

Estrazione chimica degli elementi

La maggior parte dei metalli si trovano in natura come ossidi, solfuri, alogenuri, carbonati o altri sali. L'ossigeno è stato un componente dell'atmosfera fin da quando la sua produzione dall'acqua tramite fotosintesi divenne un processo dominante oltre 1 miliardo di anni fa, e molti metalli sono rinvenuti come ossidi semplici (e.g. Fe_2O_3) o come fasi ternarie più complesse (e.g. FeTiO_3). Sono anche comuni i solfuri metallici, soprattutto quando la loro formazione sia avvenuta in assenza di acqua e in presenza di quantità limitate di ossigeno.

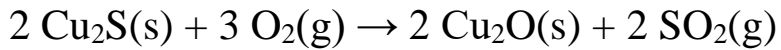
Molti depositi di minerali metalliferi sono di scarsa importanza, sia perchè il deposito è impuro, sia perchè il metallo è difficilmente separabile dalle impurezze. In generale, pochissimi minerali sono sostanze chimicamente pure ma sono miscele del composto desiderato e di grandi quantità di impurità, chiamate **ganga**.

La **metallurgia estrattiva** si occupa dell'estrazione dei metalli dai loro minerali. Non esiste un metodo unico di metallurgia estrattiva, ma in generale i processi metallurgici si possono dividere in due grosse tipologie, processi pirometallurgici e processi idrometallurgici.

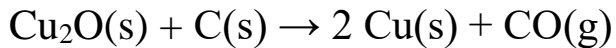
La **pirometallurgia** è un metodo che usa alte temperature (*piro* = fuoco) e normalmente si basa sull'**arrostimento del minerale**, eventualmente in presenza di acidi o basi forti concentrati per disgregare l'eventuale matrice del minerale, seguito dalla riduzione chimica dell'ossido a metallo; verrà esemplificato nella preparazione del ferro. Il metodo alternativo di estrazione dei metalli dai loro minerali va sotto il nome di **idrometallurgia** e fa uso di soluzioni acquose (eventualmente con agenti complessanti) per la **lisciviazione** del minerale, anche di bassa qualità (cioè con elevata percentuale di ganga), ed estrazione del metallo di interesse come sale o complesso. Minerali complessi possono essere trattati in serie con diverse soluzioni e i diversi metalli contenuti possono venire estratti separatamente con processi più controllati. Come esempio di idrometallurgia vedremo l'estrazione del rame.

Il processo di fusione di un minerale in presenza di riducenti, ad esempio carbone, il cosiddetto processo di **smelting**, è il metodo classico della **pirometallurgia** per ottenere i metalli dai loro minerali. Ad esempio, il rame poté essere ottenuto già in ere primitive (6000 anni fa) perché è possibile estrarlo da suoi minerali a temperature raggiungibili anche nei forni primitivi a carbone (Età del Bronzo, lega di rame e stagno). Dal momento che molti importanti minerali di metalli facilmente riducibili

sono dei solfuri, il processo di smelting è spesso preceduto da quello di **arrostimento**, nel quale il solfuro è trasformato in ossido per riscaldamento all'aria. Ad esempio per il solfuro di rame si fa prima il processo di arrostitimento:

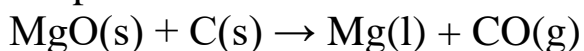


seguito dallo smelting:



Soltanto circa 3000 anni fa fu possibile raggiungere le temperature più elevate necessarie ad estrarre elementi meno facilmente riducibili, tra cui il ferro. Questo sviluppo tecnologico portò all'Età del Ferro. Il carbone è rimasto l'agente riducente dominante fino alla fine del diciannovesimo secolo e i metalli che richiedono temperature di riduzione più elevate rimasero inaccessibili, nonostante i loro giacimenti potessero essere relativamente abbondanti.

L'introduzione dell'**elettrolisi**, cioè l'induzione di una reazione non-spontanea tramite il passaggio di corrente elettrica, è stato il salto tecnologico che nel diciannovesimo secolo ha portato a trasformare l'alluminio da una rarità in uno dei metalli da costruzione più utilizzati. La disponibilità di corrente elettrica ha anche permesso di ampliare l'uso del carbone come riducente perché le **fornaci elettriche** sono in grado di raggiungere temperature ben più alte di quelle a combustione di carbone, come l'altoforno. In questo modo, ad esempio, è stato possibile ottenere nel ventesimo secolo il magnesio tramite il processo Pidgeon (ora in disuso) che prevede la riduzione elettro-termica di MgO con carbone a temperature molto elevate:



Spesso i minerali devono essere arricchiti prima di qualsiasi trattamento, soprattutto per quelli pirometallurgici. Un metodo di arricchimento è la **flottazione**. Nel processo di flottazione il minerale in polvere viene miscelato con un opportuno agente flottante (ad esempio un olio) e agitato con acqua saponosa (o comunque un tensioattivo) in grandi vasche. Si fa quindi passare aria compressa attraverso la miscela e la parte leggera, costituita da particelle del minerale ricoperte dall'agente flottante, non viene bagnata dall'acqua ed è quindi trasportata a galla e inglobata nella schiuma, che viene periodicamente asportata. La ganga più pesante, essendo bagnata dall'acqua, si deposita sul fondo della vasca. La

Slide

riporta uno schema e una fotografia di una vasca di flottazione della calcopirite. Le particelle di solfuro si raccolgono nella schiuma in quanto ricoperte dall'agente flottante (olio), mentre la ganga più pesante si deposita sul fondo.

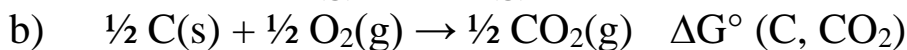
Vediamo ora gli **aspetti termodinamici dei processi di riduzione**, in particolare con carbone o CO come riducenti.

Come sappiamo, il ΔG° di una reazione è legato alla costante di equilibrio K tramite la ben nota relazione

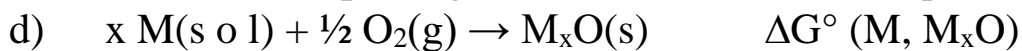
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

e un valore negativo di ΔG° corrisponde a una $K > 1$. Nei processi industriali si raggiungono molto raramente le condizioni di equilibrio; in ogni caso, anche processi con $K < 1$ possono essere fattibili industrialmente se il prodotto viene continuamente sottratto dalla camera di reazione. Alle elevate temperature spesso usate nei processi industriali le reazioni termodinamicamente favorite sono di solito sufficientemente veloci, anche se di preferenza si cerca di avere almeno una fase fluida (i.e. tipicamente un gas o un solvente) per facilitare il decorso cinetico di reazioni che sarebbero lente fra particelle solide di grosse dimensioni.

Per avere la **riduzione di un ossido metallico** con carbone o CO una delle seguenti reazioni, bilanciate per la quantità di ossigeno (riguardano tutte mezza mole di O_2),



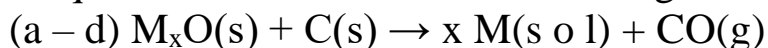
deve avere un ΔG° più negativo di una reazione del tipo:



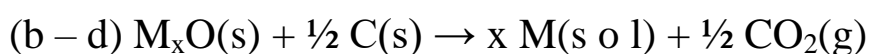
nelle stesse condizioni di reazione.

Slide

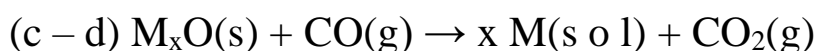
Se questo è il caso, allora una delle seguenti reazioni complessive:



$$\Delta G^\circ(C, CO) - \Delta G^\circ(M, M_xO)$$



$$\Delta G^\circ(C, CO_2) - \Delta G^\circ(M, M_xO)$$



$$\Delta G^\circ(CO, CO_2) - \Delta G^\circ(M, M_xO)$$

avrà ΔG° negativo, e quindi $K > 1$. Le informazioni relative a questi processi sono riassunte in un **diagramma di Ellingham**, che è un **grafico di ΔG° in funzione della temperatura** per le reazioni a) – d).

Slide

Per capire l'aspetto di un diagramma di Ellingham ricordiamo che $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ e che l'entalpia e l'entropia di una reazione sono, con buona approssimazione, indipendenti dalla temperatura. Di conseguenza, la pendenza di una retta in un diagramma di Ellingham dovrebbe essere uguale a $-\Delta S^\circ$ per la reazione in esame. Dal momento che le entropie molari standard dei gas sono molto più grandi di quelle dei solidi, il ΔS° della reazione d), nella quale c'è un consumo netto di gas (O_2), deve essere negativo, e quindi la corrispondente retta nel diagramma di Ellingham avrà pendenza positiva. Viceversa, il ΔS° della reazione a), nella quale c'è una produzione netta di gas in quanto 1 mole di CO rimpiazza $\frac{1}{2}$ mole di O_2 , sarà positivo, e di conseguenza la retta nel diagramma avrà una pendenza negativa. Se ne ricava che la formazione di CO da carbone può ridurre l'ossido metallico al corrispondente metallo per temperature superiori al punto di intersezione fra le due linee. Il punto di intersezione rappresenta la temperatura alla quale la costante di equilibrio passa da $K < 1$ a $K > 1$.

La

Slide

riassume in un solo diagramma di Ellingham le quattro reazioni a) – d). Il ΔS° della reazione b) è vicino a 0 in quanto non c'è alcuna variazione netta di moli di gas, e quindi la retta corrispondente nel diagramma è orizzontale. Infine, la reazione c) ha una variazione di entropia negativa perché 1.5 moli di gas vengono rimpiazzate da 1 mole di CO_2 , e quindi la linea corrispondente nel diagramma avrà una pendenza positiva (da far notare che il grafico in figura non è corretto, in quanto non c'è motivo che le tre rette del carbonio si incrocino in un punto, e infatti non succede, come si vede nella slide successiva).

Una brusca variazione di pendenza nella curva di ossidazione del metallo corrisponde a un cambiamento di fase del metallo, in particolare alla fusione, e l'entropia di reazione cambia di conseguenza (diventa più ripida perché si perde più entropia per la reazione d) se il metallo è liquido anziché solido, perché – essendo l'ossido sicuramente solido – si perde l'entropia del liquido + quella di mezza mole di O_2).

A temperature per le quali la linea C/CO si trova sopra quella dell'ossido metallico il $\Delta G^\circ(M, M_xO)$ è più negativo di $\Delta G^\circ(C, CO)$. A queste temperature $\Delta G^\circ(C, CO) - \Delta G^\circ(M, M_xO)$ è positivo, quindi la reazione a) – d) ha $K < 1$. Invece, per temperature per le quali la linea C/CO giace **sotto** quella dell'ossido metallico, la riduzione dell'ossido da parte del carbone ha $K > 1$. Commenti simili si applicano alle temperature per le quali le altre due linee di ossidazione del carbone o CO giacciono sopra o sotto quella dell'ossido metallico.

Riassumendo:

- per temperature alle quali la linea C/CO giace **sotto** quella dell'ossido del metallo, il carbone può essere usato per ridurre l'ossido metallico ed esso stesso è ossidato a CO;
- per temperature alle quali la linea C/CO₂ giace **sotto** quella dell'ossido del metallo, il carbone può essere usato per la riduzione ed esso stesso è ossidato a CO₂;
- per temperature alle quali la linea CO/CO₂ giace **sotto** quella dell'ossido del metallo, il CO può essere usato per la riduzione ed esso stesso è ossidato a CO₂.

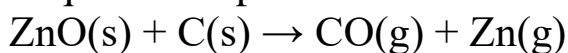
La

Slide

è il diagramma di Ellingham per una selezione di metalli comuni. Si vede che:

- al crescere della temperatura ogni ossido metallico diventa termodinamicamente meno stabile rispetto al metallo (ΔG° meno negativo); addirittura Ag₂O si decompone spontaneamente (ha un ΔG° positivo) per temperature superiori ai 250 °C.
- al crescere della temperatura invece CO diventa termodinamicamente più stabile rispetto a C (ΔG° più negativo); se ne deduce anche che le combustioni ad elevata temperatura generano CO e non CO₂.

Ad esempio, dal diagramma si può trovare la minima temperatura alla quale ZnO può essere ridotto a zinco metallico dal carbone. Si vede che la linea (verde) C/CO passa sotto la linea di ZnO a circa 1200 °C; al di sopra di questa temperatura la riduzione dell'ossido metallico è spontanea:



lo zinco bolle a 907 °C, e in corrispondenza di questa temperatura si vede un'inflexione nella retta ZnO/Zn.

In linea di principio la produzione di tutti i metalli presenti nel diagramma, persino Mg e Ca, potrebbe essere ottenuta tramite processi

pirometallurgici, cioè scaldando l'ossido con un agente riducente. Nella pratica vi sono severe limitazioni; ad esempio la produzione pirometallurgica di Al è impedita dalla volatilità di Al_2O_3 alle alte temperature richieste. Nel caso dell'estrazione pirometallurgica del titanio si incontra un'altra difficoltà, cioè la formazione del carburo TiC al posto di Ti metallico. In pratica l'estrazione pirometallurgica di metalli da loro minerali riguarda principalmente Mg, Fe, Co, Ni, Zn e una varietà di leghe ferrose.

Principi simili si applicano alle riduzioni che usino altri agenti riducenti. Per esempio un diagramma di Ellingham può essere usato per stabilire se un metallo M' può venire usato per ridurre l'ossido di un altro metallo M. In questo caso si valuta dal diagramma se, a una temperatura di interesse, la linea M'/ M'O sta sotto quella di M/MO, dato che in questo caso M' prende il posto di C. Ad esempio, si vede che la linea del Mg giace al di sotto la linea di Si per temperature inferiori a 2200 K, e quindi il magnesio può essere usato per ridurre SiO_2 al di sotto di tale temperatura. E l'alluminio può sempre venire impiegato per ridurre gli ossidi di ferro (processo alla termite).

I processi industriali per l'estrazione riduttiva di metalli con carbone devono spesso tenere conto del fatto che il minerale e il carbone sono entrambi solidi e una reazione fra due solidi di pezzatura grossolana è raramente veloce. La maggior parte dei processi industriali sfruttano reazioni eterogenee solido-gas o solido-liquido.

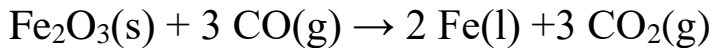
Un classico esempio di pirometallurgia è quello della **produzione di ferro in altoforno**. L'estrazione del ferro dai suoi minerali è un processo di difficoltà media, tanto è vero che poteva venire fatto anche in tempi primitivi. In termini economici, la riduzione di minerali di ferro è la più importante applicazione della pirometallurgia del carbone. Il processo avviene in un **altoforno**

Slide

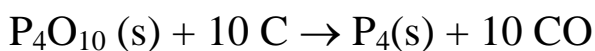
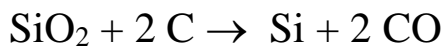
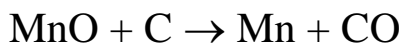
nel quale una miscela solida di minerali di ferro (principalmente Fe_2O_3), carbone coke (C) e calcare (CaCO_3) introdotta dall'alto viene riscaldata con un flusso di aria surriscaldata immessa dal basso. La combustione del coke in questo flusso di aria aumenta la temperatura fino a 2000 °C nella parte bassa dell'altoforno; a questa temperatura il prodotto stabile di ossidazione del carbone è CO. Quindi Fe_2O_3 che scende dall'alto incontra un flusso di CO molto caldo e viene ridotto, prima a Fe_3O_4 , ossido misto di Fe(II) e Fe(III) (intorno a 200 °C), e quindi a FeO (intorno a 500 – 700 °C)

e CO viene ossidato a CO₂. La riduzione finale di FeO a Fe da parte del monossido di carbonio avviene fra 1000 e 1200 °C nella parte centrale dell'altoforno. Dai diagrammi di Ellingham si vede che a queste temperature la curva CO/CO₂ sta sotto, o di poco sopra, a quella del ferro.

La reazione complessiva è:



Nella parte inferiore dell'altoforno (crogiolo) il ferro fonde e scende quindi come liquido. Nella zona di massima temperatura ha luogo anche la riduzione di parte di alcuni ossidi di elementi spuri inevitabilmente presenti:



La funzione del calcare è quella di produrre CaO tramite decomposizione termica. Questo ossido basico si combina con i silicati presenti nella ganga del minerale ferroso per formare uno strato di **scoria** fusa (silicato di calcio) nella zona più bassa (e quindi più calda) dell'altoforno.

All'interfaccia fra ferro fuso e scoria, le impurezze ioniche tendono a diffondere entro lo strato di scoria, mentre gli elementi si concentrano nel ferro. La scoria fusa è meno densa del ferro fuso, per cui si separano due strati ed i due fusi possono venire spillati separatamente. Il ferro che si ottiene in uscita dall'altoforno, la cosiddetta **ghisa grezza** o **d'altoforno** (*pig-iron*) contiene elevate quantità di carbone (circa 4%) e fonde a ben 400 °C ca. al di sotto del punto di fusione del ferro puro. In seguito a rifusione/risolidificazione della ghisa grezza si ottiene la **ghisa** (*cast iron*, quella usata per le piastre da cucina). Se il fuso viene raffreddato lentamente la quasi totalità del carbonio disciolto (circa 4%) si separa sotto forma di grafite e si ha la **ghisa grigia**, mentre se viene raffreddato rapidamente si separa sotto forma di cristallini di carburo di ferro, Fe₃C, cementite, e si ha la **ghisa bianca**. La ghisa è piuttosto fragile e la sua esatta natura dipende dal contenuto di elementi secondari; oltre al carbonio, contiene quantità variabili di P, Si, Mn e S. Una ghisa tipica contiene fino al 4.5% di C, 1.7% di Mn, 0.3% di P, 0.04% di S e 1% di Si. La produzione di 1 t di ghisa richiede mediamente 1.7 t di minerale di ferro, 0.5 t di coke, 0.25 t di calcare.

La decarburazione della ghisa per ottenere il cosiddetto **ferro battuto** (*wrought iron*) si può fare tramite magliatura a caldo (che fa schizzare via le scorie di carbonio incandescenti) o tramite un processo di fusione

seguito da ossidazione all'aria, detto di **puddellatura**. Il ferro battuto è duro ma malleabile, al contrario della ghisa.

La produzione dell'acciaio dalla ghisa richiede una serie di reazioni nelle quali si diminuisce il contenuto di carbonio e si aggiungono altri metalli (o, in genere, altri elementi) per formare delle leghe col ferro. Gli acciai si dividono in tre categorie a seconda del contenuto di carbonio: *high-carbon steels* contengono dal 0.45 al 1.50% di C, i *medium-carbon steels* contengono da 0.25 a 0.45% di C e infine i *mild steels* contengono al massimo lo 0.25% di C (percentuali intese come numero di atomi). Al crescere del contenuto di carbonio aumenta la durezza dell'acciaio, ma diminuisce la lavorabilità.

La decarburazione della ghisa e la rimozione delle altre impurezze viene oggi fatta in **convertitori**, nel quale la ghisa fusa viene a contatto con aria; si formano ossidi non solo di carbonio, ma anche di P, Si, Mn e S. La tecnologia attualmente più diffusa utilizza il cosiddetto **forno basico ad ossigeno** (FBO); in questo forno, rivestito da uno strato di ossidi basici refrattari, si fa gorgogliare O₂ puro, anziché aria, nella ghisa fusa attraverso lance termiche che pescano nel metallo fuso dall'alto. In questo modo si usa ovviamente un ossidante più concentrato, si evita di riscaldare l'azoto dell'aria (bilancio termico più favorevole) e si evita il contatto del fuso con l'azoto che, in piccola parte, dà luogo a nitruri che spesso inducono fragilità all'invecchiamento.

Tutti gli ossidi che si formano sono ossidi acidi e reagiscono con gli ossidi basici, come CaO, che vengono aggiunti o che sono usati per rivestire il forno. Si ha così, ad esempio, formazione di fosfato di calcio, solfato di calcio e carbonato di calcio. Questi sali formano uno strato galleggiante di scoria che può essere colata, lasciando lo strato più denso del ferro fuso libero da impurezze.

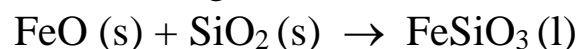
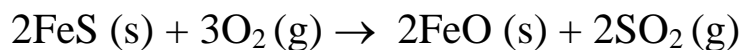
L'ossidazione in FBO rimuove la maggior parte del fosforo, dello zolfo e del silicio e riduce il contenuto di carbonio a circa l'1.3%. Il prodotto così ottenuto è il comune **acciaio al carbonio**. L'aggiunta di altri elementi a questi acciai di base (*carbon steels*) può avere una grossa influenza sulle loro strutture, proprietà e quindi applicazioni. Anche la struttura cristallina dell'acciaio varia a seconda sia della velocità dei processi di raffreddamento del fuso che della natura e quantità degli elementi aggiunti, influenzandone così le proprietà meccaniche, come durezza e resistenza tensile. I cosiddetti acciai inossidabili (*stainless steels*) rappresentano più del 70% della produzione totale di acciaio e sono a tutti gli effetti delle

leghe ferrose. Tipicamente essi contengono meno dello 0.15% di C e 10–20% di Cr più Ni o Mn. L'acciaio inox 18/8 contiene il 18% di Cr e l'8% di Ni.

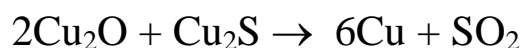
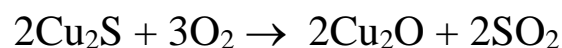
Il **rame** può essere ottenuto sia per via pirometallurgia che idrometallurgia. Il principale minerale di rame è la **Calcopirite**, CuFeS_2 , estratto in prevalenza in miniere a cielo aperto, e viene arricchito per **flottazione**.

In seguito a questa concentrazione si passa da un contenuto di rame dello 0.8–1%, tipico delle rocce, fino al 15–30%. Il rame può venire poi estratto dal minerale con processo pirometallurgico o idrometallurgico.

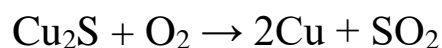
Nel **processo pirometallurgico** si ha uno *smelting* di tipo ossidativo, cioè un **arrostimento** (il riducente zolfo è già presente nel minerale): il minerale viene trattato in grandi forni a riverbero in atmosfera ossidante a 1400 °C, con aggiunta di silice come fondente. Nel forno a riverbero il ferro viene in gran parte desolfurato e trasformato in ossido FeO , il quale reagisce con la silice per dare una scoria liquida di silicato di ferro, che può venire facilmente allontanata:



Il rame invece finisce in una seconda fase liquida più densa e immiscibile con la prima, detta **metallina di rame** (in Inglese *matte*) e costituita prevalentemente da Cu_2S e FeS (CuS viene ridotto a Cu_2S dall'eccesso di zolfo presente nel minerale). La metallina contiene dal 5 al 50% di rame, oltre ad altri metalli come oro, argento, nichel nonché arsenico, antimonio e bismuto. La metallina fusa viene quindi inviata dal forno a riverbero a dei convertitori, mescolata a una ulteriore piccola quantità di fondente (silice), e trattata con un flusso di aria calda sotto pressione. Il restante FeS si trasforma in FeO e successivamente in scoria, secondo le reazioni viste anche sopra. Queste reazioni eliminano il ferro dalla metallina e contribuiscono, con il calore prodotto, a mantenere fuso il bagno. In un secondo tempo hanno luogo le reazioni che interessano il rame e che comportano l'eliminazione dello zolfo:



Cioè complessivamente:



Si forma così rame metallico grezzo, chiamato in Inglese *blister*, il quale viene poi raffinato ulteriormente (vedi dopo).

Nella produzione pirometallurgica del rame, per ogni tonnellata di rame prodotto si ha formazione di 1.5 t di scoria di silicato di ferro e 2 t di SO₂, e non è facile smaltire questi sottoprodotti (l'anidride solforosa può essere convertita in acido solforico). Il rame è il terzo metallo per utilizzo, dopo ferro (acciaio) e alluminio. La produzione mondiale di rame nel 2005 è stata di quasi 15 milioni di tonnellate, alle quali si deve aggiungere circa un 30% da riciclo.

Negli anni 1970 si è sviluppata una nuova tecnica per l'estrazione del rame. Questa **tecnica idrometallurgica** utilizza l'acido solforico proveniente dai processi di smelting (vedi sopra) per estrarre il rame da minerali diversi dalla calcopirite, in particolare carbonati come **azurite** (2CuCO₃·Cu(OH)₂) e **malachite** (CuCO₃·Cu(OH)₂). Questo procedimento è applicabile anche a minerali poveri, contenenti anche <1% di Cu e non concentrabili per flottazione. Il minerale viene lisciviato con acido solforico e il rame viene estratto sotto forma di CuSO₄ acquoso; la soluzione viene quindi trattata con un solvente organico con caratteristiche acide (HX), che estrae Cu²⁺ scambiandolo con H⁺ (il solvente deprotonato si comporta come legante verso Cu²⁺) e producendo così H₂SO₄ che viene riciclato alla fase di lisciviazione. L'estrazione del rame nella fase organica serve per purificarlo. Il rame contenuto nella fase organica viene rilasciato per trattamento con una soluzione acquosa acida, che ripristina il solvente organico HX (*stripping*). La soluzione acquosa viene quindi elettrolizzata per produrre Cu metallico; in alternativa si può fare anche la riduzione con trucioli di ferro. Il processo complessivo opera a temperatura ambiente ed è noto come SX/EW (*leach – solvent extraction – electrowinning*); è un processo apparentemente più *environmental friendly*, ma siccome necessita di acido solforico, viene tipicamente abbinato ai processi convenzionali di smelting dei minerali solforati.

Nelle regioni dove i minerali di rame sono prevalentemente solfurei si usa un processo di lisciviazione che utilizza un batterio, il *Acidithiobacillus thiooxidans*, che si riproduce in presenza di acidi e di zolfo, ed è in grado di ossidare il solfuro a ione solfato, solubilizzando il rame. Questo processo di **bio-lisciviazione** opera oggi in parallelo al processo SX/EW e i due insieme hanno rimpiazzato percentuali consistenti dei processi tradizionali di smelting.

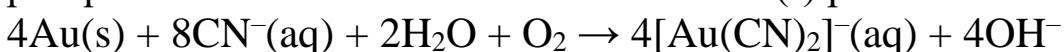
La lisciviazione può essere praticata *in situ*, frantumando le rocce e facendo circolare aria e liquido di lisciviazione fra le fratture delle rocce e raccogliendolo attraverso canali di drenaggio, oppure ammucciando il

minerale frantumato in enormi mucchi (100mila ton), alti parecchi metri, che vengono spruzzati con il liquido di lisciviazione. L'acqua arricchita di rame viene recuperata dal fondo del deposito.

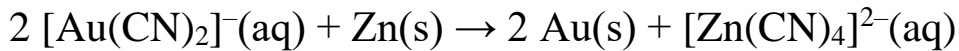
Per le applicazioni elettrotecniche il rame ottenuto con il procedimento termico (*blister*) non è sufficientemente puro. Basta infatti uno 0.4–0.5% di impurezze per abbassare notevolmente la conducibilità elettrica. Si effettua allora una **raffinazione elettrolitica** per ottenere rame al 99.99%. In una soluzione di CuSO_4 e H_2SO_4 sono immersi dei sottili fogli di rame purissimo alternati a grosse piastre di rame impuro di 150–300 kg, 30–40 per volta. I fogli di rame puro operano come catodo in una cella elettrolitica e le piastre di rame impuro come anodo. Essendo le f.e.m. delle due semireazioni identiche (prescindendo dalla non purezza dell'anodo) la tensione teorica del processo è nulla. In pratica, per compensare sovratensioni e perdite ohmiche si usa una tensione di 0.2–0.3 V. L'elettrolisi dura 20–30 giorni, con una corrente di 10–20mila ampere. All'anodo avviene una ossidazione e si formano ioni rame che passano in soluzione (insieme a ioni di metalli meno nobili del rame, soprattutto Fe^{2+}) e migrano al catodo dove vengono ridotti a rame puro (non viene invece ridotto il ferro). Le impurezze di metalli più nobili si accumulano sotto gli anodi come "**fanghi anodici**", preziosa fonte di Ag (fino a 150 g per kg), Au (fino a 6 g per kg) ed altri metalli preziosi (anche Se e Te). I fanghi anodici contengono anche composti insolubili dei metalli meno nobili del rame, tipo NiS e PbSO_4 .

Il principale impiego del rame metallico è come **conduttore elettrico**, ma viene anche ampiamente usato sia nelle leghe da conio, che per la produzione di **bronzo** (Cu + 7–10% Sn), **ottone** (Cu + 15–35% Zn) e altre leghe speciali come quelle Cu/Ni usate per il conio di monete.

Un caso particolare di processo idrometallurgico è quello per l'**estrazione dell'oro da giacimenti poveri**. L'oro si trova allo stato elementare, ma se il giacimento è troppo povero è molto difficile separarlo dalla ganga per gravità. Quindi si fa prima un processo di ossidazione accompagnato da complessazione per portarlo in soluzione, e quindi separarlo dalla ganga, seguito da un processo di riduzione per riportarlo a metallo. L'oro è un metallo nobile che si ossida con estrema difficoltà, a meno che siano presenti dei leganti che stabilizzano la forma ossidata (vedi *acqua regia*); per questo si sfrutta l'elevata affinità dell' Au(I) per il cianuro:



Il complesso viene poi ridotto a metallo per reazione con un altro metallo reattivo, ma di basso costo, come lo zinco:



Tuttavia, a causa della tossicità del cianuro e dei possibili problemi ambientali che ne derivano, vengono usati anche metodi alternativi di estrazione dell'oro che prevedono l'ossidazione dell'oro a tiosolfato e la successiva riduzione delle soluzioni con batteri.

Possiamo vedere a confronto i **vantaggi e svantaggi**, sia economici che ambientali, delle due tecniche estrattive, pirometallurgia ed idrometallurgia.

Consumo di energia: la pirometallurgia richiede tipicamente un elevato consumo di energia per ottenere le elevate temperature richieste dai processi (mediamente ≥ 1500 °C). In parte il calore prodotto può essere recuperato dai gas caldi tramite scambiatori di calore (comunque costosi) ma è raramente recuperato dalla scoria o dal metallo fuso. In idrometallurgia i processi di dissoluzione richiedono basse temperature (anche se sono tipicamente piuttosto lenti). Tuttavia, se il metallo deve poi venire ridotto per elettrolisi, il processo può richiedere comunque un elevato fabbisogno di energia. Risparmi energetici notevoli si hanno quando la riduzione del metallo di interesse possa essere fatta a spese dell'ossidazione di metalli di scarto (e.g. riduzione del rame con rottami di ferro) o di poco costo (e.g. riduzione dell'oro con zinco).

Dal punto di vista ambientale, i processi pirometallurgici producono spesso grosse quantità di polveri che devono venire abbattute per ridurre l'inquinamento e/o perché contengono ancora metalli preziosi da recuperare. L'abbattimento di elevati volumi di polveri, non generate dai processi umidi della idrometallurgia, è un procedimento costoso. Oltre alle polveri, molti processi pirometallurgici generano grossi volumi di gas tossici; i reattori devono quindi essere ermetici ed i gas venire rimossi per lavaggio o altri sistemi. La generazione di gas tossici non è solitamente un problema nei processi idrometallurgici. I residui solidi dei processi pirometallurgici, le scorie, sono spesso grezzi e innocui e possono venire immagazzinati in cumuli esposti senza grossi pericoli di dispersione.

Viceversa, spesso i residui dei processi idrometallurgici sono finemente suddivisi, per cui a secco creano delle polveri che si disperdono facilmente, mentre ad umido rilasciano gradualmente ioni metallici in soluzione, con pericolo di contaminazione dell'ambiente. Un possibile problema dei processi pirometallurgici è la produzione di SO_2 nei processi

di arrostitimento dei minerali solfurei; se prodotto in alte concentrazioni, SO_2 deve essere convertito in H_2SO_4 , con un potenziale guadagno se si trova mercato, ma se prodotto in basse concentrazioni deve essere smaltito in altro modo, con degli ovvi costi. Invece nei processi idrometallurgici i minerali possono essere trattati senza la generazione di SO_2 , eliminando la necessità di produrre e vendere l'acido solforico; lo zolfo dei solfuri può essere recuperato come zolfo elementare. Infine la pirometallurgia, al contrario della idrometallurgia, non è adatta al trattamento di minerali complessi o di bassa qualità, cioè con elevate percentuali di ganga. Dal punto di vista degli investimenti richiesti, la pirometallurgia è più adatta ad operazioni su ampia scala, che richiedono grossi investimenti, mentre la idrometallurgia può essere usata anche per processi su piccola scala.

Nei giacimenti poveri il minerale desiderato dal quale si deve estrarre un metallo rappresenta spesso solo poche unità percentuali (e talvolta anche qualche frazione di percento) del materiale estratto dalla miniera. Occorre quindi normalmente separare il minerale desiderato dalla ganga prima di procedere con le altre operazioni metallurgiche. Un metodo molto usato è la **flottazione**, usato ad esempio per concentrare i minerali di rame (vedi sopra).

Metalli di transizione della prima serie

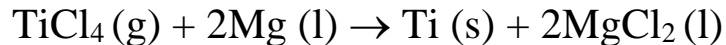
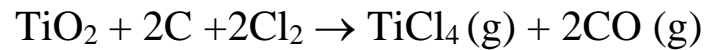
L'abbondanza relativa di questi metalli nella crosta terrestre è mostrata in **Figura 16p** (22.1 House)

Tralasciando lo scandio, che non è molto abbondante e non ha per ora grosse applicazioni, vediamo sotto che forma si trovano, come si estraggono e come si utilizzano gli altri metalli.

- **Titanio**

Il titanio è un elemento molto abbondante nella crosta terrestre: nono posto nella scala di abbondanza, secondo posto, dopo il Fe, tra i metalli di transizione. Il fatto che in passato questo elemento sia stato considerato raro è dovuto alla difficoltà di preparazione del metallo puro ed anche al fatto che in natura è piuttosto disperso. Infatti, esistono grandi quantità di diossido di titanio, TiO_2 , ma per lo più in uno stato tanto disperso da non presentare interesse industriale; si trovano però anche giacimenti di TiO_2 cristallino, che prende nomi diversi (**Rutilo**, **Anatasio**, Brookite) a seconda della forma cristallina. I principali minerali di titanio industrialmente sfruttabili sono la **Ilmenite** (titanato di ferro, FeTiO_3) e la **Perovskite** (titanato di calcio, CaTiO_3).

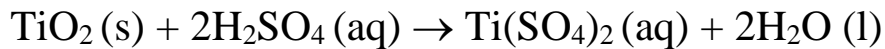
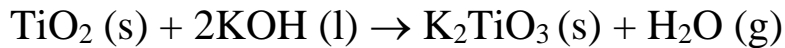
La preparazione del titanio dai suoi minerali è piuttosto complessa perchè il titanio tende a reagire con i normali riducenti dei processi metallurgici (C, Al) e, ad elevata temperatura, reagisce anche con l'azoto atmosferico. Fra i numerosi processi industriali, citiamo quello che consiste nel trattare TiO_2 con coke a $900\text{ }^\circ\text{C}$ in presenza di Cl_2 , con formazione del tetracloruro volatile, il quale viene poi ridotto a Ti metallico mediante Mg fuso in atmosfera di argon (**metodo Kroll**):



In assenza di cloro si formerebbe il carburo TiC, molto stabile (p.f. $3160\text{ }^\circ\text{C}$), usato nella fabbricazione di utensili per il taglio rapido dei metalli. Il titanio ha grande interesse tecnico perchè possiede leggerezza, refrattarietà, resistenza meccanica e alla corrosione ed è inoltre biocompatibile. Leggerezza e resistenza meccanica rendono il titanio particolarmente richiesto dall'industria militare ed aeronautica (motori a turbogetto per aerei, strutture portanti per aerei supersonici); esso infatti costituisce un'ottima alternativa all'alluminio e all'acciaio negli aerei, in quanto l'alluminio perde la sua resistenza alle alte temperature e l'acciaio è troppo denso. Le leghe al titanio hanno una bassa densità e consentono di ottenere proprietà meccaniche molto elevate, paragonabili a quelle dei convenzionali acciai, ma ad un peso circa del 40% inferiore (in ogni aereo si utilizzano almeno 60 tonnellate di Ti). Leghe NbTi diventano superconduttori a bassa temperatura (usate per i magneti degli NMR). La resistenza alla corrosione del titanio, e così pure delle sue leghe, lo rende particolarmente apprezzato nel campo dell'industria chimica (tubazioni e recipienti) e nella costruzione di parti meccaniche esposte alla corrosione marina (eliche, valvole). Pur avendo un potenziale di riduzione negativo (-1.63 V) il Ti resiste alla corrosione perchè passivato da un sottile strato trasparente e aderente di ossido TiO_2 . Nei processi elettrochimici poi, anodi di titanio rivestiti di un velo di Pt stanno sostituendo quelli di grafite nell'elettrolisi di salamoie di NaCl, in quanto sono più durevoli, portano a prodotti più puri e consentono una riduzione del volume degli impianti. Il titanio metallico ha infine la proprietà di assorbire reversibilmente idrogeno.

Nei suoi composti presenta più frequentemente numero di ossidazione +4, ma anche +3 e +2. Il composto più noto nello stato di ossidazione +4 è senza dubbio il **diossido**, TiO_2 ; è una polvere bianca insolubile in acqua e molto poco reattivo, non tossico, con proprietà debolmente anfotere (è

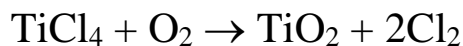
essenzialmente neutro), in quanto reagisce con KOH fuso dando titanati(IV) e con acido solforico concentrato dando sali di Ti(IV):



Lo ione Ti^{4+} non esiste libero in soluzione acquosa e neppure allo stato solido, a causa del suo elevato campo elettrico (carica elevata e piccole dimensioni dello ione). In soluzione acquosa i sali di Ti(IV) si idrolizzano formando specie idroso-acquo del tipo $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ e $[\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ e successivamente TiO_2 .

TiO_2 è di gran lunga il composto più importante, soprattutto per l'uso che se ne fa come **pigmento bianco**, dell'ordine dei milioni di t/a. Oltre che nella fabbricazione di vernici (bianco delle strisce pedonali) viene anche impiegato come rivestimento superficiale della carta e come riempitivo della gomma e nelle plastiche. Il valore di TiO_2 come pigmento è dovuto al suo indice di rifrazione molto elevato nella regione visibile dello spettro. Inoltre TiO_2 è anche chimicamente inerte e non-tossico, e per questo motivo ha sostituito quasi completamente il "bianco piombo", $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, che tendeva a trasformarsi in PbS nero per invecchiamento a causa della presenza di agenti inquinanti solforati nell'atmosfera, creando inoltre un pericolo di tossicità da piombo. Infine TiO_2 è un eccellente fotocatalizzatore per la degradazione di inquinanti dell'acqua (in presenza di radiazioni UV). Fra gli inquinanti che possono venire distrutti vi sono idrocarburi, composti organici alogenati come erbicidi, pesticidi e coloranti.

Vi sono due processi per la produzione di TiO_2 . Il cosiddetto **processo al cloruro** utilizza il rutilo come minerale di partenza (o comunque a minerali che ne siano ricchi) ed è simile al processo di produzione del Ti metallico, in quanto prevede la formazione di TiCl_4 , successivamente ossidato con diossigeno a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ a TiO_2 (nella forma di rutilo puro):



Partendo dall'ilmenite si utilizza il cosiddetto **processo al solfato** (più vecchio) che prevede come primo stadio l'attacco del minerale con acido solforico a $150\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$, con formazione di solfato di ferro e di titanio, che vengono separati per cristallizzazione. Si ottiene $\text{TiO}(\text{SO}_4)$, che per idrolisi produce $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, che viene poi disidratato a TiO_2 (come anatasio).

Fra gli altri composti di titanio(IV) il più importante è TiCl_4 , liquido, usato, insieme a composti di organo-alluminio, anche nella preparazione

dei catalizzatori di polimerizzazione di etilene e propilene (catalizzatori Ziegler-Natta).

- **Vanadio**

Il vanadio deve il suo nome alla dea scandinava della bellezza, *Vanadis*, per la ricchezza e la varietà dei colori dei suoi composti. L'abbondanza del vanadio è simile a quella dello zirconio, cioè abbastanza elevata. Fra i metalli di transizione è il quinto in ordine di abbondanza, dopo Fe, Ti, Mn e Zr. Pur essendo ampiamente diffuso, esistono pochi depositi in cui l'elemento sia presente in concentrazioni elevate e viene di solito ottenuto come sottoprodotto da altre lavorazioni. Fra i vari minerali contenenti vanadio ricordiamo solo la **vanadite**, $Pb_5(VO_4)_3Cl$. È notevole il fatto che alcuni invertebrati marini siano in grado di accumulare vanadio nel loro sangue, fino all'1.45%, cioè circa 10 milioni di volte superiore alla concentrazione nell'acqua di mare (questo in cellule ematiche che contengono anche acido solforico, con un pH circa 0). Sebbene il vanadio sia presente anche in alcune proteine, non è chiaro se questi organismi accumulino vanadio per scopi biologici; è stata avanzata l'ipotesi che lo accumulino per errore, al posto del fosfato.

Il metodo di preparazione del vanadio metallico dipende dalla provenienza dei residui contenenti vanadio; in genere comunque l'arrostimento di minerali contenenti vanadio con Na_2CO_3 porta a $NaVO_3$, vanadato di sodio, che è solubile in acqua e può venire recuperato. Per riscaldamento genera il **pentossido** V_2O_5 , che deve poi venire ridotto con Ca per dare il metallo. Nel caso molto frequente che il vanadio serva come additivo per l'acciaio, si opera una riduzione in forno elettrico con ferro o con carbone o alluminio in presenza di minerali di ferro in modo da ottenere direttamente una **lega ferro-vanadio**. L'aggiunta di vanadio agli acciai induce resistenza all'usura e alle alte temperature, per la formazione del carburo V_4C_3 , omogeneamente disperso nell'acciaio. Acciai al vanadio si usano per fare molle e per lame da taglio ad alta velocità.

Il composto più importante del vanadio è **V_2O_5** , solido giallo-arancio. Viene impiegato come catalizzatore nella ossidazione di SO_2 a SO_3 (perde reversibilmente ossigeno per riscaldamento). La chimica in soluzione acquosa del vanadio(V) è piuttosto complessa. V_2O_5 è un ossido anfotero; si scioglie parzialmente in acqua dando soluzioni acide di colore giallo-pallido. Negli acidi forma sali dello ione diossivanadio(V), $[VO_2]^+$, giallo-pallido; negli alcali dà soluzioni incolori contenenti lo ione vanadato

$[\text{VO}_4]^{3-}$. A pH intermedi si verificano reazioni di idrolisi e polimerizzazione che portano alla formazione di poli-ossovanadati, tipo $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$.

Figura 22.7 House

La formazione di poliossometallati è tipica di V, Mo e W, e in maniera minore anche di Nb, Ta e Cr. La chimica dello ione vanadato è simile a quella del fosfato. Così abbiamo gli **ortovanadati** con lo ione $[\text{VO}_4]^{3-}$ tetraedrico, i **pirovanadati** con lo ione dinucleare $[\text{V}_2\text{O}_7]^{4-}$, con due unità tetraedriche che condividono un atomo di ossigeno (che è isoelettronico ed isostrutturale al dicromato $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$), e poi i **metavanadati** con l'unità $[\text{VO}_3]^-$ che hanno strutture polimeriche a catena.

Figure 22.7 House

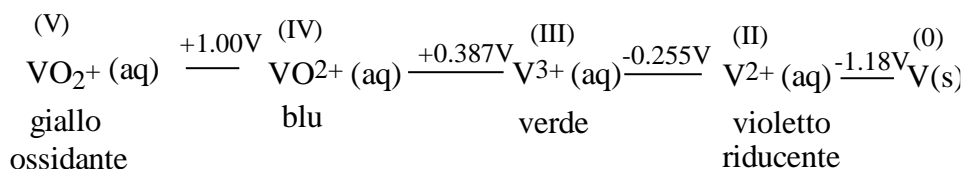
Se una soluzione acquosa di V(V) è trattata con un blando agente riducente (i.e. SO_2 o Fe(II)) si ottiene una soluzione blu di vanadio(IV), contenente lo **ione vanadile** VO^{2+} , molto stabile e importante nella chimica di questo stato di ossidazione. Infatti, i complessi più importanti di vanadio(IV) contengono lo ione vanadile. Come il Ti(IV), il V(IV) è anfotero e per basificazione di una soluzione di VO^{2+} precipita prima l'ossido VO_2 , che si scioglie in eccesso di base forte come ione VO_4^{4-} o polimeri da esso derivati. Tra gli alogenuri di V(IV) ricordiamo VCl_4 è un liquido bassobollente, come TiCl_4 . Questo conferma la tendenza degli alogenuri ad esistere come piccole molecole discrete quando lo stato di ossidazione del metallo è alto e la dimensione dello ione è piccola.

Riduzione dello ione vanadile con amalgama di zinco porta a soluzioni acquose di V^{3+} (che può esistere come ione) di colore verde-acqua.

L'ossido di V(III), V_2O_3 è poco solubile ed ha proprietà basiche. I sali di V(III) sono tutti composti ionici.

Una riduzione spinta di soluzioni acquose di vanadio porta ad una soluzione viola di V^{2+} , il quale è un agente riducente relativamente forte e rapido. L'ossido corrispondente, VO , è poco solubile e basico.

La chimica del vanadio in soluzione acquosa acida può essere riassunta con il seguente diagramma di Latimer dei potenziali di riduzione (la **figura** mostra una soluzione gialla di VO_2^+ , una blu di VO^{2+} , una verde di V^{3+} ed una violetta di V^{2+}):



Come si può vedere si passa da composti di vanadio(V) con proprietà decisamente ossidanti a composti di vanadio(II) con proprietà fortemente riducenti. In soluzione acquosa tutti gli stati di ossidazione del vanadio sono stabili rispetto alla disproporzione.

Per quanto riguarda la chimica di coordinazione del vanadio ricordiamo solo i complessi dello **ione vanadile** $[\text{VO}]^{2+}$ (molti di questi complessi d^1 sono blu per via della transizione $d-d$ ampiamente discussa). Per reazione di V_2O_5 con Hacac si ottiene il complesso blu $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ che ha geometria di piramide a base quadrata, con il gruppo $\text{V}=\text{O}$ apicale. Il complesso reagisce facilmente con leganti all'azoto che vanno ad occupare il sito di coordinazione assiale *trans* ad O. Simili complessi piramidali quadrati sono tipici della chimica del vanadile (e.g. $[\text{VOCl}_4]^{2-}$) e la presenza del gruppo $\text{V}=\text{O}$ è indicata dal tipico stretching IR a 940 - 1000 cm^{-1} (il legame singolo $\text{V}-\text{O}$ ha uno stretching a ca. 480 cm^{-1}). Anche la lunghezza del legame $\text{V}=\text{O}$ è in accordo con la presenza di un legame multiplo fra V ed O. Ad esempio in $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ il legame $\text{V}=\text{O}$ è lungo 158 pm, mentre quelli $\text{V}-\text{O}(\text{acac})$ sono lunghi 197 pm. La sovrapposizione fra gli orbitali π coinvolti in questo legame multiplo, $\text{V}3d - \text{O}2p$ è mostrata in

Figura 18.9 Atkins

Si vede che il legante O^{2-} non è soltanto un σ -donatore, ma è anche un π -donatore, in grado di formare anche due legami π , donando entrambe le coppie elettroniche negli orbitali d_{xz} e d_{yz} del V(IV). Quindi formalmente il legame $\text{V}=\text{O}$ può avere fino ad ordine 3. Il forte potere π -donatore dell'ossigeno è responsabile della forte *trans*-influenza del legante osso, O^{2-} ; infatti l'eventuale sesto legante che si coordina *trans* all'ossigeno è legato debolmente. Un altro esempio della *trans*-influenza di O^{2-} si ha in $[\text{V}(\text{O})_2(\text{OH}_2)_4]^+$, il più semplice osso-complesso di V(V) che, come già detto, si forma sciogliendo V_2O_5 in soluzione acida. Questo complesso d^0 ha geometria *cis*:

Struttura 7 Atkins

La geometria *cis* minimizza la competizione tra i due leganti osso per la donazione π al vanadio. Come mostrato nella

Figura 18.10 Atkins

due leganti O^{2-} in geometria *trans* danno legami π con gli stessi due orbitali d , cioè in questa geometria il metallo ha due orbitali d in comune con gli orbitali π dell'ossigeno, mentre nella configurazione *cis* l'atomo

metallico ha solo un orbitale d in comune con gli orbitali π degli atomi di O. Da notare che, in contrasto con la geometria *cis* di questo di-osso complesso d^0 , vi sono numerosi esempi di di-osso complessi di ioni d^2 (e.g. Os(VI), Re(V)) che hanno geometria *trans*. In

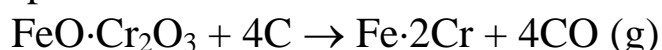
struttura 8 Atkins

è mostrato il complesso di Re(V) *trans*-[ReO₂(py)₄]⁺. Probabilmente questa geometria è favorita perché la configurazione *trans* lascia un orbitale a bassa energia che può essere occupato dai due elettroni d (questi complessi sono diamagnetici, cioè i due elettroni sono accoppiati in un orbitale di bassa energia). Evidentemente questo guadagno di energia è sufficiente a vincere lo svantaggio di avere i due leganti osso che competono per lo stesso orbitale nella geometria *trans*.

• Cromo

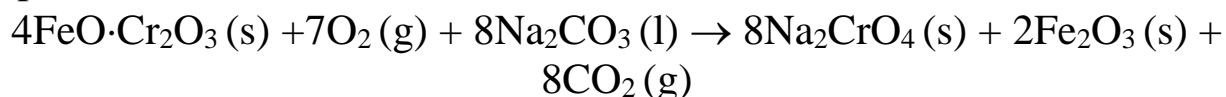
Anche il cromo deriva il suo nome dalla varietà dei colori dei suoi composti. L'abbondanza del cromo nelle rocce terrestri è confrontabile a quella del vanadio e del cloro. Il solo minerale di importanza commerciale è la **Cromite**, FeCr₂O₄ (uno spinello, ossido misto FeO·Cr₂O₃), seguito a distanza dalla **Crocoite**, PbCrO₄.

Il cromo può venire estratto dai suoi minerali in due forme, o come lega ferro-cromo o come elemento puro. La preparazione del **ferro-cromo** è più facile e conveniente, dal momento che può venire usato direttamente come additivo degli acciai. Si ottiene per riduzione di cromite con coke in forno elettrico, che può essere schematizzata come:



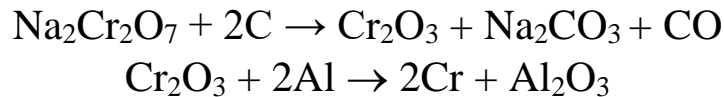
e contiene anche carburi di cromo.

La preparazione del cromo metallico è più complessa. Si riscalda dapprima la cromite con Na₂CO₃ fuso a 1100-1300 °C in condizioni ossidanti, cioè in presenza di aria e si ottiene cromato di sodio e ossido di ferro:



Per lisciviazione con acqua si scioglie solo il cromato, molto solubile, mentre l'ossido di ferro è insolubile. Nel processo di fusione ossidativa si aggiunge anche CaO (ossido basico) che reagisce con la silice (ossido acido) ed allumina (ossido anfotero) presenti nel minerale per dare silicati ed alluminati di calcio insolubili. In assenza della calce si formerebbero i sali sodici solubili, che verrebbero anch'essi lisciviati con il cromato sodico. La soluzione di cromato viene poi acidificata per formare il

bicromato che cristallizza in forma più pura del cromato. Il bicromato viene poi ridotto a Cr(III) con carbone ad alta temperatura; si ottiene dapprima l'idrossido $\text{Cr}(\text{OH})_3$ che viene filtrato e poi calcinato a Cr_2O_3 puro. Dall'ossido si ottiene infine il metallo puro per riduzione con Al ad alta temperatura:



Si ottiene in tal modo un metallo puro al 97-99%.

Il cromo è poco adatto come metallo strutturale, mentre è molto vantaggioso come legante in leghe ferrose e non-ferrose. Negli **acciai speciali** (aggiunto come lega ferrocromo) è usato per aumentarne la tenacia (acciai rapidi) e la resistenza alla corrosione (**acciai inossidabili**). Il principale impiego del cromo metallico puro è nella preparazione di leghe non-ferrose, fra le quali ricordiamo le **stellite** (10-40% Cr, 35-80% Co, 0-25% W, 0-10% Mo), durissime, usate per la costruzione di utensili da taglio per metalli, di piastre che debbano sopportare pressioni elevatissime e così via.

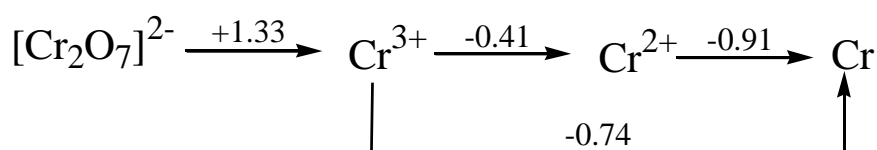
Il cromo si usa inoltre per **rivestimenti galvanici** dell'acciaio e di altri metalli (**cromatura**) per proteggerli dalla corrosione e migliorarne l'aspetto. Il cromo infatti è un metallo che si passiva fortemente per formazione di un aderentissimo e compattissimo velo superficiale di ossido Cr_2O_3 , assai poco reattivo. L'elettrolita usato per il processo di cromatura è Cr_2O_3 , dopo dissoluzione in acido solforico.

Dopo l'industria dell'acciaio, il maggior uso di cromo viene fatto dall'industria chimica, soprattutto per pigmenti (e.g. cromati di Pb, Cd, Zn e Ba come pigmenti giallo o aranciati e di Cr_2O_3 come pigmento verde), per la concia e la colorazione di pellami (e.g. bicromato di potassio), mordenti, catalizzatori e agenti ossidanti.

I più comuni stati di ossidazione del cromo sono Cr(II), Cr(III) e Cr(VI). Il Cr(0) è stabilizzato da leganti π -accettori. Qui viene riportato il diagramma di Latimer a $\text{pH} = 0$ e in

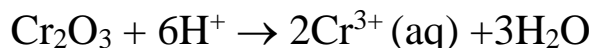
Figura 8.4 House

il corrispondente diagramma di Frost-Ebsworth.

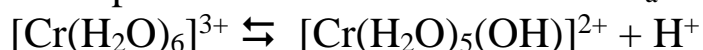


Lo stato di ossidazione più stabile del cromo è +3 e il corrispondente ossido Cr_2O_3 (verde) è anfotero; i composti del Cr(II) sono agenti riducenti e il corrispondente ossido CrO è basico, mentre i composti di Cr(VI) sono energici ossidanti ed il corrispondente ossido CrO_3 , rosso-arancio, è acido (*acido cromico*).

Soluzioni acquose di Cr(III) possono essere ottenute sciogliendo Cr_2O_3 in soluzione acida, dove si formano sali di Cr(III), o in soluzione alcalina, dove si formano cromiti:

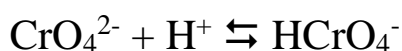


Il Cr^{3+} in soluzione acquosa si trova in realtà coordinato a sei molecole d'acqua; l'acqua complessata $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ha geometria ottaedrica, è di colore violetto e si comporta come acido debole con $K_a = 1.2 \times 10^{-4}$:



Le specie idrosso-acquo hanno colore verde. Il Cr(III) forma complessi stabili con un gran numero di basi di Lewis, dando complessi ottaedrici particolarmente inerti (la configurazione elettronica d^3 implica che alla geometria ottaedrica sia associata una elevata LFSE).

Le soluzioni alcaline del Cr(III) sono facilmente ossidate a cromato $[\text{CrO}_4]^{2-}$, di colore giallo. Queste soluzioni, per acidificazione, danno lo ione bicromato $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$, di colore arancio. Questa conversione avviene in due stadi, formazione dello ione idrogeno cromato, che si forma a pH circa 7, il quale poi dimerizza quando la sua concentrazione in soluzione è circa 0.1M:

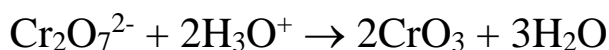


Lo ione cromato ha geometria tetraedrica, mentre il dicromato ha la stessa geometria del disolfato, cioè due tetraedri uniti per un vertice mediante un atomo O in comune. Lo ione dicromato è un energico ossidante, con un potenziale di 1.23 V:



In ambiente basico invece i cromati non hanno proprietà ossidanti.

Per forte acidificazione con H_2SO_4 di soluzioni di bicromato si ottiene una soluzione dell'ossido rosso CrO_3 , da cui questo precipita per concentrazione:



Queste soluzioni sono estremamente ossidanti e sono usate per pulire a fondo la vetreria chimica (*misto cromico o miscela cromica*). Sia il

bicromato di potassio che quello di sodio sono prodotti industrialmente su larga scala e ampiamente usati (oltre che per gli impieghi citati sopra) come ossidanti in processi di sintesi organica. Il loro uso viene scoraggiato per motivi ambientali e di salute, in quanto i composti di Cr(VI) sono altamente tossici e probabili carcinogeni.

I complessi di Cr(VI) richiedono la presenza di leganti fortemente π -donatori come O^{2-} e O_2^{2-} .

Lo ione Cr(II) in soluzione acquosa può essere ottenuto per riduzione del Cr^{3+} con zinco. Lo ione cromoso è uno dei più energici agenti riducenti che possa esistere in soluzione acquosa ($Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$ $E^\circ -0.41V$). Infatti soluzioni acquose di sali di Cr(II) si ossidano assai rapidamente all'aria, con formazione di sali di Cr(III); l'ossidazione è resa evidente dal cambiamento di colore della soluzione che passa da blu (colore di $Cr^{2+}(aq)$) al verde del Cr^{3+} . Il gorgogliamento attraverso soluzioni di sali di Cr(II) è un metodo usato in laboratorio per eliminare tracce di ossigeno da altri gas, ad esempio N_2 o H_2 .

I carbossilati di Cr(II) (d^4) sono dimeri di formula generale $[Cr_2(\mu-O_2CR)_4]$ o $[Cr_2L_2(\mu-O_2CR)_4]$ (con L legante apicale) e presentano legami quadrupli metallo-metallo. Due esempi sono mostrati in

Figura 22.14 House

Ricordiamo che il legame quadruplo è formato da un legame σ , due legami π degeneri ed un legame δ .

Figura 22.15 House

Il colore rosso di $[Cr_2(\mu-O_2CMe)_4]$ ($\lambda_{max} = 520$ nm) è compatibile con una transizione elettronica $\delta - \delta^*$, cioè $\sigma^2\pi^4\delta^2 \rightarrow \sigma^2\pi^4\delta^1\delta^{1*}$.

In questa descrizione del legame quadruplo, su ogni atomo di Cr rimane un orbitale ibrido $p_zd_{z^2}$ che punta verso l'esterno, ed è quello che viene utilizzato per la coordinazione dei due eventuali leganti apicali L (e.g. L = py) che donano un doppietto elettronico a questi orbitali vuoti. La coordinazione dei leganti apicali L fa allungare la distanza Cr-Cr, ma tipicamente la struttura dinucleare resta intatta.

• Manganese

Il manganese, al terzo posto nella scala di abbondanza dei metalli di transizione dopo Fe e Ti, si trova disperso in bassissime percentuali in quasi tutti i terreni e questa dispersione è provvidenziale, essendo il manganese uno degli elementi essenziali per la vita vegetale: è coinvolto nella fotosintesi dove un cluster osso-manganese costituisce l'*oxygen*

evolving center dei sistemi fotosintetici, cioè il sito dove avviene l'ossidazione di H_2O ad O_2 .

Il minerale industrialmente più importante per la frequenza e consistenza dei giacimenti è la **Pirolusite**, MnO_2 .

Il maggior uso del manganese si ha nell'industria dell'acciaio; tipicamente una miscela di pirolusite e Fe_2O_3 viene ridotta con coke per dare la lega ferromanganese, contenente circa l'80% di Mn. Praticamente tutti gli acciai contengono del Mn; quelli ad elevato contenuto (fino al 12%) sono particolarmente duri e resistenti, vengono utilizzati in macchinari per la macinazione e lo scavo. Mn metallico si ottiene per elettrolisi di soluzioni di MnSO_4 . Per questo processo la Pirolusite viene trattata a caldo con acido solforico concentrato, che funge sia da riducente (si sviluppa O_2) che da lisciviante e genera la soluzione da elettrolizzare.

Il manganese allo stato metallico ha proprietà riducenti ($\text{Mn(II)/Mn} = -1.18 \text{ V}$) e decompone lentamente l'acqua con sviluppo di idrogeno.

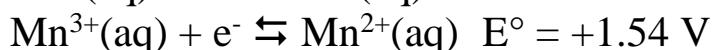
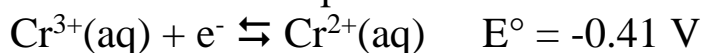
Diversamente dagli altri elementi della prima serie di transizione visti finora, il manganese non è auto-protetto da uno strato di ossido. Trattato con acidi non ossidanti il Mn forma i rispettivi sali e sviluppa idrogeno, mentre se è trattato con acidi ossidanti li riduce; così l'acido solforico sviluppa SO_2 e quello nitrico NO.

Il manganese presenta il più ampio spettro di stati di ossidazione fra gli elementi della prima serie del blocco *d*. Sono noti composti del manganese negli stati di ossidazione +2, +3, +4, +5, +6 e +7; con numero di ossidazione +2 il manganese ha comportamento metallico, +4 è anfotero e +6 e +7 ha comportamento non metallico.

I diagrammi di Latimer e di Frost-Ebsworth del manganese sono mostrati nelle

Figure 8.2 e 8.3 House

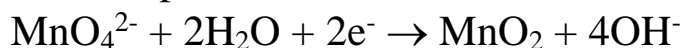
Passando dal cromo al manganese c'è un notevole cambiamento nella stabilità di M^{2+} rispetto all'ossidazione:



La differenza nei potenziali redox deriva dalla terza energia di ionizzazione del Mn che è molto più alta di quella del Cr. Come conseguenza, tutti gli stati di ossidazione al di sopra di Mn(II) sono fortemente ossidanti.

Il permanganato è un forte agente ossidante, assai usato nelle titolazioni di ossidoriduzione, e reagisce in modo diverso a seconda che l'ossidazione

avvenga in ambiente acido (caso più frequente) o alcalino; in ambiente acido MnO_4^- si riduce a sale di Mn^{2+} mentre in ambiente alcalino si riduce a MnO_2 . Da notare che in ambiente acido ogni riducente in grado di ridurre MnO_4^- a MnO_4^{2-} farà ovviamente proseguire la riduzione fino a Mn^{2+} perchè i potenziali redox delle successive coppie sono maggiori del primo. In ambiente alcalino, alla riduzione $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ può seguire facilmente la riduzione del manganato a biossido, che ha potenziale redox circa uguale, ma non quella $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2$ il cui potenziale redox è molto minore e richiede riducenti molto forti. Infine, in ambiente fortemente alcalino la riduzione di MnO_4^- può arrestarsi anche a MnO_4^{2-} , perchè la successiva riduzione a MnO_2 , che genera OH^- , viene inibita dall'elevato valore di pH:



I sali di Mn^{2+} (di colore rosa pallido) sono assai stabili in soluzione acida, in quanto, diversamente dagli analoghi ioni Ti^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} visti precedentemente, non hanno proprietà riducenti e vengono ridotti difficilmente. In ambiente alcalino precipita l'idrossido gelatinoso $\text{Mn}(\text{OH})_2$, che all'aria si scurisce rapidamente per via dell'ossidazione (più facile in ambiente alcalino) e formazione di Mn_2O_3 , nero. L'ossido MnO è decisamente basico.

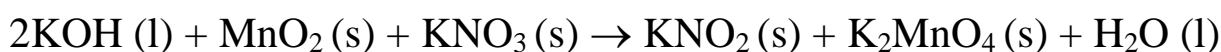
Non esiste una chimica in soluzione acquosa di Mn^{3+} , in quanto questo può ossidare l'acqua ad ossigeno e inoltre disproporziona a Mn^{2+} e MnO_2 .

Praticamente l'unico composto del Mn(IV) è il diossido anfotero MnO_2 , polvere bruna. In ambiente acido è un forte agente ossidante.

Il diossido di manganese è usato in notevole quantità per decolorare il vetro, cioè per eliminare il caratteristico colore verde dovuto alla presenza di silicato di Fe(II); l'aggiunta di MnO_2 al vetro fuso provoca l'ossidazione Fe(II) a Fe(III), il cui silicato è praticamente incolore. Un notevole uso di MnO_2 si fa anche nelle pile a secco Leclanchè.

Figura 22.2 House

Per ossidazione di MnO_2 con nitrato di potassio in KOH fusa si ottiene il manganato di potassio, K_2MnO_4 , verde, in cui il Mn ha stato di ossidazione +6:



I manganati (VI) sono stabili soltanto in soluzione alcalina; in soluzione acida o neutra disproporzionano a manganati(VII) (permanganati) e diossido di manganese :



• Ferro

Il ferro è il quarto elemento più abbondante, dopo O, Si ed Al, ed è quindi il metallo di transizione più abbondante. I minerali più importanti sono gli ossidi Fe_2O_3 (**Ematite**), Fe_3O_4 (**Magnetite**) FeOOH (**Limonite**); assai diffusi sono anche silicati, solfuri (ricordiamo la **Pirite** FeS_2) ed il carbonato FeCO_3 (**Siderite**). Fe_3O_4 può essere considerato un ossido misto di Fe(II) e Fe(III), $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Il ferro, per la sua diffusione e per le buone caratteristiche meccaniche, soprattutto in lega con carbonio ed altri metalli (acciai), rappresenta il metallo tecnico più economico e di maggior impiego. Allo stato puro è tenero, duttile, malleabile e lavorabile a freddo, ma viene ossidato dall'aria umida formando la tipica ruggine, composta da ossidi idrati, che non protegge affatto il metallo poiché tende a staccarsi esponendo alla corrosione nuova superficie. Le proprietà meccaniche e di resistenza chimica del ferro puro sono, nell'insieme, abbastanza scadenti. Per questo il metallo puro non ha praticamente alcun impiego.

Il ferro metallico ($E^\circ \text{Fe(II)/Fe} = -0.44 \text{ V}$) è un blando agente riducente e si scioglie lentamente in acidi.

Sebbene quasi tutta la chimica del ferro in soluzione acquosa sia legata agli stati di ossidazione +3 e +2, è possibile preparare anche composti di ferro in stati di ossidazione più alti, fino a Fe(VI). C'è parecchio interesse per la chimica di coordinazione del Fe(IV) perché in processi bio-inorganici vi sono esempi di intermedi con il ferro in questo stato di ossidazione (ad esempio nel citocromo P450).

Mentre il comportamento del Fe(II) è metallico e quello del Fe(III) è metallico con proprietà anfotere, quello del Fe(VI) è non-metallico. Per cui il Fe(II) forma sali (i.e. FeCl_2 , FeSO_4), il Fe(III) forma sali (i.e. FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) ma anche ferrati, come NaFeO_2 , mentre il Fe(VI) forma solo ferrati(VI), ad esempio Na_2FeO_4 che è un fortissimo ossidante. I ferrati(VI) si ottengono per elettrolisi di una soluzione alcalina di ferrati(III), o anche per ossidazione con Cl_2 . Lo ione ferrato(VI), di colore violetto, è un ossidante più energico del permanganato ($E^\circ = + 2.2 \text{ V}$). Benché stabile in soluzione basica, lo ione ferrato FeO_4^{2-} , decompone facilmente in ambiente neutro o acido ossidando l'acqua a O_2 secondo la:

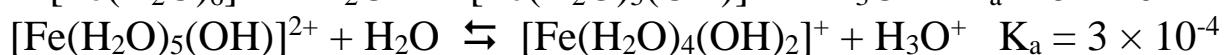
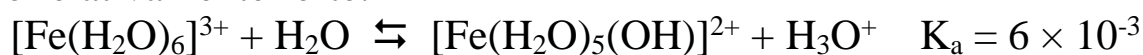


Benché i sali anidri del Fe(II), tipo FeCl_2 , siano incolori, i sali idrati e le soluzioni acquose di Fe^{2+} sono verde pallido. In soluzione acquosa il Fe^{2+}

può essere ossidato dall'aria a Fe^{3+} ; questo processo è relativamente veloce in soluzione neutra, ma assai più lento in soluzione acida. Quindi le soluzioni di Fe^{2+} contengono sempre del Fe^{3+} , a meno che non siano molto fresche e fortemente acide.

Per basificazione di soluzioni di Fe^{2+} precipita l'idrossido bianco $\text{Fe}(\text{OH})_2$, che imbrunisce rapidamente all'aria per ossidazione.

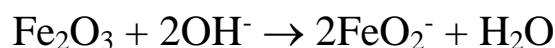
Il Fe(III) esiste in soluzione acquosa come ione Fe^{3+} idratato che, a causa dell'elevata carica e del piccolo raggio del catione, si comporta come un acido relativamente forte:



Il colore rosso-bruno delle soluzioni di Fe^{3+} è attribuito alle idrosso-specie, in quanto per acidificazione con HNO_3 la soluzione si decolora.

Aumentando invece il pH, precipita Fe_2O_3 idrato, che ha un leggero carattere anfotero in quanto si scioglie abbastanza sia negli acidi che nelle basi.

I ferrati(III) si ottengono da composti del Fe(III) posti in soluzioni assai concentrate di basi forti:



Sia Fe^{2+} che Fe^{3+} formano complessi con un gran numero di donatori di elettroni; ricordiamo ad esempio gli ioni esacianoferrato(II), $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ (ferrocianuro o prussiato giallo), ed esacianoferrato(III), $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (ferricianuro o prussiato rosso). Questi composti reagiscono facilmente con sali semplici del ferro formando numerosi cianoferrati misti, insolubili o poco solubili e variamente colorati, alcuni dei quali usati come pigmenti. Ad esempio, l'aggiunta di $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ad una soluzione acquosa di Fe^{2+} fa precipitare un composto intensamente blu (blu di Turnbull) in una reazione usata come test qualitativo per il Fe(II). Viceversa l'aggiunta di $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ad una soluzione acquosa di Fe^{3+} fa precipitare un altro composto intensamente blu, il Blu di Prussia. Sia il blu di Turnbull che il blu di Prussia (che nel 2005 ha compiuto 300 anni!) sono Sali idrati di formula $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (con $x \approx 14$); allo stato solido questi complessi posseggono strutture estese di tipo cubico, con centri Fe^{n+} legati fra loro da ponti CN^- . Ogni Fe^{n+} ha geometria ottaedrica con un intorno coordinativo del tipo FeC_6 o FeN_6

Figura 22.22 House

Il colore blu intenso è attribuito ad un trasferimento elettronico fra Fe(II) e Fe(III); infatti, $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ che contiene solo Fe(II) è bianco.

• Cobalto

Il cobalto occupa il trentesimo posto nella scala di abbondanza e, per quanto ampiamente distribuito, è il meno comune degli elementi di transizione della prima serie. Anche se minerali di cobalto sono stati usati per migliaia di anni per colorare in blu vetri e smalti, l'elemento non è mai stato utilizzato come metallo prima del XX secolo. Sono noti più di 200 minerali di cobalto, ma solo pochi di importanza commerciale. I più importanti sono arseniuri e solfuri, quali la **Smaltite** CoAs_2 e la **Cobaltite** CoAsS . (Dall'associazione con l'arsenico pare sia dovuto, indirettamente, anche il suo nome. Il nome cobalto deriva infatti quasi certamente dal tedesco Kobold, traducibile con "spirito maligno"; i minatori del nord-europa attribuivano a questi spiriti il fatto che i minerali, durante la fusione, producessero fumi altamente tossici (As_4O_6)).

Il cobalto viene normalmente ottenuto come sottoprodotto o coprodotto nell'estrazione di altri metalli (soprattutto del rame, ma anche nichel e argento). In genere lo stadio finale prevede la riduzione dell'ossido Co_3O_4 ($\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2\text{O}_4$) con coke o alluminio, seguito da raffinazione elettrolitica. Il Co metallico è piuttosto fragile e poco importante, ma trova applicazioni in acciai speciali, spesso in combinazione con Al e Ni. Ricordiamo l'*Alnico*, un acciaio che, come indica il nome, contiene Al, Ni e Co, e che viene usato per la costruzione di magneti permanenti. Il cobalto metallico viene anche usato per produrre leghe non ferrose (in particolare con Cr e W), dette **superleghe**, particolarmente dure, resistenti alle alte temperature ed alla corrosione, usate soprattutto nell'industria aerea spaziale.

Composti a base di cobalto, e in particolare CoO , sono usati come pigmenti blu nell'industria delle vernici e delle ceramiche.

Il cobalto ($E^\circ \text{Co(II)/Co} = -0.28 \text{ V}$) è un riducente meno energetico del ferro, ma si scioglie in acidi diluiti. Come il ferro, il cobalto presenta due stati di ossidazione importanti, +2 e +3. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ sono entrambi noti, ma il secondo è un forte agente ossidante; avendo infatti un potenziale redox a Co(II) di +1.92 V, in soluzione acquosa non acida decompone rapidamente ossidando l'acqua a diossigeno. Non è quindi possibile avere una chimica molto ricca dello ione libero Co^{3+} in soluzione acquosa ed esistono pochissimi composti binari semplici di Co(III) .

Il complesso esa-acquo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ si può preparare in situ per ossidazione elettrolitica di una soluzione acida di CoSO_4 . La sostituzione delle molecole di acqua in $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ con leganti amminici comporta un

drammatico cambiamento nel valore di E° : ad esempio, per $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3]^{3+}$ $E^\circ_{\text{Co}3+/\text{Co}2+} = +0.11 \text{ V}$ e per $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ $E^\circ_{\text{Co}3+/\text{Co}2+} = -0.26 \text{ V}$. Questo significa che la costante di stabilità di $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3]^{3+}$ è circa 10^{30} volte più grande di quella per $[\text{Co}(\text{NH}_3)]^{3+}$. La maggior parte di questa differenza deriva dalla LFSE: il Δ_o per i complessi amminici è più grande che per gli acquo-complessi, in entrambi gli stati di ossidazione, e inoltre i complessi di Co(III) (d^6) sono basso-spin, mentre quelli di Co(II) (d^7) sono alto-spin. I complessi di Co(III) sono un tipico esempio di come il potenziale di riduzione della coppia redox di un metallo di transizione fra due stati di ossidazione dipenda fortemente dalla natura dei leganti.

In generale, il Co(III) forma moltissimi composti di coordinazione, soprattutto con leganti N-donatori; sono composti molto stabili e in genere cineticamente inerti. Per questo motivo, siccome le reazioni di sostituzione sono molto lente, la sintesi di complessi di Co(III) di solito prevede l'ossidazione del corrispondente complesso di Co(II), o di specie strettamente correlate, spesso condotta in situ.

In contrasto col Co(III), il Co(II) forma una varietà di composti semplici, tipo gli alogenuri. L'idrossido di Co(II), $\text{Co}(\text{OH})_2$, è insolubile in acqua ed ha carattere anfotero (ma prevalentemente basico), in quanto si scioglie in acidi diluiti e in basi molto concentrate dando soluzioni blu-scuro contenenti lo ione cobaltato $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$. L'ossido CoO , come FeO , ha struttura cristallina tipo NaCl , con gli ioni cobalto che occupano i siti ottaedrici del reticolo cubico compatto dello ione ossido. Per riscaldamento con ossigeno ad alta temperatura si ottiene Co_3O_4 , simile a Fe_3O_4 .

Il Co(II) forma molti complessi, che possono avere di solito coordinazione ottaedrica o tetraedrica, ma sono noti anche complessi con altri numeri di coordinazione e geometrie in quanto la LFSE per la configurazione d^7 non favorisce in particolare una certa geometria. La differenza più evidente fra i composti ottaedrici e quelli tetraedrici è che in genere i primi sono colorati dal rosa al violetto, mentre i secondi sono blu, come risulta evidente dal ben noto equilibrio sfruttato nella statuette indicatrici delle variazioni meteorologiche:

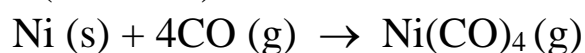


Quando l'aria è secca (indice di bel tempo), l'equilibrio è spostato verso destra e prevale il colore blu, mentre al crescere dell'umidità relativa dell'aria l'equilibrio si sposta verso la forma idrata ottaedrica e prevale quindi il colore rosa, indice di brutto tempo.

- **Nichel**

Il nichel è assai meno diffuso del ferro (settimo elemento di transizione e ventiduesimo elemento nelle rocce terrestri) e, come già il cobalto, si trova per lo più combinato con S, As e Sb. Come minerale ricordiamo la **Pentlandite** $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$, sostanzialmente un solfuro di ferro contenente fino al 3-4% di Ni. Il nome nichel deriva da quello di un minerale (NiAs), noto verso la fine del 1500 ed utilizzato per colorare i vetri in verde, che si riteneva contenesse rame. Il fatto che non si riuscisse ad ottenere il rame da questo minerale venne attribuito all'opera del diavolo e il minerale venne chiamato "Küpfernickel" (rame del Vecchio Nick, che pare volesse dire rame del diavolo). Da questo minerale venne estratto nel 1751 un metallo, che non aveva niente in comune col rame, a cui venne dato il nome di nichel.

L'arrostimento dei minerali di nichel genera l'ossido di nichel, NiO, il quale viene poi ridotto a caldo, fuori del contatto dell'aria, con coke. Il nichel così ottenuto viene poi purificato o per via elettrolitica (processo simile a quello del rame) o col **processo Mond**, basato sulla proprietà del nichel di reagire facilmente (50°C , 1 atm) con CO formando il tetracarbonile volatile ($t_{\text{eb}} 42^\circ\text{C}$):



Questo viene poi decomposto termicamente a 230°C su sferette di nucleazione di nichel puro, depositando nichel metallico puro al 99.95 % e liberando CO che viene riciclato.

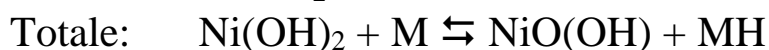
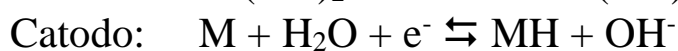
Il nichel, pur essendo un riducente solo leggermente meno energetico del cobalto dal punto di vista termodinamico ($E^\circ \text{Ni(II)/Ni} = -0.25 \text{ V}$, $E \text{Co(II)/Co} = -0.28 \text{ V}$), resiste molto bene alla corrosione in quanto viene passivato da uno strato di ossido. E' particolarmente resistente all'attacco in condizioni alcaline ed è quindi spesso usato per costruire crogioli o elettrodi che operano in mezzi particolarmente basici. L'impiego principale del nichel è in **leghe** con altri metalli, soprattutto ferro e rame. Per quanto riguarda il ferro ricordiamo gli acciai inossidabili e la lega magnetica Alnico. Una lega di rame e nichel, il *Monel* (60-70% Ni, 25-35% Cu, 1-3% Fe), essendo resistente all'attacco del fluoro, viene impiegata per costruire contenitori per tale gas. Leghe cupro-nichel, contenenti fino all'80 % di Cu, vengono usate per il conio di monete. Il nichel finemente suddiviso ha la proprietà di assorbire reversibilmente idrogeno gassoso fino a 15 volte il proprio volume; l'idrogeno diffonde sotto forma atomica nel reticolo del

nichel e questo sistema è un ottimo catalizzatore di idrogenazione di sostanze organiche (ad esempio grassi insaturi, produzione di margarina). In particolare come catalizzatore si usa il **nichel Raney**, un materiale spugnoso (piroforico quando secco) ottenuto trattando una lega NiAl con NaOH (che scioglie l'alluminio).

Il nichel è ampiamente usato nelle **batterie ricaricabili**. Le batterie Ni/Cd, che si basano sulle seguenti reazioni redox:



Sono state recentemente sostituite dalle batterie Ni/metallo idruro, NiMH, che sono più "environmental friendly". Le batterie NiMH usano leghe metalliche come LaNi₅ (al posto del lantanio ci può essere una lega di lantanidi) che sono in grado di assorbire H₂ (vedi sopra) e di immagazzinarlo come idruro, e.g. LaNi₅H₆. Il nichel di queste leghe contiene tipicamente anche Co, Al e Mn. La lega metallica costituisce il catodo, mentre l'anodo è fatto di Ni(OH)₂ e l'elettrolita è una soluzione acquosa di KOH al 30%. Il catodo viene caricato di idrogeno dopo essere stato preparato. Le reazioni della cella sono le seguenti:



La batteria cioè ricicla l'idrogeno avanti e indietro fra anodo e catodo e può subire i processi di scarica (verso sinistra) e carica (verso destra) fino a 500 volte. Durante la fase di carica l'idrogeno si muove dall'anodo al catodo e viene immagazzinato come idruro nella lega metallica. Durante la fase di scarica l'idrogeno viene liberato dalla lega e si muove dal catodo all'anodo. Le celle NiMH stanno gradualmente rimpiazzando quelle NiCd negli apparecchi elettronici portatili, come computer portatili e cellulari, in quanto le NiMH, a parità di voltaggio, hanno circa una capacità elettrica circa del 40% superiore e inoltre non generano residui tossici di Cd.

Lo stato di ossidazione più importante del nichel è, di gran lunga, il +2. Gli usuali Sali di Ni(II) sono tutti idrati e di colore verde o blu. Più raramente si riscontrano composti con ossidazione +6, +4, e +3. L'assenza di qualsiasi altro stato di ossidazione di stabilità confrontabile implica che i composti di Ni(II) siano notevolmente resistenti alle comuni reazioni redox. Il nero osso-idrosso NiO(OH), ampiamente utilizzato nelle batterie al nichel (vedi sopra) si ottiene per ossidazione di un sale di Ni(II) con una

soluzione basica di ipoclorito. È un forte agente ossidante in grado di liberare Cl_2 da HCl .

Il Ni(II) forma sali praticamente con tutti gli anioni e possiede una vasta chimica in soluzione acquosa, basata sullo ione $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ verde. Il Ni(II) forma moltissimi ioni complessi, in cui il numero di coordinazione è raramente superiore a 6 e le stereochimiche principali sono l'ottaedrica e la planare quadrata (tuttavia vi sono anche complessi tetraedrici come $[\text{NiCl}_4]^{2-}$). I composti planari quadrati sono normalmente colorati dal rosso al giallo, mentre quelli ottaedrici sono normalmente colorati dal verde al blu (e.g. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$); il colore non è tuttavia un criterio del tutto affidabile per determinare la geometria del complesso.

Basificando soluzioni di Ni^{2+} precipita l'idrossido $\text{Ni}(\text{OH})_2$, verde, poco solubile in acqua come $\text{Fe}(\text{OH})_2$; è un ossido essenzialmente basico.

• Rame

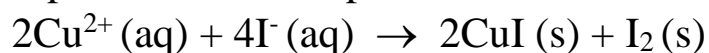
Gli elementi del Gruppo del rame, cioè rame, argento e oro, sono quasi sicuramente i primi tre metalli scoperti dall'uomo. Sono tutti presenti in natura anche allo stato elementare o nativo. Le abbondanze relative di questi tre elementi sono simili a quelle di Ni, Pd e Pt. Sono tutti ottimi conduttori di elettricità.

Come già visto, il rame si trova soprattutto come solfuro, ossido e carbonato, spesso associato al ferro e altri metalli e non-metalli come arsenico, antimonio e bismuto. Il principale minerale di rame è la **Calcopirite**, CuFeS_2 , estratto in prevalenza in miniere a cielo aperto. Abbiamo già visto i metodi di estrazione del rame sia per via pirometallurgica che idrometallurgica.

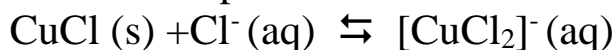
Il rame è il meno reattivo fra i metalli della prima serie di transizione: è l'unico elemento della prima serie di transizione con potenziale redox positivo. In assenza di aria non è attaccato dagli acidi non-ossidanti, ma reagisce con HNO_3 a tutte le concentrazioni e con H_2SO_4 concentrato (producendo SO_2). Essendo resistente alla corrosione il rame viene ampiamente usato per tubature e per coperture dei palazzi. In presenza di aria Cu reagisce lentamente con molti acidi diluiti: la patina verde che copre i tetti di rame è solfato basico di rame.

Nei composti comuni il rame presenta gli stati di ossidazione +1 e +2; in soluzione acquosa lo ione Cu^+ è instabile rispetto alla disproporzione a Cu^{2+} e Cu; di conseguenza non esiste una chimica del Cu^+ non complessato in soluzione acquosa. D'altra parte i complessi di Cu(I), d^{10}

diamagnetici e tipicamente incolori, possono essere preparati senza difficoltà e molti di essi sono stabili in soluzione acquosa (fuori del contatto dell'aria). Quindi, a meno che in soluzione non ci sia un agente complessante o uno ione che formi sali di Cu(I) molto poco solubili, la riduzione del Cu(II) porta a Cu metallico e non si arresta a Cu(I). Noti composti di Cu(I) sono gli alogenuri CuCl, CuBr e CuI, tutti poco solubili in acqua, per cui si possono ottenere per riduzione, ad esempio:



Il cloruro rameoso CuCl, che ha allo stato solido la struttura tipica della blenda di zinco, ZnS, con coordinazione tetraedrica, è una polvere bianca poco solubile in acqua. Tuttavia la sua solubilità aumenta in presenza del cloruro, per formazione del complesso anionico lineare:

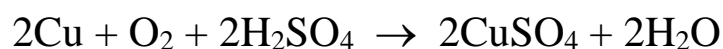


Altri composti ben noti del Cu in questo stato di ossidazione sono l'ossido Cu₂O ed il solfuro Cu₂S, entrambi molto poco solubili in acqua. Cu₂O è un ossido basico, usato come catalizzatore, come pigmento rosso (il colore è dato da una LMCT) per vetri e ceramiche e come fungicida. La coordinazione più comune nei composti rameosi è quella tetraedrica vista in CuCl, tuttavia si hanno anche casi di coordinazione lineare, come in [Cu(NH₃)₂]⁺, [CuCl₂]⁻ o in Cu₂O. Pur esistendo in natura come minerale (Cuprite), l'ossido rameoso viene preparato per sintesi in numerosi modi, ad esempio facendo passare una corrente d'aria in rame fuso. Per ottenerlo in forma molto suddivisa, in cui la colorazione è gialla, si sfrutta la riduzione dell'idrossido Cu(OH)₂ con SO₂:



La chimica del rame nello stato di ossidazione +2 è simile a quella degli altri metalli di transizione in questo stato di ossidazione. Lo ione Cu²⁺ è colorato e reagisce con un gran numero di basi di Lewis per formare complessi, spesso con coordinazione 5 o 4 planare-quadrata. Ricordiamo che Cu(II) ha configurazione elettronica *d*⁹ e i complessi ottaedrici presentano distorsione per effetto Jahn-Teller. Per basificazione di una soluzione di Cu²⁺ precipita l'idrossido blu-pallido Cu(OH)₂, con proprietà anfotere-basiche; si scioglie infatti facilmente in acidi ma anche in basi concentrate, dove dà lo ione blu-scuro [Cu(OH)₄]²⁻. Per bollitura della soluzione contenente l'idrossido si ha idrolisi e precipitazione dell'ossido CuO, di colore bruno-nero; è usato come catalizzatore di ossido-riduzione e come pigmento per vetri, ceramiche, smalti e gemme artificiali (colore dal verde al blu). CuO si può ottenere anche per decomposizione termica

del carbonato. Fra i sali di Cu(II) il più importante per i suoi impieghi è il solfato, che si prepara industrialmente facendo reagire a caldo Cu con acido solforico diluito in corrente d'aria:



concentrando la soluzione si ottiene il sale pentaidrato, usato come fungicida in agricoltura, come elettrolita nella raffinazione elettrolitica del rame e in molti processi galvanici di ramatura. Nel cristallo vi sono ioni planari quadrati $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ con due atomi di O dai solfati in posizioni apicali elongate. Per disidratazione si ottiene CuSO_4 anidro, che è bianco e igroscopico.

Ricordiamo ancora la miscela bordolese ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), ottenuta addizionando calce spenta ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ad una soluzione circa 1% di CuSO_4 , usata universalmente contro la peronospora (della vite, della patata, del pomodoro, ecc.).

Soluzioni acquose di Cu^{2+} contengono lo ione ottaedrico (distorto) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Vi sono molti complessi di Cu^{2+} con leganti N- o O-donatori, con numeri di coordinazione 4, 5 o 6. Per trattamento di $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ con NH_3 acquosa si forma lo ione complesso $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, di colore blu intenso, per sostituzione di quattro molecole di acqua.

Nel complesso $[\text{Cu}(\text{bipy})_3]^{2+}$ la distorsione di Jahn-Teller è particolarmente forte, con distanze Cu–N equatoriali di 203 pm e distanze assiali di 223 e 245 pm.

• Zinco

Sebbene lo zinco appartenga alla I serie del blocco *d*, sia allo stato elementare che nel suo unico stato di ossidazione presenta struttura elettronica completa e quindi non è propriamente classificabile come metallo di transizione. Lo zinco, così come cadmio e mercurio, è un elemento non particolarmente abbondante ma facilmente estraibile dai minerali, tutti solfuri. La **sfalerite** o **blenda di zinco**, ZnS , è il minerale di zinco più diffuso e la principale fonte del metallo. I solfuri di zinco vengono concentrati per flottazione e quindi arrostiti all'aria per dare l'ossido ZnO . L' SO_2 che si ottiene viene usata per produrre acido solforico. Lo ZnO viene poi ridotto per elettrolisi o per fusione con coke. Il processo metallurgico ha dato numerosi problemi in fase di sviluppo, in quanto lo zinco ha una temperatura di ebollizione (908 °C) inferiore a quella a cui avviene la riduzione (1200-1300 °C), per cui distilla appena formato e deve essere raffreddato molto rapidamente per evitare la riossidazione.

Zinco di elevata purezza (99.99%) può essere ottenuto per distillazione o tramite processo elettrolitico. La riduzione in soluzione acquosa dello ione Zn^{2+} a metallo è resa possibile, anche in ambiente acido, dalla elevata sovratensione di scarica dello ione H^+ sullo zinco. È importante tuttavia che la soluzione da trattare sia molto pura, perché minime quantità di altri elementi possono influenzare la sovratensione di scarica dell'idrogeno. Lo zinco resiste bene alla azione ossidativa dell'aria secca, anche perché si passiva per formazione di uno strato insolubile e aderente di carbonato e di ossido. Per questo viene impiegato soprattutto come rivestimento anticorrosivo di metalli, in particolare acciaio (non inox); la **zincatura** può essere effettuata per immersione in zinco fuso, per condensazione di vapori di zinco o per deposizione elettrolitica. Il potenziale di riduzione dello zinco (-0.762 V) è inferiore a quello del ferro (-0.447 V), cioè lo zinco è più vulnerabile del ferro, e questo lo rende adatto a proteggere il ferro dalla corrosione in ambiente umido agendo da *metallo sacrificale*. Ciò avviene perché, formandosi sui manufatti di ferro zincato (tubi, lamiere, ecc.) minuscoli forellini sulla zincatura si formano delle minuscole celle galvaniche in corto circuito, nelle quali lo zinco funge da anodo e il ferro da catodo, mentre il ruolo dell'elettrolita è svolto dalla umidità condensata sulla superficie, sempre contenente sostanze che la rendono debolmente conduttiva (CO_2 e H_2S). Il ferro risulta così protetto catodicamente e non si corrode, finché naturalmente la corrosione non consumi una quantità sostanziale di rivestimento di zinco.

Lo zinco viene anche largamente impiegato anche per la produzione di leghe (fra tutte la più nota è l'ottone, $\text{Cu} + 20\text{-}50\% \text{Zn}$) e nella fabbricazione di batterie a secco, tra le quali la più comune è quella carbone-zinco.

Lo Zn è molto più reattivo del rame (ha potenziale redox negativo -0.76 V) e si dissolve in acidi non ossidanti, generando idrogeno e ioni Zn^{2+} (ovviamente esa-acquo). Si ossida anche in soluzioni alcaline, generando H_2 e lo ione zincato $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. L'ossido ZnO , anfotero, è il principale prodotto commerciale dello zinco. Può venire usato come pigmento bianco, anche se TiO_2 è decisamente preferibile, e in creme varie (pasta Fissan). Il maggior impiego dello ZnO è nell'industria della gomma, in quanto abbassa la temperatura di vulcanizzazione e la accelera.

Lo $\text{Zn}(\text{II})$, d^{10} , è incolore e diamagnetico, e così pure i suoi complessi. Siccome con la configurazione d^{10} non c'è LFSE, lo Zn^{2+} non ha particolare preferenza per una geometria o numero di coordinazione.

Numeri di coordinazione da 4 a 6 sono i più comuni. La natura dello ione zinco è borderline, per cui si complessa sia con leganti con atomi donatori hard (N- ed O-) che con leganti più soft (donatori S-).