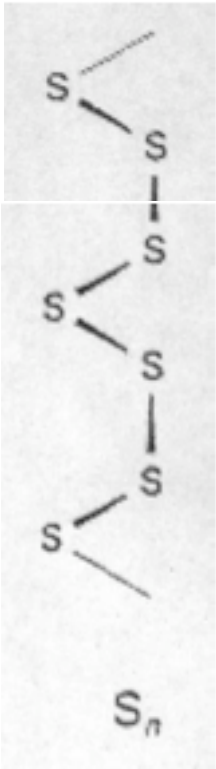
Lo zolfo si ricava dai depositi dell'elemento allo stato nativo, dai minerali a base di solfuri e dagli idrocarburi liquidi o gassosi ad alto tenore di zolfo.
Tutti i termini più pesanti di O tendono molto più alla formazione di legami semplici che di legami doppi. Di conseguenza si aggregano in molecole più grandi o in strutture estese e a T ordinaria sono solidi.
Il vapore di zolfo, che si forma ad alte T, è costituito in parte da molecole S_2 paramagnetiche, che ricordano O_2 (stato fondamentale di tripletto). La struttura dello zolfo è una delle prime studiate dalla cristallografia a raggi X; si sapeva che conteneva molecole S_8 da misure crioscopiche in iodio (E. Beckmann 1912), ma la struttura ciclica fu stabilita solo nel 1935.



Tutte le forme cristalline dello zolfo isolabili a T comuni sono costituite da anelli Sn. La normale forma polimorfa ortorombica, S_8 a, è costituita da anelli ondulati di otto atomí (simmetria D_{4d}), ma è possibile sintetizzare e cristallizzare anelli che vanno da 6 a 20 atomi di zolfo.

Lo zolfo ortorombico a 95.3°C si trasforma nella modificazione polimorfa b-monoclina, sempre con anelli a 8 membri, ma diverso impacchettamento e parziale disordine.

Fonde a 113 °C; il liquido giallo diviene più viscoso mano a mano che si scindono gli anelli di zolfo e i risultanti segmenti polimerizzano. I polimeri elicoidali Sn formatisi si possono estrarre dalla fusione, arrestando la polimerizzazione.



I polimeri Sn sono materiali metastabili simili alle gomme, che si ritrasformano lentamente, a T ambiente, in S_8 α.

Lo zolfo è un elemento importante per la vita vegetale e animale.

Gruppi RSH e RSR sono presenti negli amminoacidi cisteina e metionina.

Selenio, tellurio e polonio

Gli elementi molli (soft), Se e Te, si ritrovano nei solfuri metallici minerali, e la loro fonte principale è la raffinazione elettrolitica del rame.
Il selenio esiste in più forme polimorfe e un allotropo contiene anelli Se_8; la forma più stabile a T ambiente è il cosiddetto selenio grigio, un materiale cristallino composto da catene elicoidali.
Il Se grigio è fotoconduttivo, perchè la luce eccita gli elettroni oltre l'intervallo di banda relativamente piccolo (2.6 eV nel materiale cristallino, 1.8 eV in quello amorfo), e viene usato nelle fotocellule. La forma comunemente in commercio è il selenio nero, amorfo. Il selenio è un oligoelemento indispensabile per gli esseri umani
Il tellurio cristallizza in catene come quella del selenio grigio.
Il polonio cristallizza nella struttura cubica primitiva (α- polonio); sopra i 36 °C si trasforma in una forma strettamente simile.
La disposizione cubica primitiva costituisce un impacchettamento poco efficiente, e Po è l'unico elemento che in condizioni ordinarie adotti questa struttura.

Composti degli elementi del Gruppo 16

Alogenuri

L'ossigeno forma con gli alogeni, Cl, Br, I molti ossidi e ossoanioni, che vedremo. Col fluoro forma O_2F_2 e OF_2, il secondo dei quali rappresenta la specie con il più elevato stato di ossidazione (+2) per l'ossigeno.

Il difluoruro di ossigeno OF_2 è un gas giallo pallido (p.e. -145 °C); si ottiene passando F_2 rapidamente attraverso una soluzione diluita di NaOH; idrolizza lentamente in acqua a O_2 e HF. La molecola OF_2 è angolata (1.41 Å, 103°).

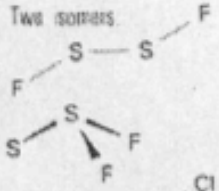
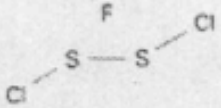
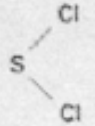
La struttura di O_2F_2 è particolare (O-O corta 1.22 Å, O-F lunga 1.58 Å) e si descrive come ibrido di risonanza:

$$F\text{-}O{=}O^+\ F^- \longleftrightarrow F^-\ O{=}O\text{-}F^+$$

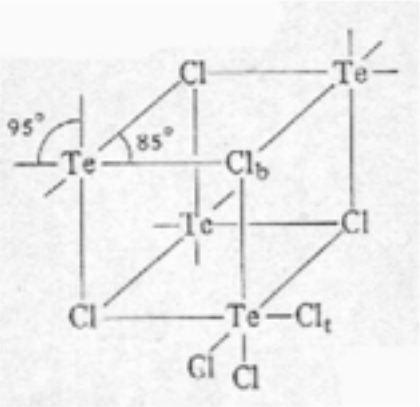
(S_2F_2 contiene un analogo legame corto S-S).

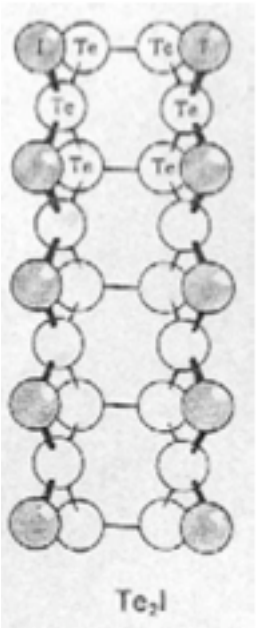
Zolfo, selenio, tellurio e polonio danno origine a numerosissimi composti con gli alogeni, con strutture molto varie ed interessanti. Lo zolfo, più elettronegativo,
forma ioduri poco stabili, mentre i più elettropositivi, Se, Te e Po formano ioduri più stabili.
Solo il piccolo, elettronegativo F è in grado di indurre per questi elementi il massimo stato di ossidazione (+6), ma non forma composti binari stabili di Se, Te e Po nei bassi stati di ossidazione (+ 1 e + 2).

Some halides of sulfur, selenium, and tellurium

Oxidation number	Formula	Structure	Remarks
$+\frac{1}{2}$	Te_2X (X = Br, I)	Halide bridges	Silver-gray
+ 1	S_2F_2	Two isomers 	Reactive
	S_2Cl_2		Reactive
+ 2	SCl_2		Reactive
+ 4	SF_4		Gas
+ 5	SeX_4 (X = F, Cl, Br) TeF_4 (X = F, Cl, Br, I) S_2F_{10} Se_2F_{10}		SeF_4 liquid TeF_4 solid Reactive
+ 6	SF_6, SeF_6 TeF_6		Colorless gases Liquid (b.p. 36 °C)

Vediamo alcuni altri esempi di questo vasto gruppo di composti: oltre a quelli tabulati, di Se e Te abbiamo altre specie interessanti.
$SeCl_4$, $TeCl_4$ e $TeBr_4$ sono isostrutturali, con geometria tetramera a cubo.
Se e Te danno poi una serie di sottoalogenuri con strutture a catena.





La struttura degli alogenuri molecolari dello zolfo, S_2F_2, SF_4, SF_6 ed S_2F_{10} concorda sempre con le previsioni della teoria VSEPR.

Ossigeno e ossidi del blocco p

O_2 non è affatto una molecola inerte, ma molte delle sue reazioni sono lente. Es. le soluzioni di Fe^{2+} si ossidano all'aria solo lentamente, pur essendo il potenziale favorevole.
Tra i fattori che influenzano l'energia di attivazione per molte reazioni di O_2 vi è:
a) il trasferimento monoelettronico a O_2 è leggermente sfavorito termodinamicamente:

$O_{2(g)} + H^+_{(aq)} + e^- \longrightarrow HO_{2(aq)}$ E° = -0.13 V a pH = 0
$O_{2(g)} + e- \longrightarrow O_2^-{}_{(aq)}$ E° = -0.33 V a pH = 14

Un reagente che trasferisce un solo elettrone deve nettamente superare questi valori del potenziale per raggiungere una velocità di reazione significativa.
b) Lo stato fondamentale di O_2 con entrambi gli orbitali π^* occupati da un solo elettrone, non risulta efficace né come acido di Lewis né come base e manifesta scarsa tendenza a subire reazioni di spostamento con gli elettrofili o con i nucleofili del blocco p.
c) L'elevata energia di legame di O_2 (463 kJ mol^{-1}) determina un'elevata energia di attivazione delle reazioni che ne comportano la dissociazione.

I meccanismi a catena radicalici possono determinare percorsi reattivi che aggirano alcune di queste barriere di attivazione, nei processi di combustione a T elevata; inoltre, le ossidazioni radicaliche si verificano anche in soluzione.

Perossido di idrogeno

Il perossido di idrogeno H_2O_2, acqua ossigenata, fu preparato per la prima volta nel 1818 da J.L. Thenard per acidificazione del perossido di bario BaO_2.
Sintesi successive partirono dall'idrolisi di perossodisolfati (preparati per ossidazione elettrolitica di soluzioni acide di solfato):

$$2HSO_4^-{}_{(aq)} \xrightarrow{(-2e-)} HO_3SOOSO_3H_{(aq)} \xrightarrow{(+2H2O)} 2HSO_4^-{}_{(aq)} + H_2O_2$$

Su scala industriale H2O2 si prepara per autoossidazione dei 2-alchilantrachinoli.

Es.

$$\text{2-etilantrachinone}_{\text{(esteri/idrocarburi)}} + H_{2\ \text{(catalizzatore di Ni o Pd)}} \longrightarrow \text{2-etilantrachinolo} \longrightarrow$$

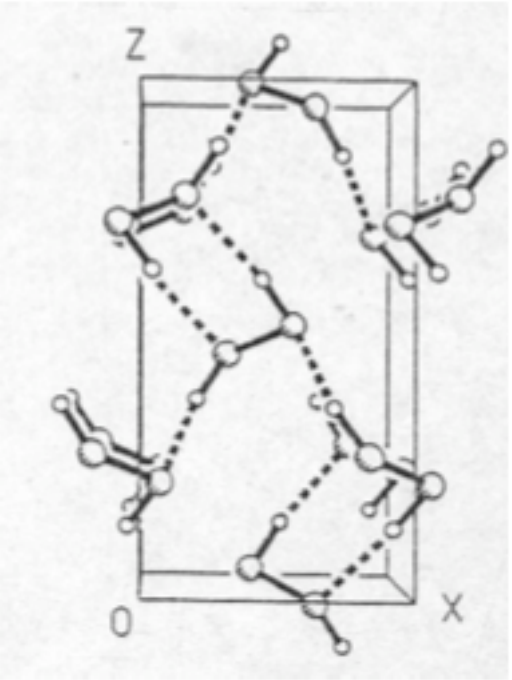
flusso d'aria 2-etilantrachinone + H_2O_2 (1%)

E' un liquido meno volatile dell'acqua (d = 1.44 g cm^{-3}, p.e. estrap. 150.2 °C).

Ha una chimica ricca e varia per la sua abilità:

(i) di agire sia da riducente che ossidante in soluzione acida e basica,
(ii) di partecipare a reazioni acido-base a dare sali di perossonio $(H_2OOH)^+$, idroperossido $(OOH)^-$ e perossido O_2^{2-},
(iii) di dare perossocomplessi e perossoacidi anionici.

In solido forma un network 3D ordinato, a differenza del ghiaccio, di legami a idrogeno. H_2O_2 è instabile nei confronti della dismutazione. In pratica però H_2O_2 non è molto labile, e sopravvive abbastanza bene, a T moderata, a meno che non siano presenti tracce di ioni capaci di agire da catalizzatori.



Si è notato che i catalizzatori efficaci hanno potenziale di riduzione fra +1.76 V, valore relativo alla riduzione dell'acqua ossigenata a H_2O, e +0.70 V, valore relativo alla riduzione di O_2 a H_2O_2.
Si pensa che lo ione catalizzatore oscilli fra i due stati di ossidazione, ossidando e riducendo alternativamente H_2O_2.
Es.

Fe^{3+}/Fe^{2+}		(E° = +0.77)
$2Fe^{3+} + H_2O_2$	$2Fe^{2+} + O_2 + 2H^+$	E° = +0.07 V positivo
$2Fe^{2+} + H_2O_2 + 2H^+$	$2Fe^{3+} + 2H_2O$	E° = +0.99 V

Ossidi dello zolfo

Triossido e biossido di zolfo

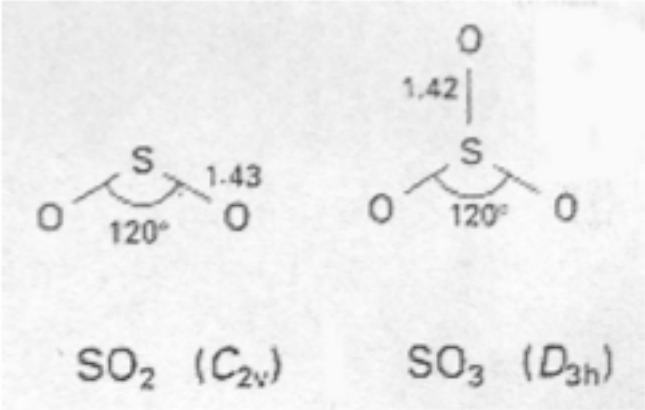
Di S esistono anche ossidi inferiori, tutti instabili: SO, S_2O e S_2O_2. Le molecole dei due comuni ossidi dello zolfo, SO_2 (p.e. -10 °C) ed SO_3 (p.e. 44.8 °C), sono allo stato gassoso, rispettivamente, angolata e planare trigonale.

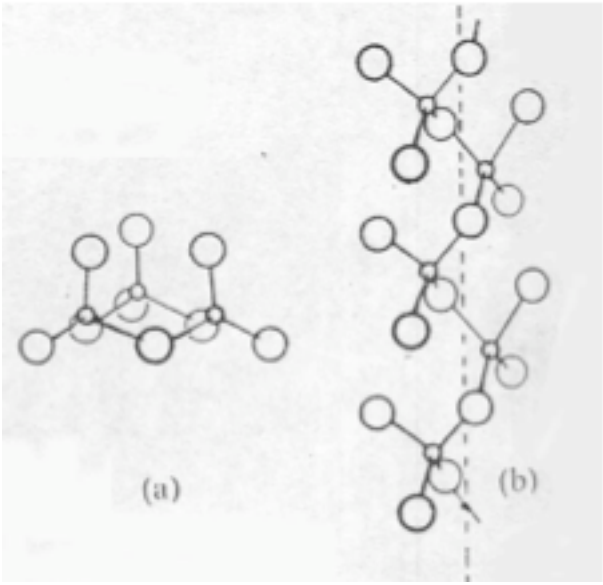
Entrambe le molecole sono acidi di Lewis, con S accettore, ma SO_3 è di gran lunga più forte e duro.

L'elevata acidità di Lewis di SO_3 rende conto della struttura a trimero con ponti di (presente in equilibrio col monomero sia in fase gassosa che liquida).

Al di sotto del punto di fusione (16.86 °C) si formano cristalli del g-SO_3 che è costituito solo dal trimero. L'umidità lo modifica in due forme polimere che contengono catene infinite (forma tipo "asbesto").

Il biossido SO_2 è un gas incolore, tossico, dall'odore caratteristico; viene prodotto in grande scala dalla combustione di S o di H_2S dal processo di arrostimento del minerali a base di solfuri, particolarmente la pirite FeS_2 all'aria.

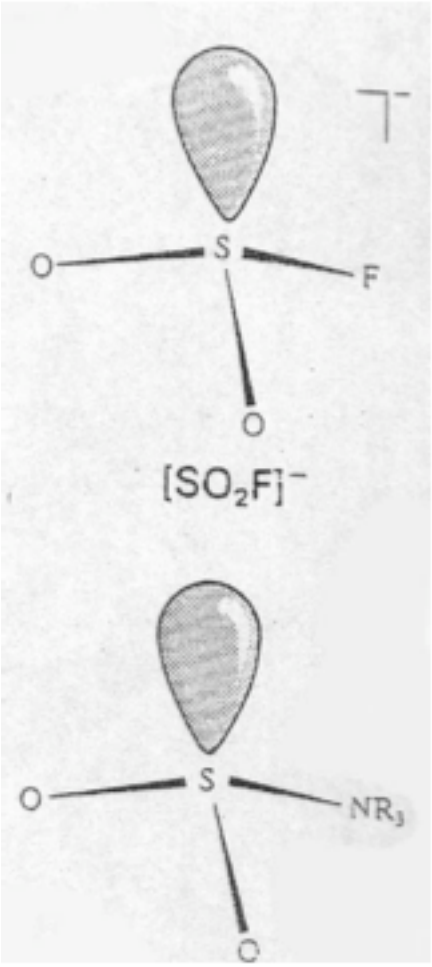




SO_2 è un inquinante atmosferico, che deriva principalmente dall'uso del carbone come fonte di energia, dalla combustione di oli combustibili e dalle raffinerie di oli minerali; è responsabile delle piogge acide.
Il principale uso è per la produzione di acido solforico.
La sua reazione più importante è infatti l'ulteriore ossidazione a SO_3 secondo l'equilibrio:

$$SO_2 + 1/2O_2 \leftrightarrows SO_3 \qquad \Delta H° = -95.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La K di equilibrio SO_2/SO_3 diminuisce rapidamente all'aumento della T (pKp = -3.49 a 800° e 0.52 a 1100°).
Nella preparazione dell'acido solforico è dunque necessario operare a temperature non eccessive.
L' SO_2 liquido è stato molto studiato come solvente non- acquoso. Il biossido di zolfo forma complessi deboli con le basi di Lewis semplici. Ad esempio, non forma un complesso stabile con H_2O, però lo forma con le basi di Lewis più forti, quali la trimetilammina e gli ioni F^-.



Esistono anche alcuni ossidi superiori: la reazione di SO_2 o SO_3 gassosi con O_2 sotto scariche elettriche (silent electric discharge)
forma polimeri incolori condensati di composizione SO_{3+x} ($0 < x < 1$).

Contengono catene del tipo del b-SO_3 con sostituzioni random di ponti osso S-O-S con ponti perosso S-O-O-S.

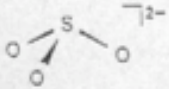
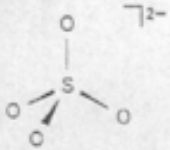
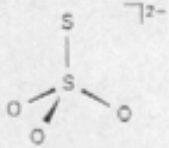
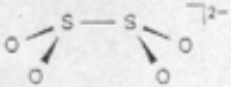
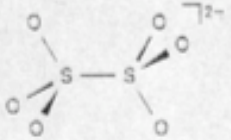
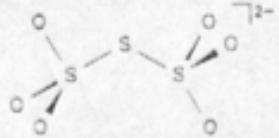
i calcogeni si conoscono molti ossoalogenuri, i più importanti dei quali sono:

dialogenuri di tionile, OSX_2,
dialogenuri di solforile, O_2SX_2.

Ossoacidi e ossoanioni dello zolfo

Assai numerosi sono gli ossoanioni dello zolfo, molti dei quali di fondamentale importanza sia in laboratorio sia nell'industria.
Numeri d'ossidazione più comuni di S: -2, 0, +2, +4 e +6.
Esistono anche molti composti contenenti legami S-S, in cui il numero di ossidazione è dispari oppure è una media frazionaria.
Es. il tiosolfato, $S_2O_3^{2-}$, in cui S ha numero di ossidazione +2, ma con i due S in un intorno del tutto diverso.

Some sulfur oxoanions

Oxidation number	Formula	Name	Structure	Remarks
One S atom				
+4	SO_3^{2-}	sulfite		Basic, reducing agent
+6	SO_4^{2-}	sulfate		Weakly basic
Two S atoms				
+2	$S_2O_3^{2-}$	thiosulfate		Mild reducing agent
+3	$S_2O_4^{2-}$	dithionite		Strong and facile reducing agent
+5	$S_2O_6^{2-}$	dithionate		Resists oxidation and reduction
Polysulfur oxoanions				
Variable	$S_nO_6^{2-}$ $3 \le n \le 20$	$n = 3$, trithionate		

Acido solforico

E' il prodotto chimico più importante di tutti, e l'acido più economico.

L'ossidazione di SO_2 a SO_3 è un passaggio chiave nella produzione dell'acido solforico. La reazione diretta di S e O_2 a dare SO_3 gassoso è esoergonica ($\Delta G° = -371$ kJ mol^{-1}) ma molto lenta; quindi il prodotto principale della combustione di S è SO_2:

$$S_{(s)} + O_{2(g)} \leftrightarrows SO_{2(g)}$$

La combustione è seguita dall'ossidazione catalitica di SO_2:

$$SO_{2(g)} + 1/2O_{2(g)} \leftrightarrows SO_{3(g)}$$

Anche questo stadio è esotermico e, come per sintesi di NH_3, ha una costante meno favorevole a T elevate.

Il processo viene condotto in stadi successivi. Nel primo stadio la combustione dello zolfo alza T a circa 600 °C, ma per raffreddamento prima dello stadio catalitico l'equilibrio è spostato a destra con alta conversione di SO_2 a SO_3. Condizioni ottimali: miscela aria/SO_2 5:1. Si usa un convertitore a 4 stadi, con diverse temperature operative.

Si noti che il catalizzatore è inattivo sotto i 400°C e decompone sopra i 620°C.

Si sono utilizzati molti e diversi sistemi catalitici per la reazione di SO_2 con O_2. Il catalizzatore più usato oggi è del tipo vanadato di potassio (o una miscela K_2SO_4 - V_2O_5) supportato su silice ad alta area superficiale (terra di diatomee). Il vanadato, nelle condizioni operative, è allo stato di sale fuso. Il meccanismo non è ben noto.

L'SO_3 non viene messo a contatto diretto con l'acqua, perchè forma vapori - una nebbia di gocce dell'acido- reagendo con il vapor d'acqua stesso. Viene fatto assorbire in torri a rivestimento ceramico da H_2SO_4 al 98% che circola (viene aggiunta, man mano, sufficiente acqua per mantenere la concentrazione).

L'acido anidro è denso e viscoso e si può mescolare con l'acqua in tutte le proporzioni (la reazione però è altamente esotermica; conviene quindi aggiungere l'acido all'acqua lentamente).

L'acido puro autoprotolizza:

$2H_2SO_4 \leftrightarrows H_3SO_4^+ + HSO_4^-$ K(25°) = 2.7 x 10^{-4}

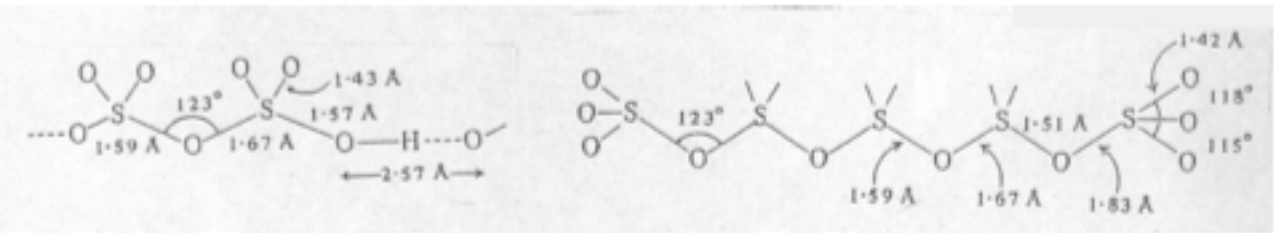
e si autodisidrata:

$2H_2SO_4 \leftrightarrows H_3O^+ + HS_2O_7^-$ K(25°) = 5.1 x 10^{-5}

La specie $H_2S_2O_7$ è l'acido disolforico o pirosolforico $(HO)O_2S\text{-}O\text{-}SO_2(OH)$

E' un esempio della famiglia degli acidi polisolforici $H_2S_nO_{3n+1}$

(vedi $HS_2O_7^-$ e l'anione della specie a cinque termini $S_5O_{16}^{2-}$).



L'acido solforico forma i sali solfati e idrogenosolfati o bisolfati.

Acidi perossosolforici H_2SO_5 e $H_2S_2O_8$

L'acido perossomonosolforico (acido di Caro, 1898) H_2SO_5 anidro si prepara dall'acido clorosolforico con H_2O_2 anidro:

$HOOH + ClSO_2(OH) \leftrightarrows H\text{-}O\text{-}OSO_2(OH) + HCl$

E' un solido cristallino che può esplodere. Anche l'acido perossodisolforico $H_2S_2O_8$ è un solido. Per ossidazione anodica di solfati di K+e ammonio si ottengono i sali perossodisolfati.

Acido tiosolforico $H_2S_2O_3$

E' instabile in soluzione acquosa e non può perciò essere ottenuto per acidificatione dei sali. Decompone in modo complesso a dare vari prodotti.

Sotto 0°C l'acido decompone quantitativamente secondo:

$$H_2S_2O_3 \longrightarrow H_2S + SO_3$$

Una delle sintesi migliori dell'acido anidro (Schmidt 1959) è:

$$H_2S + SO_3 \xrightarrow{Et_2O/-78°} H_2S_2O_3 \cdot nEt_2O$$

I tiosolfati si possono preparare in soluzione da H2S e solfiti:

$$2HS^- + 4HSO_3^- \longrightarrow 2S_2O_3^{2-} + 3H_2O$$

oppure bollendo soluzioni acquose di solfiti con zolfo elementare:

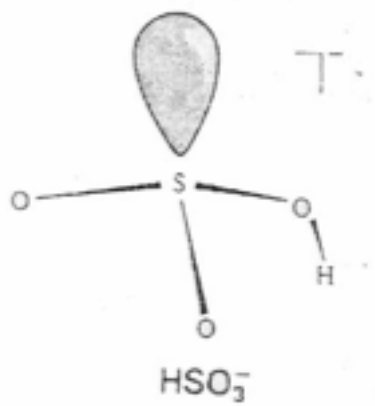
$$Na_2SO_3 + 1/8S_8 \longrightarrow Na_2S_2O_3$$

Acidi ditionico e politionico $H_2S_2O_6$ e $H_2S_nO_6$

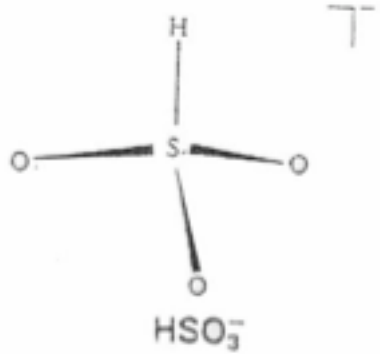
Nell'acido ditionico (e nei ditionati) la molecola contiene un legame S- S:
$(HO)O_2S\text{-}SO_2(OH)$ No. ossidaz. S = +5
Negli acidi politionici abbiamo:
$(HO)O_2S\text{-}(S)_n\text{-}SO_2(OH)$ No. ossidaz. S = +5 e 0

Acido solforoso H_2SO_3

L'acido non è mai stato isolato ed esiste (se esiste) in minima concentrazione nelle soluzioni acquose di SO_2.
I suoi sali, i solfiti, sono assai stabili e danno solidi cristallini. Gli altri sali, i bisolfiti HSO_3^-, sono noti in due isomeri.



Essi possono dare disolfiti:
$2HSO_3^- \leftrightarrows S_2O_5^{2-} + H_2O$
Hanno proprietà riducenti.



Acido disolforoso $H_2S_2O_5$ e ditionoso $H_2S_2O_4$

$(HO)O_2S\text{-}SO(OH)$ No. ossidaz. S = +5 e +3
$(HO)OS\text{-}SO(OH)$ No. ossidaz. S = +3
Non esistono gli acidi ma i sali, disolfiti e ditioniti

Ossidi dei metalli del blocco s

La chimica degli ossidi dei metalli del blocco s è molto più interessante e varia di quanto ci si possa aspettare. Ad esempio, sono comuni i composti che contengono ioni superossido, e perossido. Inoltre Rb e Cs danno origine a una serie inconsueta di sottossidi.

Ossidi, superossidi, perossidi e ozonuri

La molecola O_2 assume facilmente elettroni dai metalli a dare una varietà di ossidi metallici che contengono gli ioni:

O^{2-}(ossido), O_2^- (superossido) e O_2^{2-} (perossido).

La formazione di $O^{2-}_{(g)}$ da $O_{2(g)}$ è endotermica e lo ione è stabilizzato solo allo stato solido, grazie alle favorevoli energie reticolari.
L'analisi dell'andamento delle energie reticolari mostra la stabilità delle combinazioni catione grande-anione grande; questo suggerisce che gli ioni, piuttosto instabili, O_2^- e O_2^{2-} dovrebbero essere favoriti da cationi voluminosi. I prodotti (principali) ottenibili dalle reazioni dei metalli s con ossigeno in eccesso confermano ciò.

Prodotti della reazione dei metalli s con ossigeno in eccesso

Gruppo 1	Gruppo 2
Li_2O (ossido)	BeO (ossido)
KO_2 (superossido)	CaO (ossido)
RbO_2 (superossido)	SrO (ossido)
CsO_2 (superossido)	BaO_2 (perossido)

Lo ione piccolo Li^+ e gli ioni più leggeri del gruppo 2, M^{2+}, risultano combinati con lo ione O^{2-}. Gli ioni più grandi Na^+ e Ba^{2+} formano composti stabili contenenti lo ione O_2^{2-}. Infine, i grandi ioni monopositivi K^+, Rb^+ e Cs^+ formano i superossidi.

Operando in condizioni opportune caso per caso si possono ottenere puri i composti M_2O (struttura antifluorite), M_2O_2 e MO_2 di tutti i metalli alcalini. Un tempo il perossido di bario, BaO_2, si usava per produrre l'ossigeno, in quanto BaO assorbe rapidamente O_2 dall'atmosfera a 500 °C e lo rilascia a temperature più alte:

$$2BaO_{(s)} + O_{2(g)} \underset{700°}{\overset{500°}{\leftrightarrows}} 2BaO_{2(s)}$$

La reazione di O_3 con gli idrossidi anidri dei metalli alcalini produce ozonuri:

$$3MOH_{(s)} + 2O_{3(g)} \leftrightarrows 2MO_{3(s)} + MOH{\cdot}H_2O_{(s)} + 1/2O_{2(g)}$$

Presentano stabilita termica decrescente nell'ordine

$$CsO_3 > KO_3 > NaO_3 > LiO_3$$

cioè la stabilità è maggiore per i cationi più grossi. Decompongono a dare superossidi $MO_2 + O_2$.

L' ozonuro O_3^- è paramagnetico con un elettrone spaiato. Ha simmetria C_{2v} con un angolo di 111°. Gli ozonuri sono gialli, arancioni o rossi a causa di una banda di assorbimento nella regione 400-600 nm.

Sottossidi

Rb e Cs reagiscono con ossigeno in difetto formando una serie di ossidi ricchi di metallo, in cui il numero di ossidazione del metallo è notevolmente inferiore al normale +1.

A basse T si ottiene Rb_6O che decompone sopra -7 °C a dare Rb_9O_2 (dall'aspetto metallico, che si infiamma con H_2O e fonde a ca. 40 °C).

Il Cs forma composti analoghi, come Cs_4O e Cs_7O. Sono tutti in forma di cristalli scuri, altamente reattiví e manifestano buona conduttività metallica. Si ritiene che questi cluster siano uniti da interazioni coulombiane M^+« O^{2-}, oltre a deboli legami M- M delocalizzati sull'intero scheletro metallico.

La conduzione metallica suggerisce che gli elettroni di valenza sono delocalizzati oltre i limiti di un solo cluster.

Composti metallo-zolfo

Lo zolfo è meno elettronegativo e più soft dell'ossigeno. Manifesta quindi un'affínità più accentuata per i metalli più soft alla destra del blocco d.
Es. il solfuro di rame(II) precipita prontamente facendo gorgogliare H_2S in una soluzione acquosa dì Cu^{2+}, mentre Sc^{3+} non reagisce.
Lo zolfo tende a formare ioni solfuro concatenati. Ad esempio, si può preparare una vasta serie di composti dei metalli alcalini contenenti ioni polisolfuro S_n^{2-} (n = 2 -22), quali Na_2S_2 ed Na_2S_7.
Monosolfuri Come per i monossidi dei metalli d, i monosolfuri ricorrono più frequentemente nella prima serie. La maggior parte dei solfuri mostra la struttura tipo arseniuro di nichel (imterazioni soft- soft, rispetto a quelle hard-hard in NaCl).
Disolfuri I disolfuri dei metalli d rientrano in due ampie classi strutturali:
a) struttura a strati tipo CdI_2 o MoS_2 b) strutture contenenti gruppi S_2^{2-} isolati.

Structures of *d*-block MS compounds*

Group	4	5	7	8	9	10
Nickel arsenide	Ti	V	Mn†	Fe	Co	Ni
Rock salt	Zr	Nb				