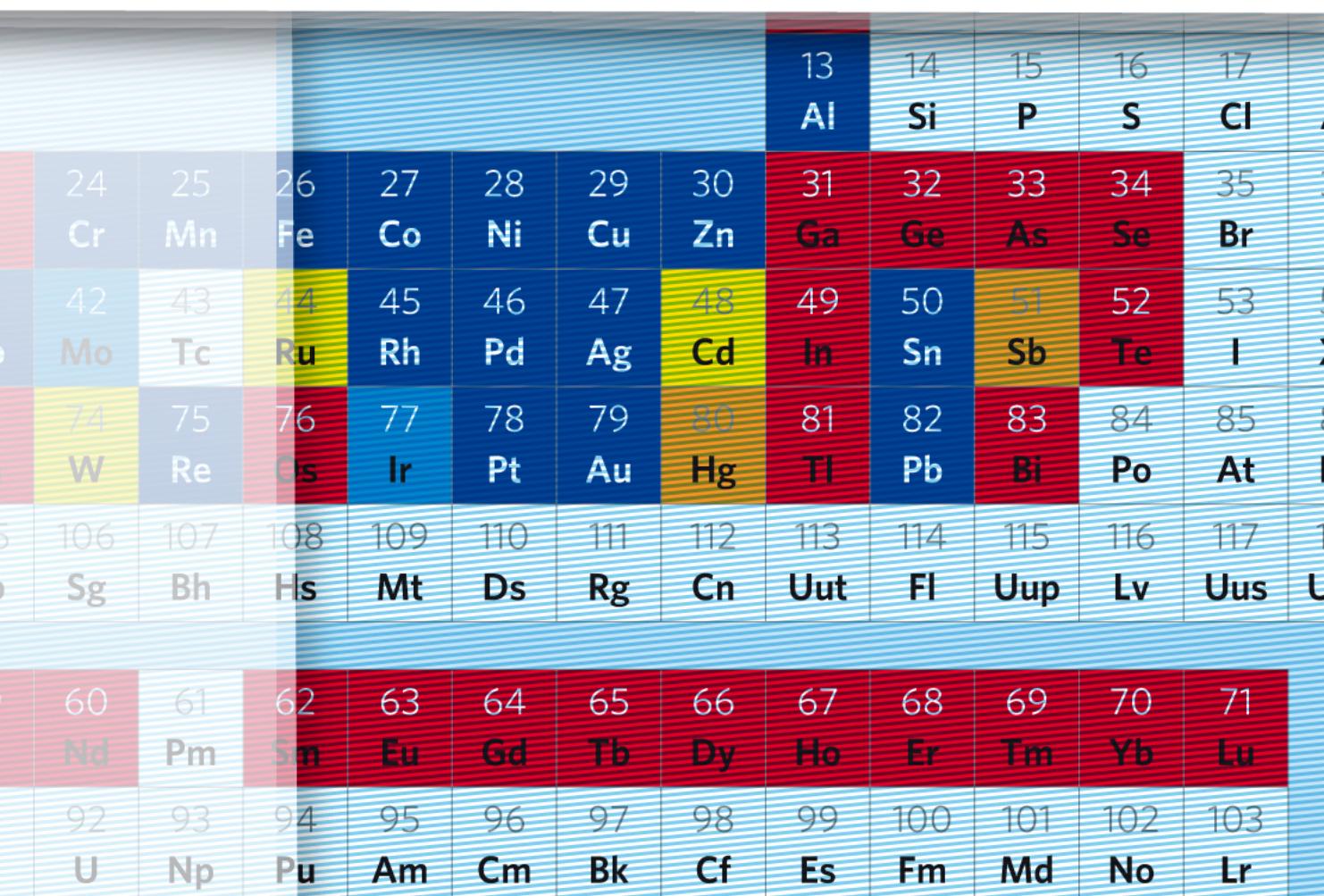




Geoff Rayner-Canham • Tina Overton

Chimica

Inorganica Descrittiva



Accedi all'ebook ai contenuti digitali

Espandi le tue risorse
un libro che **non pesa**
e si **adatta** alle dimensioni
del tuo lettore!



Utilizza il codice personale contenuto nel riquadro per registrarti al sito **edisesuniversita.it** e accedere ai contenuti digitali.

Scopri il tuo **codice personale** grattando delicatamente la superficie

Il volume NON può essere venduto, né restituito, se il codice personale risulta visibile.
L'accesso ai contenuti digitali sarà consentito **per 18 mesi**.

Per attivare i **servizi riservati**, collegati al sito **edisesuniversita.it** e segui queste semplici istruzioni

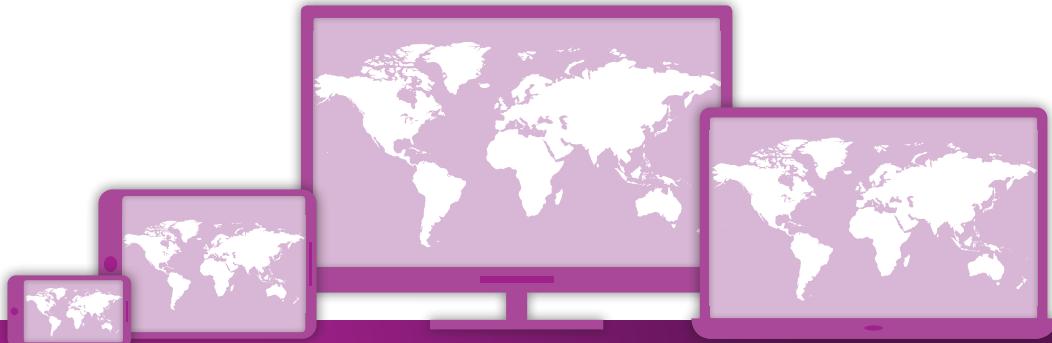
Se sei registrato al sito

- clicca su *Accedi al materiale didattico*
- inserisci email e password
- inserisci le ultime 4 cifre del codice ISBN, riportato in basso a destra sul retro di copertina
- inserisci il tuo **codice personale** per essere reindirizzato automaticamente all'area riservata

Se non sei già registrato al sito

- clicca su *Accedi al materiale didattico*
- registrati al sito o autenticati tramite facebook
- attendi l'email di conferma per perfezionare la registrazione
- torna sul sito **edisesuniversita.it** e segui la procedura già descritta per *utenti registrati*





Ulteriori materiali e strumenti didattici sono accessibili dalla propria **area riservata** secondo la procedura indicata nel frontespizio.

Dalla sezione **materiali e servizi** della tua area riservata potrai accedere a:

- **Ebook:** versione digitale del testo in formato epub, standard dinamico che organizza il flusso di testo in base al dispositivo sul quale viene visualizzato. Fruibile mediante l'applicazione gratuita Bookshelf, consente una visualizzazione ottimale su lettori e-reader, tablet, smartphone, iphone, desktop, Android, Apple e Kindle Fire.
- **Software di simulazione:** un vastissimo database di quesiti a risposta multipla per effettuare esercitazioni sull'**intero programma** o su **argomenti specifici**.
- **Tavola periodica interattiva:** tavola periodica che consente il conoscere in dettaglio le proprietà degli elementi con un clic.
- **Modelli molecolari interattivi:** libreria interattiva che permette di visualizzare e interagire con i modelli 3D delle molecole.

L'accesso ai contenuti digitali sarà consentito per **18 mesi**.

CHIMICA INORGANICA DESCRITTIVA

Geoff Rayner-Canham

Grenfell Campus, Memorial University
Corner Brook, Newfoundland, Canada

Tina Overton

University of Hull, UK

5	6	7	8	9
B	C	N	O	F
13	14	15	16	17
Al	Si	P	S	Cl
25	26	27	28	29
Mn	Fe	Co	Ni	Cu
43	<i>Coordinamento e revisione a cura di</i>	45	46	47
Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
75	76	77	78	79
Re	Os	Ir	Pt	Au
107	108	109	110	111
Bh	Hs	Mt	Ds	Rg
61	62	63	64	65
Pm	Sm	Eu	Gd	Tb
93	94	95	96	97
Np	Pu	Am	Cm	Bk
98	99	100	101	102
Es	Fm	Md	No	Lr



<1%

1-10%

>10-25%

>25-50%

>50%

Titolo originale:

Geoff Rayner-Canham, Tina Overton

Descriptive Inorganic Chemistry, sixth edition

Copyright © 2014, 2010, 2006, 2003 W. H. Freeman and Company

Chimica Inorganica Descrittiva

Copyright © 2017, EdiSES Edizioni S.r.l. – Napoli

La copertina: La tavola periodica del riciclo dei metalli è tratta dalla figura 3 di “*What Do We Know About Metal Recycling Rates?*” di T. E. Graedel et al., *J. Industrial Ecology*, vol.15, p. 355-365 (2001). La figura è stata pubblicata anche in “T. E. Graedel et al., *Recycling Rates of Metals: A Status Report* nel pannello delle risorse internazionali del programma delle nazioni unite (2011)” e in “B. K. Reck e T. E. Graedel, *Science*, vol. 337 p. 690-695 (2012)”.

9 8 7 6 5 4 3 2 1
2027 2026 2025 2024 2023

Le cifre sulla destra indicano il numero e l'anno dell'ultima ristampa effettuata

A norma di legge è vietata la riproduzione,
anche parziale, del presente volume o parte
di esso con qualsiasi mezzo.

L'Editore

L'Editore ha effettuato quanto in suo po-
tere per richiedere il permesso di ripro-
duzione del materiale di cui non è titolare del
copyright e resta comunque a disposizione
di tutti gli eventuali aventi diritto.

Fotocomposizione:

Grafic&Design – Volla (Napoli)

Stampato presso la:

Print Sprint S.r.l. – Napoli

per conto della

EdiSES Edizioni S.r.l. – Piazza Dante, 89 – Napoli

www.edisesuniversita.it

assistenza.edises.it

ISBN 978 88 7959 971 9

I curatori, l'editore e tutti coloro in qualche modo coinvolti nella preparazione o pubblicazione di quest'opera hanno posto il massimo impegno per garantire che le informazioni ivi contenute siano corrette, compatibilmente con le conoscenze disponibili al momento della stampa; essi, tuttavia, non possono essere ritenuti responsabili dei risultati dell'utilizzo di tali informazioni e restano a disposizione per integrare la citazione delle fonti, qualora incompleta o imprecisa.

Realizzare un libro è un'operazione complessa e, nonostante la cura e l'attenzione poste dagli autori e da tutti gli addetti coinvolti nella lavorazione dei testi, l'esperienza ci insegna che è praticamente impossibile pubblicare un volume privo di imprecisioni. Saremo grati ai lettori che vorranno inviarci le loro segnalazioni e/o suggerimenti migliorativi sulla piattaforma assistenza.edises.it

CURATORI

Hanno collaborato all'edizione italiana:

STEFANO ANTONIUTTI
Università degli Studi di Venezia

ANDREA BIFFIS
Università degli Studi di Padova

DANIELE ALESSANDRO CAUZZI
Università degli Studi di Parma

REMEDIOS CORTESE
Università degli Studi di Palermo

ELIANO DIANA
Università degli Studi di Torino

FABRIZIA FABRIZI DE BIANI
Università degli Studi di Siena

FABRIZIA GREPIONI
Università degli Studi di Bologna

LEDI MENABUE
Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia

ANTONIO PRESTIANNI
Università degli Studi di Palermo

FRANCESCO RUFFO
Università degli Studi di Napoli

ADRIANA SACCONI
Università degli Studi di Genova

ROBERTO SCHIMENTI
Università degli Studi di Palermo

Coordinamento e revisione a cura di:

DARIO DUCA
Università degli Studi di Palermo

SOMMARIO

CAPITOLO 1	La struttura elettronica dell'atomo	1
CAPITOLO 2	La tavola periodica	19
CAPITOLO 3	Legame covalente e spettroscopia molecolare	41
CAPITOLO 4	Il legame metallico e le leghe	85
CAPITOLO 5	Il legame ionico e le strutture dei solidi ionici	99
CAPITOLO 6	Perché i composti esistono - La termodinamica dei composti inorganici	125
CAPITOLO 7	Sistemi solvente e comportamento acido-base	153
CAPITOLO 8	Ossidорiduzioni	181
CAPITOLO 9	Andamenti periodici	211
CAPITOLO 10	Idrogeno	243
CAPITOLO 11	Elementi del gruppo 1: I metalli alcalini	263
CAPITOLO 12	Elementi del gruppo 2: I metalli alcalino terrosi	289
CAPITOLO 13	Elementi del gruppo 13	311
CAPITOLO 14	Elementi del gruppo 14	335
CAPITOLO 15	Elementi del gruppo 15: Gli pnictogeni	379
CAPITOLO 16	Elementi del gruppo 16: I calcogeni	427
CAPITOLO 17	Elementi del gruppo 17: Gli alogeni	473
CAPITOLO 18	Elementi del gruppo 18: Gas nobili	507
CAPITOLO 19	Complessi dei metalli di transizione	519
CAPITOLO 20	Metalli di transizione 3d	559
CAPITOLO 21	Metalli di transizione 4d e 5d	607
CAPITOLO 22	Elementi del gruppo 12	633
CAPITOLO 23	Chimica organometallica	645
CAPITOLO 24	Gli elementi delle terre rare e degli attinidi	691w
Appendici		A-1
Indice analitico		I-1



INDICE GENERALE

Che cos'è la Chimica Inorganica Descrittiva?	xii	3.3 Carica formale	44
Prefazione	xv	3.4 Il modello basato sulla repulsione delle coppie elettroniche nel guscio di valenza (VSEPR)	45
Dediche	xix	3.5 La teoria del legame di valenza	50
CAPITOLO 1		3.6 Introduzione agli orbitali molecolari	53
La struttura elettronica dell'atomo	1	3.7 Orbitali molecolari delle molecole biatomiche del periodo 1	55
Focus: L'importanza dei lantanidi	1	3.8 Orbitali molecolari delle molecole biatomiche del periodo 2	57
1.1 Il modello quantistico	2	3.9 Orbitali molecolari delle molecole biatomiche etero-nucleari	62
1.2 Forma degli orbitali atomici	4	3.10 Sostanze solide covalenti	64
1.3 L'atomo poli-elettronico	8	3.11 Forze intermolecolari	66
1.4 Configurazioni elettroniche degli ioni	13	3.12 Simmetria molecolare	70
1.5 Proprietà magnetiche degli atomi	15	3.13 Simmetria e spettroscopia vibrazionale	76
CAPITOLO 2		3.14 <i>Bonding Continuum</i>	80
La tavola periodica	19	CAPITOLO 4	
Focus: La chimica bioinorganica	19	Il legame metallico e le leghe	85
2.1 Organizzazione della tavola periodica moderna	20	Focus: Compositi a matrice metallica	85
2.2 Esistenza degli elementi	23	4.1 Il legame metallico	86
2.3 Stabilità degli elementi e dei rispettivi isotopi	24	4.2 Modelli di legame	87
2.4 Classificazione degli elementi	28	4.3 Struttura dei metalli	89
2.5 Proprietà periodiche: raggio atomico	31	4.4 Celle unitarie	92
2.6 Proprietà periodiche: energia di ionizzazione	35	4.5 Leghe	93
2.7 Proprietà periodiche: affinità elettronica	37	4.6 Nanoparticelle metalliche	95
CAPITOLO 3		4.7 Proprietà magnetiche dei metalli	95
Legame covalente e spettroscopia molecolare	41	CAPITOLO 5	
Focus: L'effetto serra	41	Il legame ionico e le strutture dei solidi ionici	99
3.1 Le strutture di Lewis	42	Focus: Supercondutività e composti ionici	99
3.2 Ordine di legame parziale	44	5.1 Il modello ionico e le dimensioni degli ioni	100

5.2	Polarizzazione e covalenza	102	CAPITOLO 8		
5.3	Strutture dei cristalli ionici	106	Ossidорiduzioni	181	
5.4	Sali idrati	113	Focus: Svelare i segreti della natura	181	
5.5	Composti ionici isostrutturali	114	8.1	Terminologia delle reazioni di ossidoriduzione	182
5.6	Perovskiti	117	8.2	Regole sui numeri di ossidazione	183
5.7	Spinelli	118	8.3	Determinazione dei numeri di ossidazione dalle elettronegatività	184
5.8	Difetti e composti non stechiometrici	119	8.4	Differenza tra numero di ossidazione e carica formale	186
CAPITOLO 6					
Perché i composti esistono – La termodinamica dei composti inorganici					
		125	8.5	Variazioni periodiche dei numeri di ossidazione	187
Focus: Contro le convenzioni: composti ionici di anioni metallici					
		125	8.6	Equazioni di ossidoriduzione	188
6.1	Termodinamica della formazione di composti	126	8.7	Aspetti quantitativi delle semi-reazioni	192
6.2	Formazione di composti ionici	134	8.8	Potenziali d'elettrodo come funzioni termodinamiche	193
6.3	Solidi ionici inesistenti	137	8.9	Diagrammi di Latimer (diagrammi del potenziale di riduzione)	195
6.4	Termodinamica dei processi di dissoluzione dei solidi ionici	139	8.10	Diagrammi di Frost (diagrammi dello stato di ossidazione)	197
6.5	Energia reticolare e relative dimensioni e cariche ioniche	142	8.11	Diagrammi di Pourbaix (E°/pH)	200
6.6	Formazione di composti covalenti	144	8.12	Ossidорiduzioni nelle sintesi	204
6.7	Fattori termodinamici e cinetici	146	8.13	Aspetti biologici	206
CAPITOLO 7					
Sistemi solvente e comportamento acido-base					
		153	CAPITOLO 9		
Focus: Solventi green per il futuro					
		153	Andamenti periodici	211	
7.1	Solventi	154	Focus: La tavola periodica è costituita soltanto da gruppi e periodi?	211	
7.2	Acidi e basi di Brønsted-Lowry	158	9.1	Andamenti periodici	212
7.3	Andamenti del comportamento acido-base	163	9.2	Andamenti periodici nel legame chimico	215
7.4	Reazioni acido-base degli ossidi	168	9.3	Serie isoelettroniche nei composti covalenti	219
7.5	Teoria di Lewis	170	9.4	Analogie tra gruppi (n) e ($n + 10$)	221
7.6	Teoria acido-base Hard-Soft: paradigma di Pearson	171	9.5	Relazioni diagonali	227
7.7	Applicazioni del paradigma HSAB	173	9.6	Mossa del cavallo	229
7.8	Aspetti biologici	176	9.7	Relazione dei primi attinidi con i metalli di transizione	233

9.8 Relazione lantanidica	233	11.13 Aspetti biologici	285
9.9 Elementi "Combo"	235	11.14 Schema di reattività degli elementi	285
9.10 Aspetti biologici	239		
CAPITOLO 10			
Idrogeno	243	CAPITOLO 12	
Focus: Il legame a idrogeno - il vero "agente speciale"	243	Elementi del gruppo 2: I metalli alcalino terrosi	289
10.1 Isotopi dell'idrogeno	244	Focus: Calcio e magnesio - un altro bilanciamento biologico	289
10.2 Risonanza magnetica nucleare	246	12.1 Tendenze generali degli elementi nel gruppo	291
10.3 Proprietà dell'idrogeno	247	12.2 Caratteristiche dei composti dei metalli alcalino terrosi	292
10.4 Ione triidrogeno	250	12.3 Tendenze negli ossidi dei metalli alcalino terrosi	296
10.5 Idruri	252	12.4 Berillio	297
10.6 Acqua e legame a idrogeno	256	12.5 Magnesio	298
10.7 Clatrati	257	12.6 Calcio carbonato	300
10.8 Schema di reattività dell'elemento	260	12.7 Cemento	302
CAPITOLO 11			
Elementi del gruppo 1: I metalli alcalini	263	12.8 Calcio cloruro	303
Focus: Il bilanciamento ione sodio - ione potassio nelle cellule viventi	263	12.9 Calcio solfato	304
11.1 Tendenze generali degli elementi nel gruppo	265	12.10 Calcio carburo	304
11.2 Caratteristiche dei composti dei metalli alcalini	266	12.11 Aspetti biologici	305
11.3 Tendenze negli ossidi dei metalli alcalini	269	12.12 Schema di reattività degli elementi	307
11.4 Solubilità dei sali dei metalli alcalini	271		
11.5 Litio	274	CAPITOLO 13	
11.6 Sodio	277	Elementi del gruppo 13	311
11.7 Sodio idrossido	278	Focus: L'alluminio: uno ione tossico	311
11.8 Sodio cloruro	280	13.1 Tendenze generali degli elementi nel gruppo	312
11.9 Sodio carbonato e sodio idrogenocarbonato	280	13.2 Boro	313
11.10 Potassio	282	13.3 Boruri	315
11.11 Potassio cloruro	283	13.4 Borani	316
11.12 Lo ione ammonio come ione pseudo-metallo alcalino	284	13.5 Alogenuri di boro	320
		13.6 Alluminio	322
		13.7 Alogenuri di alluminio	327
		13.8 Allume potassico	328
		13.9 Alluminuri	329
		13.10 Aspetti biologici	330
		13.11 Schema di reattività degli elementi	331

CAPITOLO 14**Elementi del gruppo 14** **335**

Focus: *Cermet - I più resistenti tra i materiali*

14.1 Tendenze generali degli elementi nel gruppo	336
14.2 Differenze tra carbonio e silicio	337
14.3 Carbonio	339
14.4 Isotopi del carbonio	343
14.5 Carburi	344
14.6 Monossido di carbonio	348
14.7 Diossido di carbonio	350
14.8 Carbonati e idrogenocarbonati	352
14.9 Solfuri di carbonio	354
14.10 Alogenuri di carbonio	354
14.11 Metano	356
14.12 Cianuri	357
14.13 Silicio	358
14.14 Diossido di silicio	360
14.15 Silicati	362
14.16 Alluminosilicati	364
14.17 Siliconi	367
14.18 Stagno e piombo	368
14.19 Aspetti biologici	371
14.20 Schema di reattività degli elementi	374

CAPITOLO 15**Elementi del gruppo 15:
Gli pnictogeni** **379**

Focus: *L'essenziale legame fosforo-ossigeno*

15.1 Tendenze generali degli elementi nel gruppo	380
15.2 Differenze nella chimica dell'azoto e del fosforo	381
15.3 Panoramica sulla chimica dell'azoto	384
15.4 Azoto	386
15.5 Idruri di azoto	387
15.6 Ioni contenenti azoto	394
15.7 Ione ammonio	396

15.8 Ossidi di azoto	397
15.9 Alogenuri di azoto	402
15.10 Acido nitroso e nitriti	402
15.11 Acido nitrico e nitrati	403
15.12 Panoramica sulla chimica del fosforo	407
15.13 Fosforo	408
15.14 Fosfina	411
15.15 Ossidi di fosforo	411
15.16 Cloruri di fosforo	412
15.17 Ossiacidi di fosforo e fosfati	414
15.18 Pnicturi	417
15.19 Aspetti biologici	418
15.20 Schema di reattività degli elementi	421

CAPITOLO 16**Elementi del gruppo 16:
I calcogeni** **427**

Focus: *La degenerazione maculare e l'ossigeno singoletto*

16.1 Tendenze generali degli elementi nel gruppo	429
16.2 Differenze nella chimica dell'ossigeno e dello zolfo	430
16.3 Allotropi dell'ossigeno	431
16.4 L'ossigeno e l'atmosfera	436
16.5 Legami nei composti covalenti dell'ossigeno	438
16.6 Andamenti nelle proprietà degli ossidi	440
16.7 Ossidi dell'idrogeno	442
16.8 Idrossidi	444
16.9 Allotropi dello zolfo	445
16.10 Panoramica della chimica dello zolfo	446
16.11 Solfuro di idrogeno	450
16.12 Solfuri	452
16.13 Ossidi dello zolfo	454
16.14 Solfiti	457
16.15 Acido solforico	458
16.16 Solfati e idrogenosolfati	460
16.17 Altri ossoanioni dello zolfo	461

16.18 Alogenuri dello zolfo	463	18.2 Elio	510
16.19 Composti zolfo-azoto	466	18.3 Composti di elio, argon e kripton	511
16.20 Selenio	466	18.4 Fluoruri di xenon	511
16.21 Aspetti biologici	467	18.5 Ossidi di xenon	515
16.22 Schema di reattività degli elementi	468	18.6 Altri composti dello xenon	516
CAPITOLO 17		18.7 Aspetti biologici	516
Elementi del gruppo 17:		18.8 Schema di reattività degli elementi	517
Gli alogeni	473		
Focus: Sperimentare con l'atmosfera - Il buco nell'ozono antartico	473		
17.1 Tendenze generali degli elementi nel gruppo	475	CAPITOLO 19	
17.2 Diversità tra la chimica del fluoro e quella degli altri alogeni	476	Complessi dei metalli di transizione	519
17.3 Alogenuri	478	Focus: I complessi del platino e la cura del cancro	519
17.4 Fluoro	482	19.1 Metalli di transizione	521
17.5 Fluoruro di idrogeno e acido fluoridrico	484	19.2 Introduzione ai complessi dei metalli di transizione	522
17.6 Panoramica sulla chimica del cloro	486	19.3 Stereochemica	523
17.7 Cloro	487	19.4 Isomeria nei complessi dei metalli di transizione	525
17.8 Acido cloridrico	489	19.5 Nomenclatura dei complessi dei metalli di transizione	528
17.9 Ossidi del cloro	489	19.6 Una panoramica delle teorie di legame per i composti dei metalli di transizione	530
17.10 Ossiacidi e ossoanioni del cloro	491	19.7 Teoria del campo cristallino	532
17.11 Composti interalogeno e ioni poliallogenuri	495	19.8 Successi della teoria del campo cristallino	538
17.12 Ione cianuro come ione pseudo-alogenuro	498	19.9 Approfondimento sugli spettri elettronici	542
17.13 Aspetti biologici	499	19.10 Teoria del campo dei leganti	546
17.14 Schema di reattività degli elementi	502	19.11 Fattori termodinamici e cinetici	548
CAPITOLO 18		19.12 Sintesi dei composti di coordinazione	549
Elementi del gruppo 18:		19.13 Meccanismi di reazione	550
Gas nobili	507	19.14 Complessi di coordinazione e concetti acido-base <i>hard-soft</i> (HSAB)	554
Focus: L'elio - un gas sempre più raro	507	19.15 Aspetti biologici	555
18.1 Tendenze generali degli elementi nel gruppo	508		

CAPITOLO 20

Metalli di transizione 3d	559
Focus: Il ferro è al centro di tutto	559
20.1 Descrizione generale dei metalli di transizione 3d	560
20.2 Gruppo 4: titanio	562
20.3 La triade vanadio-cromo-manganese	563
20.4 Gruppo 5: vanadio	564
20.5 Gruppo 6: cromo	564
20.6 Gruppo 7: manganese	571
20.7 La tetrade ferro-cobalto-nichel-rame	575
20.8 Gruppo 8: ferro	576
20.9 Gruppo 9: cobalto	586
20.10 Gruppo 10: nichel	590
20.11 Gruppo 11: rame	592
20.12 Aspetti biologici	598
20.13 Schema di reattività degli elementi	601

CAPITOLO 21

Metalli di transizione 4d e 5d	607
Focus: Batteri e virus: in guardia! L'argento uccide	607
21.1 Confronto tra i metalli di transizione	609
21.2 Caratteristiche dei metalli di transizione pesanti	610
21.3 Gruppo 4: zirconio e afnio	613
21.4 Gruppo 5: niobio e tantalio	615
21.5 Gruppo 6: molibdeno e tungsteno	617
21.6 Gruppo 7: tecnezio e renio	620
21.7 I metalli del gruppo del platino	622
21.8 Gruppo 8: rutenio e osmio	623
21.9 Gruppo 9: rodio e iridio	624
21.10 Gruppo 10: palladio e platino	624
21.11 Gruppo 11: argento e oro	625
21.12 Aspetti biologici	629

CAPITOLO 22

Elementi del gruppo 12	633
Focus: Ossidi metallici per la protezione solare	633
22.1 Tendenze generali degli elementi nel gruppo	635
22.2 Zinco e cadmio	636
22.3 Mercurio	639
22.4 Aspetti biologici	641
22.5 Schema di reattività degli elementi	643

CAPITOLO 23

Chimica organometallica	645
Focus: L'estrema tossicità del dimetilmercurio	645
23.1 Introduzione ai composti organometallici	646
23.2 Nomenclatura dei composti organometallici	647
23.3 Conteggio elettronico	648
23.4 Solventi in chimica organometallica	649
23.5 Composti organometallici dei gruppi principali	650
23.6 Composti organometallici dei metalli di transizione	658
23.7 Composti carbonilici dei metalli di transizione	662
23.8 Sintesi e proprietà di composti metallo-carbonili	667
23.9 Reazioni dei composti carbonilici dei metalli di transizione	669
23.10 Altri composti carbonilici	670
23.11 Complessi con leganti fosfinici	672
23.12 Complessi con leganti alchilici, alchenici, e alchinici	673
23.13 Complessi con allili e 1,3-butadiene	676
23.14 Metalloceni	677
23.15 Complessi con leganti η^6 -areni	679
23.16 Complessi con ciclooctatriene e cicloottatetraene	680

23.17 Flussionalità	680	Appendice 3	Energie di alcuni legami	A-16
23.18 Composti organometallici nella catalisi industriale	681	Appendice 4	Energie di ionizzazione di alcuni metalli	A-18
23.19 Aspetti biologici	686	Appendice 5	Affinità elettroniche di alcuni non-metalli	A-20

CAPITOLO 24 DISPONIBILE ON LINE**Gli elementi delle terre rare e degli attinidi****691w**

Focus: Uranio arricchito e impoverito

691w

24.1 Elementi del gruppo 3	693w	Appendice 7	Alcune entalpie di idratazione	A-22
24.2 Lantanidi	694w	Appendice 8	Alcuni raggi ionici	A-23
24.3 Attinidi	696w	DISPONIBILE ON LINE		
24.4 Uranio	700w	Appendice 9	Potenziali di riduzione standard per alcune semi-celle	
24.5 Elementi post-attinidi	702w			
24.6 Aspetti biologici	703w			A-25w

APPENDICI

Appendice 1	Proprietà termodinamiche di alcuni composti inorganici	A-1
Appendice 2	Densità di carica di alcuni ioni	A-13

DISPONIBILE ON LINE

Appendice 10	Configurazione elettronica degli elementi	
--------------	---	--

A-35w

INDICE ANALITICO**I-1**

Che cos'è la Chimica Inorganica Descrittiva?

Tradizionalmente la chimica inorganica descrittiva illustrava le proprietà degli elementi e dei loro composti. Oggi, tuttavia, con l'aumentare dell'interesse sull'argomento, queste proprietà possono essere messe in relazione alle formule dei composti, quindi alla loro struttura, con ciò favorendo la comprensione della loro reattività. Inoltre, la chimica inorganica non è più vista come una materia isolata di carattere accademico, ma come parte della conoscenza scientifica essenziale per le nostre vite. Proprio per la necessità di contestualizzare queste novità, nel testo sono introdotti degli approfondimenti a inizio di ogni capitolo, i Focus.

In diversi corsi di laurea parte della chimica inorganica descrittiva viene affrontata il primo o il secondo anno. In questo modo gli studenti vengono a conoscenza di alcune delle proprietà fondamentali degli elementi più importanti e dei loro composti. Tali conoscenze risultano interessanti non solo per i chimici, ma anche per chi studia farmacia, medicina, geologia, scienze ambientali e altre materie scientifiche. Questo corso può, infatti, essere seguito da altri corsi che si concentrano sugli aspetti teorici e/o sull'uso della spettroscopia, con un approfondimento maggiore di quello affrontato in un testo descrittivo. In effetti, i corsi teorici si sviluppano bene a partire da una base di conoscenze descrittive; senza tali conoscenze la teoria diventa sterile e poco interessante.

Questo libro è stato scritto per trasmettere alle nuove generazioni l'interesse per la chimica inorganica descrittiva. Quindi i commenti dei lettori (studenti o professori) saranno apprezzati. Gli indirizzi e-mail degli autori inglesi sono: grcanham@grenfell.mun.ca e T.L.Overton@hull.ac.uk.

PREFAZIONE

La Chimica Inorganica Descrittiva va oltre l'interesse accademico; è una parte fondamentale delle nostre vite.

L'importanza della chimica inorganica nelle nostre vite va via via aumentando. La chimica inorganica descrittiva è importante; essa tratta dello studio delle proprietà degli elementi e dei composti, e di come tali proprietà siano correlate ai principi chimici fondamentali. La nostra civiltà dipende da molti elementi, in particolare i metalli. Molti di questi elementi svolgono ruoli unici nei processi ambientali e biologici. Nella nostra società usa-e-getta, molti dei metalli più utilizzati sono riciclati, tuttavia per la maggior parte dei metalli la percentuale di riciclo è generalmente bassa. Ovviamente le risorse di cui disponiamo nel nostro pianeta sono limitate; è quindi necessario riciclare i metalli, in modo che le generazioni future abbiano a loro disposizione questi elementi. In questo testo sono trattate le conoscenze fondamentali riguardo agli elementi in alcuni dei contesti ambientali, biochimici e industriali. Il testo, nello specifico, presenta le seguenti caratteristiche principali:

Focus: Ogni capitolo comincia con un *Focus*, un aspetto della chimica inorganica che in un modo o nell'altro ci riguarda. Ognuno di questi Focus è scritto per indurre alla riflessione e si lega a un argomento trattato nel capitolo.

Esempi con risposta: Sparsi nei capitoli sono presenti numerosi *esempi* di domande ed esercizi a cui viene fornita una *risposta* commentata, in modo che gli studenti comprendano come applicare i principi che vengono trattati.

Nuove scoperte: Sono presenti nel testo importanti scoperte, relativamente recenti, per mostrare che la chimica inorganica è “viva” e molto rilevante nei progressi compiuti nel ventunesimo secolo.

Diagrammi: Per comprendere meglio quali specie di un elemento o ione sono predominanti in specifiche condizioni, è stato utilizzato l'approccio visivo di diagrammi, dove appropriato.

MATERIALE ONLINE

Sono disponibili online:

- **Capitolo 24** Anche se lantanidi, attinidi ed elementi più pesanti suscitano un crescente interesse, la loro trattazione in corsi di base è abbastanza infrequente. Tale materiale è dunque disponibile solo in formato digitale.
- **Appendici 9 e 10** Per risparmiare spazio e carta, queste lunghe appendici sono disponibili solo in formato digitale.

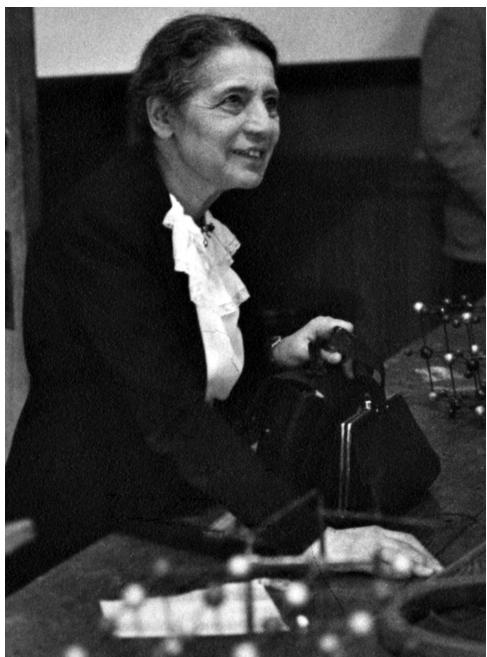
DEDICHE

La chimica è frutto dell'impegno umano. Le nuove scoperte sono il risultato del lavoro di individui e gruppi di persone entusiasti, che vogliono esplorare il mondo molecolare. Nella speranza che il lettore rimanga affascinato dalla chimica inorganica come lo siamo stati noi, abbiamo deciso di dedicare questo libro a due persone che, per motivi molto differenti, non hanno ricevuto il Premio Nobel come riconoscimento ai loro contributi scientifici.

Henry Moseley (1887–1915)

Anche se è Mendeleev a essere riconosciuto come artefice della tavola periodica, la sua versione si basava sull'aumento delle masse atomiche. In alcuni casi era quindi necessario invertire l'ordine degli elementi affinché le proprietà fossero coerenti con la posizione. Fu uno scienziato inglese, Henry Moseley, che pose la tavola periodica su basi più solide attraverso la sua scoperta che, bombardando gli elementi con elettroni, ognuno di essi emetteva dei raggi X di lunghezza d'onda caratteristica. Le lunghezze d'onda ottenute erano infatti correlate tra loro per mezzo di una formula che assegnava un numero intero a ogni elemento. Oggi sappiamo che tale numero è il numero di protoni dell'elemento. Stabilendo i numeri atomici degli elementi, i chimici furono in grado di comprendere l'organizzazione corretta della tavola periodica. Purtroppo, Moseley rimase ucciso nella battaglia di Gallipoli nella prima guerra mondiale. Di conseguenza, uno degli scienziati più promettenti del ventesimo secolo morì all'età di 27 anni. Il famoso scienziato americano Robert Milliken ha commentato: "Se la guerra in Europa avesse avuto come conseguenza anche solo la perdita di questa giovane vita, questa, da sola, la renderebbe uno dei crimini più orrendi e irreparabili della storia". Purtroppo, il Premio Nobel è conferito solo agli scienziati in vita. Nel 1924 fu avanzata l'ipotesi per un Premio Nobel per la scoperta dell'elemento 43, a cui si voleva assegnare il nome moseleio; sfortunatamente tale scoperta risultò infondata, proprio attraverso l'uso del metodo sviluppato grazie alla scoperta dello stesso Moseley. *N.d.R.*: L'elemento 43, il tecnezio-97, verrà scoperto solo 13 anni dopo da Carlo Perrier ed Emilio Segrè presso l'allora Regio Istituto di Fisica, oggi Dipartimento di Fisica e Chimica, dell'Università di Palermo.





Lise Meitner (1878–1968)

Negli anni trenta del secolo scorso gli scienziati bombardavano gli atomi degli elementi pesanti come l'uranio con particelle subatomiche nel tentativo di scoprire nuovi elementi ed estendere così la tavola periodica. La scienziata Lise Meitner condivise con Otto Hahn la guida del gruppo di ricerca tedesco che lavorava alla sintesi di nuovi elementi. Tale gruppo supponeva di aver sintetizzato nove nuovi elementi. Poco dopo la scoperta, Meitner fu costretta a fuggire dalla Germania a causa delle sue origini ebree e si trasferì in Svezia. Hahn gli riferì che uno dei nuovi elementi aveva un comportamento chimico analogo al bario. Durante una famosa “passeggiata sulla neve” con suo nipote, il fisico Otto Frisch, Meitner intuì che un nucleo di un atomo poteva dividersi in due, proprio come una goccia d'acqua. Non c'era quindi da sorrendersi che il nuovo elemento si comportava come il bario: era proprio il bario! In questo modo nacque il concetto di fissione nucleare, e lei informò Hahn della sua idea. Quando Hahn scrisse l'articolo riguardante la scoperta, a malapena menzionò il contributo fondamentale di Meitner e

Frisch. Di conseguenza furono Hahn e il suo collega, Fritz Strassmann, che ricevettero il Premio Nobel, mentre il geniale intuito della Meitner fu ignorato. Solo di recente Lise Meitner ha ricevuto il plauso che merita, all'elemento 109 è stato infatti assegnato un nome in suo onore: meitnerio.

Letture di approfondimento

- Heilbron, J.L., *H.G.J. Moseley*, University of California Press, Berkeley, CA, 1974.
Rayner-Canham, M.F., and Rayner-Canham, G.W. *Women in Chemistry: Their Changing Roles from Alchemical Times to the Mid-Twentieth Century*, Chemical Heritage Foundation, Philadelphia, PA, 1998.
Sime, R.L., *Lise Meitner: A Life in Physics*, University of California Press, Berkeley, CA, 1996.
Weeks M.E., and Leicester, H.M. *Discovery of the Elements*, *Journal of Chemical Education*, Easton, PA, 7th edition, 1968.

CAPITOLO 5

IL LEGAME IONICO E LE STRUTTURE DEI SOLIDI IONICI

Un legame chimico si può formare anche per trasferimento di elettroni e conseguente attrazione elettrostatica tra le particelle cariche. Nei corsi di chimica generale si sottintende in genere che ci sia una divisione rigida tra legame ionico e legame covalente. In realtà esistono pochi casi di composti "puramente ionici", e il legame chimico deve piuttosto essere visto come un continuum tra gli estremi rappresentati dai legami covalente, ionico e metallico.

Focus: Superconduttorità e composti ionici

Gli strumenti per la risonanza magnetica sono ormai di uso comune in medicina. Questi strumenti – e lo strumento equivalente usato in ricerca, lo spettrometro per risonanza magnetica nucleare (NMR) – richiedono l’uso di intensi campi magnetici. Per generare questi campi magnetici sono essenziali elettromagneti con bobine costituite da superconduttori. Per “superconduttori” intendiamo sostanze in cui una corrente di elevata intensità possa passare con resistenza quasi nulla. Se si impiegasse un elettromagnete ordinario, il calore generato causerebbe il riscaldamento del magnete, fino alla possibile fusione del metallo. Per raffreddare il magnete, così da renderlo superconduttore, si fa uso dell’olio liquido (punto di ebollizione 4.2 K). L’olio liquido è molto costoso e, come vedremo nel Capitolo 18, le riserve mondiali di olio si stanno riducendo. Urge quindi la necessità di sintetizzare materiali che superconducano a temperature molto più elevate – lo scopo finale è di produrre materiali che siano superconduttori a temperatura ambiente.

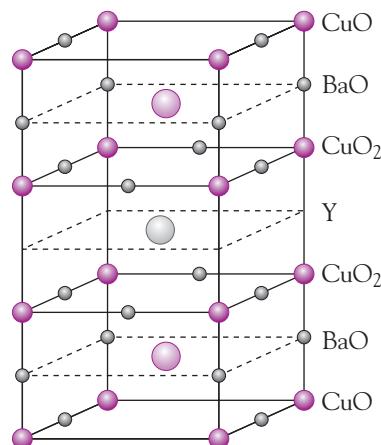
Il fenomeno della superconduttività fu scoperto da Kamerlingh Onnes. Egli scoprì che al di sotto di 4 K il mercurio diventava superconduttore. Nel 1962 furono identificate leghe superconduttrici di niobio. Oggi quasi tutte le macchine per la risonanza magnetica che si trovano negli ospedali impiegano il composto intermetallico Nb₃Sn, che diventa superconduttore al di sotto dei 30 K. Si tratta però di una temperatura ancora molto bassa, che richiede elio liquido per il raffreddamento.

La scoperta più importante fu fatta in Svizzera nel 1985, quando George Bedornz e K. Alex Müller prepararono un ossido contenente ioni lantanio, bario e rame(II). Questo composto diventa superconduttore a 35 K e Bedornz e Müller ricevettero il Premio Nobel per la Fisica per il loro lavoro. Da allora sono state sintetizzate numerose famiglie di superconduttori a base di composti ionici com-

						S	O	N	F
						B	C	N	C
						13 Al	14 Si	15 P	16 S
25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se
43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te
75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po
107 I	108 Te	109 Po	110 At	111 Fr	112 Ra	113 Nh	114 Rf	115 Ts	116 Og

- 5.1** Il modello ionico e le dimensioni degli ioni
 - 5.2** Polarizzazione e coerenza
 - 5.3** Strutture dei cristalli ionici
 - 5.4** Sali idrati
 - 5.5** Composti ionici isostrutturali
 - 5.6** Perovskiti
 - 5.7** Spinelli
 - 5.8** Difetti e composti non stechiometrici

plessi. I composti che mostrano la più alta temperatura di superconduzione (superconducono a 133 K) hanno al momento tre caratteristiche comuni: le loro strutture sono caratterizzate da un reticolo cristallino simile a quello della perovskite (vedi Paragrafo 5.6); contengono sempre ossigeno in quantità inferiore rispetto a quella stechiometrica; uno degli ioni metallici è in genere il rame. La figura sottostante mostra una rappresentazione schematica del cristallo del superconduttore di formula $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, abbreviato comunemente in YBCO. Si tratta in assoluto del primo composto sintetizzato che mostri il fenomeno della supercondutività a una temperatura superiore a quella del punto di ebollizione dell'azoto. Il superconduttore più largamente usato è il TBCCO-2223, di composizione $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$. L'acceleratore di particelle detto “*Large Hadron Collider*” (in italiano “grande collisore di adroni”) fa uso di decine di chilometri di cavi elettrici superconduttori di TBCCO-2223.



Reticolo ionico, in forma schematica, del composto superconduttore $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

5.1 Il modello ionico e le dimensioni degli ioni

Alla temperatura ambiente le sostanze covalenti possono essere solide, liquide o gassose. Tutti i composti ionici convenzionali, invece, sono solidi, e hanno le seguenti proprietà:

1. I cristalli dei composti ionici sono duri e fragili.
2. I composti ionici hanno punti di fusione elevati.
3. Allo stato fuso (se il riscaldamento non causa la loro decomposizione) i composti ionici conducono l'elettricità.
4. Molti composti ionici si sciogliono in solventi molto polari (come l'acqua) e, quando questo avviene, le soluzioni conducono l'elettricità.

Secondo il modello puramente ionico uno o più elettroni tra quelli più esterni sono stati trasferiti completamente dall'elemento a più bassa elettronegatività a quello più elettronegativo. Tale modello è sorprendentemente utile, benché sia generalmente evidente un certo grado di covalenza anche quando la differenza di elettronegatività è molto elevata.

Un confronto dei raggi atomici e ionici

Nel Capitolo 2 abbiamo visto come la dimensione degli atomi decresca andando da sinistra a destra all'interno di un periodo, come risultato dell'aumento di Z_{eff} . La trasformazione degli atomi in ioni, però, ha come effetto una significativa variazione nelle dimensioni relative. L'esempio più significativo è quello dei metalli dei gruppi principali, per i quali la formazione di un catione comporta in genere la rimozione di tutti gli elettroni esterni (di valenza). Il catione che si forma possiede solo elettroni interni. Il catione, in tal modo, sarà molto più piccolo dell'atomo di origine. Il raggio del sodio metallico, per esempio, è 186 pm, mentre il raggio del suo catione è solo 116 pm. La dimensione, in realtà, si riduce in modo più consistente. Il volume di una sfera è dato dalla formula $V = \frac{4}{3}\pi r^3$. La riduzione del raggio del sodio per effetto della ionizzazione, quindi, si traduce in un volume ionico pari a un quarto del volume dell'atomo neutro!

Nel caso degli anioni è vero il contrario: lo ione negativo è più grande dell'atomo corrispondente. Il raggio covalente dell'atomo di ossigeno, ad esempio, è 74 pm, mentre il raggio dello ione ossido è 124 pm; di conseguenza il volume cresce di cinque volte. Si può affermare che, per aggiunta di elettroni, il valore di Z_{eff} per ogni elettrone esterno sia inferiore, e che di conseguenza l'attrazione nucleare sia più debole. Ci sarà inoltre una repulsione addizionale di tipo inter-elettronico tra l'elettrone aggiunto e quelli presenti nell'atomo. L'anione sarà quindi più grande dell'atomo neutro.

È importante sottolineare che i raggi ionici non si possono misurare direttamente, e che i loro valori sono quindi soggetti a errori (di natura modellistica). Possiamo misurare, per esempio, in maniera accurata la distanza tra i centri di due ioni sodio e cloruro in un cristallo di cloruro di sodio, ma otteniamo così la somma dei due raggi. La scelta di come ripartire la distanza tra i due ioni si basa più sulla formula empirica che su una misurazione definitiva. In questo testo faremo uso, per consistenza interna, dei valori dei raggi ionici noti come valori di Shannon-Prewitt.

Andamenti nei raggi ionici

I raggi dei cationi divengono ancora più piccoli se gli ioni hanno carica multipla. Possiamo vederlo analizzando il gruppo di ioni isoelettronici riportati nella Tabella 5.1. Ognuno di questi ioni possiede un totale di 10 elettroni ($1s^22s^22p^6$). La sola differenza è nel numero di protoni nel nucleo: maggiore è il valore del numero di protoni, più elevata la carica nucleare efficace, Z_{eff} , e più forte l'attrazione tra elettroni e nucleo, quindi più piccolo è lo ione.

La Tabella 5.2 mostra che, per una serie isoelettronica di anioni, più piccola è la carica nucleare e più grande è l'anione. Questi anioni sono isoelettronici con i cationi della Tabella 5.1, e mostrano come gli anioni siano molto più

TABELLA 5.1 Raggi di alcuni cationi isoelettronici del periodo 3

Ione	Raggio (pm)
Na^+	116
Mg^{2+}	86
Al^{3+}	68

TABELLA 5.2 Raggi di alcuni anioni isoelettronici del periodo 2

Ione	Raggio (pm)
N^{3-}	132
O^{2-}	124
F^-	117

TABELLA 5.3 Raggi di anioni del gruppo 17

Ione	Raggio (pm)
F ⁻	119
Cl ⁻	167
Br ⁻	182
I ⁻	206

TABELLA 5.4 Punti di fusione degli alogenuri di potassio

Composto	Punto di fusione (°C)
KF	857
KCl	772
KBr	735
KI	685

grandi dei cationi. *In generale*, quindi, si può affermare che i cationi metallici siano molto più piccoli degli anioni dei non-metalli.

Nel Capitolo 2, Paragrafo 2.5, abbiamo mostrato come il raggio atomico aumenti scendendo lungo un gruppo. Anche i raggi di cationi e anioni aventi la stessa carica aumentano scendendo lungo un gruppo. La Tabella 5.3. riporta i valori per gli anioni del gruppo 17.

Andamento dei punti di fusione

Il legame ionico è il risultato dell’attrazione di uno ione da parte degli ioni circostanti all’interno del solido cristallino. Nel processo di fusione le forti attrazioni tra gli ioni devono essere, in parte, superate affinché gli ioni si possano muovere liberamente nella fase liquida. Più piccolo sarà lo ione, più corte le distanze inter-ioniche; l’attrazione elettrostatica sarà più forte e il punto di fusione maggiore. Come mostrato nella Tabella 5.3, i raggi degli anioni aumentano scendendo lungo il gruppo degli alogeni. All’aumento dei raggi corrisponde una diminuzione del punto di fusione degli alogenuri di potassio (Tabella 5.4).

Un secondo fattore, in genere cruciale, nella determinazione dei punti di fusione è la carica ionica: più elevata la carica, più elevato il punto di fusione. L’ossido di magnesio ($Mg^{2+}O^{2-}$) ha quindi un punto di fusione di 2800 °C, mentre il fluoruro di sodio (Na^+F^-), isoelettronico, fonde solamente a 993 °C.

5.2 Polarizzazione e covalenza

Nella maggior parte dei casi i composti formati da metalli e non-metalli mostrano caratteristiche ioniche; esistono però numerose eccezioni. Tali eccezioni si presentano quando gli elettroni più esterni degli anioni sono attratti così fortemente dai cationi che il legame acquista un significativo carattere covalente; la densità elettronica, cioè, è distorta nella direzione del catione. Questa distorsione dalla forma sferica di un anione ideale prende il nome di *polarizzazione*.

Il chimico Kasimir Fajans sviluppò le seguenti regole, che riassumono i fattori che favoriscono la polarizzazione degli ioni e quindi l’aumento della covalenza nell’interazione:

1. un catione piccolo e con carica elevata sarà più polarizzante.
2. Un anione grande e con carica elevata sarà più facilmente polarizzabile.
3. I cationi che non possiedono configurazione elettronica dei gas nobili saranno più polarizzanti.

Una misura del potere polarizzante di un catione è la *densità di carica*. La densità di carica è la carica dello ione (numero di unità di carica per la carica del protone in Coulomb) diviso il volume dello ione. Lo ione sodio, per esempio, ha carica pari a 1+ e un raggio ionico di 116 pm. Usando raggi in millimetri per ottenere un valore della densità di carica senza parte esponenziale, si ha

$$\text{densità di carica} = \frac{1 \times (1.60 \times 10^{-19} \text{ C})}{\left(\frac{4}{3}\right) \times \pi \times (1.16 \times 10^{-7} \text{ mm})^3} = 24 \text{ C} \cdot \text{mm}^{-3}$$

In maniera analoga si può calcolare per lo ione alluminio una densità di carica di $364 \text{ C} \cdot \text{mm}^{-3}$. Con una densità di carica molto maggiore lo ione alluminio è molto più polarizzante dello ione sodio, ed è quindi più probabile che favorisca nei suoi legami un carattere covalente.

La prima regola di Fajans

Poiché il raggio ionico è dipendente dalla carica ionica, ci accorgiamo che il valore della carica cationica è spesso una buona guida nel determinare il grado di covalenza di un semplice composto contenente uno ione metallico. All'aumentare della carica del catione aumenta la probabilità di un comportamento covalente.

Uno dei modi più ovvii per distinguere tra comportamento ionico e covalente è osservare i punti di fusione: quelli dei composti ionici (e dei solidi covalenti reticolari) sono normalmente elevati; quelli dei solidi molecolari, formati da piccole molecole con legame covalente, sono generalmente bassi. Questo diverso comportamento è illustrato da un confronto tra due ossidi di manganese: l'ossido di manganese(II), MnO , e l'ossido di manganese(VII), Mn_2O_7 . Studi sperimentali hanno confermato che l'ossido di manganese(II), alto fondente, forma un solido ionico, mentre l'ossido di manganese(VII), che è liquido a temperatura ambiente, consiste di molecole Mn_2O_7 nelle quali gli atomi sono legati tra loro in modo covalente. La Tabella 5.5 mostra come il manganese(II), ionico, possieda una densità di carica molto più bassa del manganese(VII), covalente.

La seconda regola di Fajans

Per illustrare gli effetti della dimensione degli anioni, possiamo confrontare il fluoruro di alluminio (p.f. 1290°C) e lo ioduro di alluminio (p.f. 190°C). Lo ione fluoruro, con un raggio ionico di 117 pm, è molto più piccolo dello ione ioduro, dal raggio di 206 pm. Lo ione ioduro, infatti, ha un volume che è oltre cinque volte quello dello ione fluoruro. Lo ione fluoruro non può essere polarizzato in maniera significativa dallo ione alluminio. Il legame, quindi, è essen-

TABELLA 5.5 Confronto tra l'ossido di manganese(II) e l'ossido di manganese(VII)

Composto	Punto di fusione ($^\circ\text{C}$)	Densità di carica del catione ($\text{C} \cdot \text{mm}^{-3}$)	Tipo di legame
MnO	1785	84	Ionico
Mn_2O_7	6	1238	Covalente

zialmente ionico. La densità elettronica dello ione ioduro, però, è distorta verso lo ione alluminio, ad alta densità di carica, al punto tale che il legame diventa covalente e si formano molecole di alluminio ioduro.

La terza regola di Fajans

La terza regola di Fajans riguarda i cationi che non possiedono la configurazione elettronica tipica dei gas nobili. La maggior parte dei cationi comuni, come il calcio, è caratterizzata da una configurazione elettronica uguale a quella del gas nobile che lo precede ([Ar], nel caso del calcio). Per altri ioni, però, non è così. Lo ione argento (Ag^+), che ha configurazione elettronica $[\text{Kr}]4\text{d}^{10}$, è un buon esempio (altri esempi sono Cu^+ , Sn^{2+} e Pb^{2+}). Poiché il raggio ionico (quindi la densità di carica) dello ione argento è simile a quella dello ione potassio, in un modello puramente ionico del legame ci aspetteremmo che i punti di fusione dei sali di argento fossero simili a quelli dei corrispondenti sali di potassio. La Tabella 5.6 mostra invece come il punto di fusione del cloruro di argento sia considerevolmente inferiore a quello del cloruro di potassio.

Spieghiamo il punto di fusione relativamente basso del cloruro di argento nel modo seguente. Nella fase solida gli ioni argento e gli ioni alogenuro sono disposti in un reticolo cristallino, come in qualsiasi altro composto “ionico”. Tuttavia, si può sostenere che la ridistribuzione di densità elettronica tra ogni anione e catione sia sufficientemente elevata, così che possiamo considerare che il processo di fusione coinvolga la formazione di molecole vere e proprie di alogenuro d’argento. L’energia necessaria per passare da un solido parzialmente ionico a molecole legate in maniera covalente è inferiore a quella necessaria per il normale processo di fusione di un composto ionico.

Un’altra indicazione di una differenza nei comportamenti di legame dello ione potassio e dello ione argento viene dalla loro diversa solubilità in acqua. Tutti gli alogenuri di potassio sono molto solubili in acqua, mentre cloruro, bromuro e ioduro di argento sono essenzialmente insolubili in acqua. Il processo di dissoluzione, come vedremo più avanti, comporta l’interazione delle molecole d’acqua polari con gli ioni carichi. Se la carica ionica è diminuita da una parziale condivisione di elettroni (legame covalente) tra l’anione e il catione, l’interazione ione-acqua sarà più debole e la tendenza a dissolversi sarà inferiore. Tuttavia, a differenza degli altri alogenuri d’argento, il fluoruro di argento è solubile in acqua. Questa osservazione è in accordo con la seconda regola Fajans, secondo la quale il fluoruro di argento deve possedere la polarizzazione più debole e quindi il legame maggiormente ionico tra tutti gli alogenuri d’argento.

Spesso, in chimica, vi è più di un modo per spiegare un fenomeno osservato. Questo è certamente vero per le proprietà dei composti ionici. Per illustrare questo punto, possiamo confrontare gli ossidi e i solfuri di sodio e di rame(I).

TABELLA 5.6 Confronto tra i cloruri di potassio e di argento

Composto	Punto di fusione (°C)	Densità di carica del catione (C·mm ⁻³)	Tipo di legame
KCl	770	11	Ionico
AgCl	455	15	Parzialmente covalente

Entrambi questi cationi hanno circa lo stesso raggio, eppure l'ossido di sodio e il solfuro di sodio si comportano come tipici composti ionici, reagendo con l'acqua, mentre l'ossido di rame(I) e il solfuro di rame(I) sono quasi completamente insolubili in acqua. Possiamo spiegare questo comportamento in termini della terza regola di Fajans; quando, cioè, il catione possiede una configurazione elettronica che non è quella di un gas nobile, si osserva una maggiore tendenza alla covalenza. In alternativa si può utilizzare il concetto di elettronegatività di Pauling, e dire che la differenza di elettronegatività di 2.5 per l'ossido di sodio è indice di un legame prevalentemente ionico, mentre il valore di 1.5 per l'ossido di rame(I) è indice di un legame a maggior carattere covalente.

Il confine ionico-covalente

Come già discusso nel Capitolo 3, Paragrafo 3.14, purtroppo non è sempre possibile prevedere con certezza un “confine” tra il comportamento ionico e covalente dei composti solidi di metalli e non-metalli. Per la prima regola di Fajans l'aumento della carica del catione, per esempio, produce un aumento della densità di carica, che favorirà un comportamento covalente. Tuttavia, come previsto dalla seconda regola di Fajans, anche l'anione ha un ruolo: pertanto, all'aumentare dello stato di ossidazione del metallo, lo ioduro è solitamente l'alogenuro che possiede il più basso punto di fusione, seguono quindi il bromuro, poi il cloruro e infine il fluoruro e l'ossido.

In soluzione acquosa i cationi 1+ e 2+ si trovano di frequente come cationi idrati, il catione 2+ in particolare come unità ottaedrica $[M(OH_2)_6]^{2+}$. Per ioni 3+, $[M(OH_2)_6]^{3+}$, come l'alluminio (vedi Capitolo 13, Paragrafo 13.6) e il ferro(III) (vedi Capitolo 20, Paragrafo 20.8), i cationi idrati perdono facilmente uno ione idrogeno per dare una soluzione acida e ridurre in questo modo la carica dell'aggregato:



Non esistono in soluzione ioni metallici liberi con stati di ossidazione elevati. Gli ioni metallici, in questi casi, possono ridurre la carica attraverso la formazione di osso-cationi. Il vanadio(IV), ad esempio, in soluzione si trova come ione vanadile, $[VO]^{2+}$, o, più correttamente, $[VO(OH_2)_5]^{2+}$ (vedi Capitolo 20, Paragrafo 20.4), mentre l'uranio(VI) si trova sotto forma di ione uranile idratato, $[UO_2]^{2+}$ (vedi Capitolo 24, Paragrafo 24.3). Linee guida per il tipo di legame sono riportate nella Tabella 5.7.

TABELLA 5.7 Linee guida per il tipo di legame in composti ionici

Carica formale dello ione metallico	Tipo di legame predominante
+1	Ionico, eccetto che per alcuni composti del litio
+2	Ionico, eccetto che per alcuni composti di magnesio e berillio
+3	Covalente, eccetto che per alcuni ossidi e fluoruri di elementi più pesanti e cationi idrati
+4, +5	Covalente, eccetto che per alcuni ossidi e fluoruri di elementi più pesanti e ossocationi
+6	Covalente, eccetto che per alcuni ossidi e ossocationi
+7, +8	Covalente

Esempio 5.1

Il tallio forma due serie di composti, uno in cui ha carica $1+$, e uno in cui ha carica $3+$. Scrivere la formula di un alogenuro di tallio che sia presumibilmente (a) ionico o (b) covalente.

Risposta

- Lo ione metallico dovrebbe avere la carica più bassa e dovrebbe essere combinato con lo ione alogenuro meno polarizzabile, il fluoruro. La risposta è fluoruro di tallio(I), TIF .
- Lo ione metallico dovrebbe avere la carica più alta e dovrebbe essere combinato con lo ione alogenuro più polarizzabile, lo ioduro. La risposta è ioduro di tallio(III), TII_3 . ■

5.3 Strutture dei cristalli ionici

Nel Capitolo 4, Paragrafo 4.3, abbiamo mostrato quattro diverse modalità di impaccamento per gli atomi metallici. Gli stessi modi di impaccamento sono comuni anche tra i composti ionici. Generalmente gli anioni sono molto più grandi dei cationi; quindi, sono gli anioni che formano l'impalcatura del cristallo e i cationi più piccoli si inseriscono nelle cavità (chiamate *interstizi*) tra gli anioni. Prima di discutere i particolari tipi di impaccamento, tuttavia, dovremmo considerare i principi generali che si applicano ai reticolii ionici:

- Si assume che gli ioni siano sfere cariche, incomprimibili e non polarizzabili. Abbiamo visto che di solito c'è un certo grado di covalenza in tutti i composti ionici, ma il modello a sfere rigide sembra funzionare abbastanza bene per la maggior parte dei composti che classifichiamo come ionici.
- Gli ioni cercano di circondarsi del maggior numero possibile di ioni di carica opposta, alla minore distanza possibile. Questo principio è di particolare importanza per il catione. Solitamente, nel tipo di impaccamento adottato, il catione è grande a sufficienza perché gli anioni possano circondarlo senza toccarsi tra loro.
- Il rapporto catione-anione deve riflettere la composizione chimica del composto. Ad esempio la struttura cristallina del cloruro di calcio, CaCl_2 , deve essere costituita da una impalcatura di anioni cloruro, e da un numero di ioni calcio, pari alla metà di quello degli anioni, che va a collocarsi negli interstizi del reticolo cristallino.

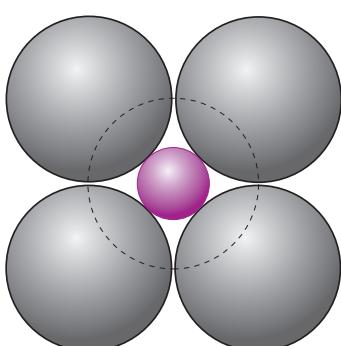


FIGURA 5.1 Rappresentazione di sei anioni che circondano un catione (il tratteggio rappresenta due anioni, posti uno sopra e uno sotto il piano del foglio).

Impaccamento degli ioni e rapporto tra i raggi

Come indicato al punto 2, il tipo di impaccamento adottato da un composto ionico è determinato in genere dalle dimensioni relative degli ioni. La Figura 5.1 mostra quattro sfere piene, che rappresentano gli anioni di parte di una disposizione cubica a corpo centrale, e un cerchio tratteggiato che rappresenta gli anioni al di sotto e al di sopra del piano. Per adattarsi esattamente

TABELLA 5.8 Intervalli dei rapporti tra i raggi corrispondenti a diversi arrangiamenti ionici

Intervallo nei valori r^+/r^-	Numero di coordinazione preferito	Nome
0.732-0.999	8	Cubico
0.414-0.732	6	Ottaedrico
0.225-0.414	4	Tetraedrico

nello spazio tra questi sei anioni, il catione deve avere le dimensioni della sfera più piccola ombreggiata. Utilizzando il teorema di Pitagora, calcoliamo un rapporto ottimale raggio-catione/raggio-anione pari a 0.414. Il valore numerico, r^+/r^- , è detto *rapporto tra i raggi*.

Se il catione è più grande, e il rapporto tra i raggi è superiore al valore ottimale di 0.414, gli anioni saranno costretti ad allontanarsi l'uno dall'altro. In realtà questo accade nella maggioranza dei casi, determinando l'aumento della distanza anione-anione e la conseguente diminuzione della repulsione eletrostatica tra gli anioni. Tuttavia, quando il rapporto tra i raggi raggiunge il valore di 0.732, diventa possibile per otto anioni disporsi intorno al catione. Viceversa, se il rapporto tra i raggi è inferiore a 0.414, gli anioni saranno a contatto e i cationi "balleranno" all'interno della cavità centrale, risultando lo spazio a loro disposizione troppo grande. Perché questo non avvenga, gli anioni si riorganizzano per formare cavità più piccole, circondate da soli quattro anioni. Una sintesi dei rapporti tra i raggi e delle diverse disposizioni geometriche degli anioni intorno ai cationi è indicata nella Tabella 5.8.

Arrangiamento cubico

Il modo migliore per descrivere un reticolo ionico è quello di considerare prima la disposizione degli anioni, e poi di valutare il numero di coordinazione degli interstizi nel reticolo anionario. Il tipo di impaccamento di anioni che può ospitare i cationi più grandi è quello cubico semplice. Se consideriamo la semplice cella elementare cubica, con una sfera su ciascun vertice del cubo, il catione può trovare posto al centro del cubo.

L'esempio classico è il *cloruro di cesio*, e questo composto dà il nome al tipo di reticolo. Gli anioni cloruro adottano una semplice disposizione cubica degli anioni, con i cationi posti ognuno al centro di un cubo. Nel cloruro di cesio il rapporto tra i raggi è pari a 0.934; ciò indica che i cationi sono sufficientemente grandi da evitare che gli anioni siano a contatto tra loro. Per rendere più chiara la disposizione relativa degli ioni nei corrispondenti solidi ionici, utilizzeremo delle rappresentazioni schematiche ottenute sovrapponendo ai reticolli cristallini, idealmente formati da punti, piccole sfere rappresentanti gli ioni. In questi diagrammi le sfere che rappresentano gli ioni sono state ridotte in dimensione e sono state inserite linee continue per rappresentare i punti di contatto tra gli ioni. I *diagrammi reticolari* mostrano i numeri di coordinazione degli ioni più chiaramente di quanto non facciano le rappresentazioni con riempimento dello spazio (*space-filling*). Danno però l'impressione, errata, che il solido ionico sia costituito perlopiù da spazio vuoto, mentre nella realtà è costituito da ioni di raggio anche molto diverso e impacciati in maniera compatta. La struttura del cloruro di cesio, secondo questo tipo di diagramma, è mostrata nella Figura 5.2.

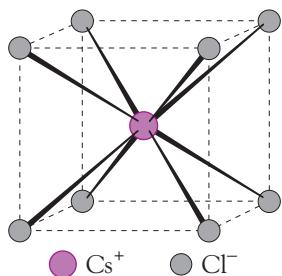


FIGURA 5.2 Struttura del cloruro di cesio. [Adattato da A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed. (New York: Oxford University Press, 1984), p. 246].

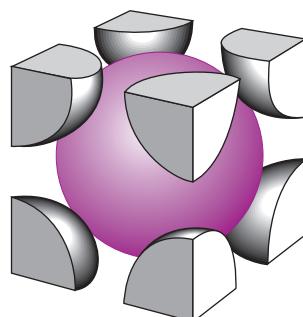


FIGURA 5.3 Cella elementare del cloruro di cesio [Adattata da G. Rayner-Canham et al., *Chemistry: A Second Course* (Don Mills, ON, Canada: Addison-Wesley, 1989), p. 72].

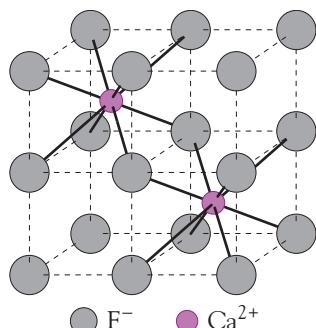


FIGURA 5.4 Particolare della struttura del fluoruro di calcio.

Nel Capitolo 4, Paragrafo 4.4, abbiamo visto che per i metalli, quando il tipo di impaccamento cristallino e la densità sono noti, è possibile calcolare il raggio metallico dell'elemento. Per i composti ionici che adottano la struttura del cloruro di cesio possiamo, analogamente, determinare le dimensioni della cella unitaria e dei raggi ionici di uno o l'altro degli ioni.

La cella elementare del cloruro di cesio è mostrata in Figura 5.3; essa contiene uno ione cesio e $8(\frac{1}{8})$ ioni cloruro. Ogni cella unitaria, quindi, contiene in totale un'unità formula (corretta stechiometria del composto cristallino). Il catione cesio separa gli anioni cloruro, in modo tale che gli ioni sono a contatto lungo una diagonale del cubo, da un vertice a quello opposto passando per il centro. Questa diagonale ha una lunghezza pari alla somma di due raggi anionici e due raggi cationici.

Se il rapporto stechiometrico catione:anione non è 1:1, allora lo ione presente in quantità minore occupa solo una parte degli spazi. Un buon esempio è il fluoruro di calcio, CaF_2 , in cui il rapporto catione:anione è 1:2. È questa la struttura della *fluorite*, che prende il nome dal minerale fluoruro di calcio. Ogni ione calcio è circondato da otto ioni fluoruro, analogamente a quanto si osserva nella struttura del cloruro di cesio. Tuttavia, solo una ogni due possibili posizioni è occupata dai cationi (la seconda rimane vuota), e il rapporto stechiometrico catione:anione, pari a 1:2, è in tal modo conservato (Figura 5.4).

È possibile anche avere cationi e anioni nel rapporto 2:1, come si osserva nell'ossido di litio. La struttura si basa nuovamente sul reticolo del cloruro di cesio, ma questa volta un sito anionario ogni due è vuoto. Poiché i siti interstiziali non occupati nella struttura dell'ossido di litio sono opposti a quelli lasciati vuoti nella struttura del fluoruro di calcio (fluorite), il nome dato a questo tipo di struttura è *antifluorite*.

Arrangiamento ottaedrico

Quando il rapporto tra i raggi scende sotto 0.732, gli anioni nella struttura del cloruro di cesio non sono più tenuti separati per effetto dei cationi. Le potenziali repulsioni tra gli anioni fanno sì che la geometria ottaedrica

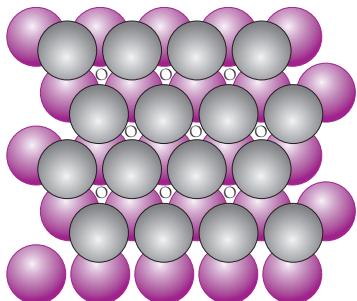


FIGURA 5.5 I primi due strati dell’impaccamento compatto di anioni; i cerchi vuoti (O) indicano le cavità ottaedriche nelle quali possono trovare posto i cationi.

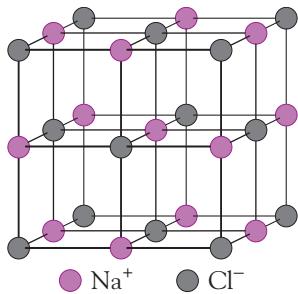


FIGURA 5.6 Struttura del cloruro di sodio, [Adattata da A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed. (New York: Oxford University Press, 1984), p. 239].

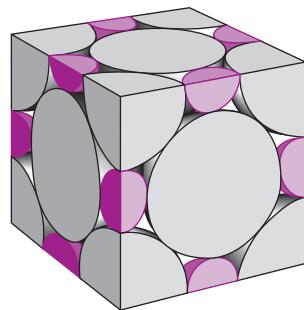


FIGURA 5.7 Cella elementare del cloruro di sodio. [Adattata da G. Rayner-Canham et al., *Chemistry: A Second Course* (Don Mills, ON, Canada: Addison-Wesley, 1989), p. 71]

diventi la preferita. Con un rapporto tra i raggi di questo tipo sei anioni possono disporsi intorno a un catione senza essere a contatto tra loro (vedi Figura 5.1). La disposizione reale degli anioni è basata sull’impaccamento cubico compatto, nel quale sono presenti cavità ottaedriche e tetraedriche. Nella Figura 5.5, che mostra la matrice di anioni, i cerchi “O” indicano la posizione delle cavità ottaedriche nelle quali i cationi possono sistemarsi.

Nel caso ottaedrico tutte le cavità ottaedriche sono riempite con cationi e tutte le cavità tetraedriche sono vuote. Il *cloruro di sodio* adotta questa particolare disposizione degli ioni e dà il nome alla struttura. Nella cella elementare – la più piccola unità rappresentativa dell’intera struttura – gli anioni cloruro sono posizionati ai nodi di un reticolo cubico a facce centrate. Tra ogni coppia di anioni è presente un catione. Poiché i cationi agiscono come separatori di anioni, cationi e anioni si alternano lungo gli spigoli del cubo. La struttura del cloruro di sodio (Figura 5.6) mostra come ogni ione sodio sia circondato da sei ioni cloruro e ogni anione cloruro sia circondato da sei ioni sodio.

La cella elementare del cloruro di sodio (Figura 5.7) contiene uno ione sodio centrale più $12\left(\frac{1}{4}\right)$ ioni sodio lungo gli spigoli. I centri delle facce contengono $6\left(\frac{1}{2}\right)$ ioni cloruro, e agli angoli del cubo troviamo altri $8\left(\frac{1}{8}\right)$ ioni cloruro. Di conseguenza la cella elementare di cloruro di sodio contiene quattro unità di formula. La lunghezza del lato del cubo è la somma di due raggi di anioni e di due raggi di cationi (si noti che gli anioni sono a contatto tra loro all’interno della faccia del cubo solo nel caso limite dell’esatto rapporto tra i raggi).

È possibile osservare un impaccamento ottaedrico anche per composti con stecchiometrie diverse da quella 1:1. L’esempio classico è quello dell’ossido di titanio(IV), TiO_2 (nella forma del minerale *rutilo*). Per comprendere la struttura del cristallo, la cosa più semplice è visualizzare gli ioni titanio(IV) ai nodi di un reticolo cubico a corpo centratò distorto (benché i cationi siano molto più piccoli degli anioni ossido), con gli ioni ossido che occupano gli interstizi (Figura 5.8).

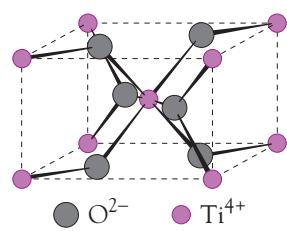


FIGURA 5.8 Struttura dell’ossido di titanio(IV). [Adattata da A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed. (New York: Oxford University Press, 1984), p. 247].

Geoff Rayner-Canham • Tina Overton

Chimica Inorganica Descrittiva

Accedi all'ebook e ai contenuti digitali ➤ Espandi le tue risorse ➤ con un libro che **non pesa** e si **adatta** alle dimensioni del tuo **lettore**



All'interno del volume il **codice personale** e le istruzioni per accedere alla versione **ebook** del testo e agli ulteriori servizi. L'accesso alle risorse digitali è **gratuito** ma limitato a **18 mesi dalla attivazione del servizio**.