

## 5 Nitrógeno y los Elementos del Grupo VA

Los elementos nitrógeno (N), fósforo (P), arsénico (As), antimonio (Sb) y bismuto (Bi) constituyen el grupo VA de la tabla periódica. En conjunto, estos elementos presentan una mayor variación en sus propiedades que los elementos de los grupos que le siguen.

Tanto el arsénico como el antimonio se conocen desde la antigüedad. El fósforo fue descubierto en 1669 por el alquimista alemán Hennig Brandt, mientras que el descubrimiento del bismuto se le atribuye a Claude-François Geoffrey en 1750. Por último, el nitrógeno fue descubierto por Daniel Rutherford en 1771.

### 5.1 Propiedades de los elementos

Dentro de cualquier familia A de la clasificación periódica, el carácter metálico aumenta al aumentar el número atómico. Esta tendencia es particularmente notable en el grupo VA. Como se observa en la Tabla 5.1, las primeras energías de ionización disminuyen desde los valores típicos de un no metal para el nitrógeno hasta los valores característicos de un metal para el bismuto. Así, el nitrógeno y el fósforo son no metales, al arsénico y al antimonio se les considera semimetales, y el bismuto es un metal.

Aunque del fósforo al bismuto las energías de ionización cambian poco de un elemento al siguiente mientras que las energías de ionización del nitrógeno son mucho mayores que las del fósforo, tanto las energías de ionización como las electronegatividades y los radio iónicos y covalentes varían en el orden esperado al bajar en el grupo.

**Tabla 5.1** Propiedades de los elementos del grupo VA.

	N	P	As	Sb	Bi
Abundancia en la corteza terrestre (%)	0,03	0,12	$5 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5}$
Color	incoloro	blanco, rojo o negro	gris metálico o amarillo	gris metálico o amarillo	gris metálico
Densidad ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1,251 <sup>a</sup>	1,82	5,727	6,684	9,80
Punto de fusión ( $^{\circ}\text{C}$ )	-209,86	44,1	817 <sup>b</sup>	630,74	271,3
Punto de ebullición ( $^{\circ}\text{C}$ )	-195,8	280	613 <sup>c</sup>	1750	1560
Energía de ionización ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )					
primera	1402,3	1011,8	994	831,6	703,3
segunda	2856,1	1903,2	1797,8	1595	1610
tercera	4578,1	2912	2735,5	2440	2466
Afinidad electrónica ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	7,0	-71,7	-77	-101	-110
Electronegatividad	3,04	2,19	2,18 <sup>d</sup>	2,05	2,02
Radio covalente (pm)	75	110	122	143	152
Radio iónico ( $\text{X}^{3+}$ , pm)	132 <sup>e</sup>	212 <sup>e</sup>	72	92	108
$E^{\circ}$ (V) <sup>f</sup>	+0,27	-0,065	-0,60	-0,51	> -0,8
$D(\text{X}\equiv\text{X}, \text{kJ mol}^{-1})$	945,6	489,5	380	292,9	192
$D(\text{X}-\text{X}, \text{kJ mol}^{-1})$ <sup>g</sup>	159	201	146	121	

<sup>a</sup> $\text{g dm}^{-3}$ . <sup>b</sup>A 28 atm. <sup>c</sup>Sublima. <sup>d</sup>Para As(III). <sup>e</sup>Para  $\text{X}^{3+}$ . <sup>f</sup>Para la formación de  $\text{NH}_4^+$  (ac) en el caso del nitrógeno y para la formación de  $\text{XH}_3$  en los otros casos. <sup>g</sup>Para las moléculas  $\text{X}_4$  en el caso de P, As y Sb.

En general, las afinidades electrónicas de los elementos del grupo VA son más bajas que las de los elementos a cada lado de ellos en el mismo período porque es necesario agregar un electrón a una configuración  $p^3$  semillena. Más notable aún es que, a diferencia de las tendencias en la mayoría de los grupos principales, para el grupo VA las afinidades electrónicas aumentan al aumentar el número atómico. Este aumento se podría anticipar debido a la disminución de la energía de apareamiento al aumentar el tamaño atómico (al aumentar el tamaño del átomo, los orbitales  $p$  se hacen más grandes y difusos y la repulsión entre los electrones que los ocupan disminuye). Por lo tanto, la afinidad electrónica del nitrógeno es la más baja del grupo, de hecho, algo positiva, como resultado de tres tendencias: (1) Se espera que sea menor que la del fósforo debido a la elevada energía de apareamiento del nitrógeno; (2) se espera que sea menor que la del carbono y que la del oxígeno debido a la configuración de capa semillena del nitrógeno; y (3) los primeros miembros de los grupos VA a VIIA son anormales en cuanto a su capacidad de aumentar su densidad electrónica por lo pequeño y compacto de sus átomos, como lo reflejan sus bajas afinidades electrónicas y sus energías de enlace sencillo.

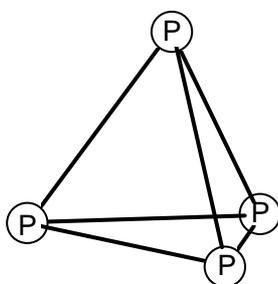
Al igual que en el grupo VIA, la mayor tendencia del nitrógeno a formar enlaces múltiples  $p\pi-p\pi$  se refleja en los puntos de ebullición y de fusión, en las energías de los enlaces  $\text{X}\equiv\text{X}$ , y en la complejidad de las moléculas. Así, el nitrógeno forma la

molécula diatómica  $N_2$  con un enlace triple (un enlace  $\sigma$  y dos enlaces  $\pi$ ) mientras que el resto de los elementos prefiere la formación de tres enlaces sencillos.

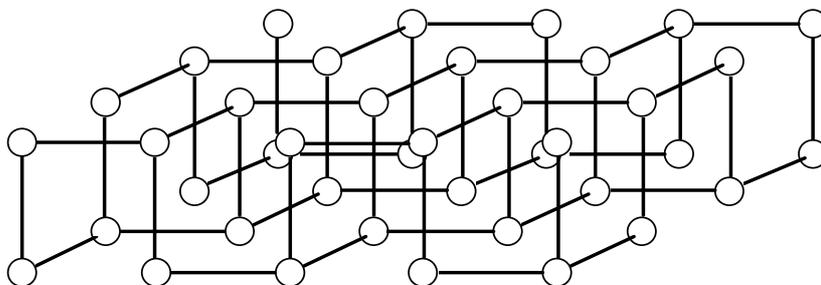
El fósforo, arsénico y antimonio existen en diferentes formas alotrópicas. Existen tres formas importantes del fósforo. El fósforo blanco es un sólido ceroso que se obtiene por condensación del fósforo gaseoso y es la forma estable del fósforo a 25 °C y 1 atm. Está formado por moléculas  $P_4$  tetraédricas (Figura 5.1) con distancias de enlace P-P de 221 pm y ángulos de enlace de 60°. Es soluble en solventes no polares como benceno y disulfuro de carbono. En tales soluciones, así como en estado líquido y en fase gaseosa, el fósforo también adopta la estructura tetraédrica. A temperaturas por encima de los 800 °C, sin embargo, se observa una pequeña disociación de las moléculas gaseosas a  $P_2$ .

El fósforo rojo puede prepararse por calentamiento del fósforo blanco a unos 250 °C en ausencia del aire. Es un material polimérico que no está estructuralmente caracterizado y no es soluble en solventes comunes.

El fósforo negro, el alótropo menos común, se prepara calentando el fósforo blanco bajo presión y tiene la estructura de doble capa mostrada en la Figura 5.2. Cada átomo de fósforo está unido a tres vecinos por enlaces sencillos de 217 a 220 pm de longitud. Las dobles capas formadas de esta forma constituyen, a su vez, capas que



**Figura 5.1** Molécula tetraédrica  $P_4$ .



**Figura 5.2** Estructura de doble capa del fósforo negro cristalino.

se encuentran en el cristal con una separación entre sí de 387 pm. La separación es mayor que entre los átomos de la doble capa porque en esta última los enlaces son covalentes, mientras que las dobles capas se mantienen unidas entre sí por fuerzas de London más débiles. Por esto, el fósforo negro es un material en hojuelas, como el grafito (Sección 6.2.1), y, como éste, es un conductor eléctrico. Es la forma menos soluble de este elemento.

El arsénico, antimonio y bismuto forman cristales cuyas estructuras son similares a la del fósforo negro. Estos últimos, sin embargo, son brillantes y de apariencia metálica, y tienen resistividades de 30, 40 y 105  $\mu\Omega$  cm, las cuales son comparables a las de metales tales como titanio o manganeso (42 y 185  $\mu\Omega$  cm, respectivamente). El arsénico y el antimonio también existen en modificaciones blandas, amarillas, no metálicas, formadas por moléculas tetraédricas  $\text{As}_4$  y  $\text{Sb}_4$  análogas a las moléculas  $\text{P}_4$  del fósforo blanco. Estas formas amarillas pueden obtenerse por condensación rápida de los vapores y son solubles en  $\text{CS}_2$ . Son inestables y rápidamente se convierten a las formas metálicas.

## 5.2 Nitrógeno

### 5.2.1 Ocurrencia y obtención

El nitrógeno se encuentra en la naturaleza principalmente como elemento,  $\text{N}_2$ , el cual forma el 75,52% de la masa de la atmósfera (78,08% en volumen, Tabla 4.2). También se encuentra en algunos minerales como el *nitro de Chile*,  $\text{NaNO}_3$ . El nitrógeno natural consiste de los isótopos  $^{14}\text{N}$  y  $^{15}\text{N}$  en la relación 272:1.

El nitrógeno, al igual que el oxígeno y los gases nobles, se obtiene por destilación fraccionada del aire (Sección 4.2.1). Generalmente contiene algo de argón y, dependiendo de la calidad, por encima de 30 ppm de oxígeno. El nitrógeno espectroscópicamente puro puede prepararse por la descomposición térmica de la azida de sodio o de bario:



### 5.2.2 Química del nitrógeno

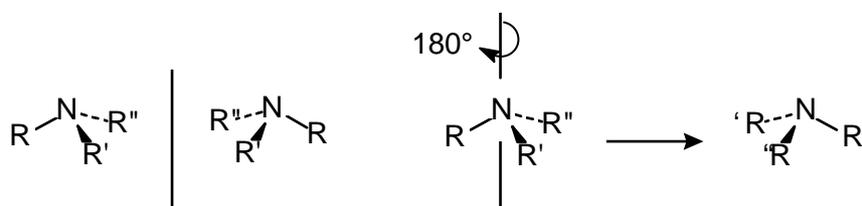
El átomo de nitrógeno, con la configuración electrónica  $2s^2 2p^3$ , puede completar su capa de valencia de diferentes formas:

- 1.- Ganancia de electrones para formar el ion nitruro  $N^{3-}$ . Este ion sólo se encuentra en los nitruros salinos de los metales más electropositivos.
- 2.- Formación de tres enlaces covalentes, bien sea enlaces simples, como en el  $NH_3$ , o múltiples, como en  $N \equiv N$ ,  $C_6H_5N=NC_6H_5$  o  $N_2O$ .
- 3.- Formación de enlaces covalentes con ganancia de electrones, como en los iones *amida*,  $NH_2^-$ , e *imida*,  $NH^-$ .
- 4.- Formación de enlaces covalentes con pérdida de electrones, como en el ion amonio tetraédrico  $NH_4^+$ .

Además, existen unas pocas especies estables en las cuales, formalmente, la capa de valencia del nitrógeno está incompleta. Los mejores ejemplos son el  $NO$ , el  $NO_2$  y los *nitróxidos*,  $R_2N-O$ . En todos ellos hay electrones desapareados sobre el átomo de nitrógeno y los compuestos son paramagnéticos.

Las moléculas  $NR_3$  (los grupos  $R$  pueden ser iguales o no), en las cuales el nitrógeno forma tres enlaces covalentes, son piramidales. La mejor forma de considerar el enlace es como formado por orbitales híbridos  $sp^3$  ocupando el par de electrones no compartido uno de ellos. En relación a esto, hay tres puntos que debemos hacer notar:

- 1.- Como resultado del par no enlazante, todos los compuestos  $NR_3$  se comportan como bases Lewis formando complejos donador-aceptor con los ácidos Lewis, por ejemplo,  $F_3B-NMe_3$ , y pueden actuar como ligandos hacia los iones de los metales de transición como, por ejemplo, en  $Co(NH_3)_6^{3+}$  (Sección 9.2).
- 2.- Las moléculas *quirales* son aquellas que pueden existir en dos conformaciones relacionadas entre sí de la misma forma que la mano izquierda y la mano derecha. Es decir, una es imagen especular de la otra pero no pueden superponerse. Esto está representado en la Figura 5.3 para la molécula  $NRR'R''$ . Obsérvese en la Figura 5.3a que, si la línea vertical es un plano de reflexión (un espejo), una molécula es la imagen especular de la otra. Como se ve en la Figura 5.3b, sin embargo, estas moléculas no pueden superponerse porque, para hacerlo, sería necesario rotar una de ellas alrededor de un eje vertical

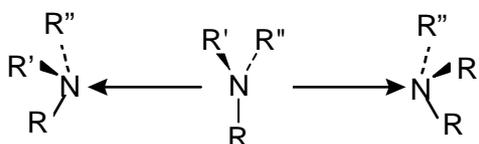


(a) (b)

**Figura 5.3** Las dos conformaciones de la molécula  $\text{NRR}'\text{R}''$  son imágenes especulares (a) que no se pueden superponer (b).

por  $180^\circ$  para hacer que el grupo R se superponga con el de la otra molécula. Pero al hacer esto, los grupos  $\text{R}'$  y  $\text{R}''$  no se superponen (es como tratar de ponerse un guante de la mano derecha en la mano izquierda). Por lo tanto, son moléculas diferentes o *isómeros*<sup>1</sup>. Una de las propiedades que distingue a las moléculas quirales es que una de ellas rota el plano de polarización de la luz en un sentido y la otra lo rota en sentido opuesto. Decimos entonces que una de las moléculas es el *isómero óptico* de la otra (y viceversa). Las moléculas  $\text{NRR}'\text{R}''$  son quirales. Sin embargo, no es posible aislar los isómeros ópticos porque tales moléculas sufren un movimiento de *inversión* muy rápido en el cual el átomo de nitrógeno oscila a través del plano que forman los grupos R,  $\text{R}'$  y  $\text{R}''$  (Figura 5.4). A medida que el átomo de nitrógeno pasa de un lado al otro del plano (de una posición de equilibrio a la otra) la molécula pasa a través de un estado de mayor energía potencial. En el caso del amoníaco, la barrera energética para este proceso es de sólo  $24 \text{ kJ mol}^{-1}$  y la frecuencia de oscilación de  $2,39 \times 10^{10} \text{ cps}$ .

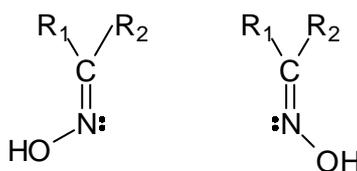
3.- Existen unos pocos casos en los cuales el nitrógeno tricovalente es planar. En esos casos está involucrada la existencia de enlaces múltiples. Tal es el caso del  $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$  en el cual hay enlaces  $\sigma$  por hibridación  $sp^2$  del nitrógeno y enlace  $p\pi-d\pi$  entre el orbital  $p_z$  ocupado del nitrógeno y los orbitales  $d_{xz}$  vacíos del silicio.



**Figura 5.4** Inversión de la molécula  $\text{NRR}'\text{R}''$  a través del plano formado por los grupos R,  $\text{R}'$  y  $\text{R}''$ .

La tendencia del nitrógeno a formar enlaces múltiples  $p\pi-p\pi$  es, como ya señalamos, una característica que lo distingue del resto de los elementos del grupo VA. El nitrógeno, como elemento, es dinitrógeno,  $\text{N}_2$ , con una energía de enlace muy alta ( $945,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) y una distancia de enlace muy corta ( $109,4 \text{ pm}$ ). Cuando el

<sup>1</sup> Los isómeros son sustancias que tienen la misma fórmula molecular pero que difieren en la forma en que los átomos que las constituyen están dispuestos en las moléculas.



nitrógeno forma un enlace sencillo y uno doble forma moléculas no lineales que a menudo tienen isómeros geométricos estables, por ejemplo,

La explicación es que el nitrógeno usa orbitales híbridos  $sp^2$ , dos de los cuales forman enlace  $\sigma$  mientras que el tercero contiene al par solitario. El enlace  $\pi$  se forma con el orbital  $p_z$  del nitrógeno y, al no permitir la rotación libre alrededor de él, conduce a la formación de los isómeros.

Como se aprecia en la Tabla 5.2, el enlace N-N sencillo es muy débil. Si comparamos las energías de los enlaces sencillos X-X de los elementos del segundo período de los grupos IVA a VIIA, es obvio que hay una fuerte caída entre el carbono y el nitrógeno. Esta diferencia, como ya hemos mencionado, se atribuye a los efectos de repulsión entre los pares no enlazantes en los compactos átomos del segundo período. El resultado es que, a diferencia del carbono, principalmente, y del azufre, el nitrógeno y el oxígeno no tienen tendencia a la catenación.

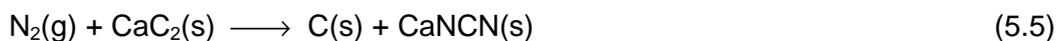
En cambio, la energía de disociación del enlace triple en la molécula de nitrógeno es, como ya vimos, muy elevada. La gran fuerza de este enlace es el principal responsable de la inercia química del nitrógeno y de que la mayoría de los compuestos simples de nitrógeno sean endotérmicos aún cuando contengan enlaces fuertes. De hecho, las únicas reacciones del nitrógeno a temperatura ambiente son con el litio metálico para formar el  $Li_3N$ , con ciertos complejos de metales de transición, y con las

**Tabla 5.2** Energías de enlace X-X de los primeros elementos de los grupos IVA a VIIA (en  $\text{kJ mol}^{-1}$ ).

$H_3C-CH_3$	$H_2N-NH_2$	HO-OH	F-F
350	159	140	150

bacterias fijadoras de nitrógeno en las raíces de ciertas plantas. El mecanismo mediante el cual estas bacterias fijan el nitrógeno es desconocido.

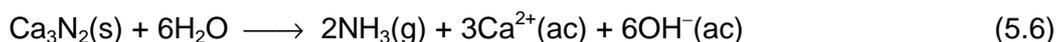
A temperaturas elevadas el nitrógeno se hace más reactivo, especialmente cuando se cataliza las reacciones. Algunas reacciones típicas son:



## 5.2.3 Compuestos de nitrógeno

### Nitruros

Los *nitruros* de los metales electropositivos (litio, grupo IIA, cinc y cadmio) tienen estructuras con átomos discretos de nitrógeno, y se les puede considerar como iónicos conteniendo el ion nitruro  $\text{N}^{3-}$ , por ejemplo,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ , etc. La facilidad con que hidrolizan para dar amoníaco y el hidróxido metálico concuerda con este punto de vista:



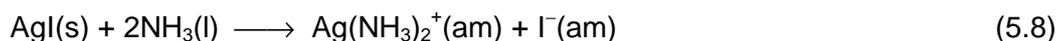
Los nitruros de los metales de transición difieren de los anteriores. Muchos de ellos tienen fórmulas simples en la relación N:metal 1:1; por ejemplo,  $\text{TiN}$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{VN}$ ,  $\text{TaN}$ . Otros tienen fórmulas tales como  $\text{W}_2\text{N}$ ,  $\text{Mn}_4\text{N}$  y  $\text{Fe}_4\text{N}$ , las cuales no concuerdan con ningún esquema simple basado en estados de oxidación. Todos estos nitruros tienen elevados puntos de fusión, gran dureza, brillo metálico, son conductores de la electricidad y químicamente inertes. Se cree que en ellos los átomos de nitrógeno ocupan los intersticios de los arreglos compactos de los átomos metálicos. Por esta razón se les llama *nitruros intersticiales*. Generalmente se les prepara por la reacción directa de los elementos a elevadas temperaturas.

### Hidruros de nitrógeno

El nitrógeno forma varios hidruros y compuestos derivados. El más importante es el *amoníaco*, el cual, industrialmente, se prepara por el proceso Haber (Sección 2.5.2), y en el laboratorio por la acción de una base sobre una sal de amonio, en seco o en solución:



El amoníaco es un gas tóxico, incoloro, picante, de punto de ebullición  $-33,35\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El amoníaco líquido se parece al agua en su comportamiento físico, estando altamente asociado por medio de enlaces de hidrógeno. Su constante dieléctrica ( $\sim 22$  a  $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) es menor que la del agua ( $81$  a  $25^{\circ}\text{C}$ ). Por ello, es mejor solvente que el agua para compuestos covalentes, pero generalmente un solvente más pobre para compuestos iónicos. Las excepciones ocurren cuando el amoníaco forma mejores complejos con ciertos iones metálicos que el agua. Así, el AgI es muy insoluble en agua pero muy soluble en amoníaco líquido:



Al igual que el agua, el amoníaco líquido se autodisocia, aunque, debido a su menor constante dieléctrica, en mucho menor grado:



En consecuencia, se considera que, en amoníaco líquido, las sales de amonio son ácidos y las amidas metálicas, tales como el  $\text{KNH}_2$ , son bases. Sin embargo, el amoníaco líquido difiere del agua en un aspecto importante: los metales alcalinos son solubles en amoníaco líquido, dando soluciones azules, sin desprendimiento de hidrógeno. Esto se ha interpretado como debido a la reacción



atribuyéndose el color azul de la solución resultante al electrón solvatado (amoniacado). En agua no ocurre una reacción análoga porque la reducción



ocurre muy rápidamente. En cambio, en amoníaco líquido, la reacción análoga



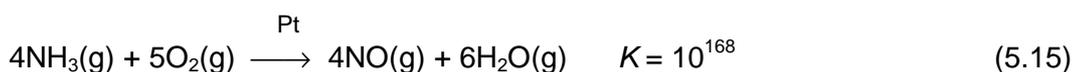
es mucho más lenta. Cuando se calienta las soluciones amoniacaes azules, o se les agrega catalizadores tales como óxido de hierro, desaparece el color azul debido a la reducción del ion amonio, y la reacción neta es



El amoníaco se quema en el aire produciendo nitrógeno:

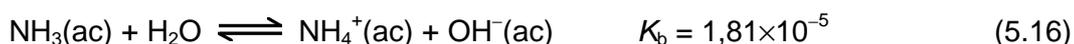


Aunque este proceso es termodinámicamente muy favorable, a 750-900 °C y en presencia de un catalizador de platino o de platino-rodio se puede hacer que la reacción vaya de acuerdo a



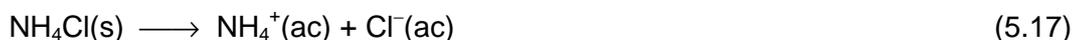
siendo éste un método sintético útil para obtener NO.

El amoníaco es extremadamente soluble en agua (525 g por litro de agua a 25 °C y 1 atm). Aunque comunmente se considera que estas soluciones son soluciones de la base débil hidróxido de amonio,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , este compuesto probablemente no existe. Las soluciones se describen mejor como soluciones de  $\text{NH}_3(\text{ac})$ , con el equilibrio de disociación escrito como

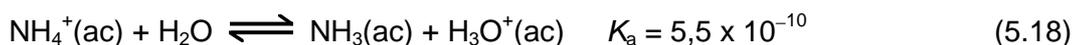


Las sales cristalinas, estables, del ion amonio tetraédrico,  $\text{NH}_4^+$ , son, en su mayoría, solubles en agua. Las sales de amonio se parecen en solubilidad y estructura a las sales de potasio y rubidio, ya que los tres iones son de radios comparables:  $\text{NH}_4^+$ , 151 pm;  $\text{K}^+$ , 152 pm y  $\text{Rb}^+$ , 166 pm, para número de coordinación 6.

En solución acuosa las soluciones de las sales de ácidos fuertes están completamente ionizadas



y dichas soluciones son algo ácidas debido a la hidrólisis del ion amonio:



Por lo tanto, una solución 1 M de ion amonio tiene un pH ~ 4,7.

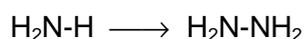
Muchas sales de amonio se volatilizan disociándose a alrededor de 300 °C, por ejemplo,



y cuando los aniones son oxidantes, al calentarlas, la disociación puede ir acompañada de la oxidación del amoníaco a óxido de dinitrógeno, nitrógeno, o ambos. Por ejemplo,



La hidracina,  $\text{N}_2\text{H}_4$ , puede considerarse como derivada del amoníaco por sustitución de un átomo de hidrógeno por un grupo  $-\text{NH}_2$ :



La hidracina anhidra es un líquido incoloro, fumante, de punto de ebullición  $114^\circ\text{C}$ . Es sorprendentemente estable en vista de su naturaleza endotérmica ( $\Delta H_f^\circ = 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) y arde en el aire con considerable desprendimiento de calor:

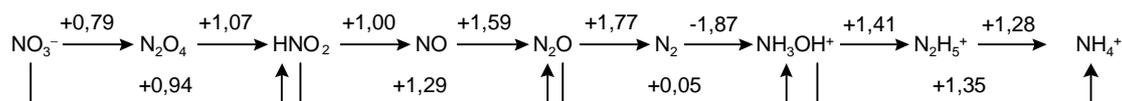


Por ello, se le ha utilizado como combustible para cohetes.

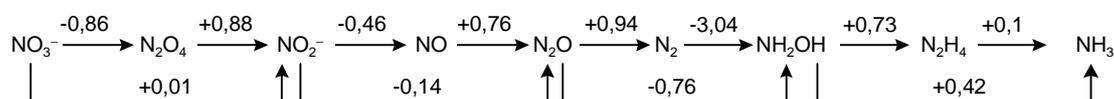
En la Figura 5.5 aparecen los diagramas de potenciales de reducción para el nitrógeno tanto en medio ácido como en medio básico. Para calcular el potencial de reducción (o de oxidación) de una semirreacción que no aparezca en los diagramas de potenciales de reducción, es necesario tomar en cuenta el cambio total de energía libre. Por ejemplo, supongamos que queremos calcular el potencial para la semirreacción en la cual el ion  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  se oxida a  $\text{N}_2$  en medio ácido. De los potenciales dados en la Figura 5.5 tenemos las semirreacciones (balanceadas)



Medio ácido

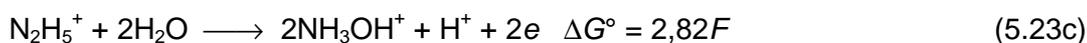


Medio básico



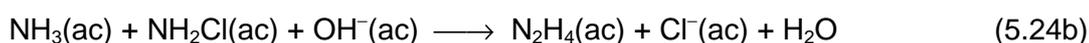
**Figura 5.5** Diagramas de potenciales de reducción para el nitrógeno.

Invirtiendo las semirreacciones y sumando, obtenemos

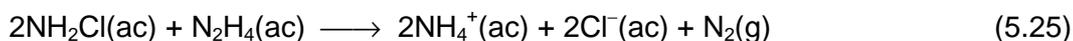


que es la semirreacción buscada. Por lo tanto, para ella,  $E^\circ = -\Delta G^\circ/nF = 0,92F/4F = +0,23$ . Como podemos deducir de la Figura 5.5 y del cálculo anterior, la hidracina es un agente reductor poderoso, siendo oxidada normalmente a nitrógeno.

La hidracina se prepara por la reacción del amoníaco acuoso con el hipoclorito de sodio:

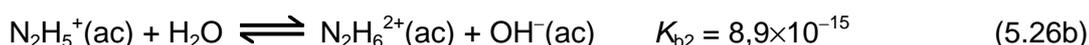
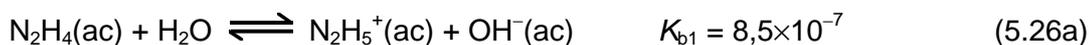


Sin embargo, hay una reacción competitiva que está catalizada por iones de metales pesados y que es bastante rápida una vez que se ha formado algo de hidracina



Aún la concentración de 1 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$ , aproximadamente, presente en el agua ordinaria evita casi completamente la formación de hidracina. Para obtener rendimientos apreciables de hidracina es necesario agregar gelatina como agente secuestrador de los iones metálicos que catalizan la reacción 5.25. Como los agentes secuestradores comunes tales como el EDTA no son tan efectivos como la gelatina, se cree que esta última, además, cataliza a las reacciones 5.24.

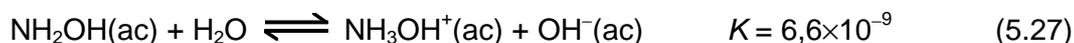
En solución acuosa, la hidracina se comporta como una base bifuncional:



Como se puede observar, la hidracina es menos básica que el amoníaco ( $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$ ). Este es simplemente el efecto de sustituir el hidrógeno del amoníaco por el grupo  $\text{NH}_2$  más electronegativo. De los equilibrios 5.26 es evidente que se puede obtener dos series de sales de *hidrazonio*. Las del ion  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  son estables en agua, mientras que las del ion  $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$  están muy hidrolizadas. Se puede obtener las sales de

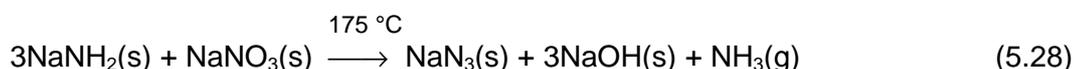
este último ion por cristalización a partir de una solución acuosa que contenga gran exceso de ácido ya que generalmente son menos solubles que las sales monoácidas.

Por las mismas razones que la hidracina es una base más débil que el amoníaco, la *hidroxilamina*,  $\text{NH}_2\text{OH}$ , es una base todavía más débil:



La hidroxilamina se prepara por reducción de nitratos o nitritos, bien sea con  $\text{SO}_2$  o electrolíticamente, bajo condiciones controladas. La hidroxilamina es un sólido blanco inestable. Se le usa como agente reductor en solución acuosa o en forma de sales,  $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$  o  $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ .

Las *azidas* son sales derivadas del ácido hidrazoico,  $\text{HN}_3$ . La azida de sodio se puede obtener mediante la reacción

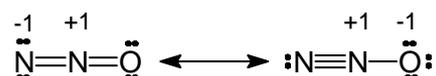


Las azidas de los metales pesados son explosivas, y se ha usado tanto a la azida de plomo como a la de mercurio como detonantes. El ion azida, el cual es lineal y simétrico,  $\text{N}=\text{N}=\text{N}^-$  (y dos estructuras resonantes más), se comporta como un ion haluro. El ácido hidrazoico es un líquido peligrosamente explosivo.

## Oxidos y oxiácidos de nitrógeno

Se conoce la existencia de óxidos de nitrógeno en cada uno de sus estados de oxidación, de +1 a +5. El *óxido nitroso*,  $\text{N}_2\text{O}$ , se obtiene por la descomposición térmica a  $175\text{ }^\circ\text{C}$  del nitrato de amonio fundido, reacción 5.20. Los contaminantes son  $\text{NO}$ , el cual se puede eliminar burbujeando la mezcla gaseosa por una solución de sulfato ferroso, y de 1 a 2% de nitrógeno.

El óxido nitroso tiene una estructura lineal la cual puede representarse mediante los híbridos de resonancia

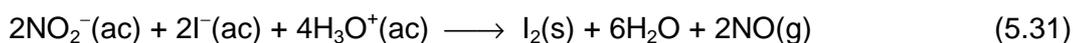
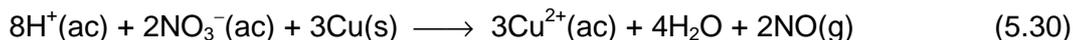


Es relativamente poco reactivo, siendo inerte con respecto a los halógenos, los metales alcalinos y al ozono a temperatura ambiente, pero al calentarlo a temperaturas por encima de los  $500\text{ }^\circ\text{C}$  se descompone en nitrógeno y oxígeno



También reacciona con los metales alcalinos y con muchos compuestos orgánicos, y es comburente. Se le usa como anestésico y como gas propelente en los aerosoles de cremas o natas. Se le conoce con el nombre de “gas hilarante” debido al efecto que produce al ser inhalado en pequeñas cantidades.

El *óxido de nitrógeno(II)* u *óxido nítrico*, NO, se forma en muchas reacciones de reducción del ácido nítrico y de soluciones de nitratos y nitritos:



o, en seco,



Las dos últimas reacciones producen óxido nítrico bastante puro. Industrialmente, se le obtiene por la oxidación catalítica del amoníaco (ecuación 5.15)

La molécula NO contiene un número impar de electrones. Por esta razón el óxido nítrico es paramagnético. La estructura electrónica de la molécula se puede representar por medio de las formas resonantes



En términos de la teoría de orbitales moleculares, la molécula tiene la configuración electrónica  $(\sigma_1)^2(\sigma_2^*)^2(\sigma_3)^2(\pi)^4(\pi^*)^1$ . El electrón en el orbital antienlazante  $\pi^*$  se pierde fácilmente ( $\Delta H_{\text{ion}} = 891 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) para dar el ion *nitrosonio*,  $\text{NO}^+$ , el cual forma muchas sales, por ejemplo,  $(\text{NO})\text{HSO}_4$ ,  $(\text{NO})\text{ClO}_4$  y  $(\text{NO})\text{BF}_4$ . Debido a que el electrón removido proviene de un orbital antienlazante, el enlace en el  $\text{NO}^+$  es más fuerte y más corto (orden de enlace 3, 106 pm) que en el NO (orden de enlace 2,5, 115 pm).

A pesar de que las moléculas con número impar de electrones son generalmente muy reactivas y coloreadas, el óxido nítrico es un gas incoloro moderadamente reactivo. Además, tiene poca tendencia a sociarse consigo mismo para formar  $\text{N}_2\text{O}_2$  mediante apareamiento de electrones. Sin embargo, tiene mucha afinidad por el oxígeno y reacciona instantáneamente con éste



y lo oxidan el ácido nítrico y los agentes oxidantes fuertes. La oxidación con el ion permanganato es cuantitativa y sirve como método de análisis para el óxido nítrico. También se combina con flúor, cloro y bromo para dar *haluros de nitrosilo*:



El óxido nítrico es termodinámicamente inestable y se descompone fácilmente a elevadas presiones y a temperaturas de 30 a 50 °C:

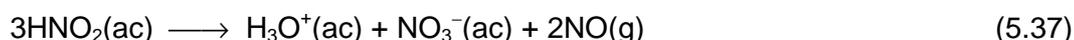


El *trióxido de nitrógeno* u *óxido de nitrógeno(III)*,  $\text{N}_2\text{O}_3$ , se forma como un líquido azul cuando se enfría a -20 °C una mezcla equimolar de óxido nítrico y dióxido de nitrógeno:

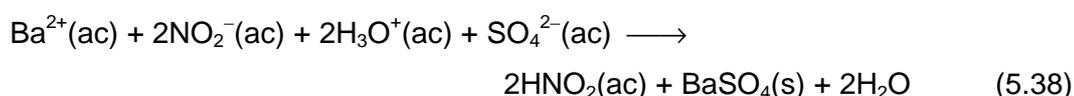


Tanto el NO como el  $\text{NO}_2$  son moléculas impares, por lo que la formación del  $\text{N}_2\text{O}_3$  involucra el apareamiento de electrones para formar un enlace N-N bastante alargado (186 pm). El compuesto es un líquido azul bastante inestable que hierve con descomposición a 3,5 °C y se congela a -102 °C dando un sólido azul. En condiciones ordinarias está completamente dissociado en NO y  $\text{NO}_2$  y sólo existe puro a bajas temperaturas.

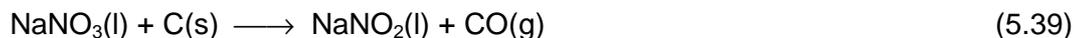
El trióxido de nitrógeno es el anhídrido del ácido nitroso,  $\text{HNO}_2$ , y la disolución de  $\text{N}_2\text{O}_3$  o de la mezcla equimolar de NO y  $\text{NO}_2$  en una solución acuosa alcalina da ion nitrito,  $\text{NO}_2^-$ . El ácido nitroso es un ácido débil ( $\text{pK}_a = 3,3$ ), inestable con respecto a la desproporción (Figura 5.5), particularmente cuando se le calienta:



Como resultado, nunca se ha preparado ácido nitroso líquido puro. Cuando se le necesita en el laboratorio, se prepara en solución acuosa añadiendo un ácido fuerte a una solución acuosa fría de un nitrito. Para obtener una solución libre de sales, se puede usar la reacción



Se puede preparar los nitritos de los metales alcalinos calentando los nitratos con un agente reductor tal como carbón, plomo, hierro, etc:



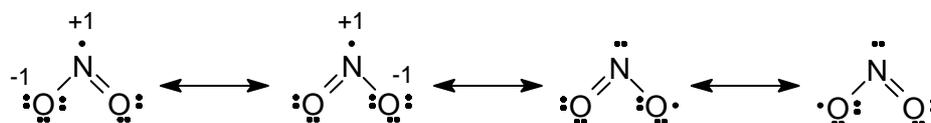
Los nitritos son muy tóxicos y muy solubles en agua.

El *dióxido de nitrógeno*,  $\text{NO}_2$ , y el *tetróxido de dinitrógeno*,  $\text{N}_2\text{O}_4$ , existen en un equilibrio



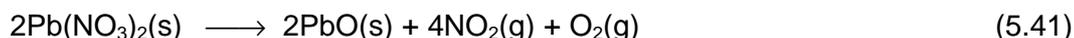
el cual, tanto en solución como en fase gaseosa, depende fuertemente de la temperatura. En estado sólido, el óxido es totalmente  $\text{N}_2\text{O}_4$  incoloro, pero en el líquido hay disociación parcial. En el punto de congelación ( $-11,2\text{ }^\circ\text{C}$ ) es de color amarillo pálido debido a la presencia de un 0,01% de  $\text{NO}_2$  de color marrón oscuro, porcentaje que aumenta a 0,1% en el punto de ebullición ( $21,15\text{ }^\circ\text{C}$ ) dando al líquido un color café oscuro. En el vapor, la disociación es completa por encima de los  $140\text{ }^\circ\text{C}$ .

La molécula de dióxido de nitrógeno es angular

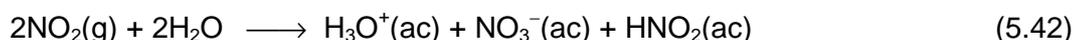


en cambio, el dímero tiene tres formas isoméricas, de las cuales la forma más estable y normal es la estructura plana  $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$  en la cual el enlace N-N es bastante largo ( $175\text{ pm}$ ). Como es de esperar debido a la debilidad del enlace, la energía de disociación del  $\text{N}_2\text{O}_4$  es sólo de  $57\text{ kJ mol}^{-1}$ .

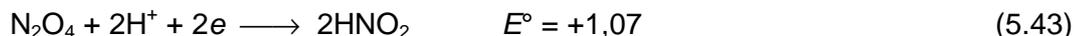
La mezcla de óxidos  $\text{NO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}_4$  se puede obtener por calentamiento de nitratos de metales,



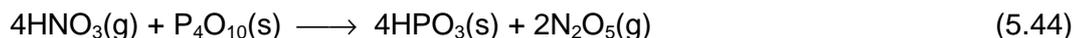
por oxidación del  $\text{NO}$ , reacción 5.33, y por reducción del ácido nítrico y de los nitratos por medio de metales y otros agentes reductores. Los gases son muy tóxicos y atacan rápidamente a los metales. Reaccionan con el agua produciendo una mezcla de ácido nítrico y ácido nítrico:



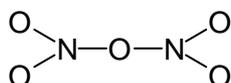
En solución acuosa, los óxidos son agentes oxidantes bastante fuertes (Figura 5.5), comparables al bromo



El *pentóxido de dinitrógeno*,  $\text{N}_2\text{O}_5$ , es el anhídrido del ácido nítrico, y puede prepararse por deshidratación de este ácido con pentóxido de fósforo



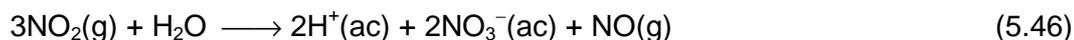
El pentóxido de nitrógeno es un sólido cristalino incoloro que sublima a  $32,5^\circ\text{C}$ . En estado sólido es el *nitrate de nitronio*,  $(\text{NO}_2)\text{NO}_3$ , pero en fase gaseosa parece tener la estructura



con un grupo N-O-N angular, aunque este ángulo está próximo a los  $180^\circ$ . En fase gaseosa es inestable, y se descompone de acuerdo a la reacción

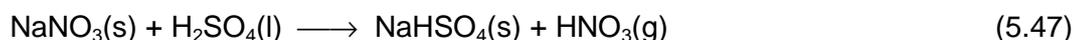


El oxiácido de nitrógeno más importante es el *ácido nítrico*,  $\text{HNO}_3$ . Comercialmente, el ácido nítrico se produce mediante el proceso *Ostwald*. El óxido nítrico de la oxidación catalítica del amoníaco (ecuación 5.15) se hace reaccionar con oxígeno (ecuación 5.33) para formar el dióxido de nitrógeno. Este último, junto con un exceso de oxígeno se pasa a una torre donde reacciona con agua caliente

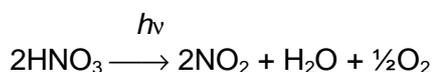


El exceso de oxígeno convierte al NO a  $\text{NO}_2$  de nuevo, el cual continúa reaccionando con agua. De esta forma, el óxido nítrico se convierte totalmente en ácido nítrico. El producto del proceso Ostwald es una solución acuosa de ácido nítrico al 70% conocida con el nombre de ácido nítrico concentrado. Puede obtenerse soluciones más concentradas mediante destilación.

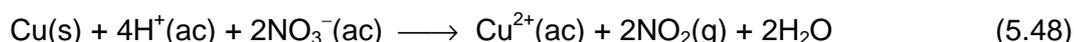
En el laboratorio, se puede preparar ácido nítrico calentando nitrato de sodio con ácido sulfúrico concentrado:



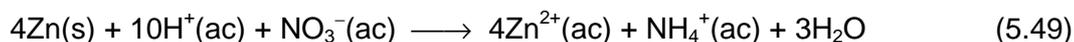
El ácido nítrico puro es un líquido incoloro de punto de ebullición 83 °C. La solución acuosa concentrada (70% en peso) es incolora pero, a menudo, se vuelve amarillenta como resultado de la descomposición fotoquímica, la cual produce NO<sub>2</sub>:



El ácido nítrico es un ácido fuerte y un agente oxidante poderoso (Figura 5.5), capaz de oxidar a la mayoría de los no metales, generalmente al óxido u oxiácido en el estado de oxidación más alto y, con excepción de unos pocos metales nobles, a todos los metales, aún aquellos que no reaccionan con ácidos no oxidantes. En las oxidaciones con ácido nítrico casi nunca se obtiene hidrógeno sino varios compuestos nitrogenados. El compuesto al cual se reduce el ácido nítrico depende de la concentración de ácido, de la temperatura y de la naturaleza del material oxidado. Por lo general, se obtiene una mezcla de productos, pero cuando se usa ácido nítrico diluido el producto principal es, en muchos casos, NO (reacción 5.30), y óxidos de N(IV) cuando se usa concentrado:



En cambio, con un reductor fuerte como el cinc, se obtiene amoníaco o sales de amonio:



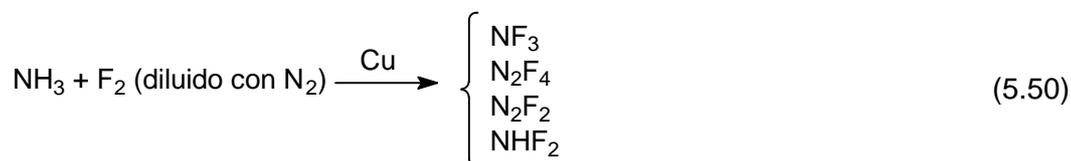
El ácido nítrico no ataca al oro o al platino (metales nobles) pero el *agua regia* sí. El agua regia es una mezcla de 3 volúmenes de ácido clorhídrico y 1 volumen de ácido nítrico la cual contiene cloro libre y ClNO. Su acción es más efectiva que la del ácido nítrico debido, principalmente, a la acción acomplejante de los iones cloruro.

## Compuestos halogenados

De los haluros, NF<sub>3</sub>, NF<sub>2</sub>Cl, NFCl<sub>2</sub> y NCl<sub>3</sub>, el único de importancia es el trifluoruro de nitrógeno el cual se obtiene por electrólisis de NH<sub>4</sub>F en HF anhidro o por medio de la reacción 5.50. Es un gas (p.e. -129 °C) muy estable que normalmente sólo es reactivo a altas temperaturas, alrededor de 250-300 °C. A temperatura ambiente no lo atacan ni el agua (Sección 3.3.2) ni la mayoría de los otros reactivos químicos y no se descompone cuando se le calienta en ausencia de metales reductores. La molécula

NF<sub>3</sub> tiene una estructura piramidal pero un momento dipolar muy bajo, y no parece tener propiedades básicas.

También existen los fluoruros N<sub>2</sub>F<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>F<sub>4</sub>. Se les prepara por la reacción de amoníaco con flúor en presencia de cobre:

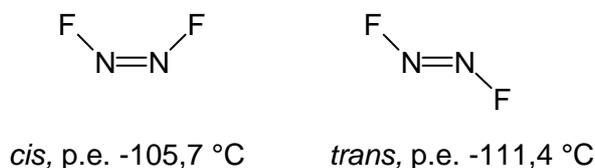


Los productos de esta reacción dependen de las condiciones, especialmente de la relación F<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>.

El N<sub>2</sub>F<sub>4</sub> es un gas de punto de ebullición -73 °C, con una estructura similar a la de la hidracina y muy reactivo debido a que tanto en la fase gaseosa como líquida se disocia de acuerdo a la ecuación



El N<sub>2</sub>F<sub>2</sub> es, también, un gas formado por dos isómeros, *cis* y *trans*,



debido a que el doble enlace impide la libre rotación alrededor del eje N–N. A 25 °C predomina el isómero *cis*<sup>2</sup> (~ 90%) y es la forma más reactiva.

## 5.2.4 Usos del nitrógeno

El principal uso del nitrógeno es en la preparación de amoníaco. También se usa pequeñas cantidades de nitrógeno en la producción de cianamida cálcica, CaCN<sub>2</sub>. También se le utiliza en la preparación de atmósferas inertes (en procesos químicos y metalúrgicos que deben efectuarse en ausencia de oxígeno, y en la elaboración y empacado de alimentos para evitar su descomposición por exposición al oxígeno atmosférico) y como líquido criogénico y refrigerante.

Los usos de los nitruros de los metales reflejan sus propiedades: tienen altos puntos de fusión, son muy duros, químicamente inertes y conductores eléctricos. Se

<sup>2</sup> La palabra *cis* quiere decir “del mismo lado”, mientras que la palabra *trans* quiere decir “en lados opuestos”.

les usa para la fabricación de materiales refractarios, abrasivos, instrumentos para moler y cortar, y semiconductores.

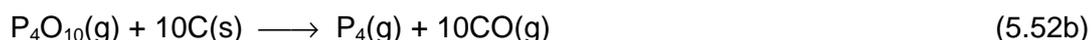
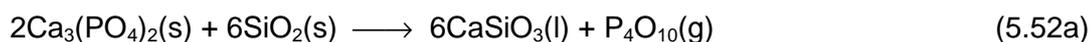
El principal uso del amoníaco es en la elaboración de ácido nítrico y en la fabricación de fertilizantes. También se usa para preparar hidracina (un componente del combustible de los cohetes) y úrea (un fertilizante e ingrediente en la preparación de resinas plásticas). El amoníaco se emplea en la preparación de carbonato de sodio (proceso Solvay), en petróleo, papel, caucho y fibras sintéticas, así como en la preparación de tintes, fármacos y explosivos.

El ácido nítrico se emplea en la producción de nitratos, los cuales son utilizados principalmente en fertilizantes y explosivos. La reacción del ácido nítrico con ciertos compuestos orgánicos produce varios explosivos modernos (nitroglicerina, nitrocelulosa, trinitrotolueno, etc.). El ácido nítrico también tiene un gran número de aplicaciones menores: todos los compuestos nitrogenados comerciales se producen a partir de ácido nítrico o amoníaco. En metalurgia se le usa como oxidante.

## 5.3 El resto de los elementos

### 5.3.1 Ocurrencia y obtención

El fósforo es el único elemento del grupo VA que no se presenta en la naturaleza en estado nativo. Se encuentra principalmente en minerales de la familia de la *apatita*,  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{CaX}_2$ ,  $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$ , los cuales son los componentes principales de la roca fosfática amorfa y se le obtiene de ésta por reducción con carbón y arena en un arco eléctrico:



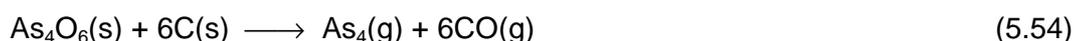
El  $\text{P}_4$  se almacena bajo agua para protegerlo del aire con el cual se inflama. El fósforo es muy tóxico.

El arsénico, antimonio y bismuto se encuentran en cantidades mucho menores que el fósforo (Tabla 5.1), principalmente en minerales sulfurados o en óxidos, como

*arsenopirita*, FeAsS, *realgar*, As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>, *orpimento*, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, *arsenolita*, As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, *estibinita*, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, *senarmontita*, Sb<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, *bismutinita*, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, *bismita*, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y en forma nativa acompañando a minerales de Cu, Pb, Co, Ni, Zn, Sn, Ag, Au y Hg. Se les obtiene transformando los minerales sulfurados a óxidos por tostación en el aire



y reduciendo a éstos o a los óxidos naturales con carbón o hidrógeno a alta temperatura



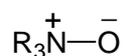
### 5.3.2 Química del fósforo, arsénico, antimonio y bismuto

Las capas de valencia de los elementos, con la configuración electrónica  $ns^2np^3$ , son similares a la del nitrógeno, pero más allá de la semejanza en la estequiometría de compuestos tales como NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, etc., hay muy poca semejanza entre las químicas del nitrógeno, por una parte, y del resto de los elementos del grupo, por otra. El fósforo es un no metal, pero el arsénico, el antimonio y el bismuto muestran una tendencia creciente hacia el carácter metálico y el comportamiento catiónico.

Los principales factores responsables por las diferencias entre la química del nitrógeno y del resto de los elementos son los mismos que son responsables por las diferencias entre el oxígeno y los otros elementos del grupo VIA: (a) la poca tendencia de los elementos del tercer período en adelante a formar enlaces múltiples  $p\pi-p\pi$ , y (b) la posibilidad de usar los orbitales  $d$  de baja energía.

El primer factor explica hechos tales como que el nitrógeno forma ésteres O=NOR mientras que el fósforo forma P(OR)<sub>3</sub>, o que todos los óxidos y oxiácidos de nitrógeno contienen enlaces múltiples mientras que los óxidos de fósforo tienen enlaces P-O sencillos, como en P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, y el ácido fosfórico es PO(OH)<sub>3</sub> en contraste con el ácido nítrico, NO<sub>2</sub>(OH).

La utilización de los orbitales  $d$  tiene tres efectos. Primero, permite cierto enlace  $p\pi-d\pi$  como en R<sub>3</sub>P=O o R<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub>. Así, los óxidos de las aminas, R<sub>3</sub>NO, sólo tienen una estructura canónica



y son químicamente reactivos, mientras que los enlaces P-O son más cortos de lo esperado para la suma de los radios covalentes para enlaces sencillos, indicando cierto carácter de enlace múltiple, y son muy fuertes, aproximadamente  $500 \text{ kJ mol}^{-1}$ , todo lo cual los hace menos reactivos.

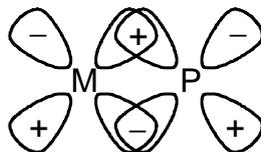
Segundo, existe la posibilidad de expansión de la capa de valencia. Así, mientras que el nitrógeno tiene una covalencia máxima de 4, existen compuestos tales como  $\text{PF}_5$ ,  $\text{PF}_6^-$  y  $\text{P}(\text{OMe})_6^-$ . Se debe tener en cuenta que para muchas especies pentacoordinadas, especialmente de fósforo, la diferencia en energía entre las estructuras bipirámide trigonal y pirámide de base cuadrada es pequeña, por lo que tales especies son estereoquímicamente no rígidas. Sin embargo, cuando se produce la expansión de la capa de valencia en el estado de oxidación +3, como en el  $\text{SbF}_5^{2-}$ , hay cinco pares de electrones enlazantes más un par no enlazante el cual ocupa una sexta posición, por lo que las especies son piramidales cuadradas.

Finalmente, mientras que el nitrógeno trivalente y los otros elementos en compuestos tales como  $\text{NR}_3$ ,  $\text{PR}_3$ ,  $\text{AsR}_3$ , etc. tienen pares solitarios y pueden actuar como bases Lewis, hay una profunda diferencia en su capacidad donadora hacia los metales de transición. Esto se debe a que mientras que el  $\text{NR}_3$  no tiene orbitales vacíos de baja energía que puedan actuar como aceptores de electrones, los otros elementos sí tienen tales orbitales: los orbitales *d*. Estos pueden aceptar electrones de los orbitales *d* llenos de los metales de transición, formando enlaces  $d\pi-d\pi$  como el que se muestra en la Figura 5.6.

Para lograr los pequeños ángulos de enlace en la molécula  $\text{P}_4$  (Figura 5.1) se requiere considerable energía debido a las tensiones introducidas, energía que ha sido estimada en  $100 \text{ kJ por mol de P}_4$ . Esto quiere decir que la energía total de seis enlaces P-P en la molécula  $\text{P}_4$  es menor en esa cantidad que lo que podría ser la energía de seis enlaces P-P de la misma longitud formados entre átomos de fósforo con ángulos de enlace normales. Por lo tanto, la estructura de la molécula de fósforo es consistente con su elevada reactividad. El fósforo blanco se inflama espontáneamente en presencia de oxígeno, mientras que el fósforo rojo y el fósforo negro son estables en aire, aunque arden al calentarlos. El arsénico, el antimonio y el bismuto también arden al calentarlos en presencia de oxígeno para dar los correspondientes óxidos.

Todos los elementos reaccionan fácilmente con los halógenos pero no los afectan los ácidos no oxidantes. Con ácido nítrico dan, respectivamente, ácido fosfórico, ácido arsénico, trióxido de antimonio y nitrato de bismuto, ilustrando el carácter metálico creciente al bajar en el grupo. La interacción con diversos metales y

no metales de fosfuros, arseniuros, etc., los cuales pueden ser iónicos, covalentes o sólidos parecidos a los metales.

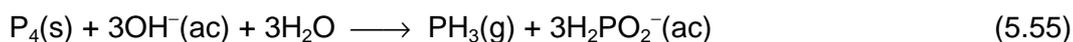


**Figura 5.6** Enlace  $d\pi-d\pi$  entre los orbitales  $d$  ocupados de un metal de transición y los orbitales  $d$  vacíos del fósforo.

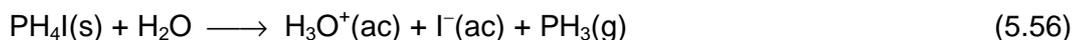
## Hidruros

La estabilidad de los hidruros  $XH_3$  gaseosos disminuye rápidamente y tanto el  $SbH_3$  como el  $BiH_3$  son térmicamente inestables. Las energías de enlace promedio (en  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) son: N-H, 391; P-H, 322; As-H, 247; Sb-H, 255.

La *fosfina*,  $PH_3$ , se prepara por la acción de los ácidos sobre el  $Zn_3P_2$  o por la reacción del fósforo blanco con soluciones concentradas de álcalis:



Cuando está pura, la fosfina no es inflamable, pero a menudo se inflama debido a trazas de  $P_2H_4$  o de vapores de  $P_4$ . A diferencia del amoníaco, no está asociada en estado líquido. Es poco soluble en agua y es una base muy débil, siendo su afinidad protónica<sup>3</sup> ( $770 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) mucho menor que la del  $NH_3$  ( $866 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Sin embargo, el  $PH_3$  reacciona con el HI gaseoso para dar cristales incoloros, inestables, de  $PH_4I$ . En vista de la baja basicidad del  $PH_3$ , en agua se produce la hidrólisis completa:



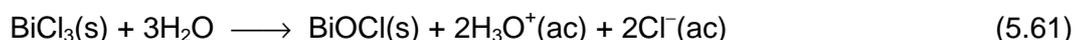
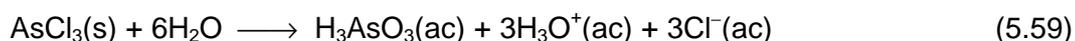
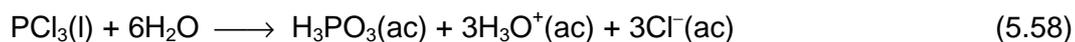
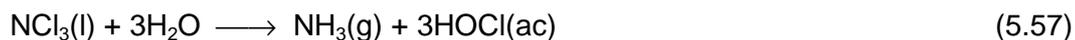
## Haluros y oxohaluros

Se puede obtener los trihaluros,  $AX_3$ , excepto el  $PF_3$ , por halogenación directa manteniendo al elemento A en exceso. Un exceso del halógeno produce los pentahaluros  $AX_5$ .

Los trihaluros hidrolizan rápidamente en agua:

<sup>3</sup> La afinidad protónica (AP) de una base B se define como el negativo del cambio de entalpía para la reacción en fase gaseosa





Como podemos observar en estas reacciones, los productos de la hidrólisis dependen de la naturaleza del trihaluro. El nitrógeno es más electronegativo que el cloro, por lo que el oxígeno del agua ataca al cloro dando amoníaco y ácido hipocloroso como productos (reacción 3.21). En cada una de los otros trihaluros, el cloro es el más electronegativo, por lo que ahora el oxígeno del agua ataca al otro elemento formando enlaces X-OH para dar, finalmente, el ácido  $\text{H}_3\text{XO}_3$  correspondiente o, en el caso de los elementos menos electronegativos, Sb y Bi, el oxocación antimonilo,  $\text{SbO}^+$ , o bismutilo,  $\text{BiO}^+$ .

Los trihaluros en estado gaseoso existen como moléculas piramidales. En estado sólido, los cloruros y bromuros, así como el  $\text{PF}_3$  y el  $\text{PI}_3$ , existen como sólidos moleculares, mientras que los otros trihaluros tienen estructuras más complejas.

El  $\text{PF}_3$  es un gas incoloro, tóxico, que se prepara por la fluoración del  $\text{PCl}_3$ . A diferencia de los otros trihaluros, hidroliza muy lentamente en agua, pero es atacado rápidamente por los álcalis.

El  $\text{PCl}_3$  es un líquido de bajo punto de ebullición que hidroliza violentamente (ecuación 5.58) para dar ácido fosforoso. Reacciona rápidamente con el oxígeno para dar el oxicloruro  $\text{OPCl}_3$ :



Los trihaluros de arsénico son similares a los de fósforo. El tricloruro de antimonio,  $\text{SbCl}_3$ , difiere en que se disuelve en una cantidad limitada de agua para dar una solución de la cual, por dilución, precipitan oxicloruros insolubles tales como  $\text{SbOCl}$  (reacción 5.60) y  $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ . En la solución no existen iones  $\text{Sb}^{3+}$  simples. El tricloruro de bismuto,  $\text{BiCl}_3$ , un sólido blanco, hidroliza en agua para dar  $\text{BiOCl}$  (reacción 5.61), pero la reacción es reversible.

El pentafluoruro de fósforo,  $\text{PF}_5$ , se prepara por la reacción del  $\text{PCl}_5$  con el  $\text{CaF}_2$  a 300-400 °C. Es un ácido Lewis muy fuerte formando complejos con, por ejemplo,  $\text{F}^-$  para dar  $\text{PF}_6^-$  hexacoordinado. El pentafluoruro de arsénico,  $\text{AsF}_5$ , tiene un

comportamiento similar. El pentafluoruro de antimonio,  $\text{SbF}_5$ , es un líquido viscoso que hierve a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ .

El pentacloruro de fósforo,  $\text{PCl}_5$ , tiene una estructura de bipirámide trigonal en fase gaseosa, en estado fundido y en soluciones en solventes no polares, pero el sólido está formado por los iones  $\text{PCl}_4^+$  y  $\text{PCl}_6^-$ , y en solventes polares como el acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) está ionizado.

En estado sólido, el pentabromuro de fósforo,  $\text{PBr}_5$ , también es iónico pero, a diferencia del  $\text{PCl}_5$ , formado por los iones  $\text{PBr}_4^+$  y  $\text{Br}^-$ . Aunque el arsénico no forma el pentacloruro, el antimonio sí. Este es un líquido fumante, incoloro cuando puro aunque generalmente tiene un color amarillo.

Los haluros de fosforilo tienen la fórmula  $\text{X}_3\text{PO}$ , en donde X puede ser F, Cl o Br. El más importante es el oxiclорuro de fósforo,  $\text{Cl}_3\text{PO}$ , el cual se obtiene por oxidación del  $\text{PCl}_3$  (reacción 5.62). Por hidrólisis produce ácido fosfórico. Los oxiclорuros de antimonio y bismuto precipitan al diluir las soluciones de  $\text{Sb(III)}$  y  $\text{Bi(III)}$  en  $\text{HCl}$  concentrado.

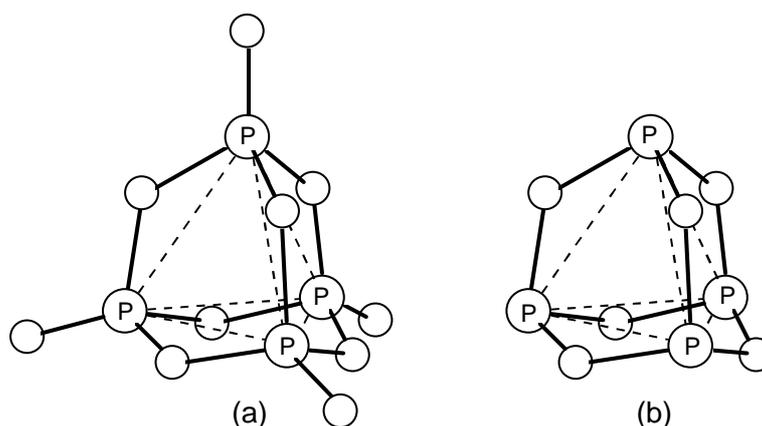
## Oxidos y oxiácidos

Los óxidos de los elementos del grupo VA ejemplifican claramente dos tendencias importantes que se manifiestan en cierto grado en todos los grupos principales de la tabla periódica: (1) La estabilidad de los estados de oxidación superiores disminuye al bajar en el grupo (Sección 1.3.7). (2) En un estado de oxidación dado, el carácter metálico de los elementos, y, por consiguiente, la basicidad del óxido, aumenta al aumentar el número atómico. Así, en el estado de oxidación +3, los óxidos de fósforo y de arsénico son ácidos, el óxido de antimonio es anfótero y el óxido de bismuto es básico.

El *pentóxido de fósforo* recibe este nombre por razones históricas, pero su fórmula molecular es  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  y no  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Se prepara quemando fósforo en exceso de oxígeno y tiene, cuando menos, tres formas sólidas. Dos de ellas son poliméricas, pero la tercera es un material blanco, cristalino, que sublima a  $360\text{ }^\circ\text{C}$  y 1 atm. La sublimación es un método excelente de purificación ya que los productos de la incipiente hidrólisis, quienes son las impurezas más comunes, son poco volátiles. Esta forma alotrópica y el vapor consisten de moléculas en las cuales los átomos de fósforo están en las esquinas de un tetraedro, con seis átomos de oxígeno formando puentes a lo largo de las aristas. Los cuatro átomos de oxígeno restantes se encuentran a lo largo de los ejes ternarios del tetraedro, tal como se ilustra en la Figura 5.7a. Los

enlaces P-O-P son sencillos, pero las cortas longitudes de los cuatro enlaces P-O apicales indican cierto grado de enlace  $p\pi-d\pi$ .

El pentóxido de fósforo es uno de los agentes desecantes más efectivos que se conoce a temperaturas por debajo de los 100 °C. Reacciona con el agua para formar una mezcla de ácidos fosfóricos (p 29) cuya composición depende de la cantidad de agua y otros factores. Es capaz de extraer los elementos del agua aún de sustancias

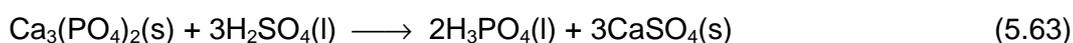


**Figura 5.7** Estructuras moleculares de (a)  $P_4O_{10}$  y (b)  $P_4O_6$ .

consideradas también como buenos agentes deshidratantes. Por ejemplo, convierte al  $HNO_3$  y al  $H_2SO_4$  (un poderoso agente deshidratante, reacción 4.71) en sus anhídridos,  $N_2O_5$  y  $SO_3$ , respectivamente.

El trióxido de fósforo también es polimorfo. Una de las formas contiene moléculas discretas  $P_4O_6$ . Su estructura (Figura 5.7b) es similar a la del pentóxido excepto que no están presentes los oxígenos apicales. El trióxido de fósforo es un compuesto volátil, incoloro, que se forma en alrededor de un 50% de rendimiento cuando se quema fósforo en presencia de un déficit de oxígeno. Los trióxidos de arsénico y antimonio son similares al trióxido de fósforo, tanto estructuralmente como en su naturaleza ácida, aunque el trióxido de antimonio es algo anfótero. Tanto el trióxido,  $Bi_2O_3$ , como el hidróxido,  $Bi(OH)_3$ , de bismuto no tienen propiedades ácidas sino básicas.

El ácido ortofosfórico,  $H_3PO_4$ , comúnmente llamado ácido fosfórico, es uno de los compuestos más importantes de fósforo. Se fabrica en grandes cantidades, generalmente como solución acuosa al 85%, por la reacción directa de la roca fosfatada con ácido sulfúrico



o, también, quemando fósforo e hidratando el  $P_4O_{10}$  formado



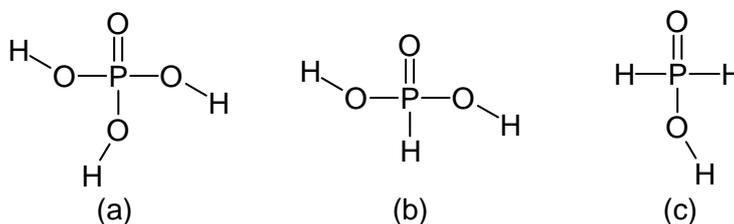
El ácido fosfórico puro es un sólido cristalino, incoloro, de punto de fusión 42,35 °C. Es muy estable y no tiene prácticamente propiedades oxidantes por debajo de 350-400 °C. A elevadas temperaturas es bastante reactivo hacia los metales, los cuales lo reducen, y ataca al cuarzo. También produce ácido pirofosfórico



pero esta conversión es muy lenta a temperatura ambiente.

El ácido fosfórico es un ácido triprótico débil cuya estructura está representada en la Figura 5.8a. Puede producir tres tipos de sales; las sales de sodio, por ejemplo, son  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  y  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . El producto de una neutralización dependerá de la proporción estequiométrica de ácido y de base.

El ácido fosfórico puro y sus hidratos cristalinos tienen grupos tetraédricos  $\text{PO}_4$  unidos entre sí por enlaces de hidrógeno. El enlace de hidrógeno persiste en las soluciones concentradas y es el responsable de la elevada viscosidad de dichas soluciones.



**Figura 5.8** Fórmulas de (a) ácido fosfórico, (b) ácido fosforoso y (c) ácido hipofosforoso.

En soluciones más diluidas (< 50%), sin embargo, los aniones fosfato están unidos por puentes de hidrógeno a las moléculas de agua más que a otros aniones.

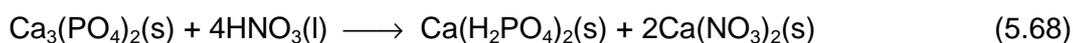
Se conocen los fosfatos de la mayoría de los iones metálicos. Algunos de ellos son ingredientes importantes de los fertilizantes comerciales. La roca fosfática es muy insoluble en agua para usarse directamente para este propósito. En cambio, el fosfato dihidrógeno de calcio, más soluble, es un constituyente de algunos fertilizantes y se puede obtener tratando la roca fosfática con un ácido:



La mezcla de  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  y  $\text{CaSO}_4$  se llama fertilizante de superfosfato. Se obtiene un alto rendimiento de fosfato dihidrógeno de calcio si se usa ácido fosfórico en la reacción 5.66 en lugar de ácido sulfúrico:



Como los nitratos también son constituyentes importantes de los fertilizantes, la mezcla obtenida por el tratamiento de la roca fosfática con ácido nítrico es un excelente fertilizante:



Se puede preparar los ésteres del ácido fosfórico mediante la reacción



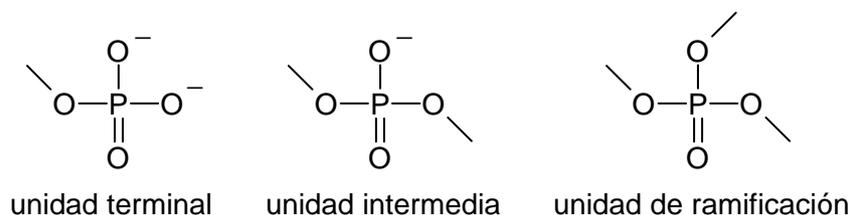
o por la oxidación de los trialquilfosfitos



La deshidratación del ácido fosfórico bajo diferentes condiciones de temperatura (200-1200 °C), o la adición controlada de agua al pentóxido de fósforo, produce ácidos fosfóricos condensados



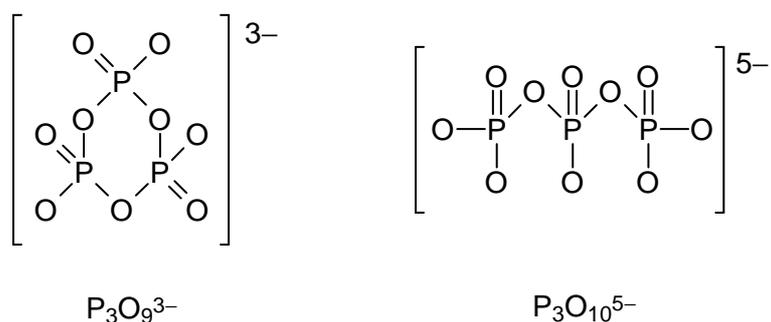
Existen tres tipos de unidades estructurales para los ácidos fosfóricos condensados:



Los aniones poliméricos resultantes reciben el nombre de *metafosfatos* si son cíclicos o de *polifosfatos* si son lineales (Figura 5.9). Los ácidos metafosfóricos tienen la fórmula general  $\text{H}_n\text{P}_n\text{O}_{3n}$ , donde  $n$  va de 3 a 7, mientras que los ácidos polifosfóricos son de fórmula general  $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ , donde  $n$  va de 2 a 10. Además, existen ácidos

metafosfóricos de elevado peso molecular, los cuales se obtienen siempre como mezclas complejas a las cuales se les asigna la fórmula general  $(\text{HPO}_3)_n$ .

Se usa mucho las sales sódicas de los ácidos fosfóricos condensados como “ablandadores” del agua ya que forman complejos solubles con los iones de calcio y de otros metales. Este uso ha creado ciertos problemas ecológicos ya que, al actuar como fertilizantes, estos fosfatos producen en los lagos un crecimiento anormalmente alto de algas y otras plantas acuáticas, con la consiguiente disminución de la cantidad de oxígeno en el agua en detrimento de la fauna acuática.



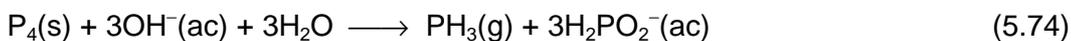
**Figura 5.9** Aniones trimetafosfato ( $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ ) y trifosfato ( $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ ).

El ácido fosforoso,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , en el cual el fósforo está en el estado de oxidación +3, se obtiene cuando se hidroliza el tricloruro (reacción 5.58) o el trióxido de fósforo

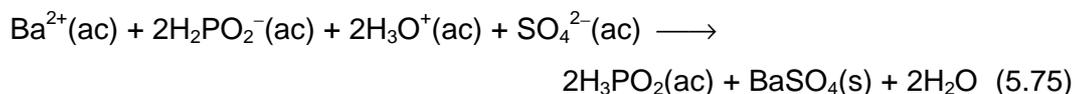


Es un sólido incoloro, deliquescente, de punto de fusión 70 °C. Tanto el ácido como sus mono y diésteres tienen cuatro átomos enlazados al átomo de fósforo, siendo uno de ellos un átomo de hidrógeno y los otros tres átomos de oxígeno, como se muestra en la Figura 5.8b. Sólo los hidrógenos de los grupos P-O-H son ionizables, por lo que el ácido fosforoso es un ácido diprótico, y es mejor escribir su fórmula como  $\text{HP}(\text{O})(\text{OH})_2$ . En contraste, en los triésteres,  $\text{P}(\text{OR})_3$ , sólo hay tres átomos enlazados al fósforo. Es un ácido débil y forma dos series de sales, los fosfitos y los fosfitos ácidos o bifosfitos, por ejemplo,  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$  y  $\text{NaH}_2\text{PO}_3$ , respectivamente. También existen ácidos fosforosos condensados.

En el estado de oxidación +1, el fósforo forma el ácido hipofosforoso,  $\text{H}_3\text{PO}_2$ , cuya estructura se muestra en la Figura 5.8c y que, por consiguiente, es un ácido monoprótico débil. Puede prepararse soluciones de sales del ácido (hipofosfitos) hirviendo fósforo blanco en soluciones de álcalis:



El ácido es un material incoloro, cristalino, el cual puede obtenerse tratando una solución de hipofosfito de bario con ácido sulfúrico



extrayendo el precipitado de sulfato de bario por filtración y evaporando la solución.

Cuando el arsénico, antimonio y bismuto se calientan en el aire, se forman los correspondientes óxidos en el estado de oxidación +3:  $\text{As}_4\text{O}_6$ ,  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Estos óxidos constituyen un ejemplo de la variación del carácter metálico al bajar en el grupo. El óxido del elemento más liviano,  $\text{As}_4\text{O}_6$ , es el más ácido de los tres. Sus soluciones acuosas son ácidas y se piensa que contienen al ácido arsenioso  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ; no se disuelve en soluciones ácidas mientras que en soluciones básicas forma arsenitos (sales del ion  $\text{AsO}_3^{3-}$  y de otras formas de este anión). El óxido del elemento intermedio,  $\text{Sb}_4\text{O}_6$ , es anfótero. No se disuelve en agua, pero se disuelve en soluciones básicas para dar sales del ion  $\text{SbO}_2^{-}$  y en soluciones ácidas para dar sales de los iones  $\text{SbO}^{+}$  o  $\text{Sb}^{3+}$ . Sólo existe una verdadera química catiónica para el elemento más pesado. El óxido de bismuto,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , es exclusivamente básico. No se disuelve ni en agua ni en soluciones básicas, pero se disuelve en soluciones ácidas para dar sales de los iones  $\text{BiO}^{+}$  o  $\text{Bi}^{3+}$ . El hidróxido de bismuto,  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ , es el único hidróxido verdadero de los elementos del grupo. Cuando se añade iones hidroxilo a una solución de una sal de Bi(III), precipita el  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ . Las soluciones acuosas de sales de Bi(III) contienen iones hidratados bien definidos, pero no hay evidencia de la existencia del acuaion simple  $\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$ . En soluciones neutras de perclorato, por ejemplo, la especie principal es  $\text{Bi}_6\text{O}_6^{6+}$  o su forma hidratada,  $\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$ .

### 5.3.3 Usos del resto de los elementos del grupo VA

La mayoría del fósforo elemental se usa para preparar pentóxido de fósforo, ácidos fosfóricos y las sales de estos ácidos. También se le emplea en la fabricación de cerillos, bombas incendiarias, objetos pirotécnicos y veneno para roedores. Los fosfuros metálicos y el fósforo mismo se usan como ingredientes de aleaciones en la metalurgia del acero y el cobre. Algunos fosfuros, principalmente GaP, BP, AlP y InP, son semiconductores.

El ácido fosfórico se emplea como fertilizante y en la preparación de éstos. También se emplea en el proceso de fosfatización, el cual produce en los objetos de

hierro un recubrimiento resistente a la corrosión y que se aplica antes de pintarlos. Por último, se le usa para pulir objetos de aluminio y acero, y en la industria de alimentos.

Los fosfatos se utilizan como fertilizantes y en la elaboración de alimentos, fármacos, detergentes y dentríficos. El fosfato de amonio actúa como retardante de la combustión y se usa en la industria textil.

El arsénico, el antimonio y el bismuto no se usan en las cantidades ni en la magnitud del nitrógeno y del fósforo. Se les usa en la producción de una amplia gama de aleaciones, especialmente de plomo, en la fabricación de los tipos metálicos de imprentas. El arsénico se usa como endurecedor en las aleaciones de cobre y plomo, y se usa a los compuestos de arsénico como insecticidas, veneno para roedores y herbicidas. Los tres elementos son importantes en la fabricación de semiconductores bajo la forma de GaAs, InAs, AlSb, GaSb, InSb, etc.