

Elementi del blocco d

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2	Sc 161	Ti 145	V 139	Cr 125	Mn 137	Fe 124	Co 125	Ni 125	Cu 128	Zn 133
3	Y 178	Zr 159	Nb 143	Mo 136	Tc 135	Ru 133	Rh 134	Pd 138	Ag 144	Cd 149
4	La 187	Hf 156	Ta 143	W 137	Re 137	Os 134	Ir 136	Pt 139	Au 144	Hg 150

Le differenze tra i metalli del blocco d, sia in forma ionica che allo stato elementare, e quelli dei blocchi s e p dipendono tutte dalla presenza di elettroni d, spesso spaiati.

I metalli di inizio serie, più elettropositivi (*hard*), si trovano prevalentemente come ossidi o come cationi in combinazione con ossoanioni e vengono ottenuti per riduzione. I metalli *soft* si trovano prevalentemente come solfuri e arseniuri (dal Fe in poi per i 3d, dal gruppo 4 in poi per 4d e 5d). Il loro ottenimento può prevedere l'arrostimento all'aria

Principali minerali

TABELLA 19.1 Fonti minerali e metodi di ottenimento di alcuni metalli d commercialmente importanti.

Metallo	Principali minerali	Metodo di ottenimento
Titanio	Ilmenite, FeTiO_3 Rutilo, TiO_2	$\text{TiO}_2 + 2 \text{C} + 2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{TiCl}_4 + 2 \text{CO}$ seguito da riduzione di TiCl_4 con Na o Mg
Cromo	Cromite, FeCr_2O_4	$\text{FeCr}_2\text{O}_4 + 4 \text{C} \rightarrow \text{Fe} + 2 \text{Cr} + 4 \text{CO}$
Molibdeno	Molibdenite, MoS_2	$2 \text{MoS}_2 + 7 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{MoO}_3 + 4 \text{SO}_2$ seguito da $\text{MoO}_3 + 2 \text{Fe} \rightarrow \text{Mo} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ oppure $\text{MoO}_3 + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{Mo} + 3 \text{H}_2\text{O}$
Tungsteno	Scheelite, CaWO_4 Wolframite, $\text{FeMn}(\text{WO}_4)_2$	$\text{CaWO}_4 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{WO}_3 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ seguito da $\text{WO}_3 + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{W} + 3 \text{H}_2\text{O}$
Manganese	Pirolusite, MnO_2	$\text{MnO}_2 + 2 \text{C} \rightarrow \text{Mn} + 2 \text{CO}$
Ferro	Ematite, Fe_2O_3 Magnetite, Fe_3O_4 Limonite, $\text{FeO}(\text{OH})$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{CO} \rightarrow 2 \text{Fe} + 3 \text{CO}_2$
Cobalto	CoAsS Smaltite, CoAs_2 Linnaeite, Co_3S_4	Sottoprodotto nella produzione di rame e nichel
Nichel	Pentlandite, $(\text{Fe,Ni})_6\text{S}_8$	$\text{NiS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{SO}_2$
Rame	Calcopirite, CuFeS_2 Calcocite, Cu_2S	$2 \text{CuFeS}_2 + 2 \text{SiO}_2 + 5 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Cu} + 2 \text{FeSiO}_3 + 4 \text{SO}_2$

(a) La lega ferro-cromo viene direttamente usata per fare acciai inossidabili

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83	Co 1,88	Ni 1,91	Cu 1,90	Zn 1,65
3	Y 1,22	Zr 1,33	Nb 1,60	Mo 2,16	Tc 1,90	Ru 2,20	Rh 2,28	Pd 2,20	Ag 1,93	Cd 1,69
4	La 1,10	Hf 1,30	Ta 1,50	W 2,36	Re 1,90	Os 2,20	Ir 2,20	Pt 2,28	Au 2,54	Hg 2,00

L'elettronegatività aumenta lungo il blocco d, facendo così aumentare il comportamento di acido di Lewis *soft*.

La stabilità degli stati di ossidazione elevati aumenta scendendo in un gruppo e lo stato di ossidazione più alto si raggiunge verso il centro della serie.

In generale, la chimica del primo membro di una triade è piuttosto diversa da quella dei due membri più pesanti.

Il ferro ancora oggi rappresenta più del 90% di tutti i metalli che vengono attualmente raffinati.

Tuttavia, praticamente ogni metallo del blocco d ha almeno un utilizzo specialistico su piccola scala, che può essere in leghe con prestazioni speciali, nell'elettronica, o come componente di un superconduttore ad alta temperatura.

Molti degli elementi del blocco d sono anche presenti nei siti attivi di enzimi, dove catalizzano un gran numero di reazioni.

Gruppo 3: scandio, ittrio e lantanio

Tutti i metalli del Gruppo 3 si trovano in minerali insieme ai **lantanidi** (*terre rare*) e vengono utilizzati in piccole quantità in leghe speciali e in materiali per applicazioni ottiche (e.g. YAG, $Y_3Al_5O_{12}$, drogato con ioni Ln^{3+} nei laser) e magneto-ottiche (e.g. il materiale ferromagnetico YIG, *yttrium iron garnet*, $Y_3Fe_5O_{12}$). L'ossido di ittrio, bario e rame ($YBa_2Cu_3O_7$) viene usato in superconduttori ad alta temperatura.

I metalli del Gruppo 3 sono tutti elettropositivi e formano quasi esclusivamente composti nello stato di ossidazione +3. La chimica dello scandio è più simile a quella di Al che a quella di ittrio e lantanio.

Gruppo 4: titanio, zirconio e afnio

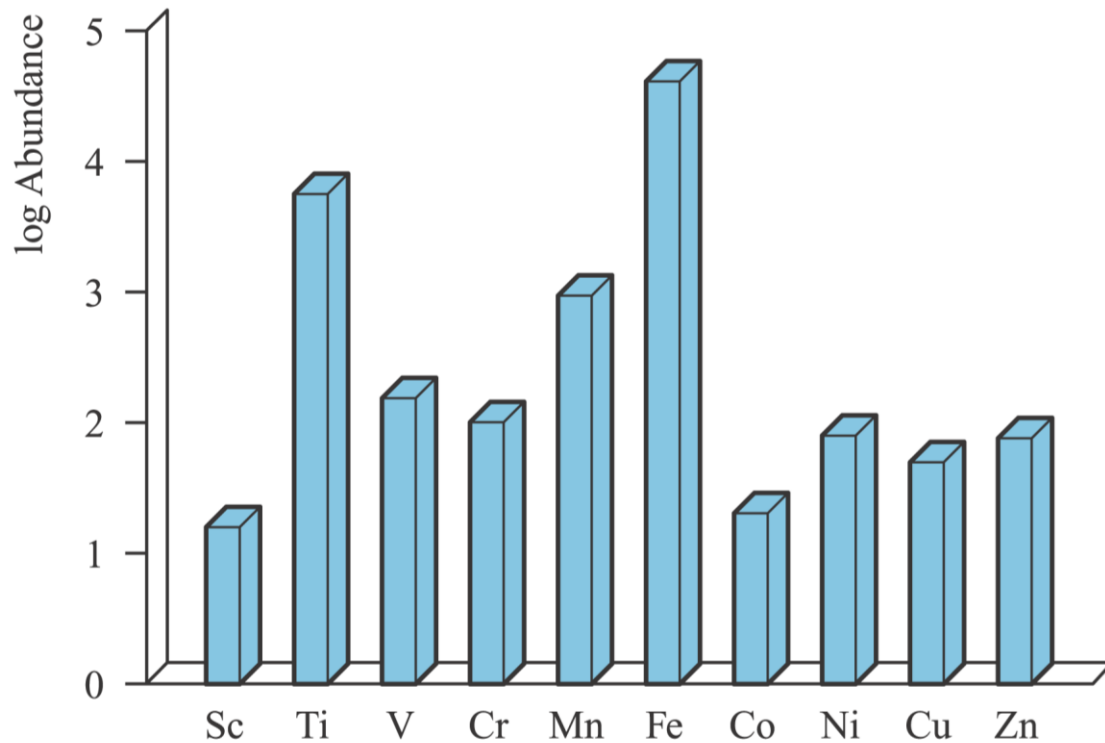
Il **titanio** è il secondo metallo d più abbondante, dopo il ferro, nella crosta terrestre. I minerali principali sono il **rutilo** (TiO_2) e l'**ilmenite** (FeTiO_3). Il metallo, che si ottiene col costoso processo Kroll, è forte come l'acciaio (ma con densità circa la metà), resiste alla corrosione, è inerte e fonde ad alta temperatura.

TiO_2 è largamente utilizzato come pigmento bianco in vernici, creme solari e persino come colorante per alimenti.

Lo **zirconio** viene in prevalenza trovato nello zircone (ZrSiO_4), che contiene anche piccole percentuali di afnio. Lo zirconio (ottenuto col processo Kroll) è altamente trasparente ai neutroni e viene utilizzato negli impianti nucleari per rivestire le barre di combustibile radioattivo.

L'**afnio** invece è un eccellente assorbitore di neutroni e barre del metallo vengono usate a questo scopo negli impianti nucleari.

Abbondanza relativa dei metalli 3d nella crosta terrestre



Gruppo 4: titanio, zirconio e afnio

I metalli del Gruppo 4 sono elettropositivi e la loro chimica è dominata dallo stato di ossidazione +4.

Sono molto **ossofilo** e formano molti ossidi complessi (e.g. **perovskiti** ABO_3 in cui occupano i siti B con coordinazione ottaedrica).

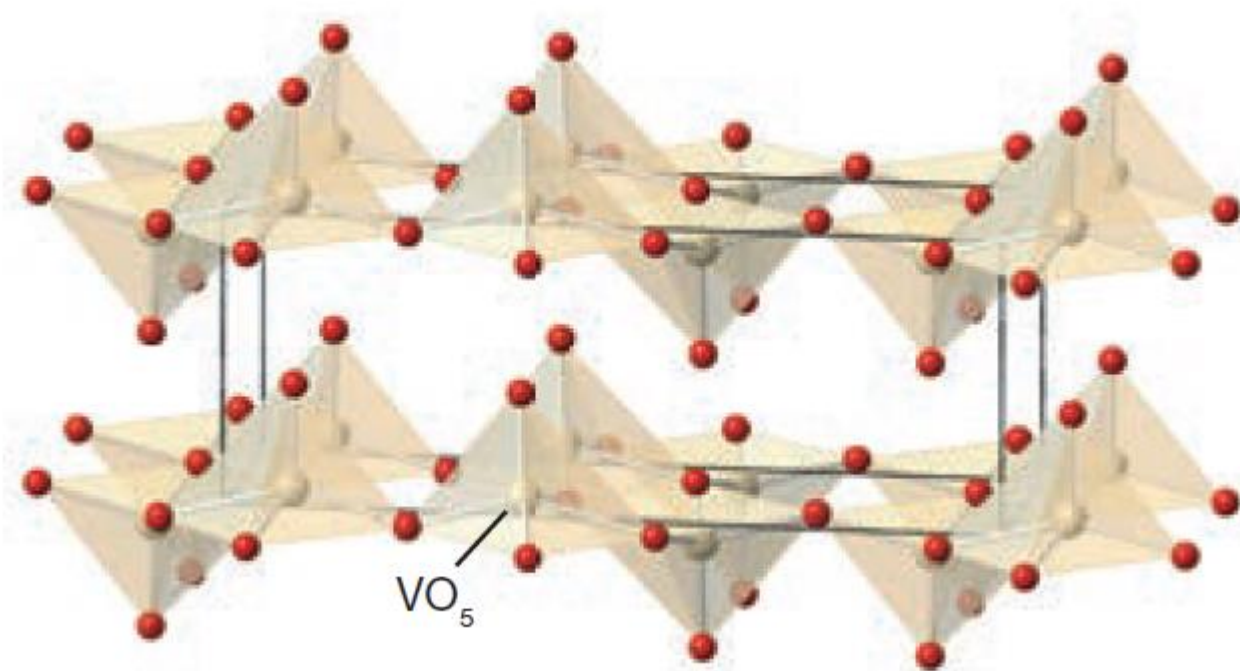
Il titanato-zirconato di piombo ($Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ con $0 \leq x \leq 1$), possiede un forte effetto piezoelettrico.

La *zirconia stabilizzata da ittria* (YSZ, *yttria-stabilized zirconia*), $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0,08$) presenta delle vacanze nel sotto-reticolo degli ioni ossido che, al di sopra di 800 °C, consentono loro di diffondere rapidamente attraverso la struttura. Per la mobilità degli ioni ossido la YSZ viene sfruttata per sensori di ossigeno gassoso e nelle celle a combustibile a ossidi solidi.

Gruppo 5: vanadio, niobio e tantalio

Il vanadio è abbondante nella crosta terrestre e presente in molti minerali. Viene usato per indurire l'acciaio e per produrre leghe. Il composto più importante dal punto di vista industriale, V_2O_5 , è usato come catalizzatore nella ossidazione di SO_2 a SO_3 (produzione H_2SO_4).

Il vanadio è il primo elemento del blocco d ad avere un ruolo biologico, come sito attivo in certi enzimi.



Gruppo 5: vanadio, niobio e tantalio

Niobio e tantalio hanno proprietà chimiche e fisiche molto simili e sono difficili da distinguere e da separare. Vengono usati per acciai inox speciali.

La lega niobio-stagno (Nb_3Sn) è un superconduttore alla temperatura dell'elio liquido (4,2 K) ed è estesamente usata nei magneti superconduttori degli spettrometri NMR.

Il tantalio (come polvere) si usa nell'industria elettronica e dei semiconduttori per produrre condensatori ad alta capacità e piccole dimensioni.

Gruppo 5: vanadio, niobio e tantalio

Il vanadio forma composti stabili in numerosi stati di ossidazione (da +3 a +5), la chimica di niobio e tantalio è dominata dallo stato +5. I composti di vanadio(V) sono tipicamente ossidanti, mentre quelli di niobio e tantalio non lo sono.

VF_5 e gli alogenuri NbX_5 e TaX_5 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sono dei solidi volatili che danno facilmente idrolisi.

Ossidi complessi dei metalli del Gruppo 5 (e.g. perovskiti LiNbO_3 e LiTaO_3) hanno proprietà interessanti (e.g. ferroelettriche, piezoelettriche, polarizzabilità ottica non-lineare,...) con applicazioni in campo tecnologico. Ossidi complessi di litio e vanadio sono studiati come possibili materiali per batterie ricaricabili.

La chimica di coordinazione del vanadio è dominata dallo stato di ossidazione +4 dello ione vanadile, VO^{2+} , che dà complessi con geometria di piramide a base quadrata.

Gruppo 6: cromo, molibdeno e tungsteno

Cr, Mo e W sono largamente utilizzati per la produzione di acciai, a cui impartiscono durezza e resistenza alla corrosione.

Il minerale più importante del cromo è la **cromite** FeCr_2O_4 , uno spinello, che per riduzione dà la lega ferrocromo, direttamente impiegata per la produzione di acciai. Il carburo di tungsteno, WC, è un materiale estremamente duro.

Il molibdeno è un elemento essenziale per tutte le specie, principalmente nei siti attivi di enzimi che catalizzano il trasferimento di atomi di ossigeno. Il tungsteno è l'unico metallo della terza serie ad avere un ruolo biologico in enzimi batterici.

Gruppo 6: cromo, molibdeno e tungsteno

I composti di Cr(VI) sono fortemente ossidanti, al contrario di quelli di Mo(VI) e W(VI).

Tutti gli alogenuri MX_6 sono liquidi volatili che vengono rapidamente e violentemente idrolizzati dall'acqua.

Tungsteno e molibdeno formano con altri metalli i cosiddetti bronzi, ossidi ternari non-stechiometrici di formule M_xWO_3 o M_xMoO_3 dove M è spesso un metallo alcalino e $0 < x \leq 1$.

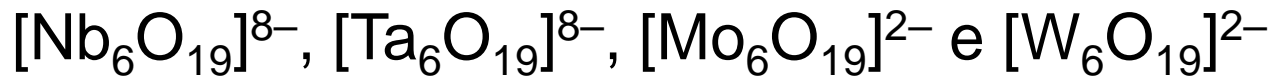
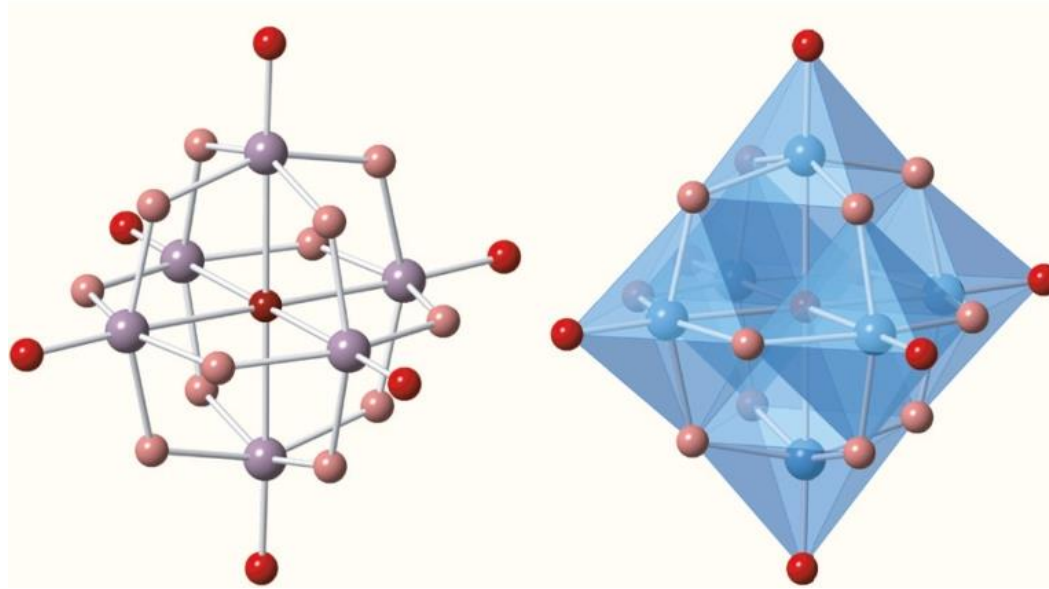
Mentre WO_3 e MoO_3 sono isolanti, i bronzi hanno proprietà metalliche tra cui elevata conducibilità elettrica.

Poliossometallati dei metalli di inizio serie

4	5	6	7
Ti	V +4,+5	Cr +6	Mn
Zr	Nb +5	Mo +6	Tc
Hf	Ta +5	W +6	Re

Un **poliossometallato** è un ossianione che contiene più di un atomo di metallo. Ossianioni tetraedrici (e.g. $[\text{CrO}_4]^{2-}$) si connettono solo attraverso i vertici (e.g. $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$). Al contrario, quelli penta- ed esa-coordinati, comuni per gli atomi metallici più grandi delle serie 4d e 5d, possono condividere i leganti osso sia tra i vertici che tra i lati.

Poliossometallati dei metalli di inizio serie



La struttura M_6O_{19} consiste di sei ottaedri MO_6 , ognuno dei quali condivide un lato con quattro vicini. Vi sono O terminali e due tipi di O a ponte.

Alcuni poliossometallati, anche eterometallici, possono essere ridotti in modo reversibile e sono usati come catalizzatori (e.g. *water splitting*).

Gruppo 7: manganese, tecnezio e renio

Il manganese è largamente distribuito sulla Terra, principalmente sotto forma di **pirolusite** (MnO_2). Mn viene usato negli acciai per aumentarne la forza e in leghe di alluminio (ca. 1%) per aumentarne la resistenza alla corrosione.

Mn è presente nei siti attivi di numerosi enzimi in tutte le forme di vita; particolarmente rilevante il suo ruolo nell'OEC.

Il tecnezio, ottenuto per la prima volta nel 1936 per bombardamento di Mo con neutroni, non possiede isotopi stabili. L'isotopo metastabile $^{99\text{m}}\text{Tc}$ è ampiamente usato in medicina nucleare (SPECT). La chimica del tecnezio è molto simile a quella del renio.

Il renio, uno dei metalli più rari nella crosta terrestre, viene impiegato in leghe per alte temperature (e.g. per motori a reazione).

Gruppo 7: manganese, tecnezio e renio

Il manganese forma composti stabili in numerosi stati di ossidazione, da +2 a +7; la chimica di tecnezio e renio è dominata da composti negli stati di ossidazione più alti. Ad esempio, Mn forma gli ossidi MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 e Mn_2O_7 , ma Tc e Re formano soltanto MO_2 , MO_3 e M_2O_7 .

MnO_2 è, con Zn, uno dei principali componenti delle batterie alcaline.

In soluzione acquosa la forma più stabile del manganese è Mn(II), sempre ad alto spin.

Gli ossoanioni manganato (MnO_4^{2-}) e permanganato (MnO_4^-) sono colorati e fortemente ossidanti. TcO_4^- e ReO_4^- sono incolori e molto meno ossidanti.

Perovskiti di Mn di formula $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$, presentano una **magnetoresistenza** gigantesca: la loro resistenza elettrica cambia di diversi ordini di grandezza quando vengono poste in un campo magnetico.

Gruppo 8: ferro, rutenio e osmio

Il ferro è il quarto elemento più abbondante nella crosta terrestre, ed è il metallo di gran lunga più importante nella storia umana. Rappresenta più del 90% di tutto il metallo che viene prodotto. Fra i suoi minerali più importanti ricordiamo **ematite** (Fe_2O_3), **magnetite** (Fe_3O_4), **siderite** (FeCO_3) e **pirite** (FeS_2).

Il ferro è anche il metallo di transizione più abbondante in ambito biologico.

Il rutenio è estremamente raro e l'osmio è addirittura il più raro degli elementi. Hanno soltanto impieghi di tipo specialistico, ad esempio per fare contatti elettrici resistenti all'usura.

Gruppo 8: ferro, rutenio e osmio

Il ferro forma composti prevalentemente negli stati di ossidazione +2 e +3. Il massimo stato di ossidazione, +6, viene raggiunto nello ione ferrato, $[\text{FeO}_4]^{2-}$, forte ossidante.

Sia RuO_4 che OsO_4 sono ossidi molecolari, gialli, volatili, ed estremamente tossici. OsO_4 è usato come ossidante in sintesi organica.

RuO_2 trova impiego come elettro-catalizzatore per lo sviluppo di O_2 nelle celle a combustibile.

Le **ferriti soft** come $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (degli spinelli), in virtù delle loro proprietà ferromagnetiche e della facilità con cui la magnetizzazione viene invertita, vengono impiegati nei noccioli dei trasformatori.

Gruppo 9: cobalto, rodio e iridio

Il cobalto, che si trova in piccole quantità in molti minerali, in genere come solfuro (e.g. **cobaltite** CoAsS), e viene ottenuto come sotto-prodotto nell'estrazione di rame e nichel. E' un componente importante di molti acciai, dove impartisce durezza, e viene ampiamente impiegato nei magneti.

Leghe non-ferrose di cobalto, e.g. con Cr o W, sono molto dure e resistenti alla corrosione.

La cobalamina, un composto organometallico di cobalto, ha un ruolo essenziale per tutta la vita animale (e.g. vitamina B12).

Rodio e iridio sono molto rari ma trovano importanti applicazioni in catalisi (e.g. nella carbonilazione del metanolo).

L'iridio è il metallo più resistente alla corrosione che esista.

Gruppo 9: cobalto, rodio e iridio

Lo stato di ossidazione più stabile del cobalto è +2, mentre è +3 per rodio e iridio. Pigmenti di cobalto dall'intenso colore blu presentano Co(II) in coordinazione tetraedrica (e.g. lo spinello CoAl_2O_4 , *deep royal blue*).

LiCoO_2 , con una struttura a strati formata da ottaedri Co(III)O_6 legati tra loro e separati da ioni litio, viene impiegato nelle batterie ricaricabili.

Il Co(II) è lo ione di metallo d che forma più complessi tetraedrici (di colore blu) di qualsiasi altro. I complessi ottaedrici di Co(II) sono invece rossi, e spesso ad alto spin. Invece i complessi di Co(III) sono di solito ottaedrici, a basso spin e inerti.

I complessi di Rh(III) e Ir(III) sono ottaedrici e a basso spin. Rh(I) e Ir(I) formano complessi planari quadrati.

Gruppo 10: nichel, palladio e platino

Il nichel, ampiamente diffuso nella crosta terrestre, viene principalmente rinvenuto – oltre che come **millerite** NiS – in minerali insieme al ferro (e.g. **limonite** (Fe,Ni)O(OH) e **pentlandite** (Ni,Fe)₉S₈). Nichel molto puro viene ottenuto tramite il processo Mond. La maggior parte del nichel è utilizzata negli acciai o in altre leghe.

Il nichel si trova nel sito attivo di importanti enzimi (e.g. idrogenasi, ureasi).

Il palladio non è particolarmente raro e trova molti impieghi in catalisi, soprattutto nelle marmitte catalitiche.

Il platino, molto più raro, oltre ad essere il più duttile dei metalli, è estremamente poco reattivo, anche ad alte temperature per cui viene impiegato per fare reattori e crogioli.

Gruppo 10: nichel, palladio e platino

Tutti e tre i metalli del Gruppo 10 danno composti stabili nello stato di ossidazione +2. Pt raggiunge con relativa facilità lo stato di ossidazione +4 e anche +6 (PtF_6 è un fortissimo ossidante). Gli idrossidi di nichel vengono impiegati negli accumulatori ricaricabili che sfruttano la trasformazione tra Ni(OH)_2 e NiO(OH) all'elettrodo positivo. Gli ossidi di nichel vengono usati come anodi nelle celle a combustibile a ossidi solidi.

I complessi di Ni(II) possono avere numeri di coordinazione (da 4 a 6) e geometrie diverse, a seconda dei leganti. I complessi di Pd(II) e Pt(II) sono quasi sempre planari quadrati. I complessi di Pt(IV) sono ottaedrici.

Gruppo 11: rame, argento e oro

Tutti e tre i metalli del Gruppo 11 sono noti e sono stati lavorati da almeno 5000 anni. Il rame è il meno reattivo dei metalli 3d. I principali minerali di rame sono solfuri, soprattutto la **calcopirite** CuFeS_2 , e la maggior parte del rame viene impiegata per fili elettrici e per tubature.

Enzimi al rame svolgono ruoli fondamentali in biologia (e.g. la riduzione di O_2 ad H_2O nella *citocromo c ossidasi*).

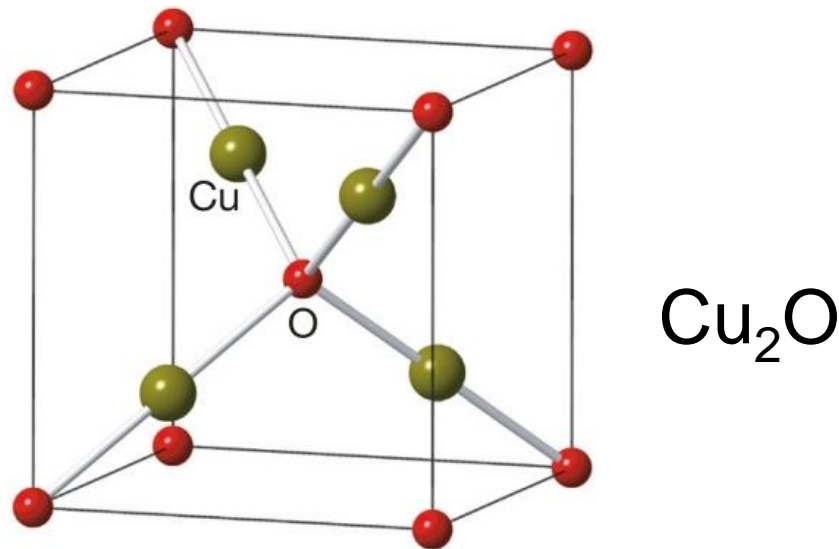
L'argento possiede la più alta conducibilità elettrica e termica di tutti i metalli e viene molto usato in apparecchi elettrici. L'argento non ha ruoli biologici, ma il catione Ag^+ è molto tossico per i batteri.

L'oro, il più malleabile dei metalli, è usato principalmente in gioielleria e come fonte di investimento, seppure quantità consistenti vengono usate nei contatti elettrici.

Gruppo 11: rame, argento e oro

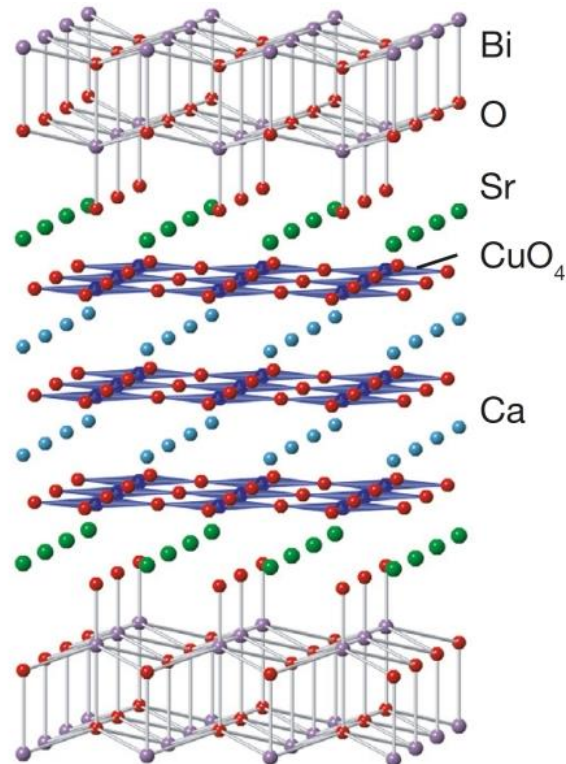
Lo stato di ossidazione più stabile per il rame è +2, mentre argento e oro formano la maggior parte dei loro composti negli stati di ossidazione +1 e +3. I composti di Cu(I) sono normalmente instabili rispetto alla disproporzione in soluzione.

Cu_2O , un solido rosso stabile usato come pigmento, contiene ioni Cu^+ coordinati linearmente all'ossigeno. CuO è un solido di colore bruno scuro che contiene ioni planari quadrati Cu^{2+} . L'ossido stabile dell'oro è Au_2O_3 , quello dell'argento è Ag_2O .



Gruppo 11: rame, argento e oro

Ossidi complessi di rame con strutture simili alla perovskite (e.g. $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ e $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$) sono superconduttori ad alta temperatura. Contengono strati formati da unità planari quadrate CuO_4 collegate fra loro tramite tutti i vertici.



Gruppo 11: rame, argento e oro

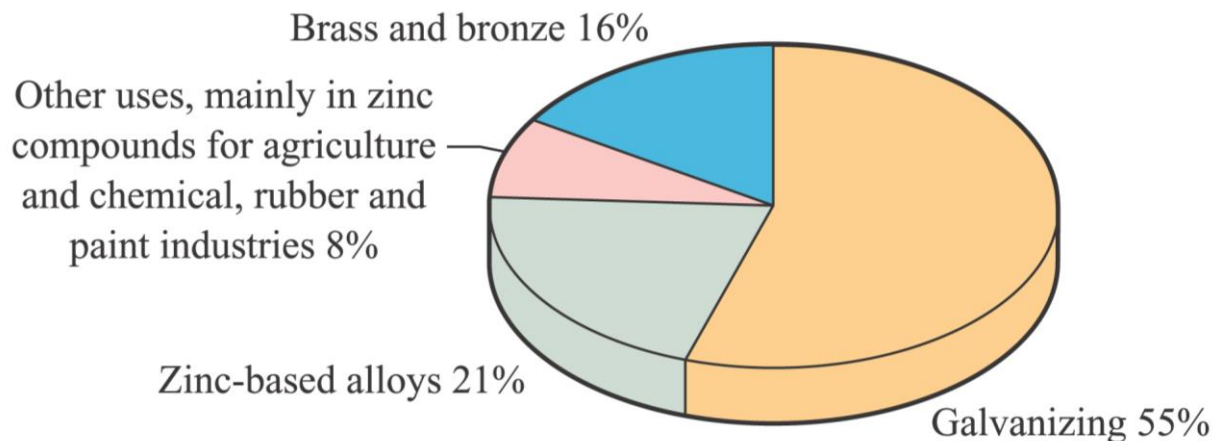
I complessi di Cu(II), d^9 , presentano distorsione secondo Jahn-Teller. I complessi di Ag(I), d^{10} , non possiedono preferenza per una particolare geometria mentre quelli di Au(I) sono prevalentemente lineari. I complessi di Au(III) sono sempre planari quadrati.

Gruppo 12: zinco, cadmio e mercurio

Lo zinco è il quarto metallo più usato al mondo (dopo Fe, Al e Cu), con circa 10 milioni di tonnellate prodotte ogni anno. I principali minerali di zinco sono la **sfalerite** e la **wurtzite** (entrambi ZnS). Lo zinco ha ruoli biologici fondamentali, è il sito attivo di più di 200 enzimi.

Più del 90% del cadmio è utilizzato in batterie ricaricabili. Cd^{2+} ha effetti tossici cumulativi poiché sostituisce in modo non reversibile lo zinco negli enzimi, distruggendone la funzionalità.

Il minerale più importante del mercurio è il cinabro, HgS , noto anche come vermiglio, un pigmento rosso usato dall'antichità.



Gruppo 12: zinco, cadmio e mercurio

La chimica di zinco e cadmio è molto simile, e riguarda quasi esclusivamente lo stato M^{2+} , d^{10} .

Il mercurio forma molti composti come Hg^{2+} ma forma anche composti del catione $[Hg_2]^{2+}$ (isoelettronico ad Au_2) nel quale due ioni $Hg(I)$ sono legati tra loro tramite un legame singolo.

I calcogenuri del Gruppo 12 sono usati come pigmenti, come semiconduttori e possiedono interessanti proprietà ottiche.

ZnO , anfotero, viene usato anche come pigmento bianco in grado di assorbire la luce UV. ZnS viene usato come materiale ospite e attivatore in molti *fosfori*.

TABELLA B19.2 Ampiezza della banda proibita (eV) a 300 K.

	O	S	Se	Te
Zn	3,37	3,54/3,91*	2,7	2,25
Cd	2,37	2,42	1,84	1,49
Hg/Cd	2,15	2,1(α)	0,8	-0,1

* Dipende dal polimorfo: sfalerite/wurtzite.