

Mark Weller Tina Overton
Jonathan Rourke Fraser Armstrong

La chimica inorganica di Atkins

Terza edizione italiana condotta sulla settima edizione inglese



CHIMICA **ZANICHELLI**

Mark Weller Tina Overton
Jonathan Rourke Fraser Armstrong

La chimica inorganica di Atkins

Terza edizione italiana condotta sulla settima edizione inglese

Se vuoi accedere alle risorse online riservate

1. Vai su **my.zanichelli.it**
2. Clicca su *Registrati*.
3. Scegli *Studente*.
4. Segui i passaggi richiesti per la registrazione.
5. Riceverai un'email: clicca sul link per completare la registrazione.
6. Cerca il tuo codice di attivazione stampato in verticale sul bollino argentato in questa pagina.
7. Inseriscilo nella tua area personale su **my.zanichelli.it**

Se sei già registrato, per accedere ai contenuti riservati ti serve solo il codice di attivazione.

Mark Weller Tina Overton
Jonathan Rourke Fraser Armstrong

La chimica inorganica di Atkins

Terza edizione italiana condotta sulla settima edizione inglese

Titolo originale: *Inorganic Chemistry*, 7th International Edition (Chapters 1-23)
Copyright © 2018 T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, F.A. Armstrong
Oxford University Press

Inorganic Chemistry, 7th International Edition, was originally published in English in 2018. This translation is published by arrangement with Oxford University Press. Zanichelli editore S.p.A. is solely responsible for this translation from the original work and Oxford University Press shall have no liability for any errors, omissions or inaccuracies or ambiguities in such translation or for any losses caused by reliance thereon.

Inorganic Chemistry, 7th International Edition, è stata pubblicata in lingua inglese nel 2018. Questa edizione italiana è pubblicata con l'accordo di Oxford University Press. Zanichelli editore S.p.A. è l'unico responsabile della traduzione del testo originale e solleva Oxford University Press da qualsiasi responsabilità per errori, omissioni, inesattezze o ambiguità della traduzione o per inconvenienti da questi derivati.

Traduzione e revisione: Enzo Alessio

© 2021 Zanichelli editore S.p.A., via Irnerio 34, 40126 Bologna [72026]
www.zanichelli.it

I diritti di elaborazione in qualsiasi forma o opera, di memorizzazione anche digitale su supporti di qualsiasi tipo (inclusi magnetici e ottici), di riproduzione e di adattamento totale o parziale con qualsiasi mezzo (compresi i microfilm e le copie fotostatiche), i diritti di noleggio, di prestito e di traduzione sono riservati per tutti i paesi. L'acquisto della presente copia dell'opera non implica il trasferimento dei suddetti diritti né li esaurisce.

Le fotocopie per uso personale (cioè privato e individuale, con esclusione quindi di strumenti di uso collettivo) possono essere effettuate, nei limiti del 15% di ciascun volume, dietro pagamento alla S.I.A.E del compenso previsto dall'art. 68, commi 4 e 5, della legge 22 aprile 1941 n. 633. Tali fotocopie possono essere effettuate negli esercizi commerciali convenzionati S.I.A.E. o con altre modalità indicate da S.I.A.E. Per le riproduzioni ad uso non personale (ad esempio: professionale, economico, commerciale, strumenti di studio collettivi, come dispense e simili) l'editore potrà concedere a pagamento l'autorizzazione a riprodurre un numero di pagine non superiore al 15% delle pagine del presente volume.

Le richieste vanno inoltrate a:
Centro Licenze e Autorizzazioni per le Riproduzioni Editoriali (CLEARedi),
Corso di Porta Romana 108, 20122 Milano
e-mail: autorizzazioni@clearedi.org e sito web: www.clearedi.org

L'autorizzazione non è concessa per un limitato numero di opere di carattere didattico riprodotte nell'elenco che si trova all'indirizzo
<https://www.zanichelli.it/chi-siamo/fotocopie-e-permessi>

L'editore, per quanto di propria spettanza, considera rare le opere fuori del proprio catalogo editoriale. La loro fotocopia per i soli esemplari esistenti nelle biblioteche è consentita, oltre il limite del 15%, non essendo concorrenziale all'opera. Non possono considerarsi rare le opere di cui esiste, nel catalogo dell'editore, una successiva edizione, le opere presenti in cataloghi di altri editori o le opere antologiche. Nei contratti di cessione è esclusa, per biblioteche, istituti di istruzione, musei ed archivi, la facoltà di cui all'art. 71-ter legge diritto d'autore. Per permessi di riproduzione, anche digitali, diversi dalle fotocopie rivolgersi a: ufficiocontratti@zanichelli.it

Soluzioni degli esercizi e altri svolgimenti di compiti assegnati

Le soluzioni degli esercizi, compresi i passaggi che portano ai risultati e gli altri svolgimenti di compiti assegnati, sono tutelate dalla legge sul diritto d'autore in quanto elaborazioni di esercizi a loro volta considerati opere creative tutelate, e pertanto non possono essere diffuse, comunicate a terzi e/o utilizzate economicamente, se non a fini esclusivi di attività didattica.

Solutions of the exercises

The solutions of the exercises, including the steps leading to the results and other forms of treatment of the assigned exercises, are protected by Copyright Law (L.633/1941) as a modification of the exercises deemed original creative intellectual property work and therefore may not be used economically or disseminated to third parties, except for the exclusive purpose of teaching activities.

Diritto di TDM

L'estrazione di dati da questa opera o da parti di essa e le attività connesse non sono consentite, salvi i casi di utilizzazioni libere ammessi dalla legge. L'editore può concedere una licenza. La richiesta va indirizzata a tdm@zanichelli.it

Data mining out of this work or parts thereof and connected uses are not allowed, unless for free uses permitted by law. Publisher may agree to license specific uses. The request may be sent to tdm@zanichelli.it

Realizzazione editoriale: Epitesto, Milano

Copertina:

– Progetto grafico: Falcinelli & Co., Roma

– Immagine di copertina: © MICHELANGELOBOY/iStockphoto

Prima edizione italiana: novembre 1993

Seconda edizione italiana: aprile 2012

Terza edizione italiana: novembre 2021

Ristampa: **prima tiratura**

5 4 3 2 1 2021 2022 2023 2024 2025

Realizzare un libro è un'operazione complessa, che richiede numerosi controlli: sul testo, sulle immagini e sulle relazioni che si stabiliscono tra essi.

L'esperienza suggerisce che è praticamente impossibile pubblicare un libro privo di errori. Saremo quindi grati ai lettori che vorranno segnalarceli.

Per segnalazioni o suggerimenti relativi a questo libro scrivere al seguente indirizzo:

Zanichelli editore S.p.A.
Via Irnerio 34
40126 Bologna
fax 051293322
e-mail: linea_universitaria@zanichelli.it
sito web: www.zanichelli.it

Prima di effettuare una segnalazione è possibile verificare se questa sia già stata inviata in precedenza, identificando il libro interessato all'interno del nostro catalogo online per l'Università.

Per comunicazioni di tipo commerciale: universita@zanichelli.it

Stampa:

per conto di Zanichelli editore S.p.A.
Via Irnerio 34, 40126 Bologna

Prefazione

Introduzione all'edizione internazionale

L'obiettivo dell'edizione internazionale del testo di *Chimica Inorganica* è quello di fornire un'introduzione completa e contemporanea alla variegata e affascinante disciplina della chimica inorganica. La chimica inorganica si occupa delle proprietà di tutti gli elementi della tavola periodica. Quelli classificati come metallici vanno dal sodio e dal bario, altamente reattivi, ai metalli nobili, come l'oro e il platino. I nonmetalli includono solidi, liquidi e gas, e le loro proprietà vanno da quelle del fluoro, aggressivo e altamente ossidante, a quelle dei gas non reattivi come l'elio. Anche se varietà e diversità sono caratteristiche di qualsiasi studio di chimica inorganica, ci sono modelli e tendenze comuni che arricchiscono e migliorano la nostra comprensione dell'argomento. Queste tendenze di reattività, struttura, e proprietà degli elementi e dei loro composti forniscono una razionalizzazione della tavola periodica e costituiscono le basi su cui costruire una comprensione più profonda della chimica degli elementi e dei loro composti.

I composti inorganici spaziano dai solidi ionici, che possono essere descritti tramite semplici estensioni dell'elettrostatica classica, a composti covalenti e metalli, che sono meglio descritti da modelli che hanno le loro origini nella meccanica quantistica. Possiamo razionalizzare e interpretare le proprietà di molti composti inorganici utilizzando modelli qualitativi basati sulla meccanica quantistica, compresa l'interazione degli orbitali atomici per formare orbitali molecolari e le strutture a bande dei solidi. Il testo si basa su simili modelli qualitativi del legame che dovrebbero già essere familiari dai corsi introduttivi di chimica.

Rendere rilevante la chimica inorganica

Anche se i modelli qualitativi di legame e reattività chiariscono e sistematizzano il soggetto, la chimica inorganica è essenzialmente sperimentale. La chimica inorganica è al cuore di molti dei più importanti progressi recenti nella chimica. Composti e materiali inorganici nuovi, spesso insoliti, vengono costantemente sintetizzati e identificati. Le sintesi inorganiche moderne continuano ad arricchire la chimica con composti che aprono nuove prospettive su struttura, legame e reattività.

La chimica inorganica ha un notevole impatto sulla nostra vita quotidiana e su altre discipline scientifiche. L'industria chimica dipende fortemente dalla chimica inorganica, in quanto essa è essenziale per la formulazione e il miglioramento di materiali e composti moderni usati come catalizzatori, materiali per l'immagazzinamento dell'energia,

materiali semiconduttori, optoelettronici, superconduttori e ceramici avanzati. L'impatto della chimica inorganica sulla nostra vita a livello ambientale, biologico e medico è enorme. Argomenti particolarmente attuali nel campo della chimica industriale, dei materiali, della chimica biologica e ambientale sono evidenziati nei primi capitoli del libro per illustrarne l'importanza e incoraggiare il lettore a esplorarli ulteriormente. Alcuni di questi aspetti della chimica inorganica sono poi sviluppati in maniera più approfondita più avanti nel testo.

Come è organizzata l'edizione internazionale?

Abbiamo scritto il nostro libro pensando allo studente. I box nei quali vengono trattate innovazioni recenti collegano la teoria alla pratica e incoraggiano a comprendere il significato della chimica inorganica nel mondo reale. Esempi trattati per esteso, domande di autoverifica, esercizi e problemi tutoriali stimolano il pensiero, e incoraggiano a sviluppare capacità nell'analizzare i dati e ad acquisire un più stretto contatto con la ricerca.

Per esplorare appieno gli elementi e i loro composti, il Capitolo 9 riunisce le tendenze periodiche e le relazioni incrociate prima che esse vengano trattate in modo più dettagliato nei successivi capitoli descrittivi, che iniziano con l'idrogeno e procedono attraverso la tavola periodica, trattando i metalli del blocco s, i diversi elementi del blocco p, finendo con un'ampia rassegna degli elementi dei blocchi d e f.

Ognuno di questi capitoli è organizzato in due parti: quella chiamata *Essenziale* descrive la chimica fondamentale degli elementi, mentre il *Dettaglio* fornisce un resoconto più esteso. La trattazione delle proprietà chimiche di ogni gruppo di elementi e dei loro composti è ulteriormente arricchita con descrizioni di applicazioni attuali e di recenti progressi fatti nella chimica inorganica. I modelli e le tendenze che emergono sono razionalizzati attingendo ai principi introdotti in precedenza.

Siamo certi che questo testo sarà utile allo studente di chimica, in quanto fornisce le basi teoriche con cui costruire la conoscenza e la comprensione delle distinzioni tra elementi chimici e dovrebbe aiutare a razionalizzare la diversità a volte sconcertante della chimica inorganica descrittiva. Inoltre, conduce lo studente alle frontiere della disciplina e dovrebbe quindi integrare molti corsi che verranno seguiti nelle fasi successive di un programma di studio.

Mark Weller
Tina Overton
Jonathan Rourke
Fraser Armstrong

Gli Autori

Mark Weller è professore di chimica presso l'Università di Bath e Presidente della Divisione di Chimica dei Materiali della Royal Society of Chemistry. Il suo ambito di ricerca è rappresentato dai metodi di sintesi della chimica inorganica e dalla chimica strutturale, in particolare ha studiato i composti fotovoltaici, le zeoliti, i materiali per batterie e i pigmenti inorganici, con oltre 300 pubblicazioni. Mark ha insegnato per oltre 35 anni chimica inorganica e metodi di chimica fisica nei corsi di laurea e nei master universitari, con lezioni dedicate alla chimica dei materiali, alla chimica inorganica degli elementi del blocco s e del blocco f della tavola periodica e ai metodi analitici applicati ai composti inorganici. Per la Oxford University Press è coautore di *Characterisation Methods in Inorganic Chemistry* e nella serie *Oxford Chemistry Primers* della pubblicazione numero 23 dedicata alla Chimica dei materiali inorganici (*Inorganic Materials Chemistry*).

Tina Overton è professoressa di Didattica della chimica presso l'Università Monash in Australia e professoressa onoraria presso l'Università di Nottingham, Regno Unito. Le sue pubblicazioni riguardano il pensiero critico, il contesto di apprendimento, l'apprendimento basato sui problemi, lo sviluppo delle capacità di problem solving, l'apprendimento sui luoghi di lavoro e il concetto di occupabilità. È coautrice di diversi libri di testo di chimica inorganica e sviluppo delle competenze. È stata insignita del Royal Society of Chemi-

stry's HE Teaching Award, del Tertiary Education Award e del Nyholm Prize, della Fensham Medal del Royal Australian Chemical Institute ed è un National Teaching Fellow e Senior Fellow della Higher Education Academy.

Jonathan Rourke è professore associato di chimica presso l'Università di Warwick. Ha conseguito il dottorato di ricerca presso l'Università di Sheffield sui polimeri organometallici e i cristalli liquidi; successivamente si è trasferito in Canada per lavorare con il professore Richard Puddephatt, per poi tornare in Gran Bretagna con Duncan Bruce. La sua carriera di ricerca indipendente è iniziata presso l'Università di Bristol e poi a Warwick, dove fa tuttora ricerca. Nel corso degli anni ha insegnato la maggior parte degli argomenti della chimica inorganica, dai legami chimici, attraverso l'analisi della simmetria, alla chimica avanzata dei metalli di transizione.

Fraser Armstrong è professore di chimica presso l'Università di Oxford e membro del St John's College di Oxford. Nel 2008 è stato eletto Fellow della Royal Society di Londra. I suoi interessi spaziano nei campi dell'elettrochimica, delle energie rinnovabili, dell'idrogeno, dell'enzimologia e della chimica bioinorganica; dirige un gruppo di ricerca che studia l'elettrocatalisi mediante enzimi. Prima di entrare al Dipartimento di Chimica a Oxford nel 1993, è stato professore associato presso l'Università della California, Irvine.

Struttura del libro

In *chimica inorganica* le informazioni sono organizzate in modo funzionale all'apprendimento, cosicché lo studente possa raggiungere una completa padronanza del complesso argomento.

Inoltre, il testo è stato strutturato in modo che si possa lavorare per ordine di capitolo, oppure si possa affrontare

una specifica tematica di studio. Le risorse online del libro forniscono allo studente un ulteriore importante supporto all'apprendimento.

I paragrafi seguenti illustrano in maggior dettaglio le caratteristiche del testo e le risorse disponibili sul minisito dedicato al libro.

Organizzazione del contenuto

PUNTI CHIAVE

I **punti chiave** fungono da sommario e riassumono gli aspetti fondamentali del paragrafo che segue. Evidenziano anche i principali concetti che verranno introdotti in quel paragrafo.

1.2 Alcuni principi di quantomeccanica

Punti chiave. Gli elettroni possono comportarsi come particelle o come onde; la soluzione dell'equazione di Schrödinger fornisce le funzioni d'onda, che descrivono la posizione e le proprietà degli elettroni negli atomi. La probabilità di trovare un elettrone in una data posizione è proporzionale al quadrato della funzione d'onda. Generalmente le funzioni d'onda hanno regioni sia con ampiezza positiva sia negativa e possono interferire fra loro in maniera costruttiva o distruttiva.

BOX

I numerosi **box** illustrano, in appositi riquadri colorati distinti dal testo, la diversità della chimica inorganica e le sue applicazioni nei materiali avanzati, nei processi industriali, nella chimica ambientale e nella vita di tutti i giorni.

BOX 1.1 ■ Come si sono creati gli elementi?

Le prime stelle si formarono dalla condensazione gravitazionale di nubi di atomi di H e di He. All'interno di tali nubi si generarono temperature e densità elevate, tali da indurre reazioni di fusione di nuclei fra di loro.

Quando nuclei leggeri si fondono assieme per generare elementi di numero atomico più elevato si sviluppa energia. Le reazioni nucleari sono estremamente più energetiche delle normali reazioni chimiche, perché l'**interazione forte** che lega insieme protoni e neutroni è

UNA NOTA DI BUONA PRATICA

In alcune aree della chimica inorganica, la nomenclatura comunemente in uso può essere confondente o arcaica. Per questo, nel testo sono incluse brevi **note di buona pratica** per aiutare lo studente a non commettere errori comuni.

Una nota di buona pratica Nei calcoli termodinamici è spesso più appropriato usare l'entalpia di ionizzazione, cioè l'entalpia standard relativa al processo dell'equazione 1.8, tipicamente a 298 K. L'entalpia molare di ionizzazione è più grande dell'energia di ionizzazione di un valore pari a $5/2RT$. Questa differenza deriva dall'essere passati da $T = 0$ (temperatura assunta implicitamente per I) alla temperatura T (tipicamente 298 K) alla quale fa riferimento il valore dell'entalpia, e dall'aver sostituito 1 mole di particelle in fase gassosa con 2 moli (1 mole di ioni e 1 mole di elettroni, sempre in fase gassosa). Tuttavia, dal momento che RT vale soltanto $2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ (pari

APPENDICI

Nelle pagine finali si trovano due **Appendici** sui raggi ionici e sui potenziali standard.

Appendice 1

Raggi ionici selezionati

Sono riportati i raggi ionici (in picometri, pm) per gli stati di ossidazione e per le geometrie di coordinazione più comuni. Fra parentesi è riportato il numero di coordinazione. Tutti gli elementi del blocco d sono in stato di basso spin tranne quando etichettati col simbolo¹: in questi casi sono riportati i valori per

Risoluzione dei problemi

UN BREVE ESEMPIO ILLUSTRATIVO

Un **breve esempio illustrativo** aiuta lo studente nell'uso delle equazioni e dei concetti che sono appena stati introdotti nel testo principale. Inoltre, insegna allo studente come gestire correttamente i dati.

Un breve esempio illustrativo. La molecola di fluoro, F_2 , ha la configurazione $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4$ e, poiché gli orbitali $1\sigma_g$, $1\pi_u$ e $2\sigma_g$ sono leganti ma $1\sigma_u$ e $1\pi_g$ sono antileganti, $b = \frac{1}{2}(2 + 2 + 4 - 2 - 4) = 1$. L'ordine di legame di F_2 è 1, che è in accordo con la struttura $F-F$ e con la descrizione convenzionale della molecola che prevede un legame singolo. La molecola di diazoto, N_2 , ha la configurazione $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2$ e $b = \frac{1}{2}(2 + 4 + 2 - 2) = 3$. Un ordine di legame pari a 3 corrisponde a un triplo legame, che è in accordo con la struttura $N \equiv N$. L'elevato ordine di legame si riflette nella grande entalpia di legame posseduta dalla molecola (946 kJ mol^{-1}), una delle più grandi in assoluto.

ESEMPI E TEST DI AUTOVALUTAZIONE

Lungo tutto il testo abbiamo inserito numerosi **Esempi** dettagliati. Ognuno di essi illustra un aspetto importante dell'argomento in fase di discussione o aiuta a fare pratica con calcoli e problemi. Ogni **Esempio** è seguito da un **Test di autovalutazione**, nel quale la risposta consente di verificare se il metodo è stato appreso. Lo studente deve pensare ai **Test di autovalutazione** come a esercizi inseriti nel corpo del capitolo, progettati per aiutarlo a seguire il proprio progresso nella materia.

ESEMPIO 1.5 Come calcolare le costanti di schermo

Calcolare la costante di schermo per l'elettrone più esterno di Mg.

Risposta Si scrive la configurazione elettronica dell'atomo raggruppando gli orbitali come precedentemente descritto: $Mg (1s^2)(2s^2 2p^6)$

ESERCIZI

Alla fine di ogni capitolo sono riportati **Esercizi** per valutare il grado di comprensione e per acquisire pratica ed esperienza nel bilanciamento di equazioni chimiche, nella

previsione di strutture e nella gestione di dati. I risultati degli esercizi sono disponibili sul minisito dedicato al libro, online.universita.zanichelli.it/weller.

ESERCIZI

2.1 Disegnare delle strutture di Lewis plausibili per (a) NO^+ , (b) ClO^- , (c) H_2O_2 , (d) CCl_3 , (e) HSO_3^- .

2.2 Quale geometria ci si aspetta per le specie (a) H_2Se , (b) BF_4^- , (c) NH_4^+ ?

2.3 Quale geometria ci si aspetta per le specie (a) IF_6^+ , (b) IF_3 , (c)

2.10 Prevedere l'ibridizzazione degli orbitali richiesti in (a) BCl_3 , (b) NH_3^+ , (c) SF_4 , (d) XeF_4 .

2.11 Usare la Figura 2.17 per scrivere le configurazioni elettroniche di (a) Be_2^+ , (b) B_2^- , (c) C_2^- , (d) F_2^- e disegnare uno schizzo della forma dell'HOMO in ciascun caso.

Risorse online

APPENDICI ONLINE

Nel minisito dedicato al libro, online.universita.zanichelli.it/weller, sono disponibili ulteriori risorse, un'ampia sezione contenente dati e informazioni relative alla teoria dei gruppi e alla spettroscopia.

STRUTTURE MOLECOLARI TRIDIMENSIONALI E RUOTABILI

Le strutture numerate e alcune figure sono presenti in forma 3D interattiva nel sito www.chemtube3d.com/wellerxe/.

Indice

| | | | |
|--|-----------|---|------------|
| Prefazione | V | Strutture dei metalli e delle leghe | 64 |
| Gli Autori | VI | 3.4 Politipismo | 64 |
| Ringraziamenti | VII | 3.5 Strutture a impaccamento non-compatto | 65 |
| Struttura del libro | VIII | 3.6 Polimorfismo dei metalli | 65 |
| Abbreviazioni chimiche | XV | 3.7 I raggi atomici dei metalli | 66 |
| | | 3.8 Leghe e composti interstiziali | 67 |
| 1 Struttura atomica | 1 | Solidi ionici | 72 |
| Strutture degli atomi idrogenoidi | 2 | 3.9 Strutture caratteristiche di solidi ionici | 72 |
| 1.1 Informazioni spettroscopiche | 2 | 3.10 Razionalizzazione delle strutture | 80 |
| 1.2 Alcuni principi di quantomeccanica | 5 | Aspetti energetici del legame ionico | 83 |
| 1.3 Orbitali atomici | 7 | 3.11 Entalpia reticolare e ciclo di Born-Haber | 83 |
| Atomi polielettronici | 12 | 3.12 Calcolo delle entalpie reticolari | 85 |
| 1.4 Penetrazione e schermatura | 12 | 3.13 Confronto tra valori sperimentali e teorici | 87 |
| 1.5 Principio del riempimento progressivo | 15 | 3.14 L'equazione di Kapustinskii | 88 |
| 1.6 Classificazione degli elementi | 17 | 3.15 Conseguenze delle entalpie reticolari | 89 |
| 1.7 Proprietà atomiche | 20 | Difetti e non-stechiometria | 92 |
| Esercizi | 27 | 3.16 Origini dei difetti e loro tipologie | 93 |
| | | 3.17 Composti non-stechiometrici e soluzioni solide | 95 |
| 2 Struttura molecolare e legame | 29 | Strutture elettroniche dei solidi | 98 |
| Strutture di Lewis | 29 | 3.18 Conducibilità dei solidi inorganici | 98 |
| 2.1 La regola dell'ottetto | 29 | 3.19 Bande formate per sovrapposizione di orbitali atomici | 99 |
| 2.2 Risonanza | 30 | 3.20 Semiconduzione | 102 |
| 2.3 Il modello VSEPR | 31 | Informazioni aggiuntive: l'equazione di Born-Mayer | 105 |
| Teoria del legame di valenza | 34 | Esercizi | 105 |
| 2.4 La molecola di idrogeno | 34 | 4 Simmetria molecolare | 107 |
| 2.5 Molecole biatomiche omonucleari | 35 | Introduzione all'analisi della simmetria | 107 |
| 2.6 Molecole poliatomiche | 35 | 4.1 Operazioni, elementi di simmetria e gruppi puntuali | 107 |
| Teoria dell'orbitale molecolare | 38 | 4.2 Tabelle dei caratteri | 113 |
| 2.7 Introduzione alla teoria | 38 | Applicazioni della simmetria | 115 |
| 2.8 Molecole biatomiche omonucleari | 40 | 4.3 Molecole polari | 115 |
| 2.9 Molecole biatomiche eteronucleari | 43 | 4.4 Molecole chirali | 116 |
| 2.10 Proprietà dei legami | 46 | 4.5 Vibrazioni molecolari | 117 |
| Proprietà dei legami, entalpie di reazione e cinetica | 47 | Simmetrie degli orbitali molecolari | 119 |
| 2.11 Lunghezza di legame | 48 | 4.6 Gli orbitali di gruppo: combinazioni lineari di orbitali atomici adattate per simmetria | 120 |
| 2.12 Forza del legame ed entalpia di reazione | 48 | 4.7 La costruzione degli orbitali molecolari | 122 |
| 2.13 Elettronegatività ed entalpia di legame | 50 | 4.8 L'analogia vibrazionale | 124 |
| 2.14 Un'introduzione alla catalisi | 52 | Rappresentazioni | 124 |
| Esercizi | 54 | 4.9 La riduzione di una rappresentazione | 124 |
| 3 Strutture di solidi semplici | 55 | 4.10 Operatori di proiezione | 126 |
| Descrizione delle strutture dei solidi | 56 | 4.11 Molecole poliatomiche | 126 |
| 3.1 Celle unitarie e descrizione delle strutture cristalline | 56 | Esercizi | 131 |
| 3.2 L'impaccamento compatto di sfere | 59 | | |
| 3.3 Interstizi nelle strutture a impaccamento compatto | 61 | | |

| | | | |
|---|-----|---|-----|
| 5 Acidi e basi | 132 | 7 Ossidazione e riduzione | 190 |
| Acidità di Brønsted | 133 | Potenziali di riduzione | 191 |
| 5.1 Equilibri di trasferimento di protoni in acqua | 133 | 7.1 Semi-reazioni redox | 191 |
| Caratteristiche degli acidi di Brønsted | 139 | 7.2 Potenziali standard e spontaneità | 192 |
| 5.2 Andamenti periodici nella forza degli aquoacidi | 140 | 7.3 Andamenti dei potenziali standard | 194 |
| 5.3 Ossiacidi semplici | 141 | 7.4 La serie elettrochimica | 196 |
| 5.4 Ossidi anidri | 143 | 7.5 L'equazione di Nernst | 197 |
| 5.5 Formazione di poliossidi | 145 | Stabilità redox | 198 |
| Acidità di Lewis | 146 | 7.6 L'influenza del pH | 198 |
| 5.6 Esempi di acidi e basi di Lewis | 147 | 7.7 Reazioni con l'acqua | 199 |
| 5.7 Caratteristiche degli acidi di Lewis a seconda del gruppo | 148 | 7.8 Ossidazione da parte dell'ossigeno atmosferico | 200 |
| 5.8 Legame a idrogeno | 151 | 7.9 Disproporzione e comproporzione | 201 |
| Reazioni e proprietà degli acidi e delle basi di Lewis | 152 | 7.10 L'influenza della complessazione | 202 |
| 5.9 I tipi fondamentali di reazioni | 153 | 7.11 Relazione tra solubilità e potenziali standard | 202 |
| 5.10 Fattori che governano le interazioni tra acidi e basi di Lewis | 153 | Presentazione grafica dei dati di potenziale | 203 |
| 5.11 Parametri termodinamici di acidità di Lewis | 156 | 7.12 I diagrammi di Latimer | 203 |
| Solventi non-acquosi | 156 | 7.13 I diagrammi di Frost | 205 |
| 5.12 Effetto livellante del solvente | 156 | 7.14 Trasferimento di elettroni accoppiato a quello di protoni: i diagrammi di Pourbaix | 208 |
| 5.13 La funzione di acidità di Hammett e le sue applicazioni ad acidi forti e concentrati | 158 | 7.15 Applicazioni in chimica ambientale: acque naturali | 209 |
| 5.14 La definizione di acidi e basi a seconda del solvente | 158 | Estrazione chimica degli elementi | 210 |
| 5.15 Solventi come acidi e basi | 159 | 7.16 Riduzione chimica | 210 |
| Applicazioni della chimica acido-base | 162 | 7.17 Ossidazione chimica | 214 |
| 5.16 Superacidi e superbasi | 162 | 7.18 Estrazione elettrochimica | 215 |
| 5.17 Reazioni acido-base eterogenee | 163 | Esercizi | 216 |
| Esercizi | 163 | 8 Metodi fisici in chimica inorganica | 218 |
| 6 Introduzione ai composti di coordinazione | 165 | Metodi di diffrazione | 218 |
| Il linguaggio della chimica di coordinazione | 166 | 8.1 Diffrazione di raggi X | 218 |
| 6.1 Leganti rappresentativi | 166 | 8.2 Diffrazione di neutroni | 223 |
| 6.2 Nomenclatura | 169 | Spettroscopie di assorbimento e di emissione | 224 |
| Composizione e geometria | 170 | 8.3 Spettroscopia ultravioletta-visibile | 225 |
| 6.3 Numeri di coordinazione bassi | 171 | 8.4 Spettroscopia di fluorescenza o di emissione | 228 |
| 6.4 Numeri di coordinazione intermedi | 171 | 8.5 Spettroscopie infrarossa e Raman | 229 |
| 6.5 Numeri di coordinazione elevati | 174 | Tecniche di risonanza | 232 |
| 6.6 Complessi polimetallici | 175 | 8.6 Risonanza magnetica nucleare | 233 |
| Isomeria e chiralità | 176 | 8.7 Risonanza paramagnetica elettronica | 238 |
| 6.7 Complessi planari quadrati | 176 | 8.8 Spettroscopia Mössbauer | 240 |
| 6.8 Complessi tetraedrici | 178 | Tecniche di ionizzazione | 241 |
| 6.9 Complessi bipiramidali trigonali e piramidali a base quadrata | 178 | 8.9 Spettroscopia di fotoelettroni | 241 |
| 6.10 Complessi ottaedrici | 179 | 8.10 Spettroscopia di assorbimento di raggi X | 242 |
| 6.11 Chiralità dei leganti | 182 | 8.11 Spettrometria di massa | 243 |
| Aspetti termodinamici della formazione dei complessi | 183 | Analisi chimica | 246 |
| 6.12 Costanti di formazione | 183 | 8.12 Spettroscopia di assorbimento atomico | 246 |
| 6.13 Andamenti delle costanti di formazione consecutive | 185 | 8.13 Analisi CHN | 246 |
| 6.14 Effetto chelante ed effetto macrociclo | 186 | 8.14 Analisi elementare tramite fluorescenza di raggi X | 247 |
| 6.15 Effetti sterici e delocalizzazione elettronica | 187 | 8.15 Analisi termica | 248 |
| Esercizi | 189 | Magnetometria e suscettività magnetica | 249 |
| | | Tecniche elettrochimiche | 251 |
| | | Microscopia | 253 |
| | | 8.16 Microscopia con sonda a scansione | 253 |
| | | 8.17 Microscopia elettronica | 254 |
| | | Esercizi | 254 |

| | | | |
|--|-----|--------------------------------------|--|
| 9 Andamenti periodici | 256 | Parte B: Il dettaglio | 323 |
| Proprietà periodiche degli elementi | 256 | 12.4 | Abbondanza e metodi di ottenimento 323 |
| 9.1 Configurazioni elettroniche di valenza | 256 | 12.5 | Impieghi degli elementi e dei loro composti 324 |
| 9.2 Parametri atomici | 257 | 12.6 | Idruri 325 |
| 9.3 Presenza in natura | 262 | 12.7 | Alogenuri 326 |
| 9.4 Carattere metallico | 263 | 12.8 | Ossidi, solfuri e idrossidi 328 |
| 9.5 Stati di ossidazione | 263 | 12.9 | Nitruri e carburi 330 |
| Caratteristiche periodiche dei composti | 266 | 12.10 | Sali degli ossiacidi 331 |
| 9.6 Presenza di elettroni spaiati | 266 | 12.11 | Solubilità, idratazione e berillati 334 |
| 9.7 Numeri di coordinazione | 267 | 12.12 | Composti di coordinazione 335 |
| 9.8 Andamenti dell'entalpia di legame | 268 | 12.13 | Composti organometallici 336 |
| 9.9 Composti binari | 269 | 12.14 | Composti del Gruppo 2 in basso stato di ossidazione 338 |
| 9.10 Aspetti allargati della periodicità | 271 | Esercizi | 338 |
| 9.11 Natura anomala del primo membro di ciascun gruppo | 273 | 13 Gli elementi del Gruppo 13 | 339 |
| Esercizi | 275 | Parte A: L'essenziale | 339 |
| 10 Idrogeno | 276 | 13.1 | Gli elementi 340 |
| Parte A: L'essenziale | 276 | 13.2 | I composti 341 |
| 10.1 L'elemento | 277 | 13.3 | Cluster di boro e boruri 344 |
| 10.2 Composti semplici | 278 | Parte B: Il dettaglio | 345 |
| Parte B: Il dettaglio | 281 | 13.4 | Abbondanza e metodi di ottenimento 345 |
| 10.3 Proprietà nucleari | 282 | 13.5 | Impieghi degli elementi e dei loro composti 346 |
| 10.4 Produzione del diidrogeno | 283 | 13.6 | Idruri di boro semplici 347 |
| 10.5 Reazioni del diidrogeno | 285 | 13.7 | Triologenuri di boro 350 |
| 10.6 Composti dell'idrogeno | 286 | 13.8 | Composti boro-ossigeno 351 |
| 10.7 Metodi generali per la sintesi di composti binari dell'idrogeno | 297 | 13.9 | Composti del boro con l'azoto 352 |
| Esercizi | 298 | 13.10 | Metallo boruri 354 |
| 11 Gli elementi del Gruppo 1 | 299 | 13.11 | Borani superiori e boroidruri 355 |
| Parte A: L'essenziale | 299 | 13.12 | Metalloborani e carborani 360 |
| 11.1 Gli elementi | 299 | 13.13 | Gli idruri di alluminio, gallio, indio e tallio 362 |
| 11.2 Composti semplici | 301 | 13.14 | Triologenuri di alluminio, gallio, indio e tallio 363 |
| 11.3 Le proprietà atipiche del litio | 302 | 13.15 | Alogenuri di alluminio, gallio, indio e tallio in basso stato di ossidazione 363 |
| Parte B: Il dettaglio | 303 | 13.16 | Ossocomposti di alluminio, gallio, indio e tallio 364 |
| 11.4 Abbondanza e metodi di ottenimento | 303 | 13.17 | Solfuri di gallio, indio e tallio 365 |
| 11.5 Impieghi degli elementi e dei loro composti | 304 | 13.18 | Composti con gli elementi del Gruppo 15 365 |
| 11.6 Idruri | 307 | 13.19 | Fasi di Zintl 366 |
| 11.7 Alogenuri | 307 | 13.20 | Composti organometallici 366 |
| 11.8 Ossidi e composti correlati | 309 | Esercizi | 368 |
| 11.9 Solfuri, seleniuri e tellururi | 310 | 14 Gli elementi del Gruppo 14 | 369 |
| 11.10 Idrossidi | 311 | Parte A: L'essenziale | 369 |
| 11.11 Composti degli ossiacidi | 311 | 14.1 | Gli elementi 369 |
| 11.12 Nitruri e carburi | 313 | 14.2 | Composti semplici 372 |
| 11.13 Solubilità e idratazione | 314 | 14.3 | Composti estesi silicio-ossigeno 373 |
| 11.14 Soluzioni in ammoniaca liquida | 314 | Parte B: Il dettaglio | 374 |
| 11.15 Fasi di Zintl contenenti metalli alcalini | 315 | 14.4 | Abbondanza e metodi di ottenimento 374 |
| 11.16 Composti di coordinazione | 316 | 14.5 | Diamante e grafite 374 |
| 11.17 Composti organometallici | 317 | 14.6 | Altre forme del carbonio 376 |
| Esercizi | 318 | 14.7 | Idruri 379 |
| 12 Gli elementi del Gruppo 2 | 319 | 14.8 | Composti con gli alogeni 381 |
| Parte A: L'essenziale | 319 | 14.9 | Composti del carbonio con ossigeno e zolfo 385 |
| 12.1 Gli elementi | 319 | 14.10 | Composti semplici del silicio con l'ossigeno 388 |
| 12.2 Composti semplici | 321 | 14.11 | Ossidi di germanio, stagno e piombo 389 |
| 12.3 Le proprietà atipiche del berillio | 322 | 14.12 | Composti con l'azoto 389 |
| | | 14.13 | Carburi 390 |
| | | 14.14 | Siliciuri 393 |

| | | | | | |
|--------------------------------------|---|-----|--|--|-----|
| 14.15 | Composti estesi silicio-ossigeno | 393 | Parte B: Il dettaglio | 457 | |
| 14.16 | Composti organosilicio e organogermanio | 396 | 17.4 | Abbondanza, metodi di ottenimento e impieghi | 457 |
| 14.17 | Composti organometallici | 397 | 17.5 | Strutture molecolari e proprietà | 458 |
| Esercizi | | 398 | 17.6 | Andamenti della reattività | 461 |
| 15 Gli elementi del Gruppo 15 | | 400 | 17.7 | Pseudoalogeni | 462 |
| Parte A: L'essenziale | | 400 | 17.8 | Proprietà speciali dei composti del fluoro | 463 |
| 15.1 | Gli elementi | 400 | 17.9 | Caratteristiche strutturali | 464 |
| 15.2 | Composti semplici | 402 | 17.10 | Composti interalogenici | 464 |
| 15.3 | Ossidi e ossianioni dell'azoto | 403 | 17.11 | Ossidi degli alogeni | 468 |
| Parte B: Il dettaglio | | 404 | 17.12 | Ossiacidi e ossianioni | 469 |
| 15.4 | Abbondanza e metodi di ottenimento | 404 | 17.13 | Aspetti termodinamici delle reazioni redox degli ossianioni | 470 |
| 15.5 | Impieghi | 405 | 17.14 | Andamenti delle velocità delle reazioni redox degli ossianioni | 471 |
| 15.6 | Attivazione dell'azoto | 408 | 17.15 | Proprietà redox dei singoli stati di ossidazione | 472 |
| 15.7 | Nitruri e azidi | 409 | 17.16 | Fluorocarburi | 474 |
| 15.8 | Fosfuri | 410 | Esercizi | | 475 |
| 15.9 | Arseniuri, antimoniuri e bismuturi | 410 | 18 Gli elementi del Gruppo 18 | | 477 |
| 15.10 | Idruri | 410 | Parte A: L'essenziale | | 477 |
| 15.11 | Alogenuri | 413 | 18.1 | Gli elementi | 477 |
| 15.12 | Ossialogenuri | 415 | 18.2 | Composti semplici | 478 |
| 15.13 | Ossidi e ossianioni dell'azoto | 415 | Parte B: Il dettaglio | | 479 |
| 15.14 | Ossidi di fosforo, arsenico, antimonio e bismuto | 420 | 18.3 | Abbondanza e metodi di ottenimento | 479 |
| 15.15 | Ossianioni di fosforo, arsenico, antimonio e bismuto | 420 | 18.4 | Impieghi | 479 |
| 15.16 | Polifosfati | 422 | 18.5 | Sintesi e strutture dei fluoruri di xeno | 481 |
| 15.17 | Fosfazeni | 423 | 18.6 | Reazioni dei fluoruri di xeno | 481 |
| 15.18 | Composti organometallici di arsenico, antimonio e bismuto | 424 | 18.7 | Composti xeno-ossigeno | 482 |
| Esercizi | | 426 | 18.8 | Composti di inserzione dello xeno | 483 |
| 16 Gli elementi del Gruppo 16 | | 427 | 18.9 | Composti organoxeno | 484 |
| Parte A: L'essenziale | | 427 | 18.10 | Composti di coordinazione | 485 |
| 16.1 | Gli elementi | 427 | 18.11 | Altri composti dei gas nobili | 485 |
| 16.2 | Composti semplici | 429 | Esercizi | | 486 |
| 16.3 | Composti ciclici e cluster | 430 | 19 Gli elementi del blocco d | | 487 |
| Parte B: Il dettaglio | | 431 | Parte A: L'essenziale | | 487 |
| 16.4 | Ossigeno | 431 | 19.1 | Abbondanza e metodi di ottenimento | 487 |
| 16.5 | Reattività dell'ossigeno | 434 | 19.2 | Proprietà chimiche e fisiche | 488 |
| 16.6 | Zolfo | 434 | Parte B: Il dettaglio | | 490 |
| 16.7 | Selenio, tellurio e polonio | 436 | 19.3 | Gruppo 3: scandio, ittrio e lantanio | 490 |
| 16.8 | Idruri | 437 | 19.4 | Gruppo 4: titanio, zirconio e afnio | 492 |
| 16.9 | Alogenuri | 440 | 19.5 | Gruppo 5: vanadio, niobio e tantalio | 494 |
| 16.10 | Ossidi metallici | 440 | 19.6 | Gruppo 6: cromo, molibdeno e tungsteno | 498 |
| 16.11 | Solfuri, seleniuri, tellururi e poloniuri metallici | 441 | 19.7 | Gruppo 7: manganese, tecnezio e renio | 503 |
| 16.12 | Ossidi | 442 | 19.8 | Gruppo 8: ferro, rutenio e osmio | 505 |
| 16.13 | Ossiacidi dello zolfo | 445 | 19.9 | Gruppo 9: cobalto, rodio e iridio | 507 |
| 16.14 | Polianioni di zolfo, selenio e tellurio | 448 | 19.10 | Gruppo 10: nichel, palladio e platino | 508 |
| 16.15 | Policationi di zolfo, selenio e tellurio | 449 | 19.11 | Gruppo 11: rame, argento e oro | 510 |
| 16.16 | Composti zolfo-azoto | 449 | 19.12 | Gruppo 12: zinco, cadmio e mercurio | 512 |
| Esercizi | | 451 | Esercizi | | 515 |
| 17 Gli elementi del Gruppo 17 | | 452 | 20 I complessi dei metalli del blocco d | | 516 |
| Parte A: L'essenziale | | 452 | Struttura elettronica | | 516 |
| 17.1 | Gli elementi | 452 | 20.1 | Teoria del campo cristallino | 516 |
| 17.2 | Composti semplici | 454 | 20.2 | Teoria del campo dei leganti | 526 |
| 17.3 | Composti interalogenici | 455 | | | |

| | | | |
|---|-----|--|-----|
| Spettri elettronici | 531 | 22.15 Carbeni | 597 |
| 20.3 Spettri elettronici degli atomi | 531 | 22.16 Alcani, idrogeni agostici e gas nobili | 598 |
| 20.4 Spettri elettronici dei complessi | 536 | 22.17 Diazoto e monossido di azoto | 599 |
| 20.5 Bande a trasferimento di carica | 540 | Composti | 599 |
| 20.6 Regole di selezione e intensità | 543 | 22.18 Carbonili dei metalli del blocco d | 600 |
| 20.7 Luminescenza | 545 | 22.19 Metallocceni | 606 |
| Magnetismo | 546 | 22.20 Legame metallo-metallo e cluster metallici | 609 |
| 20.8 Magnetismo cooperativo | 546 | Reazioni | 613 |
| 20.9 Complessi a transizione di spin | 548 | 22.21 Sostituzione di leganti | 613 |
| Esercizi | 549 | 22.22 Addizione ossidativa ed eliminazione riduttiva | 615 |
| 21 Chimica di coordinazione: reazioni dei complessi | 550 | 22.23 Metatesi di legame σ | 616 |
| Reazioni di sostituzione dei leganti | 550 | 22.24 Reazioni di inserzione migratoria-1,1 | 617 |
| 21.1 Velocità di sostituzione dei leganti | 550 | 22.25 Inserzioni-1,2 e β -eliminazione di idruro | 618 |
| 21.2 Classificazione dei meccanismi | 552 | 22.26 α -, γ - e δ -eliminazioni di idruro e ciclometallazioni | 618 |
| Sostituzione dei leganti nei complessi planari quadrati | 555 | Catalisi | 619 |
| 21.3 Nucleofilicità del gruppo entrante | 556 | 22.27 Metatesi di alcheni | 619 |
| 21.4 Forma dello stato di transizione | 557 | 22.28 Idrogenazione di alcheni | 620 |
| Sostituzione dei leganti nei complessi ottaedrici | 560 | 22.29 Idroformilazione | 622 |
| 21.5 Equazioni cinetiche e loro interpretazione | 560 | 22.30 Ossidazione di alcheni con il processo Wacker | 623 |
| 21.6 Attivazione dei complessi ottaedrici | 561 | 22.31 Reazioni di formazione di legami C–C catalizzate da palladio | 624 |
| 21.7 Idrolisi in ambiente basico | 565 | 22.32 Oligomerizzazione e polimerizzazione | 625 |
| 21.8 Stereochimica | 565 | Esercizi | 630 |
| 21.9 Reazioni di isomerizzazione | 566 | 23 Gli elementi del blocco f | 631 |
| Reazioni redox | 567 | Elementi | 631 |
| 21.10 Classificazione delle reazioni redox | 567 | 23.1 Gli orbitali di valenza | 632 |
| 21.11 Meccanismo a sfera-interna | 568 | 23.2 Abbondanza e metodi di ottenimento | 632 |
| 21.12 Meccanismo a sfera-esterna | 570 | 23.3 Proprietà fisiche e impieghi | 633 |
| Reazioni fotochimiche | 574 | Chimica dei lantanidi | 634 |
| 21.13 Reazioni immediate e ritardate | 574 | 23.4 Andamenti generali | 634 |
| 21.14 Reazioni d-d e a trasferimento di carica | 574 | 23.5 Proprietà ottiche e magnetiche | 637 |
| 21.15 Transizioni in sistemi con legami metallo-metallo | 575 | 23.6 Composti ionici binari | 642 |
| Esercizi | 576 | 23.7 Ossidi ternari e ossidi complessi | 644 |
| 22 Chimica organometallica dei metalli d | 578 | 23.8 Composti di coordinazione | 645 |
| Legame | 580 | 23.9 Composti organometallici | 647 |
| 22.1 Configurazioni elettroniche stabili | 580 | Chimica degli attinidi | 650 |
| 22.2 Numeri di elettroni di valenza preferiti | 581 | 23.10 Andamenti generali | 650 |
| 22.3 Conteggio degli elettroni di valenza e stati di ossidazione | 582 | 23.11 Spettri elettronici degli attinidi | 653 |
| 22.4 Nomenclatura | 584 | 23.12 Torio e uranio | 654 |
| Leganti | 585 | 23.13 Nettunio, plutonio e americio | 656 |
| 22.5 Monossido di carbonio | 585 | Esercizi | 657 |
| 22.6 Fosfine | 587 | Appendici | |
| 22.7 Idruuri e complessi del diidrogeno | 588 | Appendice 1 - Raggi ionici selezionati | 659 |
| 22.8 Leganti η^1 -alchilici, -alchenilici, -alchililici e -arilici | 590 | Appendice 2 - Potenziali standard | 661 |
| 22.9 Leganti η^2 -alcheni e -alchini | 590 | Indice analitico | 674 |
| 22.10 Dieni e polieni non-coniugati | 591 | Tavola matematica | 679 |
| 22.11 Butadiene, ciclobutadiene e cicloottatetraene | 591 | Tavola periodica degli elementi | 680 |
| 22.12 Benzene e altri areni | 593 | Risorse online | |
| 22.13 Il legante allile | 594 | Appendice 3 - Proprietà elettroniche degli elementi | |
| 22.14 Ciclopentadiene e cicloeptatriene | 596 | Appendice 4 - Tabelle dei caratteri | |
| | | Appendice 5 - Orbitali di gruppo | |
| | | Appendice 6 - Diagrammi di Tanabe-Sugano | |

Abbreviazioni chimiche

| | | | |
|-----------------|------------------------------------|-----------------|---|
| Ac | acetile, CH ₃ CO | L | un legante |
| acac | acetilacetato | μ | indica un legante a ponte |
| aq | specie in soluzione acquosa | M | un metallo |
| bpy | 2,2'-bipiridile | Me | metile |
| cod | 1,5-cicloottadiene | mes | mesitile, 2,4,6-trimetilfenile |
| cot | cicloottatetraene | Ox | una specie ossidata |
| Cy | cicloesile | ox | ossalato |
| Cp | ciclopentadienile | Ph | fenile |
| Cp* | pentametilciclopentadienile | phen | 1,10-fenantrolina |
| cyclam | tetraazaciclotetradecano | py | piridina |
| dien | dietilene-triammina | Red | una specie ridotta |
| DMSO | dimetilsolfossido | Solv | solvente, o una molecola di solvente |
| DMF | dimetilformammide | sol | specie in soluzione non acquosa |
| η | apicità | ^t Bu | tert-butile |
| edta | etilendiamminatetraacetato | THF | tetraidrofurano |
| en | etilendiammina (1,2-diamminoetano) | TMEDA | <i>N,N,N',N'</i> -tetrametiletilendiammina |
| Et | etile | trien | 2,2',2 <i>N''</i> -trietilene-triammina |
| gly | glicinato | X | un generico alogeno, ma anche un gruppo uscente o un anione |
| Hal | alogenuro | Y | un gruppo entrante |
| ⁱ Pr | isopropile | | |

13.1 Gli elementi

Punti chiave. Il boro è l'unico nonmetallo del gruppo. L'alluminio è l'elemento più abbondante del Gruppo 13.

L'abbondanza degli elementi del Gruppo 13 nelle rocce della crosta terrestre, negli oceani e nell'atmosfera presenta delle enormi variazioni. L'alluminio è abbondante, mentre la scarsa abbondanza del boro, come quella di litio e berillio, nel cosmo e sulla Terra, riflette il fatto che gli elementi leggeri sono trascurati nei processi di nucleosintesi (Box 1.1). La bassa abbondanza degli elementi più pesanti del gruppo è in accordo con la progressiva diminuzione della stabilità nucleare degli elementi che seguono il ferro.

Il boro si trova in natura come *borace*, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e come *kernite*, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, da cui si ottiene l'elemento impuro.

L'alluminio si trova in numerose argille e minerali alluminosilicati, ma dal punto di vista commerciale il minerale più importante è la *bauxite*, una miscela complessa di idrossido di alluminio idrato e di ossido di alluminio, da cui viene estratto su scala enorme.

L'ossido di gallio si trova come impurezza nella bauxite e normalmente si ottiene come sottoprodotto della produzione dell'alluminio.

L'indio e il tallio si trovano in tracce in molti minerali metallo-solfuri, tra cui le piriti ferrose FeS_2 .

Mentre gli elementi dei blocchi s e d sono tutti metallici, gli elementi del blocco p vanno dai nonmetalli ai metalli, passando spesso per i metalloidi. Questa varietà comporta una diversità nelle proprietà chimiche e alcuni andamenti caratteristici (Paragrafi 9.4 e 9.5). C'è un aumento del carattere metallico da B a Tl: B è un nonmetallo; Al è essenzialmente metallico sebbene, come conseguenza del suo carattere anfotero, possa essere classificato come un metalloide; Ga, In e Tl sono metalli. Questo andamento comporta una variazione del legame nei composti degli elementi, che passa da prevalentemente covalente a ionico e che può essere razionalizzata in base all'aumento del raggio atomico, e alla

corrispondente diminuzione dell'energia di ionizzazione, scendendo lungo il gruppo (Tabella 13.1). Poiché le energie di ionizzazione degli elementi più pesanti sono basse, i metalli verso il fondo nel gruppo formano i cationi via via più facilmente. In contrasto con l'andamento atteso per l'elettronegatività (Paragrafo 1.7d), Ga è più elettronegativo di Al, ed è una dimostrazione dell'effetto di alternanza (Paragrafo 9.2c).

Come discusso nel Paragrafo 9.11, il primo membro di ogni gruppo differisce dai suoi congeneri a causa del suo piccolo raggio atomico. Questa differenza è particolarmente evidente nel Gruppo 13, dove le proprietà chimiche di B sono diverse da quelle del resto del gruppo. Tuttavia, B ha una pronunciata relazione diagonale con Si nel Gruppo 14:

- boro e silicio formano ossidi acidi, B_2O_3 e SiO_2 ; l'alluminio forma un ossido anfotero;
- boro e silicio formano molti ossidi con strutture polimeriche e vetrose;
- boro e silicio formano idruri gassosi, infiammabili; l'idruro di alluminio è un solido;
- i siliciuri e boruri dei metalli di transizione sono materiali duri e refrattari.

La configurazione degli elettroni di valenza degli elementi del Gruppo 13 è ns^2np^1 e, come suggerito da questa configurazione, tutti gli elementi adottano lo stato di ossidazione +3 nei loro composti.

Tuttavia, gli elementi più pesanti del gruppo formano anche composti in cui il metallo è in stato di ossidazione +1 e la stabilità di questo stato aumenta scendendo lungo il gruppo. Infatti, lo stato di ossidazione più comune presentato dal tallio è Tl(I). Questo andamento è particolarmente evidente per gli alogenuri, dove la stabilità relativa di MX aumenta rispetto a quella di MX_3 , ed è una conseguenza dell'effetto della coppia inerte (Paragrafo 9.5).

Il tallio(I) è fortemente velenoso perché il suo raggio ionico è molto simile a quello del potassio: entra nelle cellule e altera i meccanismi di trasporto di sodio e potassio.

TABELLA 13.1 Proprietà rappresentative degli elementi.

| | B | Al | Ga | In | Tl |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| Raggio covalente/pm | 80 | 125 | 125 | 150 | 155 |
| Raggio metallico/pm | | 143 | 141 | 166 | 171 |
| Raggio ionico, $r(\text{M}^{3+})/\text{pm}^*$ | 27 | 53 | 62 | 80 | 89 |
| Punto di fusione/ $^{\circ}\text{C}$ | 2300 | 660 | 30 | 157 | 304 |
| Punto di ebollizione/ $^{\circ}\text{C}$ | 3930 | 2470 | 2403 | 2072 | 1473 |
| Energia di prima ionizzazione, $I_1/\text{kJ mol}^{-1}$ | 799 | 577 | 577 | 556 | 590 |
| Energia di seconda ionizzazione, $I_2/\text{kJ mol}^{-1}$ | 2427 | 1817 | 1979 | 1821 | 1971 |
| Energia di terza ionizzazione, $I_3/\text{kJ mol}^{-1}$ | 3660 | 2745 | 2963 | 2704 | 2878 |
| Affinità elettronica, $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ | 26,7 | 42,5 | 28,9 | 28,9 | 19,2 |
| Elettronegatività di Pauling | 2,0 | 1,6 | 1,8 | 1,8 | 2,0 |
| $E^{\ominus}(\text{M}^{3+}, \text{M})/\text{V}$ | -0,89 | -1,68 | -0,53 | -0,34 | +0,72 |

* Per numero di coordinazione 6.

Esistono diversi allotropi del boro. Il boro amorfo è una polvere marrone, ma il boro cristallino, duro e refrattario, forma dei cristalli neri lucenti. Le tre fasi solide di cui sono disponibili le strutture cristalline contengono come unità strutturale l'icosaedro B_{12} (a 20 facce) (Figura 13.1). Questa unità icosaedrica è un motivo ricorrente nella chimica del boro e si trova nelle strutture dei boruri metallici e degli idruri di boro. L'unità icosaedrica si trova anche in alcuni composti intermetallici degli altri elementi del Gruppo 13, come Al_5CuLi_3 , $RbGa_7$ e K_3Ga_{13} . Il boro è inerte e in condizioni normali B finemente suddiviso viene attaccato solo da F_2 e HNO_3 .

Sebbene Al sia un metallo elettropositivo, è molto inerte a causa della presenza di un sottile strato superficiale di ossido passivante. Se questo strato viene rimosso, allora Al si ossida rapidamente all'aria. L'alluminio ha un'elevata riflettanza, che viene mantenuta anche quando è in polvere, rendendolo un componente molto utile delle vernici di color argento. È un buon conduttore termico ed elettrico.

Il gallio è fragile a bassa temperatura, ma fonde a $30\text{ }^\circ\text{C}$. Il suo basso punto di fusione viene attribuito alla sua struttura cristallina, in cui ogni atomo di Ga possiede soltanto un primo-vicino e poi sei secondi-vicini: perciò, gli atomi di Ga formano prontamente le coppie $Ga-Ga$ presenti allo stato liquido. Il gallio possiede un ampio intervallo di temperatura in cui è liquido ($30-2403\text{ }^\circ\text{C}$) e bagna vetro e pelle, rendendo difficile la sua manipolazione. Il gallio forma facilmente leghe con altri metalli e si diffonde nei loro reticoli, rendendoli fragili. L'indio forma un reticolo ccp distorto e il tallio un reticolo esagonale compatto.

13.2 I composti

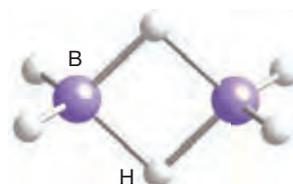
Punti chiave. Tutti gli elementi nello stato di ossidazione +3 formano idruri, ossidi e alogenuri. Lo stato di ossidazione +1 diventa progressivamente più stabile scendendo lungo il gruppo ed è lo stato di ossidazione più stabile per il tallio.

Gli elementi del Gruppo 13 hanno configurazione elettronica di valenza ns^2np^1 , che porta ad avere fino a un massimo di sei elettroni nel guscio di valenza quando si formano tre legami covalenti per condivisione di elettroni. Come conseguenza, molti dei loro composti hanno l'ottetto incompleto e si comportano da acidi di Lewis, essendo in grado di completare l'ottetto accettando una coppia di elettroni da un donatore. Inoltre, come è tipico per un elemento che si trova in testa al suo gruppo, le proprietà chimiche di B e dei suoi composti sono notevolmente diverse rispetto a quelle dei suoi congeneri.

Una nota di buona pratica Bisogna porre attenzione nel distinguere l'elettron-deficienza dal fatto di possedere un ottetto incompleto. Il primo termine si riferisce alla mancanza di elettroni in numero sufficiente da essere in grado di giustificare le connessioni tra gli atomi con normali legami covalenti; il secondo si riferisce al fatto che un atomo possiede meno di otto elettroni nel guscio di valenza.

I composti binari del boro con l'idrogeno sono chiamati borani. Il membro più semplice della serie, il diborano, B_2H_6 (1),

è elettron-deficiente e la sua struttura viene comunemente descritta in termini di legami $2c,2e$ e $3c,2e$ (Paragrafo 4.11): i legami a ponte $3c,2e$ sono un tema ricorrente nella chimica dei borani. Tutti gli idruri di boro bruciano con una caratteristica fiamma verde e molti di loro si incendiano spontaneamente in modo esplosivo a contatto con l'aria. I tetraidruoborati dei metalli alcalini, $NaBH_4$ e $LiBH_4$, sono molto utili in laboratorio come agenti riducenti e come precursori per molti composti boro-idrogeno. I tetraidruoborati dei metalli alcalini e alcalino-terrosi e l'ammoniaca-borano (borazano), NH_3BH_3 , sono stati studiati come materiali per l'immagazzinamento di idrogeno (Box 13.1).



1 Diborano, B_2H_6

I trialogenuri di boro sono formati da molecole trigonali planari BX_3 . A differenza degli alogenuri degli altri elementi del gruppo, essi sono monomerici allo stato gassoso, liquido e solido. Il trifluoruro di boro e il tricloruro di boro sono gas, il tribromuro è un liquido volatile e il triioduro è un solido (Tabella 13.2). Questo andamento della volatilità è in accordo con l'aumento dell'intensità delle forze di dispersione con il numero di elettroni della molecola. I trialogenuri di boro hanno l'ottetto incompleto e sono acidi di Lewis. L'ordine dell'acidità di Lewis è $BF_3 < BCl_3 \leq BBr_3$, ed è l'opposto dell'ordine che ci si potrebbe aspettare in base a considerazioni di elettro-negatività degli alogenuri legati (Paragrafo 5.7). L'elettron-deficienza viene parzialmente rimossa dal legame $\pi X-B$ tra gli

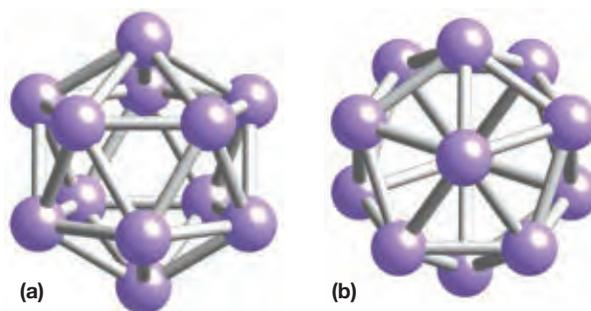


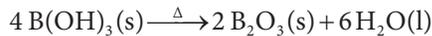
FIGURA 13.1 L'icosaedro B_{12} del boro romboedrico- α visto (a) lungo l'asse ternario del cristallo e (b) perpendicolarmente a esso. I singoli icosaedri sono uniti fra loro da legami $3c,2e$.

TABELLA 13.2 Proprietà dei trialogenuri di boro.

| | BF_3 | BCl_3 | BBr_3 | BI_3 |
|---|--------|---------|---------|--------|
| Punto di fusione/ $^\circ\text{C}$ | -127 | -107 | -46 | 50 |
| Punto di ebollizione/ $^\circ\text{C}$ | -100 | 13 | 91 | 210 |
| Lunghezza di legame/pm | 130 | 175 | 187 | 210 |
| $\Delta_f G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$ | -1112 | -339 | -232 | +21 |

atomi di alogeno e l'atomo B, che comporta l'occupazione dell'orbitale p vuoto sull'atomo di boro da parte degli elettroni donati degli atomi di alogeno (Figura 13.2). L'andamento dell'acidità di Lewis deriva dal fatto che il legame π X–B è più efficiente per gli alogeni più leggeri, più piccoli; il legame F–B è infatti uno dei più forti legami (formalmente) singoli noti.

L'ossido più importante del boro, B_2O_3 , si prepara per disidratazione dell'acido borico.



La forma vetrosa dell'ossido consiste di un reticolo tridimensionale di unità trigonali BO_3 parzialmente ordinate. B_2O_3 cristallino presenta un reticolo ordinato di unità BO_3 unite tramite atomi di ossigeno. Gli ossidi dei metalli si sciolgono in B_2O_3 fuso, dando dei vetri colorati. Gli ossidi di boro e silicio sono i componenti principali del vetro borosilicato

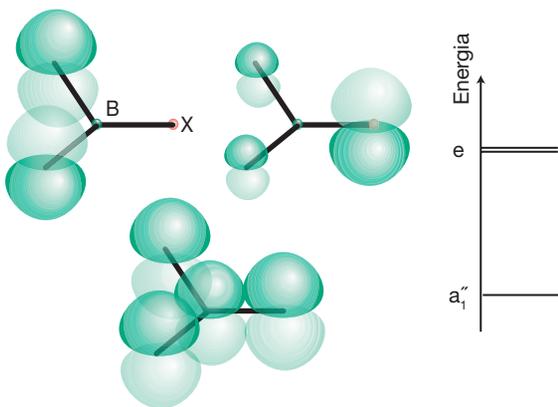
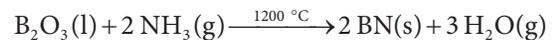


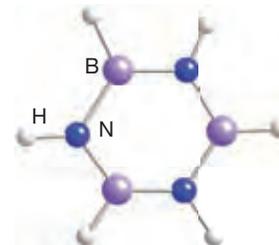
FIGURA 13.2 Gli orbitali π leganti dei trihalogenuri di boro sono largamente localizzati sugli atomi di alogeno elettronegativi, ma nell'orbitale a_1' la sovrapposizione con un orbitale p del boro è significativa.

che, grazie alla bassa espansione termica dovuta alla forza dei legami B–O, viene usato per fare vetreria di laboratorio resistente al calore.

Ci sono molti composti molecolari che contengono legami BN e molti di loro sono analoghi ai composti di carbonio. Le similitudini tra composti contenenti unità BN e CC possono essere spiegate dal fatto che queste unità sono isoelettroniche. Il più semplice composto tra B e N, il nitruro di boro, BN, viene sintetizzato facilmente riscaldando l'ossido di boro con un composto azotato (Box 13.2):



La struttura di una forma del nitruro di boro consiste di strati planari di atomi come quelli della grafite (Paragrafo 14.5) e alcune proprietà fisiche di BN sono simili a quelle della grafite. Per esempio, sia la grafite che BN sono scivolosi al tatto e vengono impiegati come lubrificanti. Tuttavia, BN è un solido bianco, non conduttore e non un conduttore metallico, nero, come la grafite. Oltre al nitruro di boro a strati, il composto insaturo di B e N meglio conosciuto è la borazina, $B_3N_3H_6$ (2), che è isoelettronica e isostrutturale al benzene e, come il benzene, è un liquido incolore (p.e. $55^\circ C$).



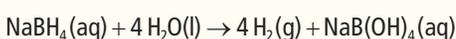
2 Borazina, $B_3N_3H_6$

BOX 13.1 ■ Come si usano i composti degli elementi del Gruppo 13 per l'immagazzinamento dell'idrogeno?

Le celle a combustibile a idrogeno sono viste come un'alternativa ai combustibili fossili e hanno iniziato a trovare applicazioni in apparecchi portatili e nei veicoli a motore.

Celle a combustibile efficienti richiedono una fonte di idrogeno efficace e si stanno studiando molte metodologie per l'immagazzinamento dell'idrogeno. Alcune di tali metodologie prevedono l'uso di alte pressioni e di materiali porosi, mentre altre si focalizzano su composti chimici che generano H_2 per riscaldamento o per reazione con acqua. Gli idruri di boro e alluminio rientrano in quest'ultima categoria. I composti più interessanti sono quelli che hanno un alto contenuto di idrogeno in massa percentuale. I valori per $LiBH_4$, $NaBH_4$, $LiAlH_4$ e AlH_3 sono circa 18%, 11%, 11% e 10% in massa, rispettivamente.

Il tetraidruoborato di sodio, $NaBH_4$, reagisce con l'acqua per generare idrogeno gassoso secondo una reazione esotermica.



$$\Delta_r H^\circ = -2300 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La reazione richiede un catalizzatore di nichel o platino e produce rapidamente idrogeno (umido) per un motore o una cella a combustibile. $NaBH_4$ è usato sotto forma di soluzione acquosa al 30% in massa, pertanto il combustibile è un liquido non volatile e non infiammabile e il borato prodotto può essere riciclato. Anche il complesso ammoniaca-borano, BH_3NH_3 , che ha un contenuto di idrogeno del 21% in massa, è stato studiato per la generazione di idrogeno. Negli anni '50 era stato studiato come combustibile per razzi, studi poi abbandonati. Se riscaldato sopra i $500^\circ C$, il complesso ammoniaca-borano si decompone liberando idrogeno. Il residuo è il nitruro di boro, che non può essere riciclato facilmente. Studi recenti hanno riguardato la potenzialità di immagazzinare idrogeno del complesso dell'ammoniaca con il tetraidruoborato di magnesio $Mg(BH_4)_2 \cdot 2NH_3$. Il complesso contiene il 16% in massa di idrogeno, rilasciato facendo fluire una soluzione del complesso su un catalizzatore di rutenio. Il complesso inizia a decomporsi a $150^\circ C$ e raggiunge il massimo di velocità di rilascio dell'idrogeno a $205^\circ C$, diventando competitivo con il complesso ammoniaca-borano come materiale per l'immagazzinamento di idrogeno.

BOX 13.2 ■ Quali sono le proprietà del nitruro di boro che possono portare ad applicazioni?

Il nitruro di boro esagonale venne inizialmente sviluppato per soddisfare le richieste dell'industria aerospaziale. È stabile in presenza di ossigeno e, sotto i 900 °C, non viene attaccato dal vapore. È un buon isolante termico, ha un basso coefficiente di espansione termica ed è resistente agli sbalzi termici. Queste caratteristiche hanno portato al suo uso nell'industria per la produzione di crogiuoli per alte temperature. La polvere viene usata negli stampi da fusione (per facilitare il distacco del contenuto) e come isolante termico. Sono stati preparati nanotubi di nitruro di boro depositando boro e azoto su una superficie di tungsteno sotto alto vuoto. Questi nanotubi potrebbero essere adatti per condizioni di alte temperature, alle quali i nanotubi

di carbonio brucerebbero. I nanotubi BN offrono anche la possibilità di immagazzinare idrogeno a temperatura ambiente, in quanto si è visto che sono in grado di assorbire fino al 2,6% in peso di H₂.

La morbidezza e la lucentezza del nitruro di boro in polvere hanno portato alla sua applicazione più diffusa, nell'industria cosmetica e della cura della persona. Non è tossico e non presenta alcun tipo di pericolosità e viene aggiunto a molti prodotti fino a circa il 10%. Conferisce una lucentezza perlata a prodotti come smalti per unghie e rossetti e viene aggiunto ai fondotinta per nascondere le rughe. Le sue proprietà riflettenti disperdono la luce, rendendo le rughe meno visibili.

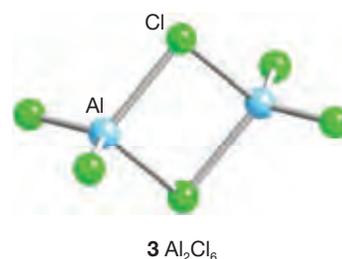
Gli elementi Al, Ga, In e Tl sono metalli con molte similitudini nelle loro proprietà chimiche. Come il boro, formano composti elettrone-deficienti che si comportano da acidi di Lewis. L'alluminio forma leghe con molti altri metalli e produce materiali leggeri e resistenti alla corrosione. Quando Al è in lega con Ga, il gallio previene la formazione del forte strato di ossido passivante sull'alluminio. Quando la lega entra in contatto con l'acqua, l'alluminio reagisce con essa formando idrossido di alluminio e liberando idrogeno.

L'idruro di alluminio, AlH₃, è un solido polimerico formato da ottaedri di AlH₆ connessi tramite idruri a ponte. A differenza di CaH₂ e NaH, che sono facilmente reperibili commercialmente, AlH₃ ha poche applicazioni in laboratorio ma NaAlH₄ è un agente riducente molto usato. Gli idruri degli alluminioalchili, come Al₂(C₂H₅)₄H₂, sono dei composti molecolari ben noti e contengono legami Al-H-Al 3c,2e (Paragrafo 4.11). È possibile sintetizzare l'idruro di gallio sotto forma della specie gassosa instabile digallano, Ga₂H₆, la quale, quando viene intrappolata a bassa temperatura, presenta una struttura analoga a quella del diborano. InH₃ è stato isolato soltanto in matrice inerte a bassa temperatura; TlH₃ non è stato isolato.

Tutti gli elementi formano trialogenuri con il metallo in stato di ossidazione +3. Tuttavia, come ci si attende dall'effetto della coppia inerte (Paragrafo 9.5), lo stato di ossidazione +1 diventa più comune scendendo lungo il gruppo e Tl forma monoalogenuri stabili. Ga, In, e Tl formano anche alogenuri in stato di ossidazione misto I/III. Essendo lo ione F⁻ così piccolo, i trifluoruri sono dei solidi ionici duri dal punto di vista meccanico, con punti di fusione ed entalpie di sublimazione molto più alte di quelle degli altri alogenuri. A causa delle elevate entalpie reticolari essi hanno una solubilità molto limitata nella maggior parte dei solventi e non si comportano come acidi di Lewis nei confronti di molecole donatrici semplici.

I trialogenuri più pesanti di Al, Ga e In sono solubili in una grande varietà di solventi polari e sono degli eccellenti acidi di Lewis. Il monomero trigonale planare MX₃ esiste soltanto a temperature elevate in fase gassosa. Altrimenti, sia in fase vapore che in soluzione, i trialogenuri esistono come dimeri M₂X₆. I solidi - volatili - sono dei dimeri. Un'ecce-

zione è AlCl₃: in fase solida ha una struttura esacoordinata a strati, ma si converte prontamente in dimeri molecolari tetraordinati alla bassa temperatura di fusione di 192 °C. I dimeri contengono legami di coordinazione M-X, nei quali una coppia elettronica su X appartenente a un'unità AlX₃ va a completare l'ottetto di M appartenente alla seconda unità MX₃ (3). Questo arrangiamento comporta una disposizione tetraedrica di atomi X attorno a ciascun atomo M. A differenza degli altri elementi del gruppo, per gli alogenuri di tallio lo stato di ossidazione più stabile è Tl(I).



La forma più stabile di Al₂O₃, l'allumina-α, è un materiale molto duro, refrattario e anfotero. La disidratazione dell'idrossido di alluminio a temperature inferiori a 900 °C porta alla formazione di allumina-γ, che è una forma policristallina metastabile con una struttura di spinello deficitaria (Paragrafo 3.9b) e un'area superficiale molto elevata. Le forme α e γ di Ga₂O₃ hanno le stesse strutture di quelle analoghe di Al. Indio e tallio formano In₂O₃ e Tl₂O₃. Il tallio forma anche l'ossido e il perossido di Tl(I), rispettivamente, Tl₂O e Tl₂O₂.

ESEMPIO 13.1 Comprendere la stabilità degli ossidi

Spiegare perché In₂O₃ è stabile fino a oltre 2000 °C mentre Tl₂O₃ si decompone prontamente in Tl₂O e O₂ se riscaldato a 600 °C in azoto.

Risposta Questa è una manifestazione della coppia inerte (Paragrafo 9.5). Per formare l'elemento del Gruppo 13 nel suo stato di ossidazione più alto tramite ionizzazione da M⁺ a M³⁺ è richiesta dell'energia extra, e il valore di 2878 kJ mol⁻¹ dell'entalpia di terza ionizzazione per il tallio (Tabella 13.1) è leggermente maggiore

di quello dell'indio (2704 kJ mol^{-1}); ciò è dovuto alla contrazione lantanidica e alla carica nucleare effettiva più alta di cui risentono gli elettroni 6s del tallio. Scendendo lungo il gruppo l'entalpia reticolare dell'ossido nello stato di ossidazione più alto diminuisce a causa del crescente raggio ionico, essendo $\Delta_f H$ proporzionale a $1/(r_+ + r_-)$. Per l'ossido di tallio c'è un sottile bilanciamento tra questa diminuita entalpia reticolare e l'aumentata entalpia di ionizzazione, così che l'ossido di tallio(III) si decompone a Tl_2O per riscaldamento, se l'ossigeno viene rimosso. Per l'indio il bilancio termodinamico è fortemente a favore di In_2O_3 . Si noti che i calori di formazione di In_2O_3 e Tl_2O_3 sono rispettivamente -923 kJ mol^{-1} e -94 kJ mol^{-1} , dimostrando la maggiore stabilità di In_2O_3 .

Test di autovalutazione 13.1 Quale ossido vi aspettate che si formi riscaldando l'elemento 113, il nihonio, all'aria?

I più importanti osso-sali del Gruppo 13 sono gli *allumi*, $\text{MAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, dove M è un catione monovalente come Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , o NH_4^+ . Anche Ga e In possono formare serie analoghe di sali di questo tipo, ma non B e Tl.

Gli allumi possono essere pensati come sali doppi contenenti il catione idrato trivalente $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$. Le restanti molecole d'acqua formano legami a idrogeno tra i cationi e gli ioni solfato.

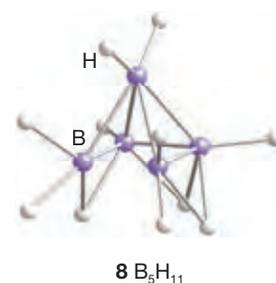
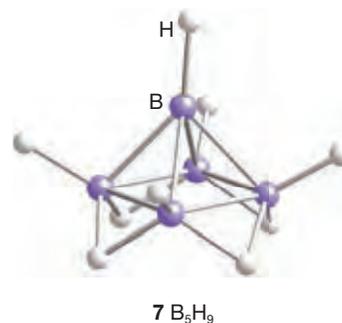
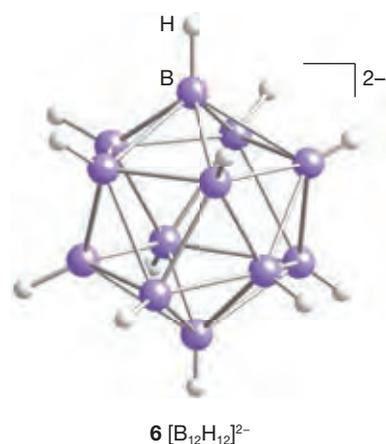
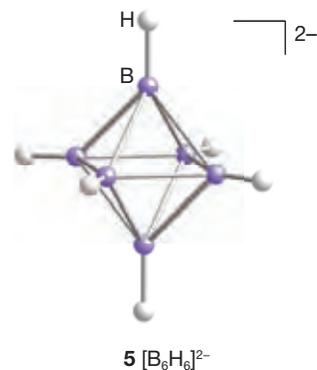
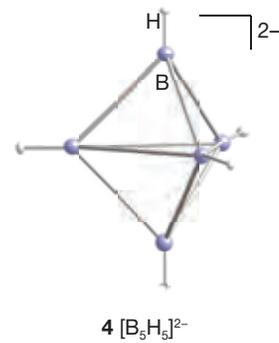
Il minerale *allume*, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, dal quale l'alluminio prende il suo nome, è l'unico minerale contenente alluminio a essere solubile in acqua. È stato usato sin dai tempi antichi come mordente per fissare i coloranti sui tessuti. Il mordente forma un complesso di coordinazione con il colorante che poi si attacca al tessuto, impedendo che esso venga rimosso dal lavaggio. Il termine "allume" è usato ampiamente per descrivere altri composti di formula generale $\text{M}(\text{I})\text{M}'(\text{III})(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, dove spesso M' è un metallo d, come Fe nel cosiddetto "allume ferrico", $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

13.3 Cluster di boro e boruri

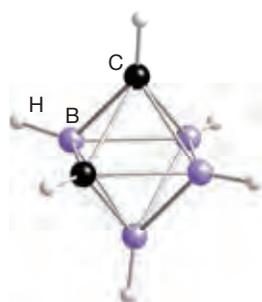
Punti chiave. Il boro forma una vasta gamma di composti polimerici a gabbia che comprendono gli idruri di boro, i metalloborani e i carborani.

Oltre agli idruri semplici, B forma diverse serie di composti boro-idrogeno polimerici a gabbia, sia neutri che anionici. Gli idruri di boro contengono fino a 12 atomi di B e rientrano nelle tre classi chiamate *closo*, *nido* e *aracno*.

Gli idruri di boro di formula $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ hanno una **struttura closo**, un nome che deriva dal termine greco per "gabbia". Questa serie di anioni è nota per $n =$ da 5 a 12, ed esempi comprendono lo ione bipiramidale trigonale $[\text{B}_5\text{H}_5]^{2-}$ (4), lo ione ottaedrico $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ (5) e lo ione icosaedrico $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ (6). Quando i cluster di boro hanno formula B_nH_{n+4} adottano la **struttura nido**, un nome derivato dal latino con ovvio significato. Un esempio è B_5H_9 (7). Cluster di formula B_nH_{n+6} hanno una **struttura aracno**, dal termine greco per "ragno" (poiché essi ricordano ragnatele disordinate). Un esempio è il pentaborano(11) (B_5H_{11} , 8).



Il boro forma molti cluster contenenti metalli, chiamati **metalloborani**. In alcuni casi il metallo è attaccato allo ione boroidruro tramite ponti a idrogeno. Il gruppo più comune e generalmente più robusto di metalloborani presenta legami diretti M–B. Strettamente correlati ai borani e ai boroidruri poliedrici sono i **carbaborani** (più formalmente, *carbaborani*), una vasta famiglia di cluster che contengono atomi B e C. Un analogo di $[B_6H_6]^{2-}$ (5) è il carborano neutro $B_4C_2H_6$ (9). Anche altri eteroatomi come N, P, e As possono essere introdotti nei borani.



9 *Closo*-1,2- $B_4C_2H_6$

In combinazione con elementi meno elettronegativi, come i metalli, il boro forma boruri. Questi composti presentano una vasta gamma di caratteristiche strutturali relativamente al boro, da singoli atomi di boro, a coppie B_2 , catene, poliedri (per esempio icosaedri) fino a reticoli tridimensionali. Molti di questi composti sono materiali duri e refrattari, con punti di fusione al di sopra di $2000\text{ }^\circ\text{C}$.

Parte B: Il dettaglio

In questa Parte viene presentata una trattazione più dettagliata della chimica degli elementi del Gruppo 13. La discussione interpreta l'andamento del carattere da nonmetallico a metallico che si incontra scendendo lungo il gruppo e dell'impatto che l'ottetto incompleto e l'associata acidità di Lewis hanno sulle proprietà dei composti del Gruppo 13. Le proprietà contrastanti del boro vengono trattate in diversi paragrafi.

13.4 Abbondanza e metodi di ottenimento

Punti chiave. L'alluminio è molto abbondante; gallio, indio e tallio sono rari e vengono recuperati come sottoprodotti nei processi di ottenimento di metalli più comuni.

Il boro esiste in diversi allotropi, duri e refrattari. Le tre fasi di cui sono state determinate le strutture cristalline in condizioni ambiente contengono come unità strutturale l'icosaedro B_{12} (a 20 facce) (Figura 13.1). Questa unità icosaedrica è un motivo ricorrente nella chimica del boro e si incontrerà di nuovo nelle strutture dei boruri metallici e degli idruri di boro. Una fase del boro sotto alta pressione contiene una miscela di icosaedri B_{12} e coppie B_2 .

ESEMPIO 13.2 Come rappresentare le strutture di metallo boruri

Disegnate la struttura del boruro di calcio CaB_6 che è basata sulla struttura del cloruro di cesio, con Ca al posto di Cs e ioni ottaedrici $[B_6]^{2-}$ al posto di Cl. Qual è il numero di coordinazione del calcio rispetto al boro in questa struttura?

Risposta La struttura tipo CsCl è cubica semplice con Cs ai vertici della cella unitaria cubica e Cl al centro della cella. Sostituendo gli atomi come indicato si ottiene la struttura mostrata in Figura 13.3. La faccia dell'ottaedro $[B_6]$ al centro del cubo in Figura 13.3 è diretta verso lo ione calcio e ciascuno ione calcio è circondato da otto ottaedri $[B_6]$ così che il numero di coordinazione complessivo del calcio verso il boro è $3 \times 8 = 24$.

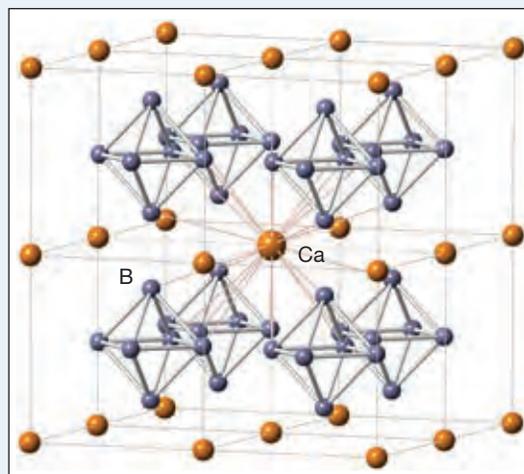
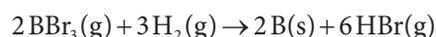


FIGURA 13.3 La struttura di CaB_6 evidenziando l'ottaedro $[B_6]^{2-}$ e la coordinazione del catione centrale Ca^{2+} .

Test di autovalutazione 13.2 Disegnare una rappresentazione schematica della struttura di YB_{12} , in cui i cationi Y^{3+} e gli anioni cuboottaedrici $[B_{12}]^{3-}$ adottano una disposizione tipo salgemma.

Il boro si trova in natura come *borace*, $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$, e come *kernite*, $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$, da cui si ottiene l'elemento impuro. Il borace viene convertito ad acido bórico, $B(OH)_3$, e poi a ossido di boro, B_2O_3 . L'ossido viene ridotto con magnesio e lavato con basi e poi con acido fluoridrico. Il boro puro viene ottenuto per riduzione dei vapori di BBr_3 con H_2 :



L'alluminio è l'elemento metallico più abbondante nella crosta terrestre, dove rappresenta approssimativamente l'8% della massa delle rocce. L'alluminio si trova in numerose argille e minerali alluminosilicati, ma dal punto di vista commerciale il minerale più importante è la *bauxite*, una miscela complessa di idrossido di alluminio idrato e di ossido di alluminio, da cui viene estratto su scala enorme con il processo Hall-Héroult (Paragrafo 7.18). In questo processo Al_2O_3 viene sciolto nella criolite fusa, Na_3AlF_6 , la miscela subisce elettrolisi e l'alluminio si deposita al catodo. Il processo consuma molta energia, ma questo costo viene più che controbilanciato dalla scala del-

la produzione, dal basso costo della materia prima e dall'uso di energia idroelettrica. L'ossido di alluminio, l'allumina, si trova in natura sotto forma di rubino, zaffiro, corindone e come un costituente dell'ercinite (comunemente nota come smeriglio). L'alluminio metallico adotta una cella unitaria cubica a face centrate di dimensione 4,041 Å.

L'ossido di gallio si trova come impurezza nella bauxite e normalmente viene ottenuto come sottoprodotto nella produzione dell'alluminio. Il processo porta a concentrare il gallio nei residui, da cui viene estratto per elettrolisi. L'indio viene ottenuto come sottoprodotto dell'estrazione di piombo e zinco e viene isolato per elettrolisi. Composti di tallio si trovano nei fumi di ciminiera dei processi di fusione riduttiva (*smelting*) sotto forma di particelle molto fini emesse insieme ai gas. La polvere viene sciolta in acido solforico diluito, poi viene aggiunto acido cloridrico per precipitare il cloruro di tallio(I), dal quale il metallo viene estratto per elettrolisi.

13.5 Impieghi degli elementi e dei loro composti

Punti chiave. Il composto più utilizzato del boro è il borace; l'elemento più importante dal punto di vista commerciale è l'alluminio.

L'uso principale del boro è nei vetri borosilicati. Il borace ha molti impieghi domestici, per esempio come addolcitore dell'acqua, detergente e blando pesticida. L'acido borico, $B(OH)_3$, è usato come un blando antisettico. Il boro amorfo, di colore bruno, è usato in pirotecnia per conferire un colore verde brillante. Il boro è un micronutriente essenziale per le piante. Filamenti di boro, forti e leggeri, sono usati in materiali compositi per l'industria aerospaziale e negli equipaggiamenti sportivi. Molti composti del boro, i boruri, sono materiali estremamente duri, con una durezza che si avvicina a quella del diamante. Il nitruro di boro cubico viene sintetiz-

zato ad alta pressione e per questo motivo è piuttosto costoso. Il diboruro di renio non richiede alte pressioni e quindi la sua produzione è relativamente poco costosa, ma Re è un metallo costoso. Il materiale noto come "eterodiamante", a volte indicato come BCN, si forma a partire dal diamante e nitruro di boro alle elevate pressioni e temperature che si ottengono nella detonazione di esplosivi (*explosive shock synthesis*). Questi composti sono usati come sostituti dei diamanti in strumenti da taglio e lame. Il perborato di sodio, $NaBO_3 \cdot H_2O$, che esiste come dimero $Na_2B_2O_4(OH)_4$, viene usato come candeggiante privo di cloro in prodotti per bucato, detergenti e sbiancanti per denti. È meno aggressivo verso i tessuti rispetto agli sbiancanti a base di cloro ed è attivo a bassa temperatura quando mescolato con un attivatore come la tetraacetililendiammina (TAED). Il tetraidruoborato di sodio, $NaBH_4$, viene usato su larga scala per schiarire la polpa di legno. I borani erano un tempo usati come combustibili per razzi, ma si trovò che erano troppo piroforici per poter essere maneggiati in condizioni di sicurezza. I borani sono stati studiati come possibili materiali per l'immagazzinamento dell'idrogeno: l'idrogeno verrebbe immagazzinato come complesso ammoniaca-borano $H_3N:BH_3$ (Box 10.4, 12.3 e 13.1).

L'alluminio è il metallo non ferroso più largamente utilizzato. Gli usi tecnologici dell'alluminio metallico sfruttano la sua leggerezza, la sua resistenza alla corrosione e il fatto che può venire facilmente riciclato. Viene usato per fare lattine, fogli, utensili e poi nelle costruzioni e nelle leghe per aeroplani (Box 13.3). Molti composti di alluminio vengono usati come mordenti, nel trattamento delle acque potabili e di scarico, nella produzione della carta, come additivo per alimenti e nei tessuti impermeabili all'acqua. Il cloruro e il cloridrato di alluminio sono usati come antitranspiranti e l'idrossido è usato come antiacido. Il tetraidruoalluminato di sodio, $NaAlH_4$, drogato con TiF_3 , viene usato come materiale per l'immagazzinamento dell'idrogeno.

BOX 13.3 ■ Perché l'alluminio viene riciclato, e in che modo?

La produzione di alluminio richiede molta energia ed è costosa, per cui il riciclo dell'alluminio è molto attrattivo. Si ricicla alluminio da molte decine di anni, ma la popolarità delle bevande gassate in lattina e l'attenzione sul riciclo a livello domestico hanno enormemente accresciuto questo settore.

L'economia dell'alluminio è un buon esempio di economia circolare, in cui un prodotto di scarto diventa la materia prima di un altro processo, minimizzando l'impatto sull'ambiente e sulle risorse naturali. L'alluminio non viene consumato durante il tempo di vita di un prodotto ma ha il potenziale di essere riciclato e riusato molte volte, dato che il processo non ha effetti negativi sulle proprietà fisiche o chimiche del metallo.

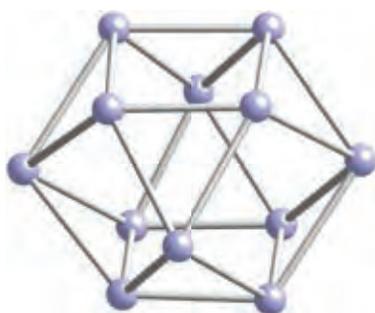
Il costo per riciclare l'alluminio è il 5% del costo per estrarre l'alluminio dalla bauxite, anche quando vengano considerati i costi per la sua raccolta e separazione. Ci sono altri benefici che derivano dal minor uso di discariche e dai costi di trasporto di nuovo alluminio o bauxite. Il processo è molto semplice. Le lattine vengono separate

dagli altri rifiuti e sminuzzate in pezzetti che vengono puliti e compattati in blocchi, allo scopo di minimizzare l'ossidazione. I blocchi vengono poi scaldati in una fornace a 750 °C per produrre alluminio fuso. Si rimuove il residuo solido e il fuso viene degassato aggiungendo perclorato di ammonio, il quale si decompone liberando cloro che reagisce con idrogeno, azoto, e ossigeno disciolti. È possibile aggiungere additivi per modulare le proprietà della lega finale. L'alluminio viene quindi colato in lingotti. Anche il riciclo dell'alluminio dai motori dei veicoli è un processo ben definito che segue all'incirca lo stesso percorso, ma con stadi di separazione più complessi per quanto riguarda altri metalli, polimeri, fibre tessili ecc.

A livello mondiale il riciclo delle lattine di alluminio raggiunge il 70%, con punte di eccellenza come il Brasile che ricicla il 97% di tutte le lattine. Sempre a livello globale, il riciclo dell'alluminio derivante da costruzioni e trasporti sta per raggiungere il 90% e l'alluminio riciclato è sempre più importante per soddisfare la domanda globale di questo metallo.

I boruri ricchi di boro, tipicamente MB_6 e MB_{12} , dove M è un metallo elettropositivo, sono anche di maggiore interesse strutturale. In essi, gli atomi di boro si uniscono formando un intricato reticolo di gabbie interconnesse. Nei composti MB_6 (che sono formati da metalli elettropositivi del blocco s, come Na, K, Ca, Sr e Ba e da metalli del blocco f), gli ottaedri B_6 sono uniti tra loro ai vertici formando un reticolo cubico (Figura 13.9). I cluster B_6 uniti hanno carica -1 , -2 o -3 a seconda del catione con cui sono associati.

Nei composti MB_{12} , come YB_{12} , i reticoli di atomi di B sono costituiti da cubo-ottaedri (25) uniti fra loro, piuttosto che dai più familiari icosaedri. Questo tipo di composto si forma con alcuni dei metalli elettropositivi più pesanti, in particolare con quelli del blocco f.

25 Cubo-ottaedro B_{12}

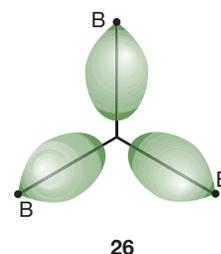
13.11 Borani superiori e boroidruri

Punti chiave. Il legame negli idruri di boro e negli ioni boroidruri poliedrici può essere trattato in modo approssimato tramite legami convenzionali $2c,2e$ insieme a legami $3c,2e$.

In questo paragrafo vengono descritte le strutture e le proprietà dei borani a gabbia e dei boroidruri, che comprendono le serie di Stock B_nH_{n+4} e B_nH_{n+6} , unitamente ai poliedri chiusi $[B_nH_n]^{2-}$ scoperti più recentemente. I boroidruri sono stati studiati per molti anni in quanto costituiscono una classe di

composti interessante, ma solo recentemente hanno trovato applicazioni (Box 13.6).

I cluster di boro sono meglio descritti tramite orbitali molecolari completamente delocalizzati contenenti elettroni che contribuiscono alla stabilità dell'intera molecola. Tuttavia, è a volte conveniente identificare gruppi di tre atomi e considerarli legati insieme tramite versioni dei legami $3c,2e$ del tipo presente nel diborano stesso (1). Nei borani più complessi, i tre centri dei legami $3c,2e$ possono essere legami a ponte BHB, ma possono anche essere legami in cui tre atomi B si trovano agli angoli di un triangolo equilatero, con i loro orbitali ibridi sp^3 che si sovrappongono al suo centro (26). Per ridurre la complessità dei diagrammi strutturali, in generale nelle illustrazioni successive non verranno indicati nelle strutture i legami $3c,2e$.



26

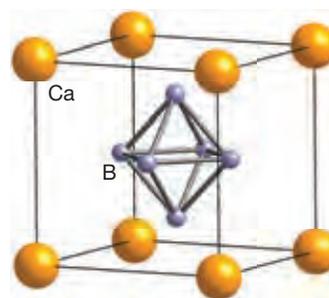


FIGURA 13.9 La struttura di CaB_6 . Si noti che gli ottaedri B_6 sono connessi tra loro tramite un legame tra i vertici di ottaedri B_6 adiacenti. Il cristallo ha un reticolo cubico semplice analogo a CsCl. Perciò otto atomi Ca circondano l'ottaedro B_6 centrale.

BOX 13.5 ■ Cosa rende il diboruro di magnesio un superconduttore a 38 K?

Il diboruro di magnesio, MgB_2 , è un composto poco costoso che è noto in laboratorio da più di 50 anni. Nel 2001 si è trovato che questo semplice composto ha proprietà di superconduttore. Jun Akimitsu e collaboratori scoprirono per caso che MgB_2 , quando viene raffreddato, perde la sua resistenza elettrica. In quel periodo stavano caratterizzando dei materiali usati per aumentare le prestazioni di noti superconduttori ad alta temperatura. Questa scoperta causò in tutto il mondo un notevole sviluppo delle ricerche su questo nuovo superconduttore.

La temperatura critica di MgB_2 è pari a 38 K, che è superata soltanto da pochi composti, come le molto più complicate strutture della perovskite rameica. Molte delle prime misure furono fatte usando MgB_2 in polvere, di qualità commerciale. MgB_2 di alta qualità può essere sintetizzato riscaldando insieme polveri fini di boro e magnesio a circa 950 °C sotto pressione. Nel corso degli ultimi anni sono stati preparati film sottili, fili e nastri di MgB_2 che hanno potenziali

applicazioni nei magneti superconduttori, nelle comunicazioni a microonde e nei generatori.

Il diboruro di magnesio ha una struttura semplice nella quale gli atomi di boro sono organizzati in piani simili a quelli della grafite, alternati a strati di ioni magnesio. Gli atomi Mg donano i loro due elettroni di valenza al reticolo di atomi B, producendo strati $\{[B_2]^{2-}\}_n$. Variare il numero di elettroni donati nelle bande di conduzione del boro può influenzare drammaticamente la temperatura critica. La temperatura di transizione del composto si abbassa se alcuni degli atomi di Mg vengono sostituiti da Al, mentre aumenta quando viene drogato con Cu. La temperatura di transizione per la superconduzione, T_c , di MgB_2 è superiore di circa 15 K rispetto a quella prevista dalla teoria. Questa differenza è stata spiegata in termini di vibrazioni nel reticolo che permettono a due elettroni di formare una coppia di Cooper, che poi si muove, priva di resistenza, attraverso il materiale.

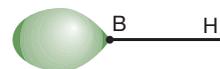
(a) Le regole di Wade

Punti chiave. Le regole di Wade possono essere usate per prevedere le strutture dei boroidruri poliedrici; le strutture degli idruri di boro comprendono semplici composti poliedrici di tipo *chiuso* e le strutture progressivamente più aperte di tipo *nido* e *aracno*.

Negli anni '70 del secolo scorso Kenneth Wade stabilì una correlazione tra il numero di elettroni (contati in un modo specifico), la formula e la struttura della molecola. Queste cosiddette **regole di Wade** si applicano a una classe di poliedri detti **deltaedri** (perché sono fatti da facce triangolari che ricordano la lettera greca Δ) e possono essere applicate in due modi. Per borani molecolari e anionici, esse permettono di prevedere la forma generale della molecola o dell'anione partendo dalla sua formula. Tuttavia, siccome le regole sono espresse anche in termini del numero di elettroni, possono essere estese a specie analoghe in cui ci siano altri atomi oltre al boro, compresi i carborani e altri cluster del blocco p. Ci si concentrerà ora sui cluster di boro, per i quali è sufficiente conoscere la formula per prevederne la geometria. Tuttavia, per poter utilizzare le regole anche per altri cluster, è necessario mostrare come si contano gli elettroni dello scheletro del poliedro.

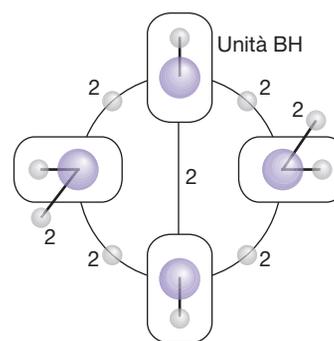
Si assume che il frammento di base con cui si costruisce il deltaedro sia un gruppo BH (27), che fornisce due elettroni. Gli elettroni del legame B–H vengono ignorati nella procedura di conteggio, ma tutti gli altri vengono inclusi, che sia ovvio o meno che aiutino a tenere insieme lo scheletro. Con il termine “scheletro” si intende l'ossatura del cluster, in cui ogni gruppo BH viene contato come un'unità. Se accade che un atomo B porti due atomi H, solamente uno dei legami B–H è trattato come un'unità. Il secondo legame B–H giace entro la stessa superficie sferica degli atomi B ed è incluso nel conteggio degli elettroni dello scheletro. Per esempio, in B_5H_{11} , uno degli atomi B ha due atomi H “terminali”, ma solo un'entità BH è trattata come un'unità, l'altra coppia di elettroni viene trattata come parte dello scheletro e quindi essi vengono chiamati “elettroni dello scheletro”. Un gruppo BH

rende disponibili per lo scheletro due elettroni (l'atomo B fornisce tre elettroni e l'atomo H ne fornisce uno ma, di questi quattro elettroni, due sono usati per fare il legame B–H).



27

Un breve esempio illustrativo. Per contare il numero di elettroni dello scheletro in B_4H_{10} (10) bisogna considerare il numero di unità BH e il numero di atomi H. Ci sono quattro unità BH, che contribuiscono con $4 \times 2 = 8$ elettroni, e sei atomi H aggiuntivi, che forniscono altri sei elettroni, cioè in tutto 14 elettroni. Le sette coppie risultanti sono distribuite come mostrato in (28): due sono usate per i legami terminali B–H aggiuntivi, quattro sono usate per i quattro ponti BHB, e una per il legame B–B centrale.

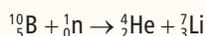


28

Secondo le regole di Wade (Tabella 13.3), specie con formula $[B_nH_n]^{2-}$ e $n + 1$ coppie di elettroni di scheletro hanno una struttura di tipo *chiuso*, con un atomo B a ciascun vertice di un deltaedro chiuso con n vertici e nessun legame B–H–B. Questa serie di anioni avrebbe n coppie di elettroni di scheletro dagli n gruppi BH, più due elettroni dalla carica $2-$. È nota la serie per n da 5 a 12; esempi comprendono lo ione

BOX 13.6 ■ Per quali delle sue proprietà fisiche e chimiche il boro viene usato nella terapia antitumorale?

Una nuova promettente forma di radioterapia per i tumori al cervello, testa e collo consiste nell'irradiare dei composti di boro con neutroni a bassa energia. La terapia a cattura di neutroni da parte del boro (nota come BNCT, *boron neutron capture therapy*) consiste nell'iniettare nel paziente un composto di boro marcato con ^{10}B (l'isotopo ^{10}B ha il 20% di abbondanza naturale) che si leghi alle cellule tumorali. Quando irradiato con neutroni, il nucleo di ^{10}B (il quale, al contrario di carbonio, idrogeno e ossigeno, è un ottimo assorbitore di neutroni) subisce una fissione e produce un nucleo di elio (una particella alfa) e un nucleo di $^7Li^+$ e libera approssimativamente 2,3 MeV di energia:



La particella alfa e il nucleo di $^7Li^+$ con la loro alta energia inducono elevati livelli locali (5-10 μm) di ionizzazione e conseguente morte

della cellula tumorale. I composti di boro più promettenti per questa applicazione sono stati gli idruri di boro poliedrici, e $Na_2B_{12}H_{11}SH$ (sodio borocaptano) è stato anche usato in fase clinica. Il fattore che ne ha limitato il progresso è la quantità di boro che può essere introdotta in una cellula tumorale senza causare tossicità alle cellule normali. Un significativo passo avanti potrebbe venire dal recente sviluppo di nanoparticelle di carburo di boro. Le nanoparticelle vengono introdotte in un campione di linfociti-T dello stesso paziente; questi vengono poi nuovamente iniettati nel paziente, dove raggiungono il tumore e rilasciano le nanoparticelle. Si è anche provato a ricoprire le nanoparticelle con un peptide che ne aumenti l'assunzione da parte della cellula e a marcare le nanoparticelle con un colorante fluorescente che permetta di seguirne il destino all'interno del corpo.

bipiramidale trigonale $[B_5H_5]^{2-}$, lo ione ottaedrico $[B_6H_6]^{2-}$ e lo ione icosaedrico $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Tipicamente i boroidruri di tipo *chloso* e gli analoghi carborani (Paragrafo 13.12) sono stabili dal punto di vista termico e scarsamente reattivi.

I cluster di boro con formula B_nH_{n+4} hanno una struttura di tipo *nido*. Si può pensarli come derivati da un *chloso*-borano che abbia perso un vertice, ma hanno legami B–H–B e legami B–B. Un esempio è B_5H_9 , in cui ci sono $(5 \times 2) + 4 = 14$ elettroni di scheletro, o 7 coppie. La regola $(n + 1)$ (Tabella 13.3) stabilisce che la struttura sarà basata su un deltaedro con n vertici. In questo caso $n = 6$ per cui, dal momento che ci sono solo cinque atomi B, il cluster è basato su un ottaedro con un vertice mancante (7). In generale, la stabilità termica dei *nido*-borani è intermedia tra quella dei *chloso*-borani e quella degli *aracno*-borani.

Una nota di buona pratica Si noti che la variabile n viene qui usata in due contesti differenti. Infatti, n viene usato nelle formule generali dei boroidruri come, per esempio, B_nH_{n+4} . Tuttavia, n viene usato anche per definire il numero di coppie di elettroni di un cluster.

I cluster con formula B_nH_{n+6} hanno una struttura di tipo *aracno*. Possono essere considerati come dei poliedri *chloso*-borano con due vertici in meno (e devono avere legami B–H–B). Un esempio di *aracno*-borano è il pentaborano(11), B_5H_{11} , che ha $(5 \times 2) + 6 = 16$ elettroni di scheletro, cioè otto coppie. Secondo la regola $(n + 1)$, $n = 7$ e la struttura sarà basata su un deltaedro a sette vertici, con due vertici mancanti (8). Come la maggior parte degli *aracno*-borani, il pentaborano(11) a temperatura ambiente è termicamente instabile ed è altamente reattivo.

ESEMPIO 13.7 Come usare le regole di Wade per prevedere la struttura di un boroidrurio

Dedurre la struttura di $[B_6H_6]^{2-}$ dalla sua formula e dal conteggio dei suoi elettroni.

Risposta Si deve notare che la formula $[B_6H_6]^{2-}$ appartiene alla classe degli idruri di boro aventi formula generale $[B_nH_n]^{2-}$, che è caratteristica delle specie *chloso*. In alternativa, si può contare il numero di coppie elettroniche dello scheletro e da questo dedurre il tipo di struttura. Assumendo un legame B–H per ciascun atomo B, ci sono sei unità BH da tenere in considerazione e perciò ci sono 12 elettroni di scheletro, più due dalla carica totale pari a -2 : $(6 \times 2) + 2 = 14$, ossia sette coppie di elettroni, corrispondenti a $n + 1$ con $n = 6$. Quindi il cluster si basa su un ottaedro senza vertici mancanti ed è un cluster di tipo *chloso* (5).

Test di autovalutazione 13.7 (a) Quante coppie di elettroni di scheletro sono presenti in B_4H_{10} e a quale categoria strutturale esso appartiene? Fare uno schizzo della struttura. (b) Prevedere la struttura di $[B_5H_8]^-$.

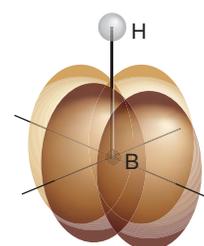
(b) L'origine delle regole di Wade

Punti chiave. Gli orbitali molecolari in un *chloso*-borano possono essere costruiti da unità BH, ognuna delle quali contribuisce con

un orbitale atomico radiale che punta verso il centro del cluster e due orbitali p perpendicolari che sono tangenti al poliedro.

Le regole di Wade sono state giustificate da calcoli di orbitali molecolari. Si vedrà il tipo di ragionamento seguito, considerando la prima regola (la regola $n + 1$). In particolare, si dimostrerà che $[B_6H_6]^{2-}$ ha bassa energia se possiede una struttura ottaedrica di tipo *chloso*, come previsto dalle regole.

Un legame B–H utilizza un elettrone e un orbitale dell'atomo B, lasciando tre orbitali e due elettroni per i legami dello scheletro. Uno di questi orbitali, chiamato **orbitale radiale**, può essere considerato come un ibrido sp del boro che punta verso l'interno del frammento (come in 26). I due rimanenti orbitali p del boro, gli **orbitali tangenziali**, sono perpendicolari all'orbitale radiale (29). Le forme delle 18 combinazioni lineari adattate per simmetria (cioè i 18 orbitali di gruppo) di questi 18 orbitali in un cluster ottaedrico B_6H_6 possono essere dedotte dai disegni dell'Appendice 5 online; nella Figura 13.10 sono mostrati quelli con carattere nettamente legante.



29

TABELLA 13.3 Classificazione degli idruri di boro.

| Tipo | Formula* | Esempi |
|-------------------------|-----------------|--|
| <i>Chloso</i> | $[B_nH_n]^{2-}$ | da $[B_5H_5]^{2-}$ a $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ |
| <i>Nido</i> | B_nH_{n+4} | B_2H_6 , B_5H_9 , B_6H_{10} |
| <i>Aracno</i> | B_nH_{n+6} | B_4H_{10} , B_5H_{11} |
| <i>Ifo</i> [†] | B_nH_{n+8} | Nessuno [‡] |

* In alcuni casi è possibile rimuovere dei protoni; perciò $[B_5H_8]^-$ deriva dalla deprotonazione di B_5H_9 .

[†] Il nome deriva dal termine greco per "rete".

[‡] Sono noti alcuni derivati.

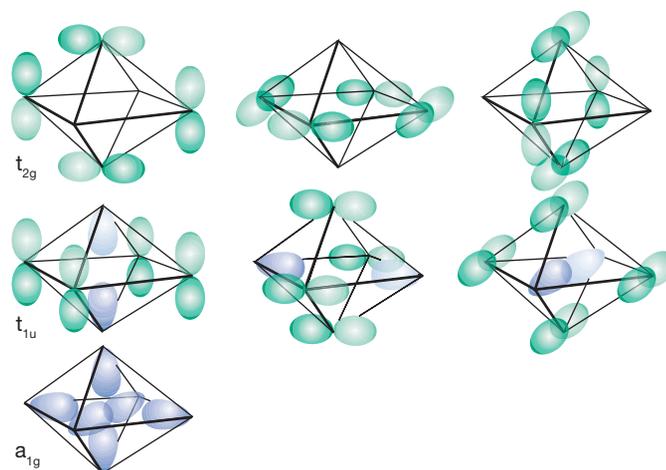


FIGURA 13.10 Gli orbitali molecolari leganti radiali e tangenziali per $[B_6H_6]^{2-}$. Le energie relative sono $a_{1g} < t_{1u} < t_{2g}$.

coordinazione può essere dovuta all'effetto del guscio $3d^{10}$ pieno di elettroni, come sottolineato in precedenza. Indio e tallio formano, rispettivamente, In_2O_3 e Tl_2O_3 . Il tallio forma anche l'ossido di Tl(I), Tl_2O (che adotta la struttura dello ioduro di cadmio con i cationi e gli anioni invertiti, ossia una struttura detta anti-ioduro di cadmio) e un perossido, Tl_2O_2 , mostrando quindi che la chimica del Tl(I) assomiglia a quella dei metalli alcalini.

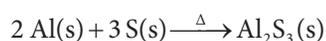
L'ossido di indio e stagno (ITO, *indium tin oxide*) è In_2O_3 drogato con il 10% in massa da SnO_2 per formare un semiconduttore di tipo-n che viene usato come ossido conduttore trasparente negli schermi tattili (*touchscreen*, **Box 13.7**) e per fare vetri per aerei. L'ITO viene usato anche per fare pellicole protettive e specchi che riflettono la radiazione infrarossa e come rivestimento antiriflettente per binocoli, telescopi e occhiali. Il punto di fusione dell'ITO è $1900\text{ }^\circ\text{C}$, perciò gli estensimetri (*strain gauges*) basati su un sottile strato di ITO sono molto utili per essere usati in condizioni particolarmente drastiche, come nei motori dei jet e nelle turbine a gas.

Il tallio è un componente importante di molti ossidi complessi superconduttori ad alta temperatura, tra cui quelli che possiedono alcune delle più alte temperature critiche, T_C (la temperatura al di sotto delle quale diventano superconduttori). Gli ossidi di tallio, bario, calcio e rame comprendono la serie di fasi di formula generale $\text{Tl}_m\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+m+2}$ con $m = 1, 2$ e $n = 1-5$. Tra questi, quello di composizione $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, per $m = 2$ e $n = 3$, possiede una T_C di 125 K . Queste fasi possono venire sintetizzate facendo reagire gli ossidi componenti, compreso Tl_2O_3 , intorno a $900\text{ }^\circ\text{C}$.

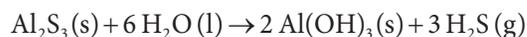
13.17 Solfuri di gallio, indio e tallio

Punti chiave. Gallio, indio e tallio formano molti solfuri con una vasta gamma di strutture.

L'unico solfuro di Al è Al_2S_3 , che viene preparato per reazione diretta degli elementi a temperature elevate:



In soluzione acquosa viene rapidamente idrolizzato:



Il solfuro di alluminio esiste nelle forme α , β e γ . Le strutture delle forme α e β sono basate sulla struttura della wurtzite (Paragrafo 3.9): in $\alpha\text{-Al}_2\text{S}_3$ gli ioni S^{2-} formano un reticolo hcp e gli ioni Al^{3+} occupano, in modo ordinato, due terzi dei siti tetraedrici; in $\gamma\text{-Al}_2\text{S}_3$ gli ioni Al^{3+} occupano, in modo casuale, due terzi dei siti tetraedrici. La forma γ adotta la stessa struttura di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

I solfuri di Ga, In e Tl sono più numerosi e vari di quelli di Al e adottano molti tipi di strutture differenti. Alcuni esempi sono riportati nella **Tabella 13.4**. Molti dei solfuri sono semiconduttori, fotoconduttori, o emettitori di luce e vengono usati in apparecchi elettronici.

13.18 Composti con elementi del Gruppo 15

Punti chiave. Alluminio, gallio e indio reagiscono con fosforo, arsenico e antimonio per formare materiali che si comportano da semiconduttori.

I composti formati tra gli elementi del Gruppo 13 e del Gruppo 15 (gli pnictogeni, o famiglia dell'azoto) sono commercialmente e tecnologicamente importanti perché sono

TABELLA 13.4 Solfuri rappresentativi di gallio, indio e tallio.

| Solfuro | Struttura |
|--------------------------------|--|
| GaS | Struttura a strati con legami Ga–Ga |
| $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ | Struttura della wurtzite difettiva (esagonale) |
| $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$ | Struttura della sfalerite difettiva (cubica) |
| InS | Struttura a strati con legami In–In |
| $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ | Spinello difettivo (come $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) |
| TlS | Struttura della defalossite con ottaedri Tl(I) S_6 e Tl(III) S_6 |
| Tl_4S_3 | Catene di poliedri [Tl(III) S_4] e [Tl(I) S_6] e [Tl(I) S_5] |

BOX 13.7 ■ Come funzionano gli schermi tattili (*touchscreen*)?

L'ossido di indio è un solido bianco che adotta la struttura della bixbyite, nella quale l'indio adotta una coordinazione ottaedrica distorta. La sostituzione di circa il 10% dei siti di indio con stagno genera un solido giallo pallido/grigio, di composizione approssimata $\text{In}_{1,8}\text{Sn}_{0,2}\text{O}_3$, noto come ossido di indio e stagno o, più comunemente, ITO (*indium tin oxide*).

L'ITO è quasi trasparente nella regione del visibile e trasmette bene la luce visibile, in particolare quando venga depositato come film sottile (di spessore circa 100 nm) su vetro. Esso è anche un conduttore elettrico piuttosto buono, infatti un film sottile dello spessore di 100 nm ha una resistività superficiale di (circa) soli $15\ \Omega$. Ci sono numerosi metodi per depositare film sottili di ITO su superfici, come la deposizione fisica da fase vapore (PVD, *physical vapour deposition*) e lo spruzzo di un fascio di ioni (IBS, *ion beam sputtering*).

L'uso principale di questi film è per ricoprire schermi a cristalli liquidi o al plasma, pannelli tattili, celle solari, e diodi emettitori organici (OLED, *organic light-emitting diodes*) con uno strato trasparente e conduttore. La luce proveniente dal dispositivo passa attraverso lo strato di ITO posto sul lato interno dello schermo di vetro. In uno schermo tattile capacitivo (*capacitive touchscreen*), usato dalla maggior parte dei moderni dispositivi, viene applicato un modesto voltaggio al film di ITO sulla cui superficie è stato inciso un reticolo a griglia. Quando un qualsiasi oggetto conduttore, compreso un dito umano, tocca la parte esterna (isolante) del vetro si genera in quel punto una variazione della capacità. La posizione di questa variazione di capacità può essere determinata elettronicamente (tramite la griglia sul film di ITO), anche simultaneamente per diversi punti (o tocchi delle dita) sullo schermo.

ESERCIZI

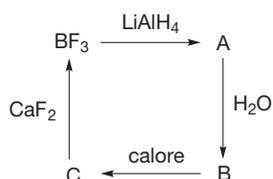
13.1 Scrivere un'equazione chimica bilanciata e le condizioni per l'ottenimento del boro.

13.2 Perché una goccia di mercurio induce la rapida reazione dell'alluminio con l'aria?

13.3 Ordinare i seguenti composti in ordine di crescente acidità di Lewis: BF_3 , BCl_3 , AlCl_3 . Alla luce di tale ordine, scrivere reazioni chimiche bilanciate (oppure: nessuna reazione) per:



13.4 Identificare i composti di boro A, B e C.



13.5 Prevedere quanti diversi intorni sarebbero presenti per il boro nello spettro ^{11}B -NMR disaccoppiato dal protone di (a) B_5H_{11} , (b) B_4H_{10} .

13.6 Il diborano è stato usato come propellente per razzi. Calcolare l'energia liberata da 1,00 kg di diborano dati i seguenti valori di $\Delta_f H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$: $\text{B}_2\text{H}_6 = 31$, $\text{H}_2\text{O} = -242$, $\text{B}_2\text{O}_3 = -1264$. La reazione di combustione è $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$. Quale problema comporterebbe l'uso del diborano come carburante?

13.7 Usando BCl_3 come materiale di partenza e altri reagenti a scelta, progettare una sintesi per l'acido di Lewis e agente chelante $\text{F}_2\text{B}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{BF}_2$.

13.8 Dare i nomi IUPAC di (a) $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$, (b) $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, e (c) *aracno*- $[\text{B}_{12}\text{H}_{14}]^{2-}$.

13.9 Avendo a disposizione NaBH_4 , un idrocarburo a scelta e opportuni reagenti ancillari e solventi, scrivere le formule e le condizioni per la sintesi di (a) $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, (b) Et_3NBH_3 .

13.10 Quale idruro di boro ci si aspetta che sia termicamente più stabile, B_6H_{10} o B_6H_{12} ? Elaborare un metodo generale tramite il quale si possa valutare la stabilità termica di un borano.

13.11 (a) In base alla sua formula, classificare $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ come *closo*, *nido* o *aracno*. (b) Usare le regole di Wade per determinare il numero di coppie elettroniche dello scheletro per il decaborano(14). (c) Verificare, tramite un conteggio dettagliato degli elettroni di valenza, che il numero di elettroni di valenza del cluster $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ sia lo stesso determinato in (b).

13.12 Dall'idrolisi di una mole di un boroidruro si ottengono 15 moli di H_2 e 6 moli di $\text{B}(\text{OH})_3$. Identificare il composto e suggerire una struttura.

13.13 La spettroscopia ^{11}B -NMR è uno strumento eccellente per determinare le strutture dei composti di boro. Trascurando l'accoppiamento $^{11}\text{B}-^{11}\text{B}$ è possibile, dalla molteplicità di una risonanza, determinare il numero di atomi H legati: BH dà un doppietto, BH_2 un tripletto e BH_3 un quartetto. Gli atomi di B nella parte chiusa dei cluster di tipo *nido* e *aracno* sono generalmente più schermati di quelli sulla faccia aperta. Assumendo che non ci sia alcun accoppiamento B-B o B-H-B, prevedere l'aspetto generale degli spettri ^{11}B -NMR di (a) BH_3CO e (b) $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$.

13.14 Prevedere il prodotto delle reazioni di BCl_3 con (i) acqua e (ii) dimetilsolfuro $(\text{CH}_3)_2\text{S}$.

13.15 (a) Quali sono le somiglianze e le differenze nelle strutture a strati di BN e della grafite (Paragrafo 14.5)? (b) Mettete a confronto la loro reattività con Na, aria, e Br_2 . (c) Sugerite come razionalizzare le differenze di struttura e reattività.

13.16 Inventate una sintesi per le borazine (a) $\text{Ph}_3\text{N}_3\text{B}_3\text{Cl}_3$ e (b) $\text{Me}_3\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_3$, a partire da BCl_3 e altri reagenti a vostra scelta. Disegnare le strutture dei prodotti.

13.17 L'indio forma un cloruro di stechiometria In_5Cl_9 . Riscrivete questa formula in termini degli stati di ossidazione comunemente adottati dall'indio. Descrivete i legami in questo composto, sapendo che esso adotta lo stesso tipo di struttura di $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Cl}_9$.

13.18 Usate i dati in Tabella 13.5 per stimare l'ampiezza della banda proibita del semiconduttore GaP. Usate questo dato per calcolare la lunghezza d'onda della luce che viene emessa quando un elettrone passa dalla banda di conduzione a quella di valenza. È in accordo col dato sperimentale che i LED di fosforo di gallio emettono luce verde?

Mark Weller, Tina Overton
Jonathan Rourke, Fraser Armstrong

La chimica inorganica di Atkins

Terza edizione italiana condotta sulla settima edizione inglese

La chimica inorganica si occupa delle proprietà di tutti gli elementi della tavola periodica. I composti inorganici spaziano da solidi ionici, che possono essere descritti applicando i principi dell'elettrostatica classica, a composti covalenti e metalli, che sono meglio rappresentati con modelli che traggono le loro origini dalla meccanica quantistica, come gli orbitali atomici e il loro coinvolgimento nella costituzione degli orbitali molecolari.

Gli andamenti di reattività, struttura e proprietà degli elementi e dei loro composti forniscono una chiave di lettura della tavola periodica, che è ben applicata in questa terza edizione italiana di *La chimica inorganica di Atkins*, aggiornata da una nuova compagine autoriale. A Peter Atkins, che ha dedicato all'ideazione di quest'opera il suo straordinario talento per la divulgazione e l'insegnamento, si deve infatti, in origine, la riuscita di questo manuale.

La prima parte (capitoli 1-8) tratta i fondamenti della chimica inorganica. La seconda parte (capitoli 9-23) descrive invece le proprietà fisiche e chimiche degli elementi secondo

l'ordine in cui appaiono nella tavola periodica; ciascun capitolo di chimica descrittiva è organizzato a sua volta in due parti: una *Essenziale* che descrive la chimica fondamentale degli elementi, e una di *Dettaglio* che fornisce un resoconto più esteso delle proprietà chimico-fisiche.

La chimica inorganica è in larga parte una disciplina sperimentale, con un impatto rilevante sulla nostra vita a livello ambientale, biologico e medico. L'industria chimica dipende da questa disciplina per la formulazione e il miglioramento di materiali e composti moderni usati come catalizzatori, materiali per l'immagazzinamento dell'energia, materiali semiconduttori, optoelettronici, superconduttori e ceramici.

Nel libro sono presenti schede che collegano alla teoria le innovazioni più recenti e incoraggiano a comprendere il significato della chimica inorganica nel mondo reale; esempi, domande di autoverifica, esercizi e problemi stimolano il pensiero critico e la capacità nell'analizzare i dati, quindi ad acquisire un più stretto contatto con la ricerca.

Mark Weller è professore di Chimica presso l'Università di Bath e presidente della Divisione di Chimica dei materiali della Royal Society of Chemistry.

Tina Overton è professoressa di Didattica della chimica presso l'Università Monash in Australia e professoressa onoraria presso l'Università di Nottingham, Regno Unito.

Jonathan Rourke è professore associato di Chimica presso l'Università di Warwick.

Fraser Armstrong è professore di Chimica presso l'Università di Oxford e membro del St John's College di Oxford.

Le risorse multimediali



online.universita.zanichelli.it/weller

A questo indirizzo sono disponibili le risorse multimediali di complemento al libro. Per accedere alle risorse protette è necessario registrarsi su my.zanichelli.it inserendo il codice di attivazione personale contenuto nel libro.

Libro con ebook



Chi acquista il libro può scaricare gratuitamente l'**ebook**, seguendo le istruzioni presenti nel sito. L'ebook si legge con l'applicazione *Booktab Z*, che si scarica gratis da App Store (sistemi operativi Apple) o da Google Play (sistemi operativi Android).

WELLER*CHIMICA INORG ATKINS 3ED LUM
ISBN 978-88-08-72026-9



9 780000 720269
3 4 5 6 7 8 9 0 1 (60G)