

Gli alogeni e i gas nobili

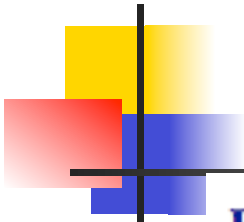
Gli alogeni, gruppo 17/VII, sono fra gli elementi non metallici maggiormente reattivi.

I gas nobili, loro vicini del gruppo 18/VIII, sono i meno reattivi.

Questo contrasto non impedisce che fra i due gruppi ci siano somiglianze, specialmente in merito alle strutture dei loro composti.

La chimica degli alogeni è vastissima e ne abbiamo già incontrato molti esempi. Vedremo ora le proprietà in soluzione e, specialmente, i composti che sono esclusivi degli alogeni. Le proprietà chimiche del fluoro sono poi assolutamente peculiari, ed hanno contribuito ad estendere la comprensione del legame e i confini stessi della chimica.

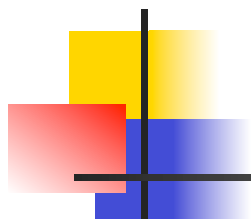
Un ramo della sua chimica, funge da ponte fra i due gruppi, in quanto ha condotto a scoprire i composti dei gas nobili.



Proprietà atomiche degli alogeni e dei gas nobili

Elemento	Entalpia di ionizzazione kJ mol ⁻¹	Affinità elettronica kJ mol ⁻¹	C _p	Raggio ionico/Å	Numeri di ossidazione comuni
<i>Alogeni</i>					
F	1687	334	3.98	1.17	-1
Cl	1257	355	3.16	1.67	-1,1,3,5,7
Br	1146	325	2.96	1.82	-1,1,3,5
I	1015	295	2.66	2.06	-1,1,3,5,7
At		270			
<i>Gas nobili</i>					
He	2378	-48			0
Ne	2087	-120			0
Ar	1527	-96			0
Kr	1357	-96			0,2
Xe	1177	-77	2.6		0,2,4,6,8
Rn	1043				

Elettronegatività di Xe da L. C. Allen e J. E. Huheey, J. Inorg., Nucl. Chem., 42, 1523 (1980).



Gli elementi

Fra le caratteristiche degli elementi sono da notare l'elevata energia di ionizzazione e (per quanto riguarda gli alogeni) l'elevata elettronegatività ed affinità elettronica (massima per Cl) .

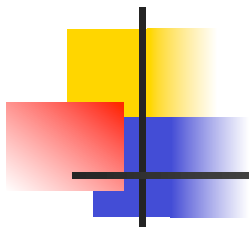
I gas nobili hanno affinità elettronica negativa, perchè i loro strati di valenza sono completi, e ciò obbliga l'elettrone entrante ad occupare uno degli orbitali di uno strato successivo.

Come per i gruppi precedenti, il primo elemento del gruppo ha sempre proprietà nettamente diverse da quelle dei suoi congeneri.

Il fluoro forma composti ionici più stabili del cloro con i metalli elettropositivi perchè la minore affinità elettronica viene più che compensata dalla maggiore entalpia reticolare dei composti che contengono il piccolo ione F^- (come avviene per O^{2-}). Anche nei composti covalenti i legami sono più forti.

Poiché F è il più elettronegativo fra gli elementi, il suo numero di ossidazione non è mai positivo (fatta eccezione per la specie transiente in fase gassosa F_2^+).

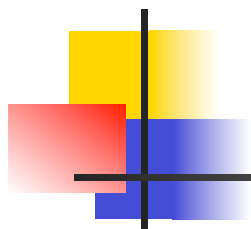
Eccettuato, possibilmente, l'astato, gli altri congeneri presentano valori del numero di ossidazione che vanno da -1 a +7.



Le poche informazioni chimiche sull'astato (elemento 85, dal greco per instabile) derivano dalla mancanza di isotopi stabili e dal breve $t_{1/2}$ (8.3 ore) del più stabile ^{210}At . E' stato identificato come prodotto nel decadimento naturale delle serie dell'uranio e del torio.

Derivati come HAt , CH_3At e AtX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sono stati identificati con la spettroscopia di massa. Le soluzioni di astato sono intensamente radioattive, e sembra che in queste l'astato esista come anione At^- e come ossoanioni di $\text{At}(\text{I})$ e di $\text{At}(\text{V})$.

Oggi sono noti numerosi composti dei gas nobili. Il gas nobile dotato delle proprietà chimiche più variate è lo xenon. Sono noti composti che contengono legami Xe-F , Xe-O , Xe-N e Xe-C e i più importanti numeri di ossidazione sono +2, +4 e +6. La chimica del vicino più leggero, il kripton, è molto più limitata. Quel che si sa della chimica del radon è ben poco, perché la ricerca è complicata dall'elevata radioattività di quest'elemento.



Gli alogeni

Diffusione in natura e produzione

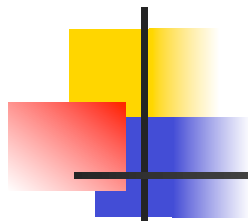
Gli alogeni sono così reattivi che si trovano in natura solo combinati. La loro abbondanza sulla crosta terrestre diminuisce regolarmente col crescere del numero atomico da F a I.

Tutti i dialogeni X_2 (salvo l'astato) vengono prodotti su grande scala industriale: il cloro precede nettamente gli altri elementi, seguito dal fluoro.

Il cloro trova ampio impiego industriale per:

- preparazione di derivati clorurati degli idrocarburi (ca. 70%)
- applicazioni come forte ossidante (ca. 20%, risanamento e purificazione delle acque municipali e piscine, e sbiancamento di carta, tessuti, ecc.)
- produzione di composti inorganici (ca. 10%).

Alcune di queste applicazioni devono essere riconsiderate con cautela: infatti diversi composti organici clorurati sono cancerogeni ed altri sono implicati nella distruzione della fascia di ozono nella stratosfera.



In natura gli elementi sono principalmente sotto forma di alogenuri.

Lo iodio, facile ad ossidarsi, si trova anche in iodati.

Cloruri, bromuri e ioduri sono solubili e quindi sono diffusi negli oceani e nelle acque salmastre.

La fonte principale di F è CaF_2 , altamente insolubile e spesso presente nei depositi sedimentari (come fluorite).

Produzione

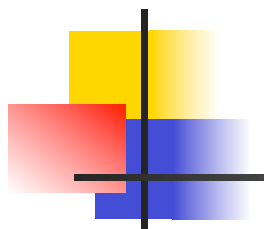
Il metodo principale di produzione degli elementi è l'ossidazione degli alogenuri.

I potenziali di riduzione fortemente positivi

$$E^\circ(\text{F}_2, \text{F}^-) = +2.87 \text{ V}, \quad E^\circ(\text{Cl}_2, \text{Cl}^-) = +1.36 \text{ V}$$

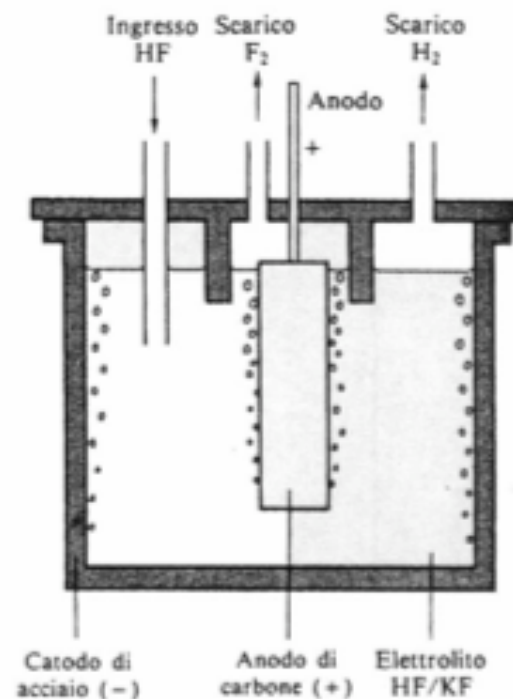
richiedono per F^- e Cl^- ossidanti forti.

Praticamente è realizzabile solamente l'ossidazione elettrolitica.

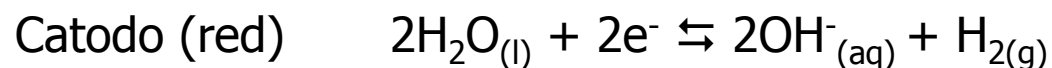


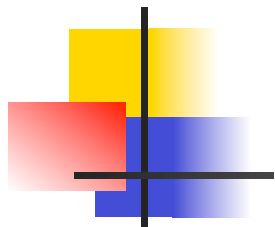
Per la produzione di **fluoro** non si può usare un elettrolita acquoso, sia perché l'acqua stessa è ossidata (1.23 V) sia perché F_2 appena prodotto reagirebbe con l'acqua.

Fu preparato elettroliticamente per la prima volta da **Moissan**, nel 1886, elettrolizzando una soluzione di **KF** in **HF** liquido e adoperando una cella assai simile a quelle utilizzate ora.

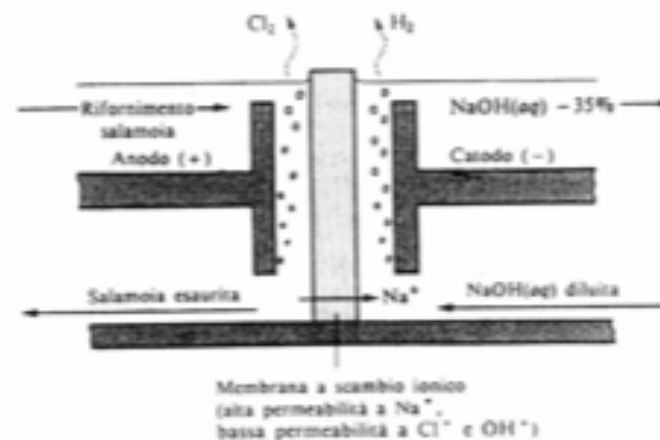


La maggior parte della produzione industriale del cloro avviene per elettrolisi di una soluzione acquosa di cloruro di sodio in una speciale **cella cloro-alcali**. Le reazioni che si svolgono all'anodo e al catodo sono, rispettivamente:





Si evita l'ossidazione dell'acqua all'anodo usando un materiale che presenta **sovratensione** più elevata per lo sviluppo di O_2 che per quello di Cl_2 (es. RuO_2 , è un buon conduttore e catalizza entrambi i processi, ma molto di più lo sviluppo di Cl_2).



Fino a poco tempo fa si usavano celle a diaframma di asbesto o celle a catodo di mercurio. Entrambe presentano grossi problemi di inquinamento.

Nelle attuali celle i compartimenti anodico e catodico sono separati da una membrana di polimero scambiatore di ioni (Nafion, un copolimero con i C fluorurati).

La membrana può scambiare i cationi, ma non gli anioni, permettendo agli ioni Na^+ di migrare dal compartimento anodico a quello catodico, mantenendo, con tale flusso, l'elettroneutralità.

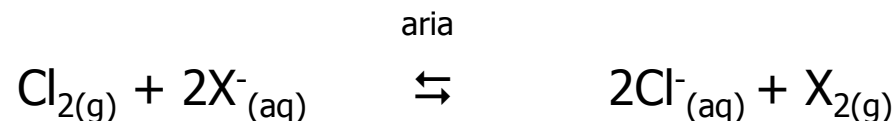
(La migrazione di OH^- nel verso opposto manterrebbe l'elettroneutralità, ma OH^- reagirebbe con Cl_2).

L'inquinamento da mercurio derivato dalle celle a catodo di Hg ha spinto anche a riutilizzare il vecchio processo Deacon:

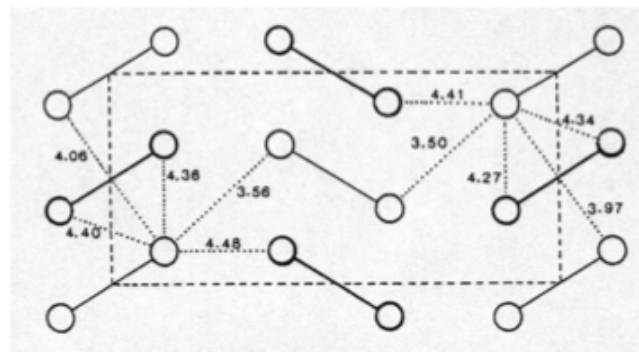


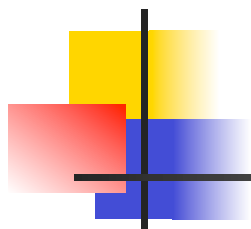
nonostante l'equilibrio sia sfavorevole. Esso può diventare economico usando ossidi di azoto come catalizzatori e spostando l'equilibrio verso destra per rimozione dell'acqua (con acido solforico concentrato).

Il bromo, e in minor misura lo iodio, si ricavano ossidando per via chimica gli ioni X^- presenti nell'acqua di mare e in acque salmastre naturali. Si utilizza l'ossidante più forte cloro, e il prodotto (Br_2 o I_2) viene asportato dalla soluzione con una corrente d'aria (pH operativo ca. 3.5):



Cloro, bromo e iodio cristallizzano tutti in reticoli di medesima simmetria, il che consente di confrontare accuratamente la distanza fra atomi contigui legati e non (qui sotto I_2).





**Lunghezza dei legami e minima distanza di non-legame
per i dihalogeni allo stato solido**

Elemento	T/ °C	Lunghezza di legame/Å	Distanza di non-legame/Å	Rapporto
Cl ₂	- 160	1.98	3.32	1.68
Br ₂	- 106	2.27	3.32	1.46
I ₂	- 163	2.72	3.50	1.29

La conclusione importante è che la distanza intermolecolare X...X non aumenta con la stessa velocità della lunghezza dei legami. Ciò fa sospettare che esistano interazioni deboli secondarie intermolecolari che si rinforzano da Cl₂ a I₂.

Tali interazioni causano pure l'indebolimento dei legami I-I nella molecola I₂, come provano sia la minore frequenza di stiramento I-I e la maggiore lunghezza del legame I-I nel solido, rispetto al vapore.

Per di più lo iodio solido è un semiconduttore e, sottoposto a pressione elevata, manifesta conduttività di tipo metallico.



Peculiarità del fluoro

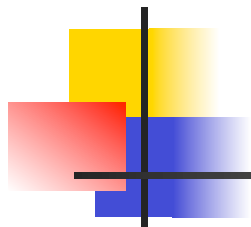
Il F_2 è il più reattivo dei nonmetalli e il più forte ossidante tra gli alogeni. La velocità di molte sue reazioni con altri elementi è dovuta alla debolezza del legame F-F.

Un notevole numero di metalli comuni che potrebbero reagire col F_2 vengono protetti da una pellicola superficiale di fluoruro (passivati). Per questo il fluoro può essere raccolto in contenitori metallici: il nickel e le leghe Ni-Mo sono particolarmente resistenti al fluoro e ai fluoruri dopo passivazione.

I polimeri fluorurati (Teflon) sono materiali utili per la costruzione di apparati atti a conservare il fluoro e i composti ossidanti del fluoro.

I composti molecolari del fluoro tendono ad essere volatili, in alcuni casi persino di più dei corrispondenti composti dell'idrogeno (es. PF_3 e PH_3 hanno p.e. -101.5 vs. $-87.7^\circ C$) e molto più dei composti del cloro.

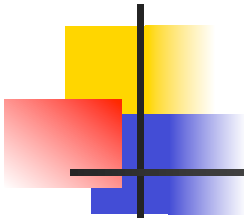
Le volatilità dipendono dall'entità delle forze di dispersione che crescono con la polarizzabilità, molto bassa per F (duro).



Il fluoro ha l'abilità di stabilizzare gli alti stati di ossidazione degli elementi con cui si combina, come nelle specie IF_7 , PtF_6 , BiF_5 , e KAgF_4 (con gli elementi nei loro massimi stati di ossidazione). Il più notevole forse è il raro stato Ag(III) . Lo conferma anche l'esistenza di PbF_4 confrontata con l'instabilità degli altri alogenuri di Pb(IV) .

Nel contempo il fluoro tende a sfavorire i bassi stati di ossidazione. Così mentre è sconosciuto il fluoruro di Cu(I) , CuF , sono ben noti CuCl , CuBr , e CuI .

Il modello ionico prevede una alta entalpia reticolare per un piccolo ione F^- combinato con un catione piccolo ad alta carica. Conseguentemente CuF tende a disproporzionare dando CuF_2 (Cu^{2+} ha carica doppia e raggio minore di Cu^+).



Interalogeni

Esistono molti composti che contengono legami alogeno-alogeno. Essi sono di speciale importanza come intermedi fortemente reattivi e perchè forniscono conoscenze che aiutano alla comprensione del legame chimico.

Tra queste specie si trovano composti neutri, cationici e anionici. I composti molecolari neutri binari fra gli alogeni. detti «interalogeni», presentano formule: XY , XY_3 , XY_5 , XY_7 dove X rappresenta l'atomo centrale, più pesante e meno elettronegativo.

Interalogeni rappresentativi

XY	XY_3	XY_5	XY_7
ClF incolore, p.e. -100°	ClF_3 incolore, p.e. 12°	ClF_5 incolore, p.e. -13°	
BrF^* bruno, p.e. ca. 20°	BrF_3 giallo, p.e. 126°	BrF_5 incolore, p.e. 41°	
IF^*	$(IF_3)_n$ solido giallo, dec. -28°	IF_5 incolore, p.e. 105°	IF_7 incolore, subl. 5°
$BrCl^*$ rosso bruno, p.e. ca. 5°			
ICl solido rosso	I_2Cl_6 solido giallo, p.f. 101°		
IBr solido nero			

* Molto instabile.

Proprietà fisiche e struttura

Sono noti gli interalogeni biatomici XY per tutte le possibili combinazioni degli elementi, ma in molti casi le sostanze sono termicamente instabili.

I più semplici, come ClF e BrF, si preparano da reazione diretta di alogeni ad alte T. Il più stabile è ClF, ma si possono ottenere allo stato cristallino anche ICl e IBr.

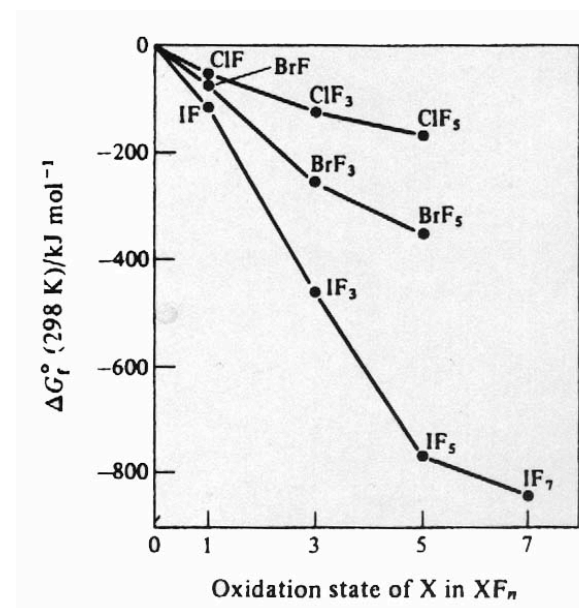
Le proprietà fisiche sono intermedie fra quelle delle molecole omonucleari componenti.

Es.

ICl rosso intenso (p.f. 27 °C, p.e. 97 °C)

Cl₂ verde-giallastro (p.f. -101 °C, p.e. -35 °C)

I₂ viola-nero (p. f. 114 °C, p.e. 184 °C).

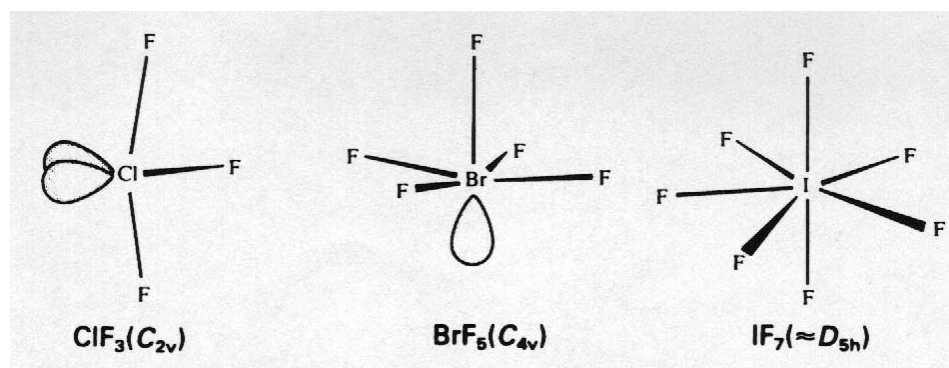




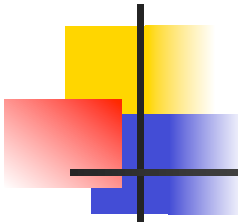
ICl fu scoperto ai principi dell'800 prima di Br_2 ; quando successivamente furono preparati i primi campioni di Br_2 , rosso bruno (p.f. - 7 °C, p.e. 59 °C) furono presi per ICl.

La maggior parte degli interalogeni è costituita da fluoruri. L'unico interalogeno neutro con l'atomo centrale avente numero di ossidazione +7 è IF_7 , ma si conosce anche il catione ClF_6^+ di Cl(VII).

Non esiste la molecola ClF_7 perchè le dimensioni dell'atomo centrale determinano forti repulsioni di non legame F...F. Lo stesso vale per BrF_7 , e anche a causa del fatto che Br, come As e Se, non raggiungono facilmente lo stato di ossidazione massimo.



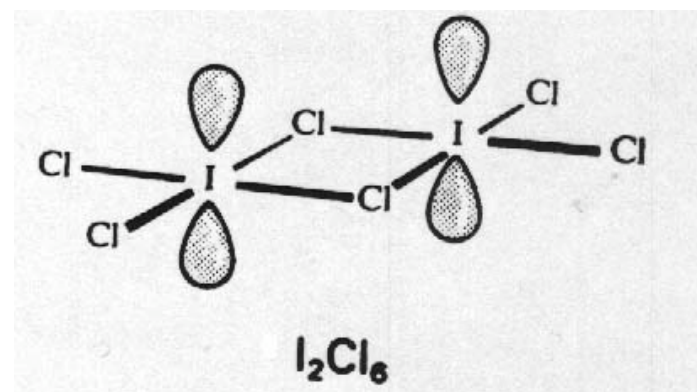
La struttura delle molecole degli interalogeni è in generale quella prevista dalla teoria VSEPR, che ha avuto uno dei suoi maggiori successi proprio con questi composti.



I composti XY_3 (come ClF_3) hanno 5 doppietti elettronici attorno a X (2 doppietti solitari) e devono adottare una geometria bipiramidale trigonale con i due doppietti solitari in posizione equatoriale. I due Y assiali tendono ad allontanarsi dai doppietti equatoriali e le molecole adottano quindi una struttura C_{2v} , avente la forma di una T con i bracci cadenti.

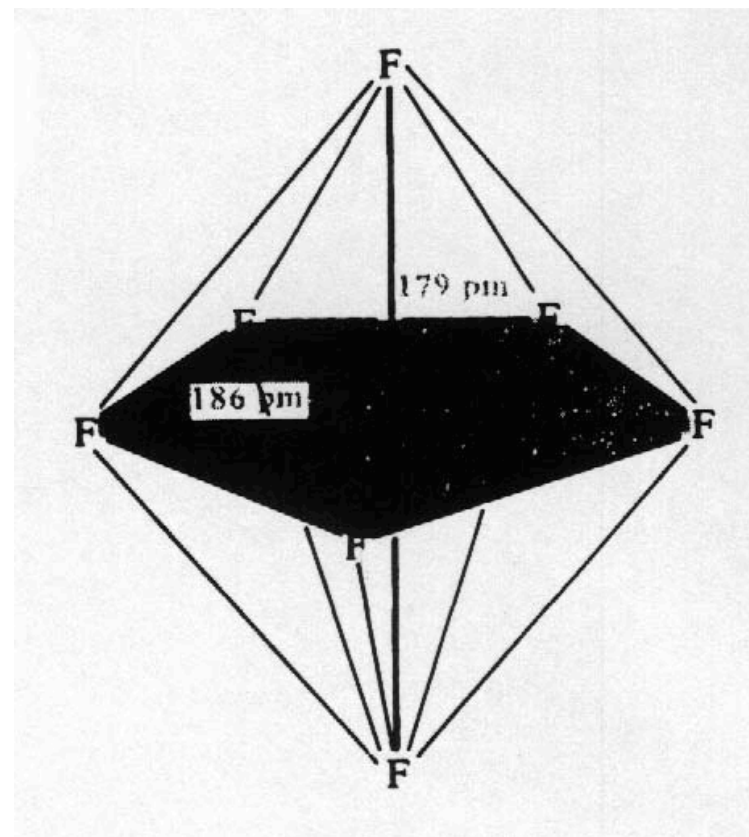
Vi sono alcune discrepanze, che sono in realtà legate a una diversa formulazione: es. ICl_3 esiste in forma dimera con ponti Cl (D_{2h}).

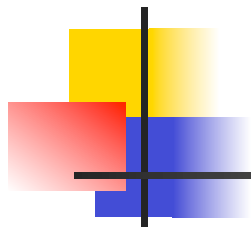
La struttura di Lewis di XF_5 impone 5 coppie leganti ed una solitaria sull'atomo dell'alogeno centrale e, come prevede la teoria VSEPR, le molecole hanno struttura a piramide quadrata, C_{4v} .



Il solo composto XY_7 (7 coppie leganti) conosciuto è IF_7 , che dovrebbe avere secondo la VSEPR struttura di bipyramide pentagonale (D_{5h}).

Le prime prove sperimentali (spettroscopie IR e Raman) confermavano questa indicazione. I dati più recenti (diffrazione di elettroni; è un gas a T ambiente) indicano che la molecola è una bipyramide pentagonale distorta con un piano centrale IF_5 ondulato (deviazione di 7.5°) e flussionale. Come per altre molecole ipervalenti possiamo spiegare il legame in IF_7 senza invocare la partecipazione degli orbitali d.





Proprietà chimiche

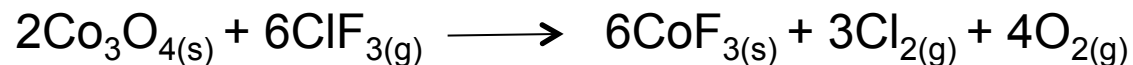
Gli interalogeni sono tutti ossidanti. Come per tutti i fluoruri degli alogeni, l'energia libera di formazione di ClF_3 è negativa, sicché questa sostanza è un agente fluorurante più debole di F_2 . Però la velocità con la quale essa fluorura le sostanze supera, generalmente, quella di F_2 , per cui di fatto agisce da fluorurante aggressivo.

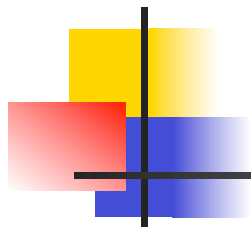
In generale la velocità di ossidazione degli interalogeni non mostra una relazione semplice con la stabilità termodinamica.

Es. ClF_3 e BrF_3 sono agenti fluoruranti più aggressivi di BrF_5 , IF_5 e IF_7 . Il pentafluoruro di iodio è un agente fluorurante blando e conveniente, che si può usare con un apparato di vetro.

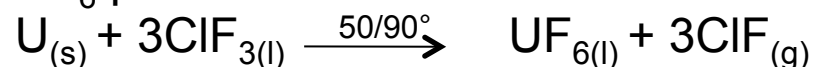
Si usa ClF_3 come fluorurante per formare una pellicola di fluoruro passivante all'interno degli apparati di nichel impiegati nella chimica del fluoro.

ClF_3 e BrF_3 reagiscono vigorosamente (talora in modo esplosivo) con i materiali organici. Bruciano l'amianto ed espellono l'ossigeno da molti ossidi metallici:





Si producono questi composti interalogeni su larga scala per la produzione di UF_6 per l'arricchimento in ^{235}U :

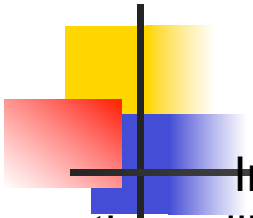


Il trifluoruro di bromo subisce autoionizzazione come liquido:



E' un solvente utile per reazioni ioniche da effettuare in condizioni fortemente ossidanti.

Il carattere di acido di Lewis di BrF_3 è comune ad altri interalogeni, che reagiscono con i fluoruri dei metalli alcalini producendo fluorocomplessi anionici.



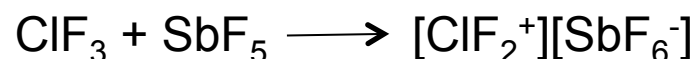
Polialogeni cationici

In ambiente fortemente ossidante, come in H_2SO_4 fumante, I_2 si ossida a catione diiodonio I_2^+ , di colore blu e paramagnetico (è noto anche Br_2^+).

In questi cationi la lunghezza di legame è minore che nei corrispondenti dialogeni neutri, per la perdita di un elettrone da un orbitale π^* (l'ordine di legame passa da 1 a 1.5).

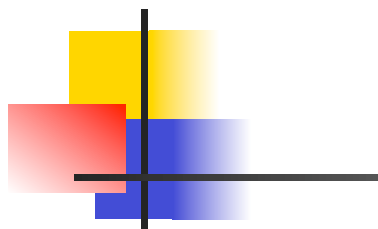
Si conoscono anche due cationi poliodonio superiori, I_3^+ e I_5^+ (nonchè Br_5^+), con strutture a catena. La geometria angolata di I_3^+ concorda con la VSEPR, poiché l'atomo I centrale possiede due coppie elettroniche solitarie.

Un'altra classe di cationi polialogenici ha formula XF_n^+ . Si possono ottenere estraendo F^- con un acido forte come SbF_5 da fluoruri interalogeni:

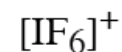
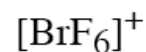
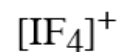


Per le specie $[\text{XF}_6]^+$, non esistendo gli interalogeni ClF_7 e BrF_7 , si usano altre vie, come:

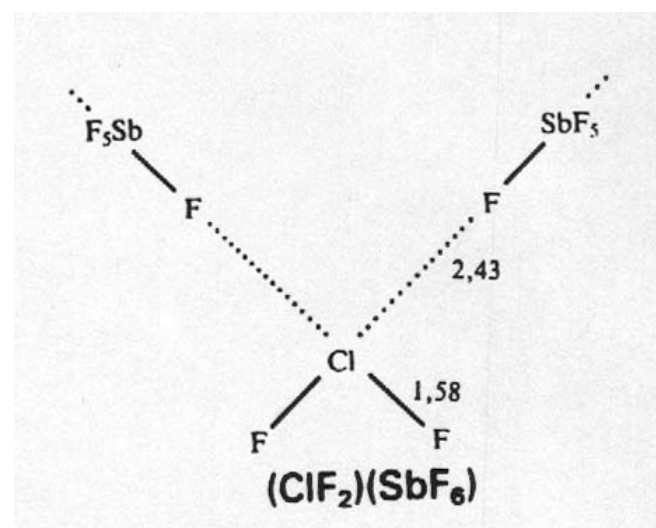


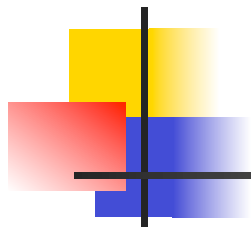


Cationi interalogeni rappresentativi



La diffrazione a raggi X applicata a solidi che contengono questi cationi indica che la rimozione di F^- dai cationi è incompleta, per cui gli anioni rimangono sia pur debolmente associati con essi mediante ponti a fluoro. Gli ioni XF_6^+ risultano ottaedrici da evidenze spettroscopiche.





Complessi degli alogeni e polialogenuri

I dihalogeni (e molti interalogeni), avendo un LUMO di bassa energia, possono utilizzare i propri orbitali vuoti per accettare una coppia elettronica, agendo da acidi di Lewis (come abbiamo visto). In particolare essi formano complessi con gli ioni alogenuro agenti da basi di Lewis, e forniscono una varietà di ioni noti come polialogenuri.

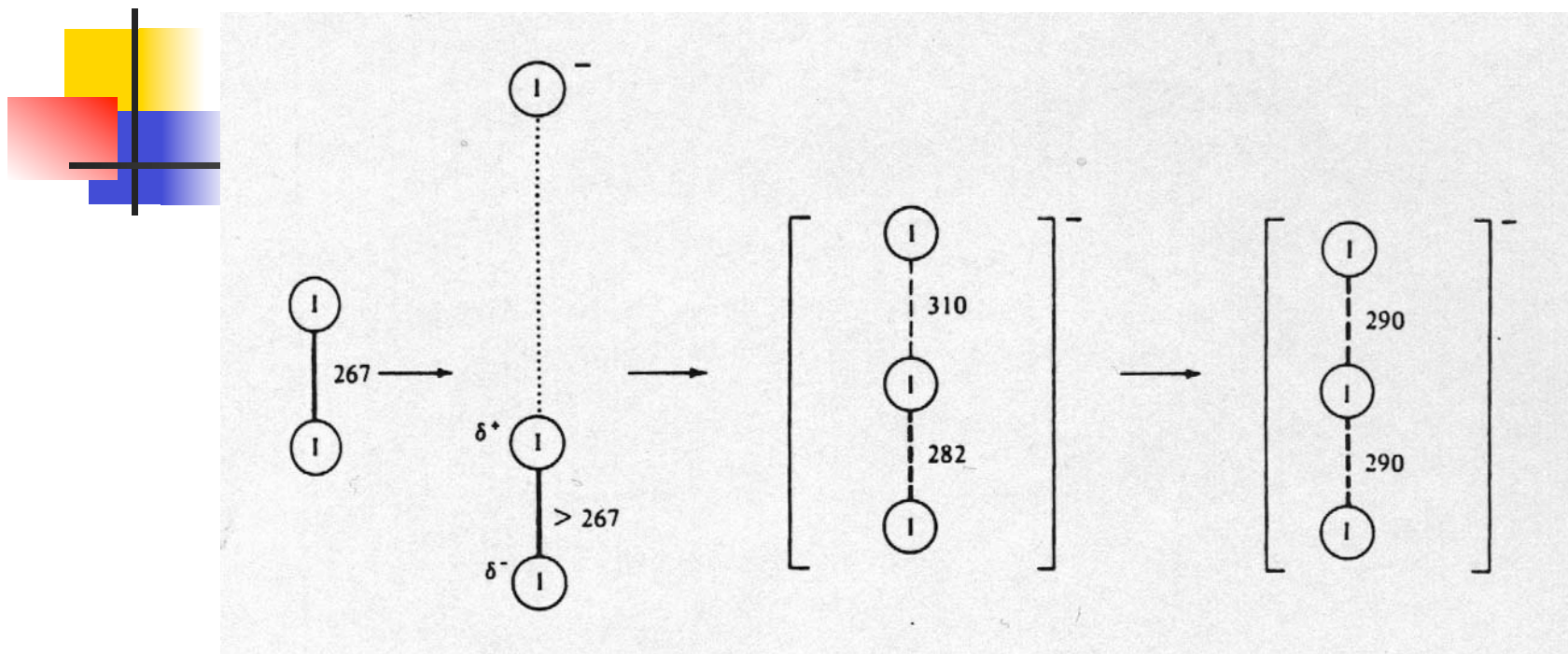
Poliioduri

Quando si aggiunge I_2 ad una soluzione di I^- compare la colorazione bruna, caratteristica dei poliioduri, fra i quali si annoverano gli ioni triioduro, I_3^- , e pentaioduro, I_5^- .

Questi poliioduri sono complessi acido-base di Lewis nei quali I^- e I_3^- fungono da basi e I_2 da acido.

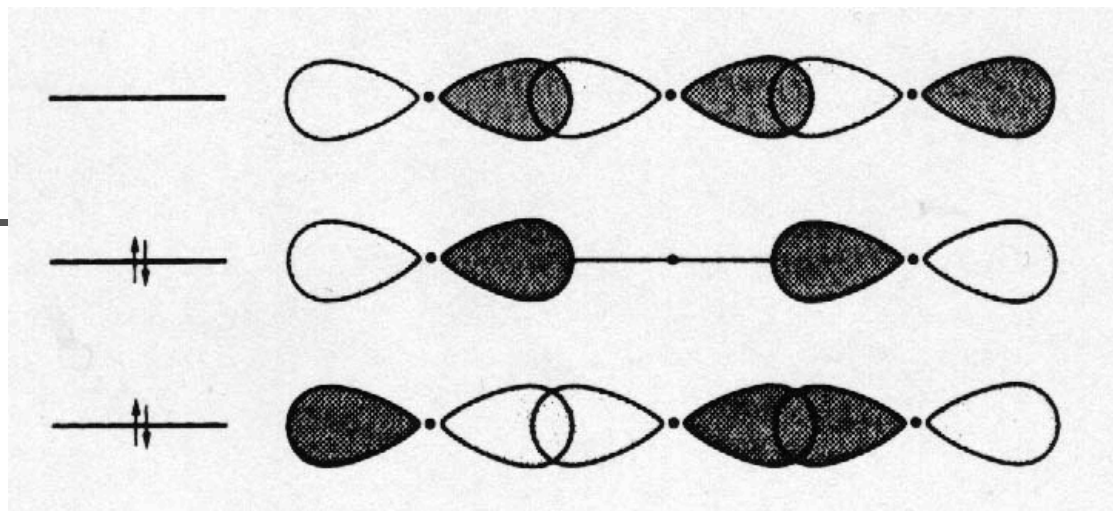
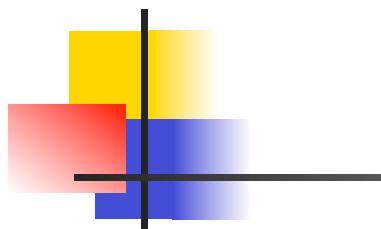
Poliioduri mononegativi (-1): sono costituiti da un numero dispari di atomi di I e, quindi, hanno formula generale $[(I_2)_n(I^-)]$

Lo ione I_3^- è il termine più stabile della serie. In combinazione con un catione voluminoso, quale $[N(CH_3)_4]^+$, assume forma simmetrica e lineare, con un legame I-I più lungo che in I_2 .



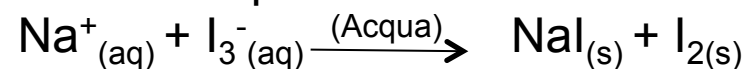
Però la struttura dello ione triioduro, come, generalmente, quella di tutti i polioduri, risente molto del controione (è polarizzabile).

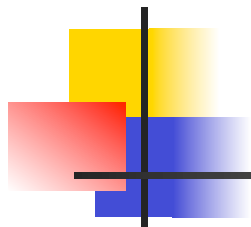
Es.: Cs^+ , meno voluminoso del tetrametilammonio, distorce I_3^- e dà origine a un legame I-I lungo e ad uno corto.



Ragionando sulla specie più simmetrica di I_3^- , la struttura di Lewis presenta 3 doppietti solitari su I centrale; quindi è attesa una geometria bipiramidale trigonale con i tre doppietti solitari in posizione equatoriale (I-I-I lineare). Il legame chimico (scheletro s) può essere razionalizzato come nello schema di MO: i tre atomi I mettono a disposizione ciascuno un orbitale p e un elettrone (più la carica negativa). Essendovi un unico doppietto legante l'ordine di legame medio I-I è $1/2$.

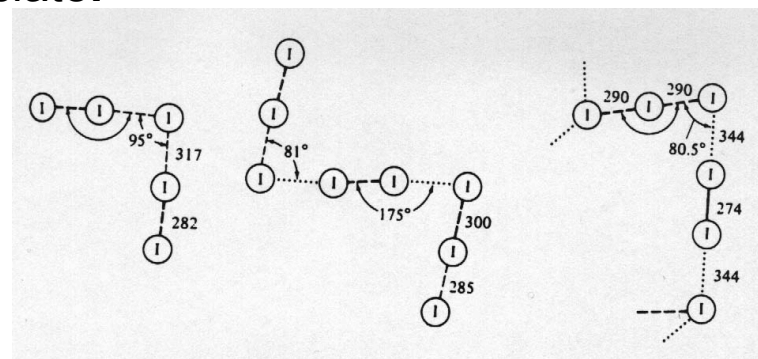
La facilità con la quale I_3^- risponde all'intorno rispecchia la debolezza dei legami delocalizzati, che riescono appena a tenere uniti gli atomi. Così NaI_3 si può formare in soluzione acquosa ma si decompone evaporando l'acqua:



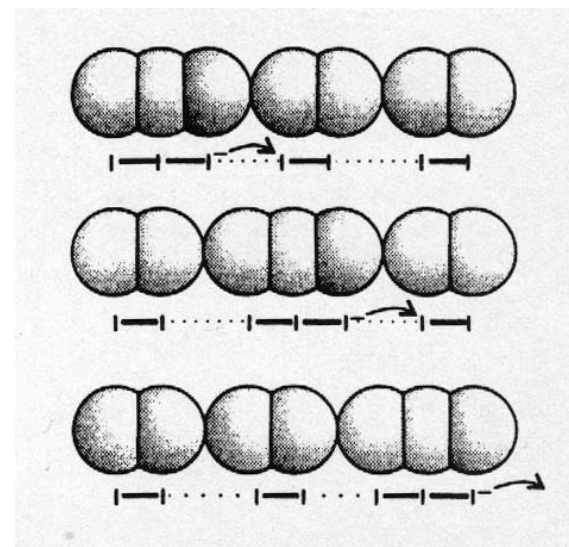


I polioduri superiori sono stabilizzati, allo stato solido, da cationi di grandi dimensioni. A seconda del catione (grande) con il quale sono combinati, i polioduri assumono geometria diversa (dipende dall'impacchettamento nel cristallo).

Le lunghezze dei legami fanno pensare che i polioduri sono costituiti da una catena di unità I^- , I_2 o I_3^- associate.



I solidi contenenti polioduri mostrano conduttività elettrica che può derivare dal salto di elettroni lungo la catena, o dal un moto ionico del tipo del meccanismo di Grotthuss per il trasporto di H^+ in acqua. Si conoscono polioduri dinegativi (-2), che contengono un numero pari di atomi I; la loro formula generale è $[I-(I_2)_nI]^-$.



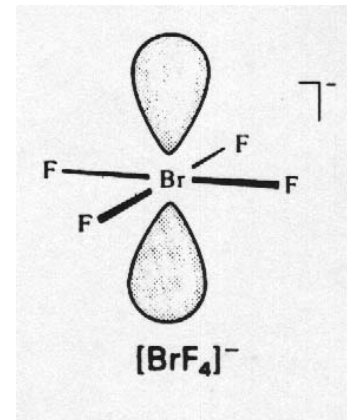
Altri polialogenuri

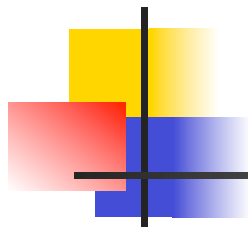
Anche per gli altri alogeni si conoscono polialogenuri, fra cui Cl_3^- , Br_3^- , e BrI_2^- , noti in soluzione ed in fase solida in compagnia di cationi voluminosi.

Alcuni interalogeni sono in grado di fungere da acidi di Lewis nei confronti degli ioni alogenuro, dando così origine ai polialogenuri.

Es. BrF_3 reagisce con CsF formando CsBrF_4 , il quale contiene l'anione planare quadrato BrF_4^- .

Ne sono stati preparati molti di recente di notevole interesse, tipo IF_8^- (antiprisma quadrato), ClF_6^- e BrF_6^- (ottaedrici, ma con un doppietto solitario in più di quanto previsto dalla VSEPR) e IF_6^- (ottedro distorto trigonalmente).





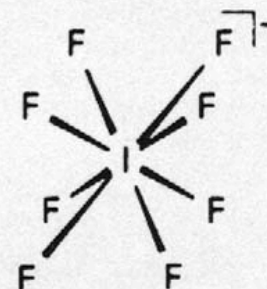
Representative interhalogen anions

Compound

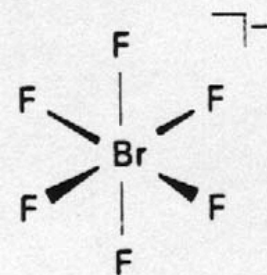
Shape



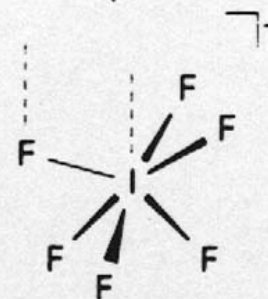
square antiprism

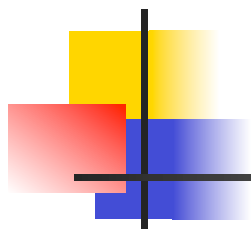


octahedral
octahedral



trigonally distorted octahedron





Composti fra alogeni e ossigeno

Ossidi binari

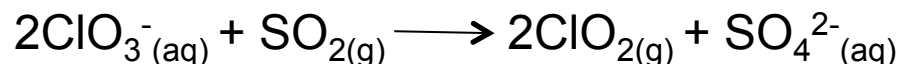
Si conoscono molti composti binari degli alogeni con l'ossigeno, ma la maggior parte è instabile. Abbiamo già citato il difluoruro di ossigeno OF_2 e il difluoruro di diossigeno O_2F_2 .

Il cloro presenta nei propri ossidi vari numeri d'ossidazione, fra i quali:

+1	+4	+6	+7
Cl_2O	ClO_2	Cl_2O_6	Cl_2O_7
gas giallo bruno	gas giallo	liquido rosso bruno	liquido incolore

Alcuni ossidi sono specie a numero dispari di elettroni (radicali), come ClO_2 e Cl_2O_6 . Quest'ultimo esiste in una forma ionica, allo stato solido, come $[\text{ClO}_2^+][\text{ClO}_4^-]$ (con stati di ossidazione +5 e +7, rispettivamente).

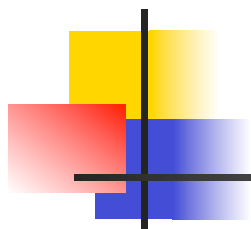
Il biossido di cloro è l'unico ossido di alogeno che si produca su vasta scala. Si sfrutta la riduzione di ClO_3^- con HCl o con SO_2 in soluzione fortemente acida:



ClO_2 è fortemente endoergonico ($\Delta G_f^\circ = +121 \text{ kJ mol}^{-1}$), e può decomporsi in modo esplosivo; lo si adopera nel luogo di produzione e serve principalmente a sbiancare la polpa di carta e a purificare l'acqua.

Ossoacidi e ossoanioni

Ossidazione	Formula	Nome	Struttura	Osservazioni
+1	ClO^-	Ipoclorito [monoxoclorato $^{-1}$]	$\text{Cl}-\text{O}^-$ $C_{\infty v}$	Buon ossidante
+3	ClO_2^-	Clorito [bioxoclorato $^{-1}$]	$\text{O}-\text{Cl}-\text{O}^-$ C_{2v}	Ossidante forte, dismuta
+5	ClO_3^-	Clorato [trioxoclorato $^{-1}$]	$\text{O}-\text{Cl}(\text{O})-\text{O}^-$ C_{3v}	Ossidante
+7	ClO_4^-	Perclorato [tetraoxoclorato $^{-1}$]	$\text{O}-\text{Cl}(\text{O})_3$ T_d	Ossidante

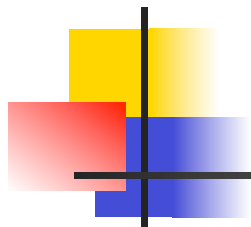


L'acidità

La forza degli ossoacidi varia sistematicamente con il numero degli atomi di O(p) e con quello dei gruppi OH (q) che reca l'atomo centrale:

Acido	p/q	Forza	pK _a
HOCl	0	debolissimo	7.53
HOClO	1	debole	2.00
HOClO ₂	2	forte	-1.2
HOClO ₃	3	fortissimo	-10

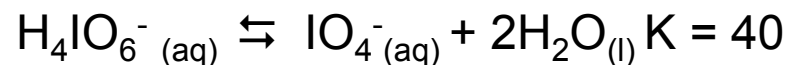
(Le regole di Pauling prevedono per un ossoacido $\text{OpE}(\text{OH})_q$ $\text{pK}_a = 8 - 5p$).



L'acido periodico, analogo di I(VII) dell'acido perclorico, sembra distaccarsi dagli altri, perchè è debole ($pK_{a1} = 3.29$).

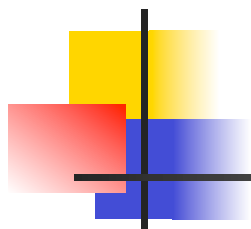
Bisogna notare che la sua formula è $(HO)_5IO$, con $p = 1$; (quindi $pK = 8 - 5 = 3$); è anomala la struttura e non la forza.

Gli atomi di O della base coniugata, $H_4IO_6^-$ sono molto labili, a causa del veloce equilibrio:



e in soluzione basica lo ione dominante è IO_4^- .

La tendenza ad avere una sfera di coordinazione espansa (ipervalenza) è comune agli ossoacidi dell'elemento contiguo, il tellurio, il cui massimo stato di ossidazione dà origine all'acido debole $Te(OH)_6$.



Gli ossoanioni come leganti

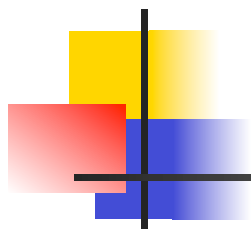
Gli ossoanioni degli alogeni, come molti ossoanioni, formano complessi metallici, compresi i perclorati e i periodati.

Essendo HClO_4 un acido fortissimo e H_5IO_6 , un acido debole, gli ioni ClO_4^- sono basi debolissime e gli ioni H_4IO_6^- sono basi forti.

ClO_4^- si comporta da base debole nei confronti di tutti gli acidi di Lewis in soluzione acquosa. I perclorati hanno poca tendenza a sostituire nella sfera di coordinazione una molecola di H_2O negli esaaquoioni in soluzione.

Lo ione ClO_4^- è un legante molto debole, facilmente sostituibile, nei suoi complessi, da altri leganti.

Attenzione! È pericoloso perché i suoi composti possono esplodere “in modo ingannevole”.

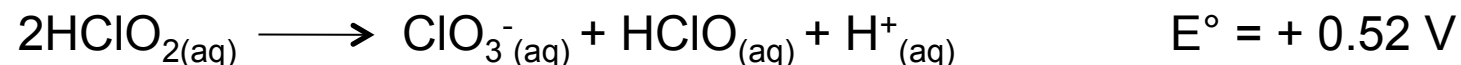


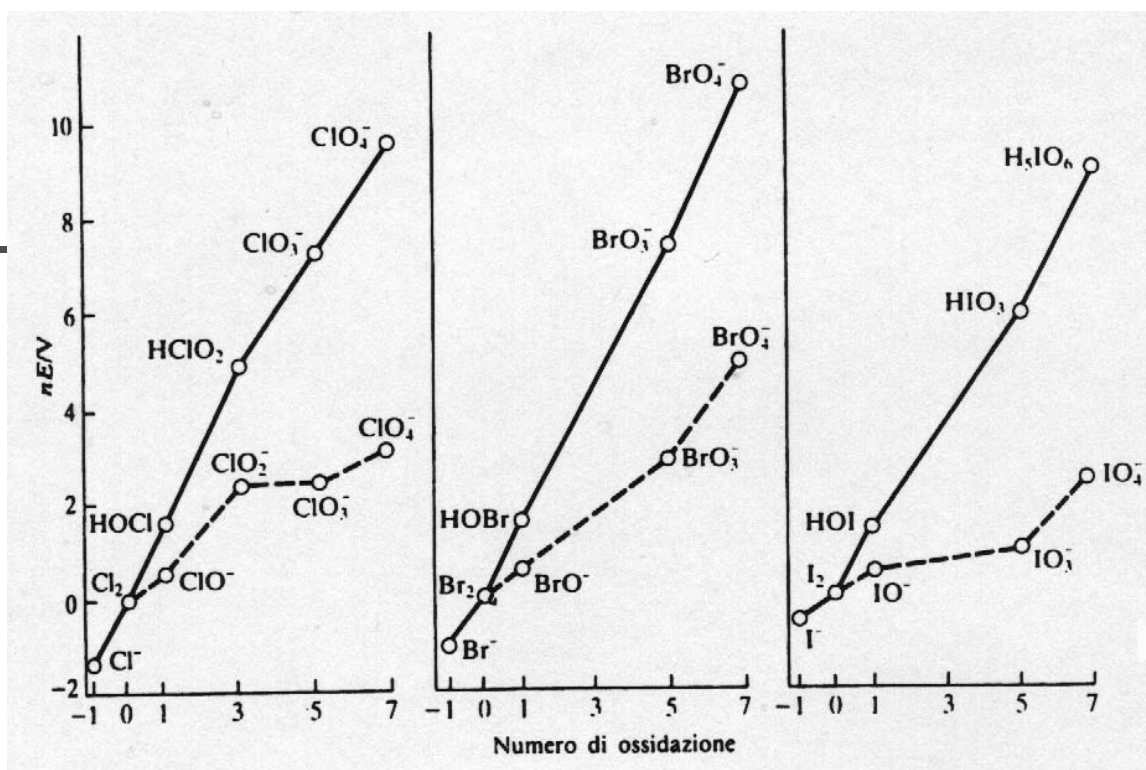
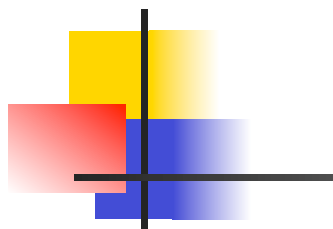
L'ossidazione

E' ben nota la tendenza termodinamica degli ossoanioni e degli ossoacidi degli alogeni a partecipare a reazioni redox.

Pongono problemi le velocità di reazione, perché si verifica una grande varietà di comportamenti. I meccanismi sono definiti solamente in parte.

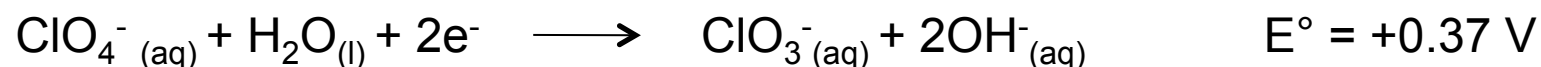
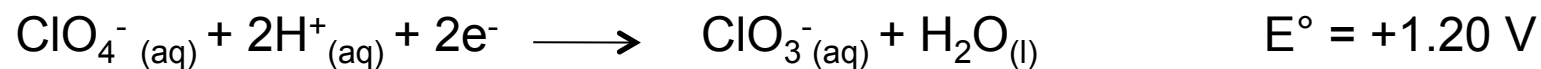
Sono molte le specie ad essere suscettibili di dismutazione.
Es. l'acido cloroso, HClO_2 tende a subire la dismutazione:

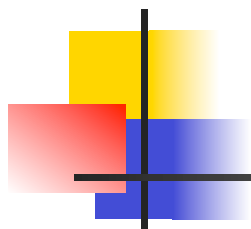




I diagrammi di Frost sono costituiti da linee assai ripide, a indicare che tutti gli stati di ossidazione, eccettuati quelli più bassi (Cl^- , Br^- e I^-) sono fortemente ossidanti.

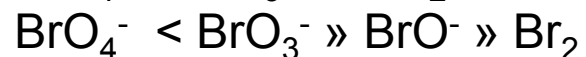
I potenziali di riduzione degli ossoanioni sono minori in ambiente basico (rispetto all'ambiente acido). Il confronto per gli ioni ClO_4^- in acido 1 M, rispetto alla soluzione basica 1 M, chiarisce la situazione:





Velocità delle reazioni redox

Criteri generali. L'ossidazione di molte molecole e ioni ad opera degli ossoanioni degli alogeni è progressivamente più veloce con il diminuire del numero di ossidazione dell'alogeno

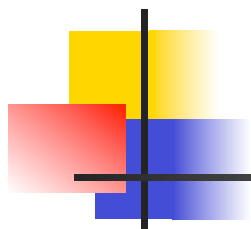


Es. in assenza di O_2 disciolto, le soluzioni di Fe^{2+} e ClO_4^- sono stabili anche per parecchi mesi, mentre una miscela di equilibrio di ClO^- e Cl_2 ossida velocemente Fe^{2+} .

Gli ossoanioni degli alogeni più pesanti tendono a reagire più velocemente:



I particolari del meccanismo sono complessi. Fattori come la forza del legame alogeno-ossigeno e l'accessibilità dell'atomo centrale possono giocare un ruolo.



Reazioni redox delle varie specie

Alogeni (0)

Per Cl_2 , Br_2 e I_2 in soluzione basica risulta favorita sotto l'aspetto termodinamico la dismutazione:

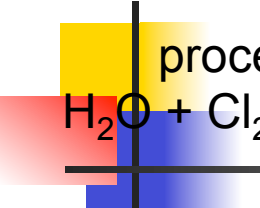


$$K = 7.5 \times 10^{15} (\text{Cl}), 2 \times 10^8 (\text{Br}), 30 (\text{I})$$

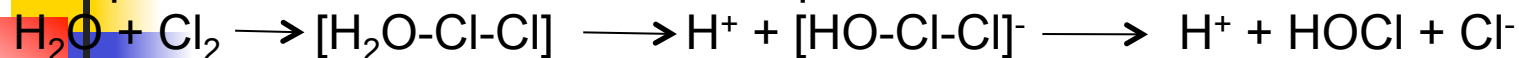
La dismutazione è assai meno favorita in ambiente acido:



$$K = 3.9 \times 10^{-4}$$



Si ritiene che il meccanismo di questa reazione di idrolisi proceda tramite l'attacco dell'acqua sul cloro:



Non si sa se si formi di fatto il complesso $\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}_2$. Il trasferimento del protone può essere talmente veloce che la reazione produce direttamente HOCl_2^- . (La si può vedere globalmente come uno spostamento nucleofilo invece che come una redox, OH^- che sposta Cl^-).

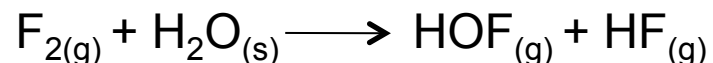
Essendo così veloci le reazioni di $\text{HOCl} / \text{Cl}_2$, la soluzione acquosa di Cl_2 costituisce un ossidante potente quanto economico.

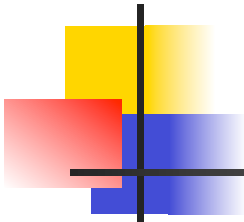
La costante di equilibrio dell'idrolisi di Br_2 e di I_2 in soluzione acida è più piccola che per Cl_2 , il che spiega perché i due elementi rimangano inalterati dopo esser stati disciolti in H_2O acidificata.

F_2 è un ossidante molto più forte degli altri alogeni e, in contatto con H_2O , produce principalmente O_2 e H_2O_2 sicché HOF (acido ipofluoroso) è stato scoperto solo molto dopo i suoi congeneri.

L'esistenza di HOF fu evidenziata dalla spettroscopia su H_2O e F_2 intrappolati in una matrice di N_2 solido a circa 20 K.

L'isolamento di HOF e la sua caratterizzazione, nei primi anni '70, fu effettuato da E. H. Appelman, il quale condusse la reazione di F_2 con ghiaccio a -40°C , ottenendo con una resa approssimata del 50% il prodotto, estremamente instabile:





Alogeni (I)

Gli ioni ipoalogenito sono suscettibili di subire dismutazione. Es. lo ione ClO^- forma Cl^- e ClO_3^-

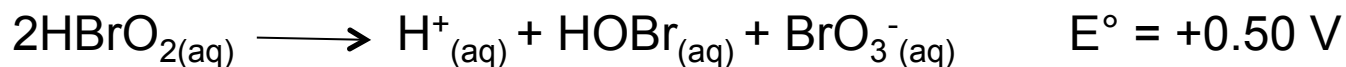
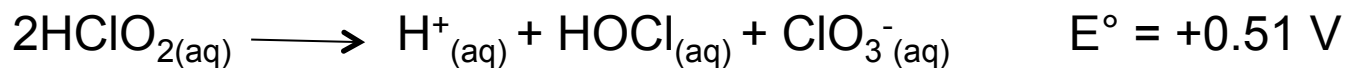


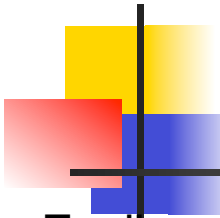
A temperatura ordinaria o inferiore questa reazione (applicata alla produzione industriale dei clorati) è lenta per ClO^- , mentre è molto più veloce per BrO^- . Per IO^- è talmente veloce che questo ione è stato trovato solo come intermedio di reazione.

Alogeni (III)

Gli ioni clorito, ClO_2^- e bromito, BrO_2^- vanno soggetti a dismutazione, ma la velocità dipende in larga misura dal pH, e si può manipolare ClO_2^- (meno per BrO_2^-) in soluzione basica senza altri inconvenienti che una lenta decomposizione.

Al contrario, l'acido cloroso, HClO_2 , e quello bromoso, HBrO_2 , dismutano tutti e due velocemente:





Ancor più effimero è lo iodio(III), e HIO_2 è stato solo recentemente identificato in soluzione come specie transeunte. Di solito queste reazioni primarie si accompagnano ad ulteriori processi.

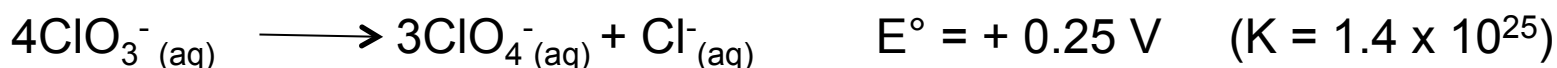
Es. l'equazione



descrive bene la dismutazione di HClO_2 in un'ampio arco di condizioni. Poiché si formano due prodotti ossidati (ClO_2 e ClO_3^-) l'equazione si può bilanciare in modi diversi modificando la proporzione fra i due. La proporzione realmente osservata riflette le velocità relative delle reazioni alternative.

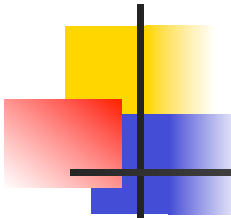
Alogeni (V)

Gli ioni clorato, ClO_3^- , sono instabili nei confronti della dismutazione sia in soluzione acida sia in soluzione basica:



D'altra parte, essendo HClO_3 un acido forte e la reazione lenta tanto a pH alto che a pH basso, gli ioni ClO_3^- si possono manipolare facilmente in soluzione acquosa.

Bromati e iodati sono termodinamicamente stabili rispetto alla dismutazione.



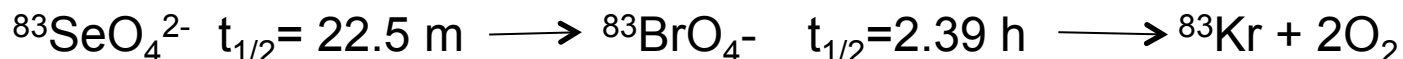
Alogeni (VII)

Perclorato, ClO_4^- , e periodato, IO_4^- , sono ben noti, mentre lo ione perbromato è stato scoperto solamente negli ultimi anni '60.

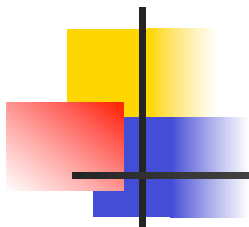
La scoperta che Appelman fece di BrO_4^- e di HOF è descritta in un articolo intitolato "I composti non esistenti: storie di due casi", *Acc.Chem. Res.*, 4, 113 (1973).

La strategia consiste nel sintetizzare, e nel rivelare tracce dei composti, studiandone le proprietà chimiche più importanti. Dalle informazioni così ottenute Appelman trasse lo spunto per escogitare sintesi praticabili su scala maggiore.

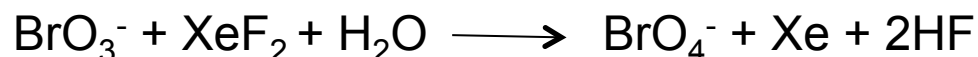
La prima "sintesi radiochimica" del perbromato fu curiosa (1968). Si basa sul decadimento β del ^{83}Se



L'esistenza del perbromato stimolò ulteriori ricerche.



La difficoltà a isolare il perbromato costituisce una conferma dell'instabilità del massimo stato di ossidazione degli elementi del quarto periodo, As, Se e Br. La prima vera sintesi di un perbromato solido (RbBrO_4) fu fatta da Appelmann ossidando il bromato con XeF_2 in soluzione acquosa:

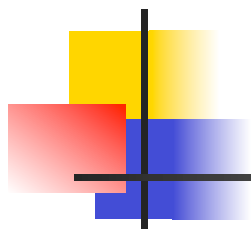


Il perbromato si sintetizza con tutta facilità (rese del 20%) facendo agire il fluoro sugli ioni bromato in soluzione acquosa basica:



Dei tre ioni XO_4^- , BrO_4^- è quello dotato del massimo potere ossidante. La riduzione del BrO_4^- è più veloce di quella del ClO_4^- . La riduzione degli ioni periodato in soluzione acida diluita è di gran lunga la più veloce di tutte.

(I periodati trovano impiego in chimica analitica come ossidanti nelle titolazioni).



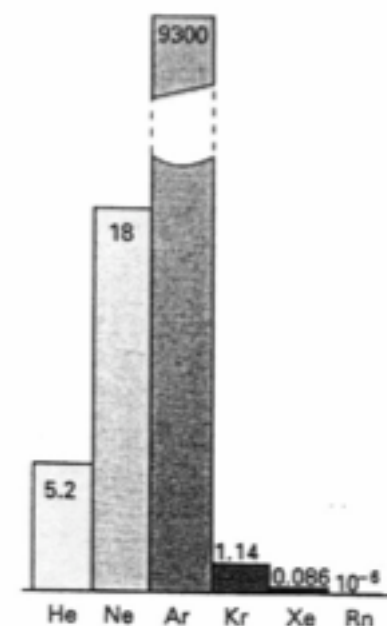
I gas nobili

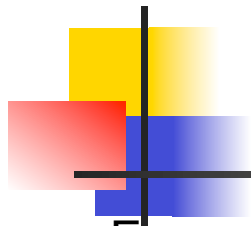
Gli elementi del gruppo 18/VIII hanno ricevuto varie denominazioni collettive, via via che si conoscevano meglio i diversi aspetti delle loro proprietà.

Sono stati chiamati gas rari e gas inerti, e attualmente li si definisce gas nobili.

La prima denominazione non è appropriata, perché l'argon non è affatto raro (nell'atmosfera abbonda più della stessa anidride carbonica).

La seconda si è dimostrata erronea dopo la scoperta dei composti dello xenon. Oggi si accetta la definizione di «gas nobili» perché dà l'idea di una reattività bassa, ma significativa.





Gli elementi

Essendo così poco reattivi e così scarsamente concentrati in natura, i gas nobili sfuggirono al riconoscimento fino alla fine del secolo diciannovesimo. Lo stesso Mendeleev non prevede un posto per essi nella sua Tavola periodica. Nel 1868 si osservò nello spettro solare una riga che non corrispondeva ad alcuno degli elementi noti, e la si attribuì ad un nuovo elemento, l'elio. Sia He che i suoi congeneri furono poi scoperti anche sulla terra. I gas nobili sono tutti presenti nell'atmosfera.

La concentrazione atmosferica dell' Ar (0.94% in volume) e del Ne ($1.5 \times 10^{-3} \%$) ne fa elementi più abbondanti di altri considerati comuni, come As e Bi.

Xe e Rn sono gli elementi più rari del gruppo; il secondo è un prodotto della disintegrazione radioattiva e, collocandosi oltre il bismuto, è esso stesso instabile.

Gli elementi da Ne a Xe si estraggono dall'aria liquida distillando quest'ultima a bassa temperatura.

L'He non è trattenuto dal campo gravitazionale terrestre, per cui la maggior parte dell'elio sul pianeta deriva dalle emissioni di elementi radioattivi, ed è stato intrappolato durante la formazione delle rocce. Elevate concentrazioni di He si rinvencono in taluni depositi naturali di gas (negli USA e nell'Europa orientale) dai quali lo si estrae per distillazione a bassa temperatura.

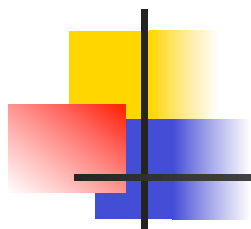


Il basso punto di ebollizione dei gas nobili più leggeri si deve alla debolezza delle forze di dispersione. Di tutte le sostanze note He ha il punto di ebollizione più basso (4.2 K), e trova largo impiego come refrigerante in criogenia.

Quando si raffredda ^4He sotto 2.178 K si osserva la trasformazione in una seconda fase liquida nota come elio II. Si tratta di un superfluido, così definito perché privo di viscosità.

Usi: He si adopera negli aerostati. Il maggiore impiego dell'argon si ha per atmosfere inerti. I gas nobili trovano anche ampia utilizzazione in varie sorgenti di luce, comprese quelle convenzionali (insegne al neon, lampade fluorescenti, lampi allo xenon) e i laser (He-Ne, Ar-ione, Kr-ione). In tutti questi casi la scarica elettrica che attraversa il gas ionizza alcuni dei suoi atomi e promuove tanto gli ioni quanto gli atomi a stati eccitati che, nel ritornare a quelli di energia inferiore, emettono luce.

Il radon, che è un prodotto degli impianti nucleari e della disintegrazione radioattiva dell'uranio e del torio in natura, costituisce un pericolo per la salute, a causa della radiazione nucleare ionizzante cui dà luogo. In certe località in cui il suolo, le rocce sottostanti o i materiali da costruzione contengono uranio in concentrazione significativa, si sono rilevati negli edifici quantità del gas eccessive.



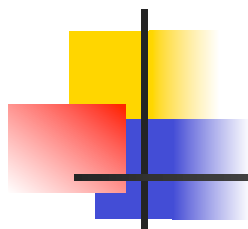
Composti

Fin dai giorni della loro scoperta si esplorò talora la reattività dei gas nobili, ma qualsiasi tentativo di indurli a reagire fu inutile fino a quando, nel marzo 1962, Neil Bartlett non osservò effettivamente la reazione di un gas nobile. Nel giro di un anno fu sintetizzata e caratterizzata una serie di fluoruri e di ossocomposti dello xenon.

Sintesi e struttura dei fluoruri di xenon

Bartlett considerò il fatto che il PtF_6 è capace di ossidare l' O_2 (come abbiamo visto), a dare un solido, e che lo xenon ha una energia di ionizzazione simile a quella dell'ossigeno. Mescolati PtF_6 , e xenon, egli osservò una reazione immediata a dare un solido (il processo è complesso, e non è ancora certa la formulazione del prodotto o dei prodotti). Da qui l'inizio della chimica dei gas nobili.

La reazione diretta di Xe con F_2 produce una serie di composti aventi numeri di ossidazione: +2 (XeF_2), +4 (XeF_4), e +6 (XeF_6). Le molecole di tali composti sono, rispettivamente, lineare, planare quadrata e ottaedrica distorta. Le prime due strutture si accordano con la teoria VSEPR applicata all'atomo di Xe attorniato rispettivamente da 5 e da 6 coppie di elettroni, e dal punto di vista strutturale (molecolare ed elettronico) manifestano una rassomiglianza con gli anioni polialogenuro isoelettronici I_3^- e ClF_4^- .

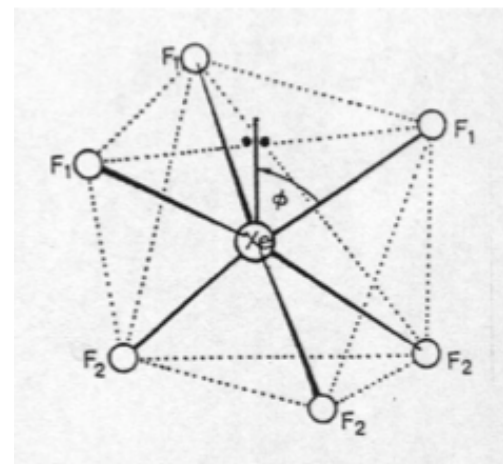
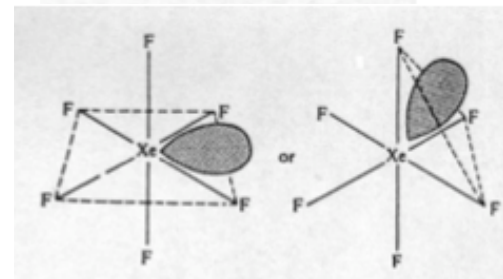
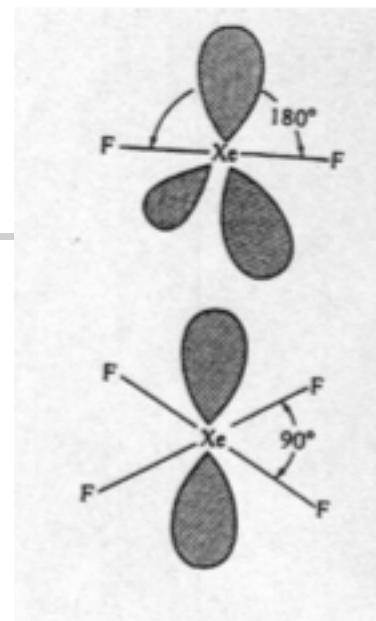


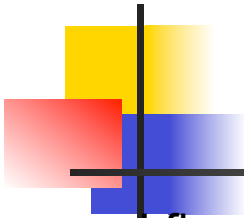
La struttura di XeF_2 e di XeF_4 sono state ben caratterizzate mediante tecniche diffrattometriche e spettroscopiche. Esperienze analoghe compiute su XeF_6 , in fase gassosa, indicano una natura flussionale del composto. Gli spettri IR e la diffrazione elettronica su XeF_6 dicono che la struttura istantanea del composto non è ottaedrica.

Si verifica una distorsione intorno a un asse ternario, tale da aprire una delle facce triangolari di atomi di F per far posto a una coppia solitaria di elettroni. Si pensa che il processo flussionale sia costituito dalla migrazione di tale distorsione da una faccia triangolare all'altra (sulle 8 facce).

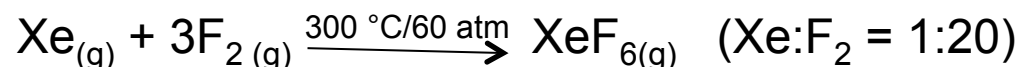
Allo stato solido XeF_6 si presenta in svariate forme che possono essere indicate come $[(\text{XeF}_5)^+\text{F}^-]_n$ con $n = 4$ o 6 .

Si tratta di oligomeri ciclici costituiti da unità piramidali quadrate collegate da ponti fluoruro.

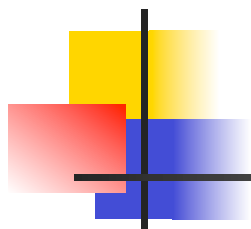




I fluoruri di Xe si sintetizzano mediante reazione diretta fra gli elementi, solitamente in un reattore di nichel passivato di fluoruro. La formazione degli alogenuri superiori viene favorita usando una maggiore proporzione di fluoro e da pressione totale elevata:

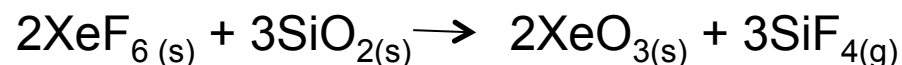
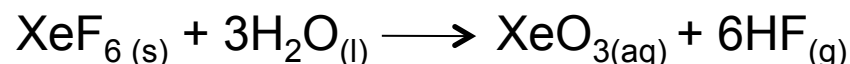


Si possono anche condurre reazioni fotochimiche perchè il fluoro subisce dissociazione fotochimica e gli atomi di F possono reagire con quelli di Xe.



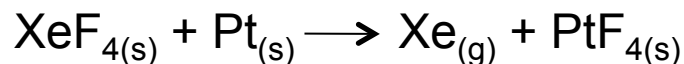
Reazioni dei fluoruri di xenon

Le reazioni dei fluoruri dello xenon sono simili a quelle degli interalogeni ad alto numero di ossidazione, e a dominare sono le reazioni di metatesi e quelle redox. Una reazione importante di XeF_6 è la metatesi con gli ossidi:

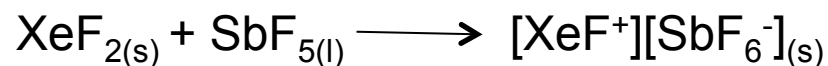


XeO_3 è un composto endoergonico, pericoloso per la sua natura violentemente esplosiva.

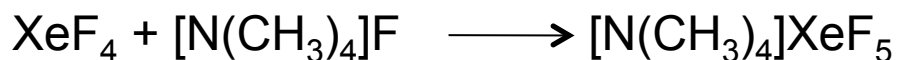
In soluzione basica l'ossoanione dello Xe(VI), HXeO_4^- reagisce per dismutazione a dare ione perxenato XeO_6^{4-} , e Xe elementare. Una importante proprietà degli alogenuri di xenon è il loro forte potere ossidante, messo in evidenza dagli esempi che seguono:



Come accade agli interalogeni, i fluoruri di Xe reagiscono con gli acidi di Lewis formando fluoruri di xenon cationici:

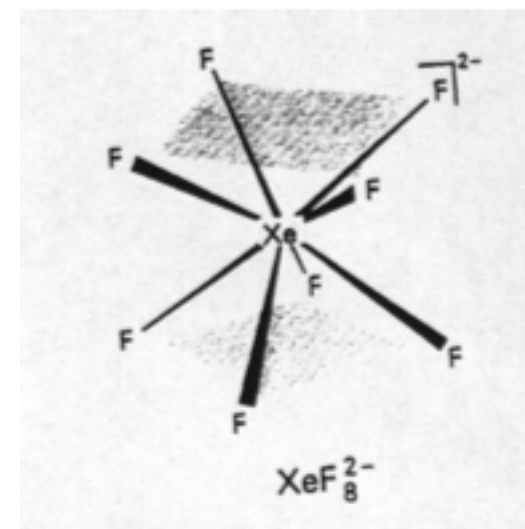
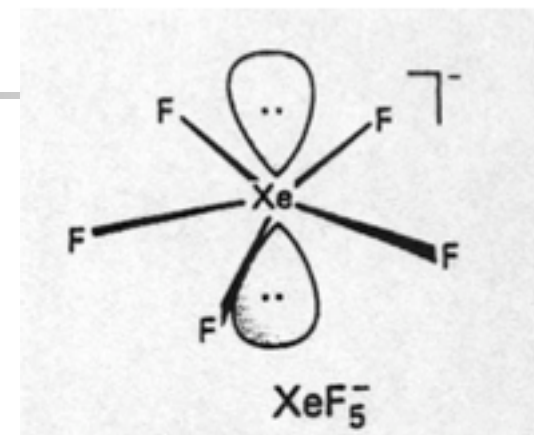


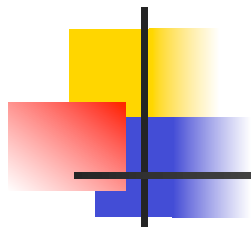
I cationi sono associati al proprio controione tramite ponti F^- . Una ulteriore somiglianza con gli interalogeni è la reazione di XeF_4 con la base F^- in acetonitrile a dare lo ione XeF_5^- :



Lo ione XeF_5^- ha una geometria planare pentagonale e secondo la VSEPR i due doppietti elettronici su Xe occupano posizioni assiali.

Similmente è nota da tempo la reazione di XeF_6 con fluoruri a dare XeF_7^- o XeF_8^{2-} , a seconda della quantità di fluoruro. Solo del secondo è nota la struttura: è un antiprisma quadrato che è difficile inquadrare con la VSEPR, perchè questa geometria non prevede lo spazio per il doppietto solitario su Xe.





Composti degli altri gas nobili

Ci sono le prove che esistono RnF_2 e $[\text{RnF}^+][\text{SbF}_6^-]$, ma la loro caratterizzazione è stata finora impossibile per la loro radioattività. L'energia di ionizzazione del kripton è molto maggiore di quella dello Xe e la sua capacità di formare composti è molto più limitata.

KrF_2 si prepara facendo attraversare da una scarica elettrica, o da una radiazione ionizzante, una miscela di fluoro e di Kr a bassa temperatura (-196°C).

A somiglianza di XeF_2 è un solido volatile incolore costituito da molecole lineari. Ha carattere endoergonico e fortemente reattivo, tanto che va conservato a bassa temperatura.