

## ACIDI E BASI MOLLI E DURI (Hard and SOFT)

Dal Testo: G. Wulfsberg "Principles of Descriptive Inorganic Chemistry" (1992) University Science Books; ISBN: 0935702660 (La moderna Chimica Inorganica: Previsioni di reattività, Ed. Sorbona, 1993)  
cap. 7 (parte) e cap. 8

### Capitolo 7.7

## Termodinamica dell'interazione Acido-Base di Lewis: Parametri di Drago *E* e *C*

Nel Capitolo 3 si è sottolineato come si possono misurare indirettamente le elevate energie di attrazione tra ioni positivi e negativi - Le energie reticolari - attraverso cicli termodinamici. Nel Capitolo 6 abbiamo visto che le elevate energie di dissociazione del legame covalente puro si possono misurare direttamente in fase gas. Naturalmente sono interessanti anche le energie di formazione del legame covalente coordinativo. Queste variazioni di entalpia si possono misurare direttamente quando acidi e basi di Lewis reagiscono tra loro. Si dovrebbe condurre le reazioni in fase gas, poiché quasi tutti i solventi sono essi stessi basi e acidi di Lewis. Dal momento che molti acidi e basi di Lewis non sono volatili, spesso è necessario condurre queste reazioni invece in solventi poco polari (non acidi e non basici) e presupporre che nessuna di queste variazioni di entalpia misurate coinvolgano interazioni soluto-solvente.

Sono state eseguite centinaia di queste misure termodinamiche. Drago e i suoi collaboratori<sup>1</sup> hanno scoperto che tali misure si possono adeguatamente prevedere usando l'equazione di Drago-Wayland:

$$\Delta H \text{ (kJ/moli)} = -4.184(C_A C_B + E_A E_B) \quad (7.3)$$

In questa equazione vi sono due parametri per ogni acido,  $C_A$  ed  $E_A$ , e due parametri per ogni base che si devono trovare inserendo i dati sperimentali sulle variazioni di entalpia per le reazioni che utilizzano quell'acido e quella base. (Il parametro 4.184 converte le unità di energia dalle originarie chilocalorie per mole ai kilojoule per mole). Una volta ottenuti questi parametri, si possono usare per prevedere le variazioni di entalpia per le migliaia di combinazioni acido-base che non sono ancora state esaminate. Se si analizzano in seguito tali previsioni, in genere si trova che sono molto accurate tranne che per i processi acido-base dominati da effetti sterici (ingombri spaziali di sostituenti sull'atomo datore con altri sostituenti sull'atomo accettore). La Tabella 7.2 contiene i parametri di Drago-Wayland *E* e *C* per alcuni acidi e basi di Lewis.

ESEMPIO Calcolare le variazioni di entalpia delle seguenti reazioni acido-base di Lewis: (a)  $I_2$  + acetato di etile; (b)  $SbCl_5$  + tetraidrofurano.

**Soluzione** utilizzando gli appropriati parametri *E* e *C* dalla Tabella 7.2, troviamo che:

(a)  $\Delta H = -4.184 (1.000 \times 1.74 + 1.000 \times 0.975) = -11.4$  kJ/moli;

(b)  $\Delta H = -4.184 (5.13 \times 4.27 + 7.38 \times 0.978) = -122$  kJ/moli.

Questi due calcoli da soli mostrano che si possono trovare sostanziali variazioni nell'esotermicità delle reazioni acido-base di Lewis, da molto modeste a molto esotermiche. Saremmo tentati di concludere che il pentacloruro di antimonio è un acido di Lewis più forte rispetto allo iodio e che il tetraidrofurano è una base di Lewis più forte dell'acetato di etile.

Prima di fare qualunque classificazione, dobbiamo notare che l'Equazione (7.3) contiene due parametri per ogni acido e due per ogni base. Non si può chiaramente identificare alcun parametro del tipo usato nel Capitolo 2 come forza di un acido o di un base, quale  $Z^2/r$  (o  $Z^2/r + 0.096[\chi_p - 1.50]$ ). Entrambi sono parametri di forza, ma misurano forze di tipo differenti: i parametri *E* sono interpretati come misure di forza in legami elettrostatici ed i parametri *C* come misure di forza in legami covalenti. Possiamo legittimamente confrontare il parametro  $C_A$  di  $I_2$  con il parametro  $C_A$  di  $SbCl_5$  e dire che  $SbCl_5$  contiene un legame covalente migliore di  $I_2$ . Allo stesso modo possiamo confrontare i valori di  $E_A$  per dire che  $SbCl_5$  contiene un legame ionico migliore di  $I_2$ . Sebbene in questo caso particolare si può concludere che  $SbCl_5$  è un acido di Lewis più forte dello iodio, esistono molte coppie di acidi di Lewis in Tabella 7.2 per cui sono più importanti i contributi del legame ionico oppure quelli covalenti.

Nella derivazione dei parametri Drago-Wayland esistono sempre due parametri in più rispetto alle variazioni di entalpia, per cui se ne devono assegnare arbitrariamente due. La scelta è caduta sui due parametri  $E_A$  e  $C_A$  per lo iodio al quale è stato assegnato arbitrariamente il valore 1.000. Sappiamo però che la molecola neutra non polare  $I_2$  non si può considerare costituita da un legame elettrostatico e da un legame covalente. Così chiaramente l'uguaglianza tra  $E_A$  e  $C_A$  per lo iodio non ha uno specifico significato. Questa mancanza di senso permane nei calcoli per altri acidi e basi; non si può perciò confrontare i valori di *E* e *C* tra di loro - possiamo solo confrontare valori di  $E_A$  con altri valori di  $E_A$  e così via.

**Tabella 7.2** Parametri di Grado-Wayland  $E$  e  $C$  per Basi e Acidi di Lewis neutri.

<b>Acido</b>	<b>At. accet.</b>	$E_A$	$C_A$	$C/E$
Iodio	I	1,00	1,00	1,00
Iodio monobromuro	I	2.41	1.56	0.65
Iodio monocloruro	I	5,10	0,830	0,16
Anidride solforosa	S	0,92	0,808	0,88
Antimonio pentacloruro	Sb	7.38	5.13	0.70
Clorotrimetilstannano	Sn	5.76	0.03	0.01
Boro trifluoruro	B	9,88	1,62	0,16
Trimetilborano	B	6.14	1.70	0.28
Trimetilalano	Al	16.9	1.43	0.08
Trimetilgallio	Ga	13.3	0.881	0.07
Trimetilindio	In	15.3	0.654	0.04
Acqua	H	1,64	0,571	0,35
Fenolo	H	4.33	0.422	0.10
Tiofenolo	H	0.99	0.198	0.20
Etanolo	H	3,88	0,45	0,12
(TetrafenilPorfirinato)Zinco (II)	Zn	5,15	0,62	0,12
(TetrafenilPorfirinato)Cobalto (II)	Co	4,44	0,58	0,13
<b>Base</b>	<b>At. donat.</b>	$E_B$	$C_B$	$C/E$
Dimetilseleniuro	Se	0.217	8.33	38.4
Dimetil solfuro	S	0,343	7,46	21,8
Dietil solfuro	S	0.339	7.40	21.8
Dietil etere	O	0,936	3,25	3,5
Acetone	O	0,937	2,33	2,5
Acetato di Etile	O	0.975	1.74	1.8
Tetraidrofurano	O	0.978	4.27	4.4
trimetilfosfina	P	0,838	6,55	7,8
Trimetilammina	N	0.808	11.54	14.2
Piridina	N	1,17	6,40	5,5
Dimetilammina	N	1.09	8.73	8.0
Metilammina	N	1.30	5.88	4.5
Ammoniaca.	N	1,15	4,75	4,1
Acetonitrile	N	0.886	1.34	1.5
1-Azabicciclo-4[2.2.1]ottano	N	0.700	13.2	18.9
Benzene	C	0,28	0,59	2,1

FONTI: Dati tratti da R.S. Drago, *Coord. Chem. Rev.* 33, 251 (1980); R.S. Drago, *Struct. Bonding* 15, 73 (1973); e J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 2<sup>a</sup> ed., Harper and Row, New York, 1979, pp. 275-276.

In generale è impossibile caratterizzare l'interazione acido-base di Lewis con un solo parametro quale la forza.

Le caratteristiche delle acidità relative degli ioni metallici del Capitolo 2 hanno funzionato relativamente bene poiché si è sempre usato la stessa base di Lewis, H<sub>2</sub>O. (Il legame con l'acqua è principalmente elettrostatico per i cationi di metalli a bassa elettronegatività).

Ma, in generale, l'interazione acido-base di Lewis coinvolge diverse mescolanze di legami elettrostatici/ionici e covalenti e richiede almeno due parametri di caratterizzazione per ogni specie. Infatti,

Kroeger e Drago<sup>2</sup> scoprirono che l'Equazione a due parametri (7.3) funziona solo per gli acidi e basi di Lewis non carichi.

In generale, per calcolare le interazioni ioniche più esotermiche tra acidi e basi gassosi di Lewis, si ha bisogno di un terzo parametro per ogni acido e base. (questo parametro si riferisce al grado con cui la carica negativa dell'anione viene trasferita al catione positivo nell'addotto ed è connessa all'affinità elettronica e al potenziale di ionizzazione delle specie coinvolte). Nel prossimo capitolo continueremo il nostro studio sulle interazioni acido-base di Lewis, ma torneremo alla soluzione acquosa, nella quale possiamo ancora operare in modo soddisfacente, almeno in senso qualitativo, con due parametri.

Parleremo brevemente di un'altra conseguenza delle interazioni acido-base di Lewis: le distanze di legame nei legami circostanti vengono alterate all'aumentare del numero di coordinazione degli atomi donatori o accettori.<sup>3</sup> Abbiamo visto che questo accade nei composti puramente ionici con l'incremento dei numeri di coordinazione (Tabella 3.5); gli allungamenti sono forse maggiori nei complessi di coordinazione (Tabella 7.3). E' vero, in generale, che più forte è l'interazione acido-base di Lewis, più si allungano i legami circostanti.

**Tabella 7.3** Lunghezza di Legame, M-X, in Molecole Accettrici e nei loro Complessi Donatori-Acettori

Accettore	M-X (pm)	Ione complesso	M-X (pm)
CdCl <sub>2</sub>	223.5	CdCl <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	253
SiF <sub>4</sub>	154	SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	171
TiCl <sub>4</sub>	218-221	TiCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	235
ZrCl <sub>4</sub>	233	ZrCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	245
GeCl <sub>4</sub>	208-210	GeCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	235
GeF <sub>4</sub>	167	GeF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	177
SnBr <sub>4</sub>	244	SnBr <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	259-264
SnCl <sub>4</sub>	230-233	SnCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	241-245
SnI <sub>4</sub>	264	SnI <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	285
PbCl <sub>4</sub>	243	PbCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	248-250
PF <sub>5</sub>	154-157	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	173
SbCl <sub>5</sub>	231	SbCl <sub>6</sub> <sup>-</sup>	247
SO <sub>2</sub>	161	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	150
SeO <sub>2</sub>	230	SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	174
ICl	230	ICl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	236
I <sub>2</sub>	266	I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	283

FONTI: da V. Gutmann, *The Donor Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum, New York, 1978.

## Il Principio Acido-Base “Hard” e “Soft” (HSAB) e le Sue Applicazioni

La grande maggioranza dei composti organici e degli anioni inorganici possiedono atomi donatori e possono quindi agire da leganti. Poiché vi sono molti ioni metallici, vi è un numero illimitato di composti di coordinazione che si possono formare in acque naturali, in fluidi biologici o in acque derivanti da processi industriali e di scarico. Alcune proprietà importanti degli ioni metallici, come la loro solubilità in grassi o in acqua e la loro tossicità, dipenderanno dal legante che, tra il numero incalcolabile di quelli possibili, finirà per legarsi allo ione metallico.

Da un punto di vista matematico, la domanda “quale ione metallico si combinerà con quale legante?” è decisamente spaventosa.<sup>4</sup>

In principio, dobbiamo misurare le costanti di equilibrio relative alla formazione sequenziale o complessiva di ogni possibile combinazione di ione metallico e leganti. Dobbiamo conoscere la concentrazione iniziale di ogni ione metallico e del legante in una data quantità di acqua naturale, fluido biologico o campione analitico, nonché il pH ed il potenziale di riduzione di ogni campione. Tutte queste informazioni ed un potente computer sono necessari per calcolare la concentrazione di equilibrio di ogni complesso possibile. Si devono effettuare calcoli semplificati della *speciazione* dei metalli, includendo ad esempio,<sup>5</sup> 12 metalli (Fe, Mn, Cu, Ba, Cd, Zn, Ni, Hg, Pb, Co, Ag e Al) e 8 leganti ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , “ $\text{SiO}_3^{2-}$ ” e  $\text{OH}^-$ ).

Fortunatamente possiamo, entro un certo limite, prevedere i risultati di tali calcoli senza farne alcuno. A questo punto, l'insegnante potrà sottoporvi l'Esercizio 6; se avete fatto lo schema di analisi qualitativa durante il corso di chimica, l'insegnante potrà assegnare solo la parte 7 dell'esperimento. Potrete così scoprire il principio che ci permette di fare delle previsioni qualitative dei prodotti predominanti che risultano dalla competizione fra acidi e basi di Lewis per formare precipitati o ioni complessi. Dopo aver sviluppato questo principio, lo useremo per organizzare la chimica di tali fenomeni diversi, quali (1) lo schema di analisi qualitativa che potreste aver già fatto in chimica generale, (2) l'esperimento della serie di attività che anche potreste aver già fatto, (3) regole aggiuntive di solubilità per composti inorganici, (4) la geochimica degli elementi e perché si presentano nei minerali in cui si trovano, (5) gli effetti nutritivi e tossici di molti metalli e non metalli nel corpo (p.es. gli effetti micronutrienti e tossici dei metalli pesanti) e (6) i modi in cui i chimici dei medicinali studiano i farmaci per bilanciare gli effetti dell'avvelenamento da metalli pesanti.

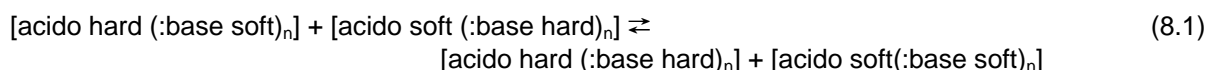
### 8.1

#### Il Principio Acido-Base Hard e Soft (HSAB)

Nell'Esperimento 6 avrete osservato che, nelle miscele di vari acidi e basi di Lewis, un certo insieme di ioni metallici tende a combinarsi con lo ione ioduro piuttosto che con lo ione fluoruro. Questo stesso insieme di ioni metallici preferisce lo ione solfuro all'idrossido, la tiourea all'urea e lo ione solfuro al silicato.

Quest'ultimo esperimento è naturalmente collegato alla differenziazione degli elementi in natura. Berzelius notò per primo nel 1796 che alcuni ioni metallici si ritrovano in natura come solfuri, mentre altri come ossidi, carbonati, solfati o silicati.

Solo vent'anni fa circa, ci si rese conto di quanto queste osservazioni potessero essere generalizzate. La risposta generale alla domanda “quale ione metallico formerà un complesso con quale legante?” fu ben sintetizzata parecchi anni fa da Pearson<sup>6</sup>: gli acidi hard (Lewis) tendono a combinarsi con le basi hard (Lewis) e gli acidi soft preferiscono le basi soft. Questa affermazione è ora conosciuta come il Principio Acido-Base hard e soft o HSAB. E' semplicemente il risultato dell'osservazione delle conclusioni di migliaia di reazioni chimiche in chimica organica e inorganica, biochimica, chimica in soluzione acquosa, chimica medicinale, geochimica e così via. Messa in forma di equazione l'equilibrio della seguente reazione chimica tra ioni complessi tenderà a favorire i prodotti sulla destra dell'Equazione (8.1):



Per poter usare il principio HSAB, dobbiamo trovare il modo di dividere gli ioni metallici in due classi, *soft* e *hard* (altri autori usano invece i termini *classe a* e *classe b*). Dobbiamo, inoltre, dividere tutti i leganti in due classi chiamate *hard* e *soft* (o *classe a* e *b*, rispettivamente). Ciò, infatti, si può fare abbastanza bene,



**Tabella 8.1** Acidi e Basi Hard e Soft

														Molto spesso visti come basi Di Lewis																							
<b>H</b> 2.2														<b>B</b> 2.04	<b>C</b> 2.55	<b>N</b> 3.04	<b>O</b> 3.44		<b>F</b> 3.98																		
<b>Li</b> 0.98	<b>Be</b> 1.57	Acidi Hard										Acidi Hard										<b>O</b> 3.44		<b>F</b> 3.98													
<b>Na</b> 0.93	<b>Mg</b> 1.31														<b>Al</b> 1.61	<b>Si</b> 1.90	<b>P</b> 2.19	<b>S</b> 2.58	<b>Cl</b> 3.16																		
<b>K</b> 0.82	<b>Ca</b> 1.00	<b>Sc</b> 1.36	<b>Ti</b> 1.54	<b>V</b> 1.63	<b>Cr</b> 1.66	<b>Mn</b> 1.55	<b>Fe(+3)</b> 1.83(+2)	<b>Co(+3)</b> 1.88 (+2)	<b>Ni</b> 1.91	<b>Cu(+1)</b> 2.0	<b>Zn</b> 1.65	<b>Ga</b> 1.81	<b>Ge</b> 2.01	<b>As</b> 2.18	<b>Se</b> 2.55	<b>Br</b> 2.96	<b>Kr</b> 3.																				
<b>Rb</b> 0.82	<b>Sr</b> 0.95	<b>Y</b> 1.22	<b>Zr</b> 1.33	<b>Nb</b> 1.6	<b>Mo</b> 2.16?	<b>Tc</b> 1.9?	<b>Ru</b> 2.2	<b>Rh</b> (+3)2.28(+1)	<b>Pd</b> 2.20	<b>Ag</b> 1.93	<b>Cd</b> 1.69	<b>In(+3)</b> 1.78(+1)	<b>Sn(+4)</b> 1.96(+2)	<b>Sb</b> 2.05	<b>Te</b> 2.1	<b>I</b> 2.66	<b>Xe</b> 2.6																				
<b>Cs</b> 0.79	<b>Ba</b> 0.89	<b>Lu</b> 1.27	<b>Hf</b> 1.3	<b>Ta</b> 1.5	<b>W</b> 2.36?	<b>Re</b> 1.9?	<b>Os</b> 2.2	<b>Ir</b> (+3)2.2(+1)	<b>Pt</b> 2.28	<b>Au</b> 2.54	<b>Hg</b> 2.0	<b>Tl</b> (+1)1.60 (+3)2.04	<b>Pb</b> (+2)1.87 (+4)2.33	<b>Bi</b> 2.02																							
<b>Fr</b> 0.7	<b>Ra</b> 0.9														Acidi Soft																						
														Acidi "Borderline"																							
		<b>La</b> 1.10	<b>Ce</b> 1.12	<b>Pr</b> 1.13	<b>Nd</b> 1.14	<b>Pm</b>	<b>Sm</b> 1.17	<b>Eu</b>	<b>Gd</b> 1.20	<b>Tb</b>	<b>Dy</b> 1.22	<b>Ho</b> 1.25	<b>Er</b> 1.24	<b>Tm</b> 1.25	<b>Yb</b>																						
		<b>Ac</b> 1.1	<b>Th</b> 1.3	<b>Pa</b> 1.5	<b>U</b> 1.38	<b>Np</b> 1.36	<b>Pu</b> 1.28	<b>Am</b> 1.3	<b>Cm</b> 1.3	<b>Bk</b> 1.3	<b>Cf</b> 1.3	<b>Es</b> 1.3	<b>Fm</b> 1.3	<b>Md</b> 1.3	<b>No</b> 1.3																						
Acidi Hard																																					

NOTA: I numeri fra parentesi sono i numeri di ossidazione. Il numero sotto ogni simbolo atomico è l'elettronegatività di Pauling di quell'elemento.

nonostante alcuni acidi e alcune basi non rientrino chiaramente in nessuna classe: li chiameremo *borderline* (limite). Lo schema di classificazione applicato di solito è raccolto in Tabella 8.1, sovrapposto alla tabella delle elettronegatività di Pauling.

**IONI METALLICI ACIDI SOFT (O DI CLASSE B)** Malgrado la loro presenza in diversi gruppi della tavola periodica, questi ioni metallici comunemente noti come ioni metallici pesanti, hanno molte somiglianze chimiche. Hanno cloruri insolubili quindi si trovano nel gruppo I dello schema dell'analisi qualitativa. Sono piuttosto inerti chimicamente e così sono in basso nella serie delle attività dei metalli. In natura si trovano come elementi liberi o in solfuri e minerali correlati. In termini di proprietà atomiche fondamentali (come avrete notato in laboratorio) sono i *metalli elettronegativi*.

Sono caratterizzati da elettronegatività di Pauling decisamente *alte* per i metalli, dell'ordine di 1.9 fino a 2.54. Altre caratteristiche che condividono in misura minore sono le grandi dimensioni (raggi ionici superiori a 90 pm) e la bassa carica (abituamente +1 o +2). Semplicemente ipotizzate di tracciare un triangolo di metalli attorno all'elemento oro che è il più elettronegativo tra tutti i metalli.

**LEGANTI BASICI SOFT (O DI CLASSE B)** Secondo il principio HSAB, il gruppo di leganti che questi ioni metallici tendono ad associare vengono chiamati leganti *basici soft* o di *classe b*. I metalli acidi soft si trovano in natura sia sotto forma di elementi allo stato nativo (liberi) o come cloruri, bromuri, ioduri, solfuri, seleniuri, tellururi, arseniuri, ecc.. Essi non si trovano come ossidi o fluoruri o come sali di vari ossoanioni come solfati, silicati, carbonati, ecc.. Se abbiamo la sfortuna di ingerire ioni metallici acidi soft e sopravviviamo, troveremo gli ioni legati ad alcuni atomi donatori nelle proteine ed enzimi del nostro corpo; lo zolfo ed il selenio, ma non l'ossigeno ed il fluoro o (probabilmente) l'azoto. La Tabella 8.1 indica che i seguenti atomi donatori sono caratteristici delle basi soft: C, P, As, S, Se, Te, Br e I. (Possiamo anche aggiungere H quando appare come atomo donatore nello ione idruro, H<sup>-</sup>). Fondamentalmente questi sono non metalli elettronegativi, con elettronegatività di Pauling tra 2.1 e 2.96. Questi sono anche gli atomi più grandi non metallici con raggio anionico superiore a 170 pm.

**LEGANTI BASICI HARD (O DI CLASSE A)** Ossigeno e fluoro si evidenziano più marcatamente tra gli atomi donatori non metallici soft, che raramente si trovano associati in natura con gli acidi soft. Questi atomi donatori possiedono un'alta elettronegatività (3.44 e 3.98) e sono i più piccoli atomi non metallici (raggio anionico di circa 120 pm). Sebbene appaia un gruppo piccolo di atomi, essi (l'ossigeno in particolare) sono atomi donatori in una infinità di leganti - gli ossoanioni come il solfato, il carbonato, il silicato; gli anioni di acidi organici come l'acetato; e diverse classi di molecole organiche come gli alcoli e i chetoni.

**IONI METALLICI ACIDI HARD (O DI TIPO A)** Sebbene ci siano solo due atomi donatori inequivocabilmente hard, in natura un gran numero di ioni metallici si presentano associati con leganti che contengono questi due. Questi acidi occupano una buona parte della tavola periodica (Tab. 8.1); essi hanno in comune una bassa elettronegatività da (solitamente) 0.7 a 1.6 e sono perciò metalli generalmente molto elettropositivi. Essi frequentemente (ma non invariabilmente) hanno un raggio cationico relativamente piccolo (meno di forse 90 pm) e possono avere spesso alte cariche (+3 o maggiori).<sup>7</sup>

Come avrete notato negli esperimenti di laboratorio, la più importante variabile atomica nella classificazione di acidi o basi soft e hard e l'elettronegatività di Pauling degli atomi donatori o accettori. Alcune volte le altre variabili (carica e dimensione) prevalgono sulle considerazioni sull'elettronegatività. Perciò H<sup>+</sup> è classificato come un acido hard nonostante la sua alta elettronegatività, sulla base della sua dimensione estremamente piccola (0 pm). B<sup>3+</sup> a C<sup>4+</sup> sono considerati acidi hard, nonostante la loro elettronegatività, entrambi per le loro piccole dimensioni e le loro alte cariche.

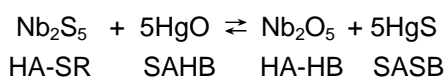
Una volta classificati i due acidi e le due basi di Lewis applichiamo il Principio HSAB per determinare se l'equilibrio in questione favorisca prodotti o reagenti. Notate che se vi sono meno di due acidi di Lewis o meno di due basi di Lewis il principio non si applica.

**ESEMPIO** Prevedere se i seguenti equilibri favoriscono i prodotti o i reagenti:

- (a)  $\text{Nb}_2\text{S}_5 + 5\text{HgO} \rightleftharpoons \text{Nb}_2\text{O}_5 + 5\text{HgS}$ ;
- (b)  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 + \text{Ti}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{La}_2\text{S}_3 + \text{Ti}_2(\text{CO}_3)_3$ ;
- (c)  $2\text{CH}_3\text{MgF} + \text{HgF}_2 \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{Hg} + 2\text{MgF}_2$ .

### Soluzione

- (a) I due cationi sono Nb<sup>5+</sup> e Hg<sup>2+</sup>. Sulla base della loro elettronegatività e carica, il primo è chiaramente un acido hard, mentre il secondo è un acido soft. I due anioni sono O<sup>2-</sup> e S<sup>2-</sup> che sono basi, rispettivamente, hard e soft. Conviene scrivere "HA", "HB", "SA" e "SB" sotto le specie così come si presentano nell'equazione:



Si preferisce la parte dell'equazione sotto la quale appaiono le combinazioni HAHB e SASR.

- (b) Sulla base delle considerazioni sull'elettronegatività, noi classifichiamo  $\text{La}^{3+}$  come un acido hard e  $\text{Ti}^{3+}$  come un acido soft. Classifichiamo  $\text{S}^{2-}$  come una base soft. In  $\text{CO}_3^{2-}$  è importante identificare l'atomo donatore: esso è l'ossigeno, quindi questo è una base hard. Le combinazioni HAHB e SASB appaiono sotto i reagenti in questo caso.
- (c)  $\text{Mg}^{2+}$  è chiaramente un acido hard e  $\text{Hg}^{2+}$  un acido soft;  $\text{F}^-$  è una base hard e  $\text{CH}_3^-$ , con un atomo donatore di carbonio, è una base soft. In modo poco chiaro, scriveremo sotto le specie  $\text{CH}_3\text{MgF}$  SB-HA-HB. Ma noterete che sulla parte destra,  $\text{F}^-$  è ancora coordinato con lo ione  $\text{Mg}^{2+}$ . Non ha partecipato alla reazione, quindi il cambiamento rilevante è quello della base soft  $\text{CH}_3^-$  che è passata dall'acido hard  $\text{Mg}^{2+}$  all'acido soft  $\text{Hg}^{2+}$ ; questo equilibrio favorisce i prodotti.

## 8.2

### Comportamento Hard e Soft Relative e “Borderline”

Supponiamo di prendere in considerazione una reazione nella quale entrambi gli acidi di Lewis siano soft e entrambe le basi di Lewis siano soft, ad esempio



Il Principio HSAB può essere perfino usato per prevedere il risultato in questo caso (la reazione va verso destra), perché è possibile attribuire un comportamento soft *relativo* a differenti acidi o basi soft. Tra le basi soft sono stati osservati i seguenti ordini:

Gruppo 17/VIIA:  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$

Gruppo 16/VIA:  $\text{Te} = \text{Se} > \text{S} \gg \text{O}$

Gruppo 15/VA:  $\text{Sb} < \text{As} = \text{P} > \text{N}$

Come si vede nella Tabella 8.1, gli atomi donatori più soft sono quelli con la più bassa elettronegatività e che formano una “linea” lungo il confine tra metalli-nonmetalli. Perciò troviamo, in un esperimento competitivo di precipitazione che interessa tutti gli ioni alogenuri, che AgI precipita preferibilmente (è meno solubile). AgBr non è proprio così insolubile come AgI; AgCl non è proprio così insolubile come AgBr; AgF, che coinvolge una base hard, è molto più solubile di tutti gli altri.

La valutazione del comportamento soft relativo degli ioni metallici è stato trovato in qualche modo più difficile. Vi sono alcune piccole discrepanze fra differenti equilibri competitivi che coinvolgono diversi ioni metallici soft con diverse basi soft. Per il nostro scopo possiamo dire che quanto più lontano è il metallo dall'oro (che a parere di tutti è l'acido più soft) tanto più è hard. (L'oro è ovviamente il metallo con la più *alta* elettronegatività di Pauling).

Per l'uso in equilibri competitivi in cui si rileva un comportamento soft in più di un acido o di una base di Lewis, possiamo riaffermare il Principio HSAB come segue: **acidi meno soft tendono a combinarsi con basi meno soft; acidi più soft preferiscono basi più soft**. Perciò, nella Reazione (8.2), il mercurio, essendo più vicino all'oro nella tavola periodica dovrebbe essere più soft e dovrebbe preferire una base più soft, lo ione seleniuro.

Fino a questo punto non sembra produttivo tentare di assegnare un classificazione hard a diversi acidi e basi hard, anche se Pearson sta lavorando su questo problema. Se un equilibrio competitivo coinvolge solo una specie di qualsiasi grado soft, è meglio usare non il Principio HSAB, ma i concetti nel primo capitolo di questo libro. Per esempio, l'equilibrio acquoso



coinvolge solo un acido soft e nessuna base soft. Possiamo prevedere che saranno favoriti i prodotti e che  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  e  $\text{KClO}_4$  precipiteranno, sulla valutazione delle *forze* degli acidi e basi di Lewis.  $\text{K}^+$  è un catione non acido e dovrebbe dare un precipitato con l'anione non basico  $\text{ClO}_4^-$ ;  $\text{Hg}^{2+}$  è un catione da debolmente a moderatamente acido e dovrebbe dare un precipitato con un anione idrossido fortemente basico.

**ACIDI E BASI BORDERLINE** Dato che ci sono gradazioni di soft, non è sorprendente che ci siano alcuni atomi metallici e non metallici che mostrano un grado soft così limitato da non consentono di controllare i risultati dei loro equilibri competitivi. Come mostra la Tabella 8.1, esistono diversi ioni metallici di questo tipo, denominati acidi borderline (intermedi) (ad es., molti di questi hanno solfuri insolubili ma alogenuri solubili). Analogamente, due degli atomi non metallici, cloro e azoto, sono classificati come basi borderline. In questi casi l'elettronegatività degli atomi o le loro dimensioni possono cadere tra le due zone tipiche delle specie soft o hard. Sebbene la chimica degli acidi e basi borderline sia un po' più difficile da prevedere, possiamo ancora usare il Principio HSAB: una base borderline (come Cl) sarà *più soft* di F ma *non soft quanto* I.



**MODIFICAZIONE DEL CARATTERE SOFT DI UN ATOMO** Poiché gli alti numeri di ossidazione sono una caratteristica di un acido hard e numeri bassi di ossidazione sono una caratteristica di un acido soft, è possibile alterare il carattere soft di uno ione metallico cambiando il suo numero di ossidazione. Questa è una caratteristica particolarmente importante dei metalli più vecchi del blocco *d* del quarto periodo, che sono fondamentalmente acidi borderline e pertanto particolarmente suscettibili di un cambio di categoria. Fra i metalli Fe e Zn lo stato di ossidazione +1 (che è presente solo per il Cu) è decisamente soft, mentre lo stato di ossidazione +2 è borderline, e lo ione +3 (come per Fe) ha caratteristica hard. Alcuni altri esempi si possono trovare in Tabella 8.1. Notiamo anche che, in termini delle loro proprietà catalitiche, le forme metalliche degli elementi (numero di ossidazione = 0) sono generalmente acidi soft.

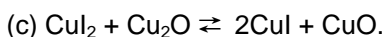
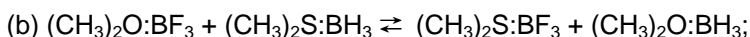
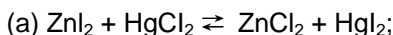
A causa dell'aumentato carattere soft associato a bassi numeri di ossidazione, troviamo generalmente che bassi stati di ossidazione dei metalli sono stabilizzati dalla presenza di leganti a base soft. Gli alti stati di ossidazione dei metalli sono di solito stabilizzati dalla presenza di leganti basici hard. Così, i stati di ossidazione più alti dei metalli si trovano generalmente nei loro fluoruri, ossidi, fluoro-anioni e ossoanioni. (Naturalmente F<sup>-</sup> e O<sup>2-</sup> sono i due anioni più difficili da ossidare per il metallo nel suo più alto stato di ossidazione). Stati di ossidazione per i metalli di zero o negativi sono generalmente trovati nei loro composti organometallici, in cui l'atomo donatore soft carbonio è legato all'atomo metallico.

Anche il comportamento soft di un donatore o di un accettore può essere variato cambiando i sostituenti sull'atomo. Attaccando basi soft ad un acido di Lewis, generalmente lo si rende soft come acido di Lewis in qualunque ulteriore reazione per aggiunta di basi di Lewis; il rapporto si mantiene per l'attacco di basi hard. Per es., nella forma di ioni idratati (l'acqua è una base hard), tutto il gruppo di ioni metallici 13/IIIA +3, eccetto Tl<sup>3+</sup>, sono acidi hard, ma nelle relative forme di metil organometalli M(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> tutti sono acidi soft, eccetto B(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> e Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

**Tabella 8.2** Proprietà Caratteristiche di Acidi e Basi Soft o Hard

Proprietà	Acidi Hard	Basi Hard	Acidi Soft	Basi Soft
Elettronegatività	0.7-1.6	3.4-4.0	1.9-2.5	2.1-3.0
Raggio Ionico	Piccolo	Piccolo	Grande	Grande
Carica Ionica	Alta	-	Bassa	-

**ESEMPIO** Prevedere se nei seguenti equilibri vengono favoriti i prodotti o i reagenti:



### Soluzione

- I<sup>-</sup> è una base soft e Hg<sup>2+</sup> è un acido soft. Per quanto Zn<sup>2+</sup> sia un acido borderline (Tabella 8.1) e Cl<sup>-</sup> sia una base borderline, rispetto ad Hg<sup>2+</sup> e I<sup>-</sup>, ognuno di essi è una specie hard. Perciò, la combinazione SA-SB è HgI<sub>2</sub> e la combinazione acido più hard e base più hard è ZnCl<sub>2</sub> e i prodotti sono favoriti.
- (b) Nei quattro composti di coordinazione scelti, il processo che avviene è uno scambio di legami covalenti coordinativi B-O e B-S. Separando i componenti di questi legami, identifichiamo la base hard (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O e la base soft (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>S. I due acidi di Lewis BH<sub>3</sub> e BF<sub>3</sub> differiscono nei loro sostituenti; BF<sub>3</sub> dovrebbe essere il più hard. Per cui dovrebbero essere preferiti i reagenti.
- (c) Le basi sono facilmente classificabili; I<sup>-</sup> è soft e O<sup>2-</sup> è hard. Il rame è presente in due stati di ossidazione: Cu<sup>+</sup> in Cu<sub>2</sub>O e CuI e Cu<sup>2+</sup> in CuO e CuI<sub>2</sub>. Poiché Cu<sup>+</sup> è più soft, la combinazione SA-SB è CuI e i prodotti sono favoriti.

## 8.3

### Il Principio HSAB, Legame Covalente Polare ed Elettronegatività di Pauling

Il Principio HSAB è ciò che chiamiamo empirico: è basato sull'osservazione. Anche le vostre conclusioni dopo aver fatto gli esperimenti di laboratorio sono empiriche. Per quanto le relazioni empiriche siano preziose, la Scienza cerca ragioni teoriche che le avvalorino. (Abbiamo comunemente fatto ciò in questo capitolo sulla base degli esperimenti di laboratorio). Per il Principio HSAB è stato più difficile del solito, in parte perché è una

relazione qualitativa. Non abbiamo buoni valori numerici per il carattere soft delle specie (vedere però il riferimento 5)<sup>8</sup>. Sono stati proposti metodi ed argomentazioni sofisticati (quale la teoria della perturbazione degli orbitali molecolari) per rispondere alla domanda del perché il principio funziona. Ma per ora analizziamo il principio ad un livello semplificato, analizzando le proprietà fondamentali di acidi e basi hard e soft (Tabella 8.2).

Di queste proprietà, la più importante nel determinare il carattere hard o soft è l'elettronegatività di Pauling.<sup>9</sup> Osserviamo che acidi hard e basi hard hanno una elettronegatività di Pauling che differisce notevolmente (almeno 1.8 unità). Ricordiamo dalla Chimica generale che una grande differenza di elettronegatività fra atomi legati favorisce un carattere altamente ionico (elettrostatico) del legame. Acidi hard e basi hard tendono anche ad essere piccoli e che acidi hard tendono a presentare una carica elevata. Tutti questi fattori contribuiscono ad alte energie reticolari e quindi alla stabilità per reagenti o prodotti ionici acido hard-base hard.

D'altra parte acidi soft e basi soft hanno elettronegatività di Pauling molto simili; la piccola differenza fra di esse favorisce la formazione di legami polari covalenti. La grandezza e la bassa carica degli atomi, non adatti per legami covalenti, sono ancora meno favorevoli nella formazione di legami ionici.

Esaminando la combinazione di una base hard e di un acido soft (o viceversa) troviamo che le relative misure di elettronegatività non sono ottimali per i legami ionici o covalenti. Le differenze di elettronegatività di circa 1 sono caratteristiche dei **legami polari covalenti**.

Così il Principio HSAB, in un certo senso, ribadisce l'osservazione (comune in chimica organica, per esempio) che i composti polari covalenti tendono ad essere piuttosto reattivi se possono dare un prodotto ionico ed un prodotto non polare covalente. Molte di queste specie più reattive in chimica organica (come ad es. i reagenti Grignard e gli alogenuri alchilici) hanno legami polari covalenti (C-Mg e C-alogeno rispettivamente).

Osserviamo anche una differenza termodinamica nell'interazione fra acidi hard-basi hard e acidi soft-basi soft. Abbiamo notato nel Capitolo 3 che la più comune reazione di precipitazione degli acidi hard-basi hard, quella di un catione acido e di un anione basico, è controllata dalla *variazione di entropia* in quanto vengono rilasciate molte molecole del solvente acqua. Per esempio, la Reazione tipica di un acido hard e una base hard (8.4) interessa un piccolo, sfavorevole  $\Delta H$  di + 51 kJ/mol ed è dominata dal suo  $-T\Delta S$  di - 121 kJ/mol.



Le reazioni di acidi voluminosi, soft di bassa carica, e basi generalmente non implicano una grande variazione di entropia, ma sono associate ad una favorevole *variazione di entropia*. La Reazione (8.5), una tipica reazione di acido soft e base soft, interessa un trascurabile  $-T\Delta S$  di + 10 kJ/mol, ed è controllata dal valore del suo  $\Delta H$ , -315 kJ/mol.



Questa variazione di entalpia è il risultato della formazione di un *legame covalente*. Così le energie di legame di composti covalenti polari e non polari sono correlate al fattore che controlla al Principio HSAB.

Le energie di dissociazione dei legami per elementi gassosi sono trattate nel Capitolo 6. Queste possono essere valutate per composti polari covalenti a legame singolo, sempre che vi sia solo un tipo di legame presente. (Se c'è più di un tipo di legame, tutti possono dissociare: non esiste un modo univoco di ripartire la variazione di entalpia fra differenti tipi di legami). Le energie di legame degli alogenuri gassosi di molti elementi sono elencate nelle Tabelle da 8.3 a 8.6.

Il chimico Linus Pauling ha osservato alcune interessanti tendenze in questi dati.<sup>10</sup> Primo, i legami polari degli elementi con gli alogeni sono quasi sempre più forti dei legami non polari degli elementi con se stessi, o dei legami degli alogeni con se stessi (Tabella 6.5).

**Tabella 8.3** Energie di Dissociazione del Legame Elemento-Fluoro (kJ/moli)

HF	565														
LiF	573	BeF <sub>2</sub>	632	BF <sub>3</sub>	613	CF <sub>4</sub>	485	NF <sub>3</sub>	283	OF <sub>2</sub>	189	F <sub>2</sub>	155		
NaF	477	MgF <sub>2</sub>	513	AlF <sub>3</sub>	583	SiF <sub>4</sub>	565	PF <sub>3</sub>	490	SF <sub>6</sub>	284	ClF <sub>5</sub>	142		
												ClF <sub>3</sub>	172		
												ClF	249		
KF	490	CaF <sub>2</sub>	550	GaF <sub>3</sub>	469	GeF <sub>4</sub>	452	AsF <sub>5</sub>	406	SeF <sub>6</sub>	285	BrF <sub>5</sub>	187	KrF <sub>2</sub>	50
						GeF <sub>2</sub>	481	AsF <sub>3</sub>	484	SeF <sub>4</sub>	310	BrF <sub>3</sub>	201		
										SeF <sub>2</sub>	351	BrF	249		
RbF	490	SrF <sub>2</sub>	553	InF <sub>3</sub>	444	SnF <sub>4</sub>	414	SbF <sub>5</sub>	402	TeF <sub>6</sub>	330	IF <sub>7</sub>	231	XeF <sub>6</sub>	126
				InF	523	SnF <sub>2</sub>	481	SbF <sub>3</sub>	440	TeF <sub>4</sub>	335	IF <sub>5</sub>	268	XeF <sub>4</sub>	130
										TeF <sub>2</sub>	393	IF <sub>3</sub>	272	XeF <sub>2</sub>	131
CsF	502	BaF <sub>2</sub>	518	TlF	439	PbF <sub>4</sub>	331	BiF <sub>5</sub>	297						
						PbF <sub>2</sub>	394	BiF <sub>3</sub>	393						

Fonti: I dati sono da J.E. Huheey - *Chimica inorganica, Principi della Struttura e Reattività*, 3<sup>a</sup>, Harper and Row, New York 1983, da pag. A-28 a A-40.

Nota: Vengono mostrati i composti per i quali ricorre l'energia di dissociazione di ciascun legame.

**Tabella 8.4** Energia di Dissociazione di Legame Elementi - Cloro

HCl	428												
LiCl	464	BeCl <sub>2</sub>	461	BCl <sub>3</sub>	456	CCl <sub>4</sub>	321	NCl <sub>3</sub>	313	HOCl	218	FCI	249
NaCl	408	MgCl <sub>2</sub>	406	AlCl <sub>3</sub>	421	SiCl <sub>4</sub>	381	PCl <sub>3</sub>	326	S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	255	Cl <sub>2</sub>	240
KCl	423	CaCl <sub>2</sub>	429	GaCl <sub>3</sub>	354	GeCl <sub>4</sub>	349	AsCl <sub>3</sub>	322	SeCl <sub>4</sub>	192	BrCl	216
						GeCl <sub>2</sub>	385			SeCl <sub>2</sub>	243		
RbCl	444	SrCl <sub>2</sub>	469	InCl <sub>3</sub>	328	SnCl <sub>4</sub>	323	SbCl <sub>5</sub>	248	TeCl <sub>4</sub>	311	ICl	208
				InCl	435	SnCl <sub>2</sub>	386	SbCl <sub>3</sub>	315	TeCl <sub>2</sub>	284		
CsCl	435	BaCl <sub>2</sub>	475	TlCl	364	PbCl <sub>4</sub>	243	BiCl <sub>3</sub>	274				
						PbCl <sub>2</sub>	304						

Fonti: I dati sono da J.E. Huheey - *Chimica inorganica, Principi della Struttura e Reattività*, 3<sup>a</sup>, Harper and Row, New York 1983, da pag. A-28 a A-40.

Nota: Vengono mostrati i composti per i quali ricorre l'energia di dissociazione di ciascun legame.

**Tabella 8.5** Energie di Dissociazione di Legame Elemento - Bromo

HBr	362												
LiBr	418	BeBr <sub>2</sub>	372	BBr <sub>3</sub>	377	CBr <sub>4</sub>	285			HOBr	201	FBr	249
NaBr	363	MgBr <sub>2</sub>	339			SiBr <sub>4</sub>	310	PBr <sub>3</sub>	264	S <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	217	ClBr	216
KBr	379	CaBr <sub>2</sub>	402	GaBr <sub>3</sub>	302	GeBr <sub>4</sub>	276	AsBr <sub>3</sub>	258	SeBr <sub>4</sub>	151	Br <sub>2</sub>	190
						GeBr <sub>2</sub>	325			SeBr <sub>2</sub>	201		
RbBr	385	SrBr <sub>2</sub>	405	InBr <sub>3</sub>	279	SnBr <sub>4</sub>	213	SbBr <sub>5</sub>	184	TeBr <sub>4</sub>	176	IBr	175
				InBr	406	SnBr <sub>2</sub>	329	SbBr <sub>3</sub>	260	TeBr <sub>2</sub>	243		
CsBr	416	BaBr <sub>2</sub>	421	TlBr	326	PbBr <sub>4</sub>	201	BiBr <sub>3</sub>	232				
						PbBr <sub>2</sub>	260						

Fonti: I dati sono da J.E. Huheey - *Chimica inorganica, Principi della Struttura e Reattività*, 3<sup>a</sup>, Harper and Row, New York 1983, da pag. A-28 a A-40.

Nota: Vengono mostrati i composti per i quali ricorre l'energia di dissociazione di ciascun legame.

**Tabella 8.6** Energie di Dissociazione di Legame Elemento - Iodio

HI	295												
LiI	347	BeI <sub>2</sub>	289			Cl <sub>4</sub>	213			HOI	201	FI	278
NaI	304	MgI <sub>2</sub>	264			SiI <sub>4</sub>	234	PI <sub>3</sub>	184			CI	208
KI	326	CaI <sub>2</sub>	326	GaI <sub>3</sub>	237	GeI <sub>4</sub>	212	AsI <sub>3</sub>	200	SeI <sub>2</sub>	151	BrI	175
						GeI <sub>2</sub>	264						
RbI	331	SrI <sub>2</sub>	335	InI <sub>3</sub>	225	SnI <sub>4</sub>	205	SbI <sub>3</sub>	195	TeI <sub>4</sub>	121	I <sub>2</sub>	149
						SnI <sub>2</sub>	261			TeI <sub>2</sub>	192		
CsI	335	BaI <sub>2</sub>	360	TlI	280	PbI <sub>2</sub>	205	BiI <sub>3</sub>	168				

Fonti: I dati sono da J.E. Huheey - *Chimica inorganica, Principi della Struttura e Reattività*, 3<sup>a</sup>, Harper and Row, New York 1983, da pag. A-28 a A-40. Nota: Vengono mostrati i composti per i quali ricorre l'energia di dissociazione di ciascun legame.

Secondo, i legami più forti in fase gas sono per gli alogenuri dei metalli all'estrema sinistra della tavola periodica. Questi alogenuri gassosi, naturalmente, consistono in coppie di ioni, gruppi di tre ecc. Così sembra che le energie di legame dei composti gassosi siano direttamente correlate al loro grado di polarità: le coppie ioniche mostrano energie di legami maggiori dei legami polari covalenti, i quali mostrano energie maggiori dei legami non polari covalenti.

Pauling perciò suggerì che le energie di legame debbano essere analizzate come somma dei contributi del legame covalente e del legame ionico. Pauling ha scelto di considerare i contributi all'energia di legame come media delle energie di legame covalente alogeno-alogeno ed elemento-elemento (Tabella 6.5). Possiamo supporre che il contributo ionico dipenda dalla grandezza della carica parziale positiva dell'elemento per la grandezza della carica parziale negativa dell'alogeno, divisa per la distanza del legame, ossia  $Z^2/r$ . Se trascuriamo la variabilità della distanza del legame, comincia ad emergere un'equazione per l'energia di legame elemento-alogeno  $\Delta H(E-X)$ :

$$\Delta H(E-X) = \frac{1}{2}[\Delta H(X-X) + \Delta H(E-E)] + k(\text{carica parz.pos.})(\text{carica parz.neg.}) \quad (8.6)$$

La grandezza delle cariche parziali positive e negative nei legami polari covalenti è tuttora difficile da determinare in modo univoco. Ma logicamente ognuna dovrebbe dipendere dalla *differenza* fra le relative capacità di attrazione di elettroni dei due elementi. Quanto più è ineguale questa capacità, tanto più la carica si aggiungerà ad ogni termine del legame. Pauling ha chiamato questa capacità di attrazione degli elettroni "**elettronegatività**" di quell'elemento: e l'ha definita come l'attrazione di un atomo in una molecola (o ione poliatomico) per gli

elettroni dei suoi legami covalenti. Così ognuna delle cariche parziali dovrebbe crescere in proporzione alla differenza fra le elettronegatività dei due atomi, fino a che la separazione delle cariche diventa tanto completa quanta lo sarebbe in una coppia ionica.

$$\text{Carica parziale pos.} = - \text{carica parziale neg.} = k'[\chi_p(X) - \chi_p(E)] \quad (8.7)$$

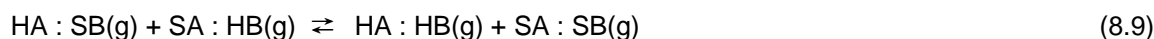
Sostituendo questa espressione nell'Equazione (8.6), raccogliendo le costanti  $-kk^2$  e stabilendo che sono uguali a 963 kJ/mol si ottiene la relazione fra le energie di legame e le differenze fra le elettronegatività di Pauling  $\chi_p$

$$\Delta H(E-X) = \frac{1}{2}[\Delta H(X-X) + \Delta H(E-E)] + 96.5 [\chi_p(X) - \chi_p(E)]^2 \quad (8.8)$$

Dando per scontato che abbiamo stabilito un valore di elettronegatività (Pauling ha scelto 4 per F: noi adesso usiamo 3.98), si può usare l'Equazione (8.8), insieme alle energie di dissociazione di legame in fase gas sperimentali, per determinare i valori delle elettronegatività di Pauling riportate nella Tabella A.<sup>11</sup> I valori sono stati ottenuti separatamente per ogni tipo di alogenuro gassoso e per altri composti degli elementi a legame singolo, come gli idruri. I valori nella Tabella A rappresentano valori medi per questi differenti composti, ed hanno deviazioni standard di  $\pm 0.05$ . Per il blocco di metalli *-d* e *-f* le energie di legame singolo elemento-elemento sono generalmente sconosciute, così che la differenza di elettronegatività  $\chi_p(E) - \chi_p(X)$  è ottenuta approssimativamente come il calore di formazione dell'alogenuro  $EX_n$  diviso per  $n$ . (Dati termodinamici errati possono ovviamente portare ad errate elettronegatività; questo sembra essere il caso, per esempio, del piombo(IV)).

L'Equazione (8.8) è inattendibile per qualsiasi differenza di elettronegatività superiore a circa 1.8. Come osserviamo dalla Tabella 8.3 fino alla 8.6, alla sinistra della tavola periodica, le energie di legame sono approssimativamente costanti, nonostante le variazioni nelle elettronegatività di Pauling. Questa osservazione è una delle ragioni che suggeriscono che il legame in un alogenuro e in altri composti diventa completamente ionico quando la differenza di elettronegatività supera il valore di 1.8.

Possiamo adesso applicare l'equazione dell'elettronegatività di Pauling all'analisi di un semplice equilibrio HSAB che si verifica in fase gas:



Valutiamo le energie di legame di ognuno dei quattro reagenti e prodotti, usando l'Equazione (8.8). Prendiamo poi la somma delle energie di dissociazione dei legami dei *reagenti*, meno la somma delle energie dei legami dei *prodotti* (in cui i legami sono formati, non dissociati). Una volta fatto questo, tutti i termini che interessano le energie di legame elemento-elemento ( $\Delta H(HA - HA)$ , ecc.) vengono eliminate, lasciando quattro termini:

$$\Delta H = 96.5 \{ [\chi_p(HA) - \chi_p(SB)]^2 + [\chi_p(SA) - \chi_p(HB)]^2 - [\chi_p(HA) - \chi_p(HB)]^2 - [\chi_p(SA) - \chi_p(SB)]^2 \} \quad (8.10)$$

Prendiamo adesso alcuni valori tipici di elettronegatività per gli atomi donatori e accettori di acidi e basi hard e soft  $\chi_p(HA) = 1.6$ ;  $\chi_p(HB) = 3.4$ ;  $\chi_p(SA) = \chi_p(SB) = 2.5$ . Sostituendo questi valori nella precedente equazione, otteniamo:

$$\Delta H = 96.5 [0.81 + 0.81 - 3.24 - 0] = -156 \text{ kJ/mol.} \quad (8.11)$$

Questo calcolo indica, come ci si aspettava, che i prodotti HA-HB e SA-SB sono favoriti, ma indica anche come: *la forza trainante della reazione HSAB stia nella formazione del prodotto stabile ionico acido hard-base hard.*

## 8.4

### Effetti delle Variazioni dei Sostituenti e dei Numeri di Ossidazione sulle Elettronegatività

Come abbiamo appena visto, il cambiare sostituenti e numeri di ossidazione può cambiare il grado soft dell'atomo e possiamo anche notare come il cambiare questi fattori può far variare l'elettronegatività di Pauling di un atomo.

**ESEMPIO** L'energia del legame I - F assume valori diversi nei diversi fluoruri di iodio; è di 231 kJ/mol in  $IF_7$  268 kJ/mol in  $IF_5$  272 kJ/mol in  $IF_3$  e 278 kJ/mol in IF. Valutate l'elettronegatività di Pauling dello iodio in ognuno di questi composti.

**Soluzione:** Assumiamo che l'elettronegatività del fluoro sia di 3.98 e prendiamo le energie di I - I e F - F dalla Tabella 6.5; queste sono 149 e 155 kJ/mol rispettivamente, per una media di 152 kJ/mol. Riferendoci all'equazione dell'elettronegatività di Pauling, se deduciamo questa media dalle energie del legame e dividiamo poi per 96.5 abbiamo  $[\chi_p(F) - \chi_p(I)]^2$ . Per I(VII) in  $IF_7$  otteniamo 0.82; per I(V) in  $IF_5$  otteniamo 1.20; per I(III) otteniamo 1.24; per I(I) otteniamo 1.30. Facendo le radici quadrate e deducendo la radice quadrata dell'elettronegatività di F, 3.98, otteniamo le seguenti elettronegatività di Pauling: 3.07 per I(VII); 2.88 per I(V); 2.87 per I(III) e 2.84 per I(I).

L'esempio mostra che l'elettronegatività di un elemento aumenta con l'aumentare del numero di ossidazione, il che è comprensibile, poiché un atomo più povero di elettroni dovrebbe attrarre di più gli elettroni condivisi nei suoi legami covalenti. L'esempio mostra anche che le variazioni di elettronegatività con le variazioni di stato di ossidazione non è generalmente abbastanza grande da giustificare una tabulazione separata dei valori, specialmente perché i valori hanno delle incertezze intrinseche di  $\pm 0.05$ . In pochi casi, dove questi dati sono disponibili, la variante non è maggiore di 0.20, anche su una gamma di diversi numeri di ossidazione. Vi sono però due eccezioni, le elettronegatività del tallio e del piombo sono molto sensibili ai loro numeri di ossidazione (variazioni sopra 0.40 per un salto di solo 2 unità nello stato di ossidazione). Per cui la Tabella A contiene valori separati per i due stati di ossidazione indicati per questi due elementi. (I numeri di ossidazione implicati per gli altri elementi nella Tabella A sono  $\pm$  i numeri romani indicati alla testa di ogni gruppo - ma questi valori sono normalmente usati per qualsiasi stato di ossidazione).

Gli effetti delle variazioni dei sostituenti sulle elettronegatività di Pauling non si possono ricercare osservando le energie di dissociazione del legame: le variazioni di entalpia di dissociazione di un composto contenente due differenti sostituenti non può essere nettamente suddiviso in variazioni di entalpia per i due diversi tipi di legami; d'altra parte, si possono usare altri metodi per valutare le elettronegatività di Pauling in questi composti. I risultati ottenuti con un tale metodo su diversi composti di C, Si, Ge, B, e N sono raccolti in Tabella 8.7. Essi indicano che l'elettronegatività di un atomo può variare fino a 0.4 unità di Pauling, in funzione dei suoi sostituenti; con altri metodi si può avere una variabilità maggiore.<sup>12</sup>

Per quanto valga la pena di tabulare tali variazioni, la dimensione della tabella che sarebbe necessario predisporre per includere tutti queste *elettronegatività di gruppo* la rende impraticabile. Invece i chimici organici ed inorganici, lavorando sulle elettronegatività di "base" di Pauling della Tabella A, razionalizzarono poi le variazioni in termini di "effetti induttivi" dei sostituenti. Dagli esempi nella Tabella 8.7, vediamo che i *sostituenti donatori di elettroni* (essi stessi a bassa elettronegatività) *abbassano l'elettronegatività di un atomo; mentre sostituenti che prendono elettroni ne aumentano l'elettronegatività.*

**Tabella 8.7** Effetti dei Sostituenti sull'Elettronegatività di Pauling di un Atomo

Composto	Elettronegatività dell'elemento	$\chi_p$ Tabulato
<b>A. Composti del carbonio</b>		2.55
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-Cl	2.29	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-Cl	2.33	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -Cl	2.36	
CH <sub>3</sub> -Cl	2.40	
Cl CH <sub>2</sub> -Cl	2.47	
Cl <sub>2</sub> CH-Cl	2.56	
Cl <sub>3</sub> C-Cl	2.64	
<b>B Valori estremi per atomi diversi dal Carbonio</b>		
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si-Cl	1.76	1.90
Cl <sub>3</sub> Si-Cl	1.92	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ge-Cl	1.82	2.01
Cl <sub>3</sub> Ge-Cl	2.11	
(HNBCl) <sub>3</sub>	1.90	2.04
HCB <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub> -CH	2.13	
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N-Cl	2.88	3.04
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CO) <sub>2</sub> -(NCl) <sub>2</sub>	3.28	

FONTI: La fonte per i particolari su questi e per le frequenze NQR è G.K.Semin, T.A.Babushkina e G.G.Yakobson, *Nuclear Quadrupole Resonances in Chemistry*, Programma Israeliano per traduzioni scientifiche (Gerusalemme) e John Wiley (New York). Per una lettura dei metodi per determinare l'elettronegatività dei gruppi, vedere P.R. Wells, *Prog. Phys. Org. Chem.* 6, 111 (1968).

NOTA: Le elettronegatività furono calcolate dall'autore dalle frequenze di risonanza nucleare di quadrupolo (NQR) di <sup>35</sup>Cl dei clori nei composti indicati, usando la relazione trovata tra i cloruri semplici legati singolarmente degli elementi, frequenza NQR = 26.0 ( $\chi_p - 1.13$ ) (correlazione dell'autore non pubblicata), che può anche essere derivata dalla teoria di Townes-Dailey per le frequenze NQR usando la relazione di Gordy del carattere ionico con le differenze di elettronegatività

E' logico: un atomo che cede elettroni di legame a qualcuno dei suoi sostituenti è prevedibile che cerchi di rimediare a tale perdita prendendo elettroni da altri sostituenti. Vi è un accordo generale fra gli approcci di Pauling e Pearson (HSAB) verso i risultati di equilibri competitivi acido-base di Lewis. Ma è stato notato<sup>13</sup> che, in certe circostanze, ne risulta un apparente paradosso (*Il Paradosso Pauling - Pearson*).

Mettiamo che un atomo sia il catione di un metallo elettronegativo. Ora o aumentiamo il numero di ossidazione del catione o gli aggiungiamo più leganti che catturano elettroni. Entrambe queste due vie dovrebbero aumentare l'elettronegatività del catione.

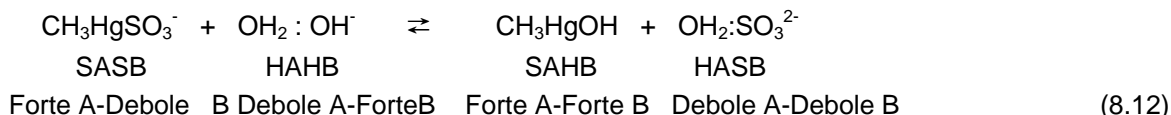
Secondo l'equazione dell'elettronegatività di Pauling (8.8) questo aumento diminuirà la relativa affinità del catione per gli atomi donatori molto elettronegativi. Così possiamo dire che questo atomo di metallo è diventato un acido più soft. Comunque, secondo il Paragrafo 8.2 aumentando i numeri di ossidazione ed aggiungendo sostituenti molto elettronegativi (hard) un atomo accettore diventa un acido più hard. Pearson<sup>13</sup> nota che quando sorgono queste previsioni contraddittorie, il Principio HSAB quasi invariabilmente dà una corretta previsione. Questo può essere vero in parte perché l'influenza dello stato di ossidazione sull'elettronegatività è veramente poca. Nei due casi in cui non è poca, Tl e Pb, si pensa generalmente che prevalga una tendenza comune: Tl(III) sembra essere più soft di Tl(I) e Pb(IV) sembra essere più soft di Pb(II).

8.5

## Necessità di Due Parametri: Carattere Soft e Forza

Nonostante le molte previsioni avveratesi (molte delle quali saranno illustrate nel resto di questo capitolo), non siamo affatto pronti a sostituire tutti i principi precedentemente indicati nel testo, con il Principio HSAB. Abbiamo notato nell'ultimo capitolo, quando trattavamo i parametri di Drago *E* e *C*, che almeno due parametri sono necessari per caratterizzare ogni acido, e due sono necessari per ogni base. Il carattere soft è uno di questi parametri, che deve essere considerato in aggiunta ad un altro parametro o concetto, la *forza* dell'acido o della base. Quando valutiamo il rapporto  $Z^2/r$  per un acido o una base, o contiamo i suoi gruppi osso gruppi, ne stiamo valutando la sua forza. Possiamo, se vogliamo, stabilire una relazione opposta che riguarda la forza: gli acidi più forti tendono a reagire con basi più forti; acidi più deboli preferiscono basi più deboli. (Questo, per esempio, riassume le nostre regole di solubilità).

Poiché una reazione competitiva acido-base di Lewis è governata da almeno due principi indipendenti, possiamo presumere di trovare casi frequenti in cui i due principi vengono in conflitto ed in cui il Principio HSAB da solo non può dare una corretta previsione. La Reazione (8.12) è un esempio di un simile situazione:



(Da notare che abbiamo incluso il solvente, acqua, come acido hard - esso ha un atomo accettore hard, H, coinvolto in un legame a idrogeno con l'anione). L'analisi sotto l'equazione mostra che il Principio HSAB favorisce i reagenti, mentre la considerazione sulla forza di acido e base favorisce i prodotti. La costante di equilibrio osservata di solo 10 indica che nessuno è particolarmente preferito sull'altro.

Fortunatamente, nell'esperienza quotidiana, vi sono relativamente pochi casi in cui il principio della forza prevale o bilancia perfino il Principio HSAB. Probabilmente questo è dovuto al fatto che le variazioni di entalpia tipiche della formazione di legami covalenti sono molto superiori alle variazioni di entropia che tipicamente controllano le interazioni elettrostatiche tra acidi e basi forti in acqua.

Come indica la nostra discussione sulla Reazione (8.12) è spesso importante includere il solvente esplicitamente nella reazione. Per la maggior parte i solventi sono acidi e basi di Lewis, e possono essere classificati come hard, borderline o soft; il loro contributo alla direzione della reazione può essere cruciale. Per la reazione



abbiamo a che fare, in soluzione acquosa, con ioni idratati. L'acqua è una base di Lewis hard (ossigeno atomo donatore) ed un acido di Lewis hard (idrogeno atomo accettore). In forma ionica netta in soluzione acquosa, la reazione qui sopra può essere rappresentata da



Chiaramente il Principio HSAB favorisce i prodotti. Ma se il solvente è ammoniaca liquida, che ha un atomo donatore di azoto borderline, la previsione non è così chiara, poiché la base borderline  $\text{NH}_3$  è in conflitto con quella di  $\text{Cl}^-$ . Infatti la Reazione (8.13) va nella direzione opposta in ammoniaca liquida, e KCl precipita. Si deve notare che il Principio HSAB si usa più comunemente per equilibri competitivi in soluzioni acquose.

Poiché i parametri di Drago *E* e *C* (discussi nel Capitolo 7) sono anche equazioni di due parametri che coprono le reazioni acido-base di Lewis, è interessante vedere come si correlano al concetto HSAB.

Sembrirebbe che i parametri di Drago  $E$  e  $C$  trattino dei due concetti di forza e di carattere soft in un diverso (ma egualmente valido) modo: comparando i parametri  $E$  di due acidi di Lewis vedremo quale dei due ha una *forza maggiore come acido hard*; paragonando i parametri  $C$  di due basi di Lewis sapremo quale delle due ha *maggior forza come base soft*. Prendere in considerazione alcune combinazioni di questi parametri (per es.  $C/E$  nella Tabella 7.2) può parzialmente scomporre il fattore forza. Le basi di Lewis con un alto rapporto  $C/E$  possono essere più soft di quelle con basso rapporto  $C/E$ : così troviamo che i rapporti  $C/E$  per i leganti con atomi donatori di Se saranno superiori a quelli con atomi di S, che a loro volta sono superiori a quelli con atomi donatori di O.

Ma questo non sempre funziona: i rapporti  $C/E$  per donatori di N sono a volte maggiori di quelli per leganti trimetilfosfina donatori di P. I parametri di Drago  $E$  e  $C$  sono calcolati da misure in fase gas o nei solventi non polari, mentre le conclusioni HSAB comunemente derivano da osservazioni in solventi acquosi o altri solventi protici. Ancora una volta vediamo che gli effetti del solvente sono considerati nel principio HSAB; per cui può essere prudente usare ogni set di parametri ( $E$  e  $C$  o HSAB) nel mezzo in cui si è sviluppato. (gassoso o non polare contro polare o protico).

Come indichiamo nell'ultimo capitolo, i due parametri non sempre sono sufficienti a caratterizzare completamente una reazione acido-base di Lewis; questo è vero anche per i concetti soft e di forza. Perciò, anche se basi soft generalmente preferiscono combinarsi con acidi soft in equilibri competitivi acido-base, vi sono alcune basi soft che decisamente preferiscono acidi soft del blocco- $d$ , e non si combinano con acidi soft del blocco- $p$ . Queste basi, come il monossido di carbonio, contengono orbitali leganti vuoti  $\pi$  (molecolari di antilegame), che possono formare un legame  $\pi$  solo con orbitali  $-d$  pieni  $\pi$  leganti.

Questa specifica interazione non è ovviamente inclusa nel concetto generale di comportamento soft o di forza di CO come base.

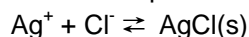
Speriamo che le precisazioni dei precedenti paragrafi vi abbiano convinto che il principio HSAB non è infallibile, e non dà invariabilmente corrette previsioni. Ma sarebbe altrettanto sbagliato lasciarvi con l'impressione che il Principio HSAB sia solo un'altra teoria astratta, troppo lontana dalla realtà per poter fornire corrette previsioni: per cui l'ultima metà di questo capitolo è dedicata ai numerosi e vari fenomeni nella vita reale che possono essere previsti con successo e compresi usando il Principio HSAB.

## 8.6

### Applicazione dell'HSAB: Solubilità di Alogenuri e Calcogenuri

Nel Capitolo 3 abbiamo studiato le regole di solubilità ma queste erano solo per ossoanioni-basi hard. Usando il Principio HSAB, possiamo ora completare queste regole con regole di solubilità per sali di basi soft.

Ad un primo sguardo può sembrare che una reazione di equilibrio di precipitazione come



non possa essere trattata con il Principio HSAB, poiché l'equazione sembra contenere solo un acido e una base. Ma quando scriviamo uno ione metallico come  $\text{Ag}^+$  e parliamo di una soluzione acquosa, ci riferiamo realmente allo ione idrato del tipo di  $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ , dove lo ione soft dell'argento è coordinato dall'atomo donatore hard dell'ossigeno di diverse molecole d'acqua. Allo stesso modo, con  $\text{Cl}^-$  si intende in realtà  $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ , dove la base di tipo borderline, lo ione cloruro, è legato con legame di idrogeno agli atomi acidi hard idrogeno di parecchie molecole d'acqua. Se riscriviamo questa reazione di precipitazione nella forma dell'Equazione (8.14), abbiamo in realtà un'equazione che ha la stessa forma dell'Equazione (8.1). Così possiamo prevedere che i cloruri, i bromuri e gli ioduri degli acidi soft saranno insolubili. In realtà questo si verifica generalmente per gli ioni  $+1$  e  $+2$  dei metalli acidi soft; cloruri insolubili sono  $\text{CuCl}$  (ma non  $\text{CuCl}_2$ ),  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AuCl}$  (ma non  $\text{AuCl}_3$ ),  $\text{TlCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (ma non  $\text{HgCl}_2$ ),  $\text{OsCl}_2$ ,  $\text{IrCl}_2$ ,  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{PtCl}_2$  (ma non  $\text{PtCl}_4$ ) e  $\text{PbCl}_2$ . L'elenco dei bromuri e degli ioduri insolubili è simile, ma lievemente più esteso.

Potremmo anticipare una simile regola di solubilità per solfuri, seleniuri e tellururi. Si verifica infatti che i solfuri, i seleniuri ed i tellururi degli acidi soft e della zona borderline sono insolubili. Possiamo razionalizzare ciò notando che gli ioni  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$  e  $\text{Te}^{2-}$  sono basi più forti degli ioni  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$ . Questa combinazione di comportamento soft e hard li rende capaci di combinarsi con gli acidi di tipo borderline, che sebbene non siano così soft, sono di solito più piccoli e/o a carica maggiore degli acidi solo soft e perciò sono acidi più forti.

Possiamo anche fare uso di comportamenti soft relativi: per un dato acido soft, lo ioduro è meno solubile del bromuro, che è meno solubile del cloruro; allo stesso modo, il tellururo e il seleniuro sono meno solubili del solfuro. Infatti, abbiamo notato una relazione<sup>14</sup> tra i prodotti di solubilità dei solfuri, dei seleniuri e dei tellururi di stechiometria 1:1 (ad es. di  $\text{MS}$ ,  $\text{MSe}$  e  $\text{MTe}$ ) e la differenza di elettronegatività tra il catione e l'anione (Figura 8.1).

Possiamo fare simili previsioni sulle solubilità dei sali *pseudoalogenuri* (Paragrafo 5.5). Lo ione cianuro (quando usa il suo atomo donatore carbonio) e lo ione tiocianato (quando usa il suo atomo donatore zolfo) si qualificano come basi soft, mentre si può classificare lo ione azoturo come base borderline. Possiamo così prevedere che i cianuri, i tiocianati e gli azoturi degli acidi soft saranno insolubili.

Al contrario, il Principio HSAB non è utile per la previsione della solubilità in acqua dei sali delle basi hard  $F^-$ ,  $OH^-$  e  $O^{2-}$ , dal momento che non viene coinvolta nessuna base soft nei loro equilibri di precipitazione. Dobbiamo invece notare che lo ione fluoruro è una base debole (Tabella 5.6), mentre gli ioni idrossido e ossido sono basi molto forti. Di conseguenza, i fluoruri, gli ossidi e gli idrossidi dei cationi acidi sono insolubili. Dato che c'è una sostanziale differenza di forza tra il fluoruro e gli altri due anioni, non meraviglia il fatto che ci siano alcune differenze nei dettagli tra i fluoruri, gli ossidi e gli idrossidi. Così i cationi debolmente acidi hanno ossidi ed idrossidi solubili, ma fluoruri insolubili, mentre alcuni cationi acidi soft ( $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ ) hanno fluoruri solubili, ma ossidi insolubili.

Tecnicamente, il Principio HSAB non può essere usato per prevedere la solubilità dei solfuri, dei seleniuri e dei tellururi di acidi hard, dato che non viene compreso nessun acido soft nell'equilibrio della loro solubilità. Però si può, usare il concetto di forza.

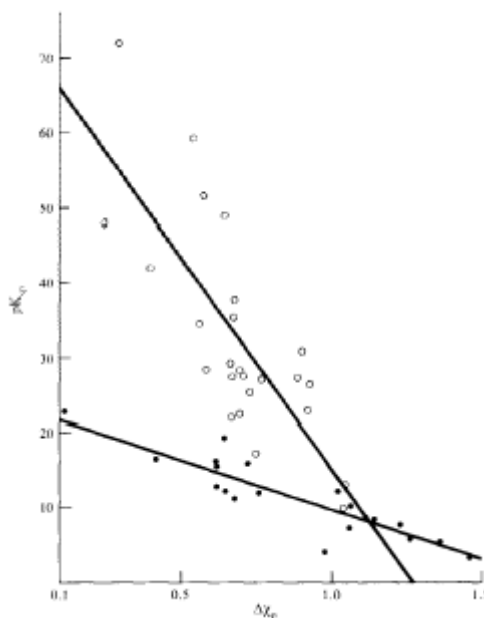


Fig. 8.1 Andamento dei logaritmi negativi dei prodotti di solubilità ( $pK_{sp}$ ) di MS, MSe e MTe (cerchi vuoti) e di MCl, MBr, MI,  $MN_3$ , MCN e MSCN (cerchi pieni), contro le differenze nell'elettronegatività di Pauling degli acidi e delle basi di Lewis. I dati di  $pK_{sp}$  tratti da A.F.Clifford, *Inorganic Chemistry of Qualitative Analysis*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs. N.J., 1961. Appendice 7.

Questi anioni sono basici e quindi potrebbero dare sali insolubili con cationi acidi hard, come  $La^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$  o  $Al^{3+}$ . Questo è il caso più comune. Ma, come avremmo potuto intuire dal Principio HSAB, gli ossidi di tali ioni metallici sono molto meno solubili dei solfuri, dei seleniuri e dei tellururi. Di conseguenza gli acidi hard si *idrolizzano* per dare ossidi o idrossidi del catione, che potrebbe precipitare, mentre gli anioni basici si idrolizzano per dare  $HS^-$  o  $H_2S$  (o gli analoghi del selenio o del tellurio). L'idrolisi di questi sali verrà discussa nel Capitolo 9.

## 8.7

### Applicazioni dell'HSAB: lo Schema di Analisi Qualitativa degli Ioni Metallici

E' probabile che in corsi paralleli a quello di chimica generale abbiate passato molte settimane in laboratorio per imparare a separare ed identificare gli ioni metallici presenti in una soluzione, per mezzo dello schema di analisi qualitativa per i cationi.<sup>15</sup> Forse vi ricorderete che tutti gli ioni metallici vengono divisi, all'inizio, in cinque gruppi:

- Gruppo I, precipitato con HCl 0.3 M
- Gruppo II, precipitato con  $H_2S$  da soluzione acida
- Gruppo III. precipitato con  $(NH_4)_2S$  da soluzione basica
- Gruppo IV. precipitato con  $(NH_4)_2CO_3$
- Gruppo V. che rimane completamente in soluzione

Forse vi chiederete come si applica il principio della periodicità ai risultati di questa serie di esperimenti. (Ovviamente i membri dello schema qualitative del Gruppo I ( $Ag^+$ ,  $Hg_2^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ) non appartengono al Gruppo I della tavola periodica o di qualsiasi altro gruppo e non sono nemmeno nello stesso periodo). Per cercare di capire l'andamento periodico, è di aiuto conoscere la configurazione che deriva dalla separazione e dall'analisi di *tutti* gli ioni metallici. I risultati di questo compito difficile sono stati descritti<sup>16</sup> e riassunti nella Tabella 8.8.

Come si poteva prevedere, i metalli dello schema qualitativo del Gruppo I sono acidi soft. Questi ioni metallici si combinano in modo forte con la base borderline, ione cloruro, per dare cloruri insolubili. Ma vi è un



**Tabella 8.8** Lo Schema Completo dell'Analisi Qualitativa dei Cationi

																Non metalli presenti come <i>anioni</i> (non compresi nello schema)					He
<b>H</b> 2.2																					<b>He</b>
<b>Li</b> 0.98	<b>Be</b> 1.57													<b>B</b> 2.04	<b>C</b> 2.55	<b>N</b> 3.04	<b>O</b> 3.44	<b>F</b> 3.98	<b>Ne</b>		
<b>Na</b> 0.94	<b>Mg</b> 1.31	<b>GRUPPO III (come idrossidi eccetto* come solfuri)</b>												<b>Al</b> 1.61	<b>Si</b> 1.90	<b>P</b> 2.19	<b>S</b> 2.58	<b>Cl</b> 3.16	<b>Ar</b>		
<b>K</b> 0.82	<b>Ca</b> 1.00	<b>Sc</b> 1.36	<b>Ti</b> 1.54	<b>V</b> 1.63	<b>Cr</b> 1.66	<b>Mn*</b> 1.55	<b>Fe*</b> 1.83	<b>Co*</b> 1.88	<b>Ni*</b> 1.91	<b>Cu</b> 2.0	<b>Zn*</b> 1.65	<b>Ga*</b> 1.81	<b>Ge</b> 2.01	<b>As</b> 2.18	<b>Se</b> 2.55	<b>Br</b> 2.96	<b>Kr</b> 3.				
<b>Rb</b> 0.82	<b>Sr</b> 0.95	<b>Y</b> 1.22	<b>Zr</b> 1.33	<b>Nb</b> 1.6	<b>Mo</b> 2.16	<b>Tc</b> 1.9	<b>Ru</b> 2.2	<b>Rh</b> 2.28	<b>Pd</b> 2.20	<b>Ag</b> 1.93	<b>Cd</b> 1.69	<b>In*</b> 1.78	<b>Sn</b> 1.80	<b>Sb</b> 2.05	<b>Te</b> 2.1	<b>I</b> 2.66	<b>Xe</b> 2.6				
<b>Cs</b> 0.79	<b>Ba</b> 0.89	<b>Lu</b> 1.27	<b>Hf</b> 1.3	<b>Ta</b> 1.5	<b>W</b> 2.36 <i>Ossido Insolubile</i>	<b>Re</b> 1.9?	<b>Os</b> 2.2	<b>Ir</b> 2.2	<b>Pt</b> 2.28	<b>Au</b> 2.54	<b>Hg</b> 2.0	<b>Tl</b> 1.60	<b>Pb</b> 1.87	<b>Bi</b> 2.02	<b>Po</b> 2.0	<b>At</b> 2.2	<b>Rn</b>				
<b>Fr</b> 0.8	<b>Ra</b> 0.9	<b>GRUPPO III</b>																			
<b>GRUP- PO V</b>	<b>GRUP- PO VI</b>	<b>La</b> 1.10	<b>Ce</b> 1.12	<b>Pr</b> 1.13	<b>Nd</b> 1.14	<b>Pm</b>	<b>Sm</b> 1.17	<b>Eu</b>	<b>Gd</b> 1.20	<b>Tb</b>	<b>Dy</b> 1.22	<b>Ho</b> 1.25	<b>Er</b> 1.24	<b>Tm</b> 1.25	<b>Yb</b>						
		<b>Ac</b> 1.1	<b>Th</b> 1.3	<b>Pa</b> 1.5	<b>U</b> 1.38	<b>Np</b> 1.36	<b>Pu</b> 1.28	<b>Am</b> 1.3	<b>Cm</b> 1.3	<b>Bk</b> 1.3	<b>Cf</b> 1.3	<b>Es</b> 1.3	<b>Fm</b> 1.3	<b>Md</b> 1.3	<b>No</b> 1.3						

NOTA: I numeri fra parentesi sono i numeri di ossidazione. Il numero sotto ogni simbolo atomico è l'elettronegatività di Pauling di quell'elemento

**Tabella 8.9** Classificazione Geochimica degli Elementi

<b>H</b> 2.2															<b>Atmofili</b>			<b>He</b>
<b>Li</b> 0.98	<b>Be</b> 1.57	<b>Litofili</b>										<b>B</b> 2.04	<b>C</b> 2.55	<b>N</b> 3.04	<b>O</b> 3.44	<b>F</b> 3.98	<b>Ne</b>	
<b>Na</b> 0.95	<b>Mg</b> 1.31											<b>Al</b> 1.61	<b>Si</b> 1.90	<b>P</b> 2.19	<b>S</b> 2.58	<b>Cl</b> 3.16	<b>Ar</b>	
<b>K</b> 0.82	<b>Ca</b> 1.00	<b>Sc</b> 1.36	<b>Ti</b> 1.54	<b>V</b> 1.63	<b>Cr</b> 1.66	<b>Mn*</b> 1.55	<b>Fe*</b> 1.83	<b>Co*</b> 1.88	<b>Ni*</b> 1.91	<b>Cu</b> 2.0	<b>Zn*</b> 1.65	<b>Ga*</b> 1.81	<b>Ge</b> 2.01	<b>As</b> 2.18	<b>Se</b> 2.55	<b>Br</b> 2.96	<b>Kr</b> 3.	
<b>Rb</b> 0.82	<b>Sr</b> 0.95	<b>Y</b> 1.22	<b>Zr</b> 1.33	<b>Nb</b> 1.6	<b>Mo</b> 2.16	<b>Tc</b> 1.9	<b>Ru</b> 2.2	<b>Rh</b> 2.28	<b>Pd</b> 2.20	<b>Ag</b> 1.93	<b>Cd</b> 1.69	<b>In*</b> 1.78	<b>Sn</b> 1.80	<b>Sb</b> 2.05	<b>Te</b> 2.1	<b>I</b> 2.66	<b>Xe</b> 2.6	
<b>Cs</b> 0.79	<b>Ba</b> 0.89	<b>Lu</b> 1.27	<b>Hf</b> 1.3	<b>Ta</b> 1.5	<b>W</b> 2.36	<b>Re</b> 1.9?	<b>Os</b> 2.2	<b>Ir</b> 2.2	<b>Pt</b> 2.28	<b>Au</b> 2.54	<b>Hg</b> 2.0	<b>Tl</b> 1.60	<b>Pb</b> 1.87	<b>Bi</b> 2.02	<b>Po</b> 2.0	<b>At</b> 2.2	<b>Rn</b>	
							<b>Siderofili</b>				<b>Calcofili</b>							



grande eccesso di cloruro nello schema qualitativo e molti di questi ioni si combinano con l'eccesso di cloruro presente per dare ioni complessi,  $[MCl_n]^{x-}$ , che restano in soluzione. Gli ioni  $Ag^+$ ,  $Hg_2^{2+}$ ,  $Tl^+$  e  $Pb^{2+}$  precipitano, mentre gli ioni dei metalli Cu, Pd, Os, Ir, Pt e Au formano ioni complessi solubili.

Il reagente precipitante del Gruppo II dello schema analitico qualitativo, lo ione solfuro, è molto soft ed è una base più forte dello ione cloruro, e si combina così con un maggior numero di ioni metallici per dare solfuri più insolubili. Se ci fossimo dimenticati di mettere lo ione cloruro, lo ione solfuro precipiterebbe tutti gli acidi soft del Gruppo I dello schema, insieme al maggior numero di acidi borderline. Se eseguiamo l'esperimento correttamente e togliamo prima i metalli dello schema qualitativo del Gruppo I, ci rimangono i metalli che non sono così vicini all'oro - approssimativamente gli acidi borderline, meno quelli della prima riga dei metalli di transizione.

La precipitazione del Gruppo III dello schema qualitativo, comporta una soluzione basica di ione solfuro. Esso è ora presente in concentrazione molto più alta, ma compete anche con un'altra base forte, lo ione idrossido, molto più hard. Nella soluzione ora abbiamo solamente ioni metallici acidi hard e un piccolo gruppo di acidi borderline dagli ioni +2 della prima riga dei metalli del blocco-d,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ . Questi precipitano come *solfuri*, mentre i numerosi acidi hard *forti* presenti (Figura 8.1, compresi tutti gli elementi del blocco-f) si combinano con la base hard forte,  $OH^-$ , per precipitare gli idrossidi o gli ossidi di questi metalli.

A questo punto vi sono solo le specie hard *non acide* o *debolmente acide* dei primi due gruppi della tavola periodica. Nel Gruppo IV dello schema qualitativo viene aggiunto lo ione carbonato moderatamente basico, dal momento che precipita solo i cationi debolmente acidi. (Ovviamente se non avessimo eseguito le precedenti separazioni, sarebbero precipitati anche quasi tutti i metalli precedenti). Alla fine in soluzione rimangono i cationi non acidi del Gruppo IV dello schema qualitativo, che preferiscono essere associati con la base hard (non basica) acqua, in forma di ione idratato. (Alcuni test di conferma comportano l'aggiunta di anioni non basici per ottenere i precipitati di questi metalli).

8.8

## Applicazioni dell'HSAB: Chimica Redox

Come abbiamo notato, l'ampio concetto acido-base di Lewis racchiude molta chimica: comprende non solamente i primi tipi di reazioni più restrittive acido-base, ma anche reazioni di precipitazione e quella che chiamiamo solitamente chimica di coordinazione. Viene esclusa solo la chimica delle ossidazioni-riduzioni (redox). Un agente riducente "dona" (o trasferisce) un elettrone ad un accettore di elettroni (agente ossidante), ma naturalmente questa donazione o trasferimento non riguarda la definizione di Lewis, perché non coinvolge una *coppia* di elettroni.

Come abbiamo suggerito all'inizio del Capitolo 7, gli acidi e le basi sono quelle da noi definite. Il chimico russo M. Usanovich ha proposto di cancellare la parola coppia dalla definizione di Lewis, per comprendere così la chimica di ossido-riduzione nella chimica acido-base.<sup>17</sup> Questa definizione non ha avuto seguito, ma non per un errore intrinseco a questa definizione. All'interno di questa definizione, l'elettrone stesso può essere pensato come una base (di Usanovich). Se una tale estensione fosse valida, ad esempio, potremmo quindi estendere il Principio HSAB per includere le reazioni di ossido-riduzione.

C'è almeno un gruppo di risultati sperimentali che segue un andamento come quello del Principio HSAB: l'elenco delle serie di attività dei metalli (Esperimento 4) secondo la loro reattività decrescente di ossido-riduzione con acqua o acido cloridrico. Nel Capitolo 5 abbiamo diviso i metalli in tre gruppi secondo la loro elettronegatività di Pauling. Dato che il comportamento soft o hard dipende principalmente dall'elettronegatività di Pauling, non sorprende che possiamo anche organizzare le serie di attività dei metalli secondo il comportamento soft o hard degli ioni metallici prodotti nella semi-reazione

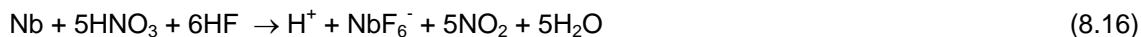


I metalli più attivi, i *metalli molto elettropositivi*, sono di gran lunga quelli che danno ioni metallici acidi hard in soluzione. I metalli di attività intermedia, i *metalli elettropositivi*, sono, in generale, gli acidi borderline, mentre i metalli elettronegativi non attivi corrispondono bene agli *acidi soft*.

Per soddisfare la Reazione (8.15) con il concetto HSAB, dobbiamo identificare l'*elettrone* come una *base soft*. In seguito possiamo pensare al metallo solido come una combinazione dello ione metallico (acido hard/o soft) con l'elettrone base soft. Verrà preferita questa combinazione se lo ione metallico è un acido soft.

Possiamo giustificare la classificazione dell'elettrone come base soft? (In realtà, era stato suggerito come "ultima base soft".) Possiamo farlo in forma dubitativa. Così le basi soft hanno atomi donatori di bassa elettronegatività. L'elettrone libero non è su alcun atomo. Nessun atomo ha alcuna attrazione per gli elettroni di legame, deve quindi avere un'elettronegatività molto bassa. Le basi soft sono relativamente grandi. Come abbiamo visto nella Paragrafo 7.8, gli elettroni solvatati nell'ammoniaca liquida sembrano aver un "raggio anionico" piuttosto grande da 150 a 170 pm. La logica di questa razionalizzazione non è ortodossa, ma abbiamo solo *notato* empiricamente una relazione tra lo schema HSAB e le serie di attività dei metalli.

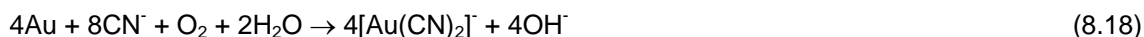
La formazione di ioni complessi viene spesso usata per aumentare l'attività di un metallo in reazioni redox. Abbiamo visto nel Capitolo 5 che l'acido nitrico è un buon agente ossidante, ma che molti metalli elettropositivi sono passivati dalla formazione di una pellicola dura insolubile di ossido sulle loro superfici dopo il trattamento con HNO<sub>3</sub>. Se il metallo è un acido hard, si può spesso superare questo problema usando una miscela di acidi nitrico e fluoridrico: l'ossido superficiale allora si dissolve per dare un fluoro complesso solubile:



D'altra parte l'acido nitrico non è abbastanza forte per ossidare il metallo acido più soft, l'oro. Tuttavia, una miscela di acidi cloridrico e nitrico, noto come *acqua-regia*, è in grado di sciogliere l'oro, dato che lo ione oro è complessato dallo ione cloruro:



La base anche più soft, lo ione cianuro, forma complessi così stabili con gli acidi soft che tali metalli si possono ossidare con l'ossigeno dell'atmosfera. Questa reazione viene utilizzata nell'estrazione di questi metalli preziosi dai giacimenti che hanno percentuali di metallo molto basse:



Correlata a questa reazione è la ben nota osservazione che, sebbene l'argento non sia molto reattivo all'agente ossidante forte che c'è nell'aria, O<sub>2</sub>, esso viene subito ossidato dallo zolfo o da H<sub>2</sub>S per dare solfuro d'argento nero.

Possiamo notare un'altra relazione generale del Principio HSAB con la chimica dell'ossidazione: i cationi dei metalli elettronegativi (inattivi), che sono acidi soft, sono anche forti agenti ossidanti. Allo stesso modo, notiamo che anche gli anioni dei non metalli elettronegativi (inattivi), che sono basi soft, sono agenti riducenti. (Queste caratteristiche vengono aggiunte talvolta alle tabelle quali la Tabella 8.2 come caratteristiche generali degli acidi e basi soft). Così può sorprendere che gli ioni metallici acidi soft in genere non ossidano gli anioni non metallici basi soft. La combinazione dei sali della base soft - acido soft si stabilizza abbastanza bene, tuttavia, attraverso la formazione di un legame covalente (come nella Reazione 8.5). Nonostante questo, i calori di formazione dei sali semplici acido soft - base soft sono generalmente piuttosto bassi e alcuni di essi (come gli azoturi che abbiamo notato in precedenza) sono esplosivi.

## 8.9

### Applicazioni dell'HSAB: Classificazione Geochimica e Differenziazione degli Elementi

Studiando i tipi di minerali in cui si trovano i diversi elementi,<sup>18</sup> Berzelius notò molto tempo fa che alcuni metalli tendono a presentarsi come solfuri e altri come carbonati o ossidi. Oggigiorno i geochimici classificano gli elementi in quattro classi, secondo il loro comportamento geologico dominante (Tabelle 8.9):

1. Gli *atmofili*, non metalli chimicamente non reattivi che si trovano nell'atmosfera in forma elementare (N<sub>2</sub>, gas nobili).
2. I *litofili*, metalli e non metalli che tendono a presentarsi negli ossidi, nei silicati o nei carbonati. Dato che tutti questi anioni possiedono l'ossigeno come atomo donatore, gli ioni metallici coinvolti sono gli acidi hard. I non metalli che vengono classificati come litofili o sono prevalentemente basi hard o sono stati ossidati dall'ossigeno dell'aria in ossoanioni, che sono basi hard.
3. I *siderofili*, i metalli che tendono a presentarsi allo stato nativo (in forma elementare). Dal momento che è presente l'agente ossidante O<sub>2</sub> nell'ambiente della crosta terrestre, ma non ne invade il centro, l'elenco dei siderofili è diverso in queste due parti del pianeta. Sulla crosta terrestre i siderofili comprendono i metalli più nobili (meno attivi) (Tabella 8.9) combinazione degli ioni metallici acidi soft con la base più soft, l'elettrone. Al centro della terra, i siderofili comprendono tutti i metalli meno attivi del ferro (il metallo più abbondante nel centro della terra), quindi si possono aggiungere a questa classificazione metalli come Fe, Co, Ni, Mo, W e Re.
4. I *calcofilici*, che si presentano in natura come solfuri (in modo meno comune con altre basi soft, dal momento che il solfuro è la base soft più comune). I calcofilici sono principalmente gli acidi borderline, sebbene gli acidi soft non si presentino in natura solo in forma pura, ma anche come tellururi, arseniuri, ecc. Ovviamente, molte basi soft sono classificate anche come calcofilici, dato che si trovano in tali minerali.

Il processo secondo il quale gli elementi sono divisi in queste classi è noto come *differenziazione primaria degli elementi*. Si pensa che all'inizio della storia della terra fosse così caldo che molti materiali erano fusi. In generale, i metalli sono di più dei non metalli, quindi solo i metalli più attivi erano presenti come sali (si suppone anche che il silicio fosse presente come silice e silicati). Si pensa che il ferro metallico, abbondante e moderatamente attivo,

fosse presente in forma fusa, sciogliendo il nichel e i metalli meno attivi siderofili mentre affondava (a causa della sua alta densità) per formare il *cento* della terra. Gli ioni metallici acidi hard tendevano ad associarsi con gli ioni silicato e a formare un tipo di scoria che divenne il *manto* della terra. (L'intero processo è stato probabilmente simile a quello di un alto forno, Capitolo 5). La *crosta* della terra contiene altri silicati (vedere il Capitolo 4) e solfuri di ioni metallici acidi soft borderline.

Tuttavia questi depositi minerali originari non sono rimasti invariati. Una varietà di processi chimici (erosione, Capitolo 4; metamorfismo, sintesi idrotermale e sedimentazione) hanno continuato ad alterarli, dando origine a nuovi minerali. Talvolta minerali particolari si sono concentrati in depositi che sono così ricchi che vengono sfruttati per l'estrazione; tali depositi sono noti come *miniere*. La Tabella 8.2 elenca i minerali commercialmente importanti di alcuni elementi che vengono utilizzati in grandi quantità. I metalli acidi hard si presentano solo come ioni idratati o come sali di basi hard, mentre gli acidi soft si presentano in modo predominante sia come sali di basi soft sia come elementi. I solfuri degli acidi borderline, non essendo così insolubili come i solfuri degli acidi soft, sono più suscettibili all'erosione - come l'ossidazione da parte di  $O_2^-$  per dare solfati solubili o altri minerali secondari che coinvolgono basi hard come anioni: così i minerali che contengono questi elementi sono diversi da quelli degli acidi hard e soft.

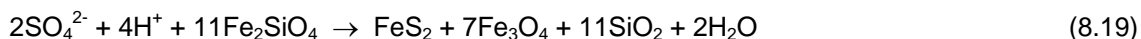
**Tabella 8.10** Principali Fonti Minerarie di Particolari Elementi

Elemento	Nomi dei minerali, formule	Tonnellate usate/anno	Usi degli elementi
<b>A. Metalli acidi hard</b>			
Sodio	Halite, NaCl	90.700.000	Per fare NaOH
	Soda, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$		
Calcio	Calcare, $CaCO_3$	54.100.000	Per fare CaO, cemento
	Gesso, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$		
Potassio	Silvite, KCl	9.060.000	Fertilizzante
Magnesio	Acqua di mare, $Mg^{2+}(aq)$	8.160.000	Metallo leggero
	Magnesia, $MgCO_3$		
Alluminio	Bauxite, $Al_2O_3$	5.500.000	Metallo leggero
Cromo	Cromite, $FeCr_2O_4$	1.270.000	Leghe con Fe
Titanio	Ilmenite	907.000	Metallo leggero
	Rutilo, $TiO_2$		
<b>B. Metalli acidi "borderline"</b>			
Ferro	Ematite, $Fe_2O_3$	281.000.000	Metallo strutturale
	Magnetite, $Fe_3O_4$		
	Siderite, $FeCO_3$		
Manganese	Pirolusite, $MnO_2$	5.440.000	Leghe con Fe
	Psilomelano, $BaMn_5O_{11}$		
Zinco	Sfalerite, ZnS	3.400	Metallo ricoprente
Nichel	Pentlandite, $(Ni, Fe)_9S_8$	362.000	Leghe con Fe
	Garnierite, $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$		
Stagno	Cassiterite, $SnO_2$	172.000	Metallo ricoprente
Antimonio	Stibnite, $Sb_2S_3$	54.500	Leghe con Pb
Molibdeno	Molibdenite, $MoS_2$	40.800	Leghe con Fe
<b>C. Metalli acidi soft</b>			
Rame	Calcopirite, $CuFeS_2$	4.800.000	Materiale elettrico
	Calcocite, $Cu_2S$		
Piombo	Galena, PbS	2.500.000	Metallo nelle batterie
Mercurio	Cinabro, HgS	8.160	Materiale elettrico, per fare NaOH
Argento	Argentite, $Ag_2S$	7.250	Fotografia
Oro	Oro, Au	1.450	Monete; gioielleria
	Calaverite, $AuTe_2$		
Platino	Platino, Pt	27	Catalizzatore
	Sperryllite, $PtAs_2$		

Elemento	Nomi dei minerali, formule	Tonnellate usate/anno	Usi degli elementi
<b>D. Non metalli basi soft</b>			
Carbonio	Carbone	1.600.000.000	Agente riducente, combustibile
Zolfo	Zolfo, S Pirite, FeS <sub>2</sub>	18.100.000	Per fare H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Fosforo	Apatite, Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH	6.300.000	Fertilizzante
Bromo	Acqua dl mare, Br <sup>-</sup> (aq)	99.700	Composti organobromo
Arsenico	Arsenopirite, FeAsS Enargite, Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	36.300	Leghe con Pb
Iodio	Salamoie, I <sup>-</sup> (aq) Caliche, NaIO <sub>3</sub>	3.630	Fotografia, medicina
<b>A. Nonmetalli Basi "Borderline"</b>			
Azoto	Aria, come N <sub>2</sub> Nitrato di sodio, NaNO <sub>3</sub>	15.000.000	Fertilizzante
Cloro	Halite, NaCl	4.500.000	Composti organocloro,
<b>B. Metalli acidi "borderline"</b>			
Ferro	Ematite, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Magnetite, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	281.000.000	Metallo strutturale

FONTI: Da J.W. Moore e E.A. Moore, *Environmental Chemistry*, Academic Press, New York, 1976, e F.H. Day, *The Chemical Elements in Nature*, Reinhold, New York, 1964.

La recente ricerca oceanografica ha rivelato che questi processi secondari che generano minerali sono tuttora in corso sotto l'oceano, nelle creste medioceaniche.<sup>19</sup> Qui il magma viene continuamente emesso dal manto alla temperatura di 1200°C e si raffredda per formare la crosta oceanica. Questa roccia si rompe spostandosi al di fuori delle creste medioceaniche, permettendo all'acqua di mare di colare nel magma caldo. In questa acqua surriscaldata (350°C, ma sempre liquida, grazie alla pressione molto alta nel fondo dell'oceano) i processi chimici sono accelerati. In particolare, Mg<sup>2+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sono rimossi dall'acqua dell'oceano. Mg<sup>2+</sup> reagisce con la roccia basaltica (che agisce da sorgente di SiO<sub>2</sub>) e l'acqua per dare uno ione non solubile di magnesio idrossosilicato e ione idrogeno. Lo ione solfato viene ridotto dal silicato di ferro(II) trovato nel manto roccioso per dare solfuri (come la pirite):



L'acqua surriscaldata emerge dagli sommità delle creste medioceaniche a 350°C, esenti da Mg<sup>2+</sup> o SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ma contenenti grandi quantità di H<sub>2</sub>S disciolto (dagli ioni idrogeno e solfuro prodotti) e ioni metallici del blocco-d disciolti (rilasciati dal basalto per azione degli ioni idrogeno). Come la soluzione surriscaldata si riversa nell'acqua fredda dell'oceano, lo schema dell'analisi qualitativa dell'anione si ripete: gli ioni metallici più soft (Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) danno un precipitato dei loro solfuri come un *fumo* nero che dà origine ad una *ciminiera* nera. Il solfuro dello ione hard Mn<sup>2+</sup>, tuttavia, tende ad essere allontanato dal fumo, quando viene ossidato dall'O<sub>2</sub> disciolto per dare MnO<sub>2</sub>. Probabilmente questo processo è connesso con i noduli ricchi di manganese che sono presenti sul fondo dell'oceano.

Come abbiamo visto nella Tabella 8.10, i metalli acidi soft e molti degli acidi borderline sono generalmente usati in più basse quantità di quanto non lo siano i metalli acidi hard, perché i loro minerali sono molto meno abbondanti, sia nell'universo, che sulla crosta terrestre. Essi sono, comunque, estremamente utili e di conseguenza implicano in generale prezzi molto alti. Le riserve note a livello mondiale di alcuni di essi sono in via di estinzione. I loro scarsi minerali si trovano solo in poche regioni del mondo, che rendono la loro disponibilità particolarmente dipendente da fattori politici.<sup>20</sup> Ad esempio, il cobalto è necessario per fabbricare i motori di aerei: viene principalmente dallo Zaire. Ma quando c'è una guerra civile in Zaire, il prezzo e la disponibilità del cobalto cambiano drammaticamente. Tali situazioni hanno focalizzato l'attenzione sulle risorse (quali i noduli di manganese) che giacciono sul fondo del mare e hanno reso molto importante la questione del possesso di queste risorse.

Poiché i metalli acidi soft sono dei siderofili, si crede che siano circa mille volte più abbondanti al centro della terra (dissolti nel ferro) che nella sua crosta. Essi sono anche più abbondanti nelle meteoriti, che non sono passate attraverso una fase liquida che permette a questi elementi di concentrarsi in un nocciolo di ferro. Recentemente si è scoperto che sedimenti depositati intorno alla terra circa 65 milioni di anni fa sono mille volte (almeno) più ricche dei due elementi, osmio e iridio, rispetto ai sedimenti normali. Questo arricchimento è stato portato come prova che un corpo extraterrestre (forse un asteroide) sia entrato in collisione con la terra in quell'epoca, creando una pioggia di polvere sulla terra che era (accidentalmente) ricca di iridio e (cosa più importante) avrebbe potuto oscurare una buona parte della luce solare per molti anni. Questo fu il periodo nel quale i dinosauri e tutti gli altri enormi animali di quell'epoca si estinsero.

## Applicazioni dell'HSAB alla Chimica di Coordinazione: Tossicologia degli Elementi e Chimica Medica

### 8.10.1 Elementi Essenziali e/o Tossici

Il principio dell'HSAB è anche molto utile nell'organizzare la chimica degli ioni metallici nell'ecologia, nella biochimica e nella medicina.<sup>21</sup> Molti ioni metallici sono essenziali per la vita; questi sono elencati, insieme a un elenco delle loro funzioni, nella Tabella 8.11. Vengono anche elencati gli atomi donatori dei leganti biochimici ai quali questi ioni metallici preferiscono legarsi. Questi seguono lo schema generale che ci si aspetta in base al principio HSAB. Altri ioni metallici e non metallici sono componenti tossici delle acque naturali e di scarico; sono elencati in Tabella 8.12, insieme alle loro fonti ed effetti. Si nota immediatamente che gli acidi soft sono raramente essenziali per la vita e spesso sono tossici. Il principio HSAB ci dice il tipo di siti biochimici ai quali è probabile si leghino gli ioni metallici tossici.

**ACIDI HARD** Come vediamo dalla Tabella 8.11, diversi acidi hard sono necessari alla vita.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  spesso funzionano nella forma dei loro ioni idrati cui il corpo permette di passare selettivamente attraverso varie barriere; questo passaggio di ioni carichi costituisce una corrente elettrica che può trasmettere un impulso nervoso o regolare qualche risposta.  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  servono anche per fini strutturali: il secondo in forma di fosfato o di carbonato di calcio come le ossa, i denti, le conchiglie, ecc.; il primo per attrarre i gruppi trifosfato di DNA caricati negativamente nella stessa porzione di spazio, aiutando così a preservare la disposizione (conformazione) tridimensionale dell'elica del DNA.

**Tabella 8.11** Funzioni e Gruppi di Leganti Preferiti dagli Ioni Metallici Essenziali

Ione Metallico	Funzione	Gruppi leganti, con atomi donatori in parentesi
<b>A. Acidi Hard</b>		
$\text{Na}^+$	Come ione carico	Ioni idrati (O)
$\text{K}^+$	Come ione carico	Atomi donatori all'ossigeno monocarichi o leganti neutri all'ossigeno (O)
$\text{Mg}^{2+}$	Come ione carico, strutturale	Carbossilato (O), fosfato (O), donatori all'azoto (N)
$\text{Ca}^{2+}$	Come ione carico, strutturale	Come $\text{Mg}^{2+}$ ma minor affinità per donatori all'azoto, fosfato e altri anioni multidentati
$\text{Fe}^{3+}$	Reazioni redox	Carbossilato (O), tirosina (O), $-\text{NH}_2$ (N), porfirina ("hard" N)
$\text{Co}^{3+}$	Reazioni redox	Simile al $\text{Fe}^{3+}$
$\text{V}^{n+}$	Essenziale alla vita nel mare	
$\text{Cr}^{3+}$	Fattore di tolleranza del glucosio	
$\text{Ni}^{2+}$	Stabilizza i ribosomi	
$\text{Al}^{3+}$	Può attivare due enzimi	
<b>B. Acidi Borderline</b>		
$\text{Mn}^{2+}$	Acido Lewis	Simile al $\text{Mg}^{2+}$
$\text{Fe}^{2+}$	Reazione Redox	$-\text{SH}$ (S), $-\text{NH}_2$ (N) > carbossilati (O)
$\text{Zn}^{2+}$	Acido Lewis	Imidazolo (N), cisteina (S)
$\text{Cu}^{2+}$	Reazioni Redox	Ammine (N) >> carbossilati (O)
$\text{Mo}^{2+}$	Reazioni Redox	$-\text{SH}$ (S)
<b>C. Acidi Soft</b>		
$\text{Cu}^+$	Reazioni Redox	Cisteina (S)

FONTI: Da M.N. Hughes, *The Inorganic Chemistry of Biological Processes*, 2<sup>a</sup> ed., John Wiley, Chichester, 1981; J. Huheey, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 3<sup>a</sup> ed., Harper and Row, Cambridge, 1983.

Molti ioni metallici acidi hard sono piccoli e/o a carica elevata e così sono introvabili nelle acque naturali (Capitolo 2), poiché essi precipitano come idrossidi; quindi molti ioni metallici acidi hard non sono né essenziali né tossici. Il berillio è un'eccezione - è molto velenoso. Apparentemente, esso sostituisce  $\text{Mg}^{2+}$  in alcuni enzimi del corpo, ma essendo molto più acido altera la funzione di questi enzimi che quindi non possono più funzionare.



Anche il bario è tossico se solubile, ma nella forma insolubile di BaSO<sub>4</sub> viene somministrato senza alcun pericolo come "frullato di bario" per rendere lo stomaco opaco ai raggi X. Alcuni degli elementi del blocco-f (come il plutonio) del settimo periodo sono estremamente tossici per la loro radioattività. Il plutonio tende a concentrarsi nelle ossa dove emette pericolose particelle alfa, che irradiano il midollo osseo provocando la leucemia.

**Tabella 8.12** Presenza e Importanza degli Elementi Traccia nelle Acque Naturali e di Scarico

Elemento	Provenienza	Effetti e importanza	Limite USPHS (mg/L) <sup>a</sup>	Presenza % nei campioni, alta media (µg/L) <sup>b</sup>
<b>A. Acidi Hard</b>				
Berillio	Carbone, impianti nucleari e industrie spaziali	Tossicità acuta e cronica, possibile cancerogeno	Non dato	Non dato 98% (sopra 1µg/L)
Boro	Carbone, composizione dei detergenti, rifiuti industriali	Tossico ad alcune piante	1.0	5000, 101
<b>B. Acidi Borderline</b>				
Cromo	Rivestimenti metallici, additivo nell'acqua di raffreddamento (cromato), trovato come Cr(VI) nelle acque	Elemento traccia essenziale (fattore di tolleranza del glucosio), possibile cancerogeno come Cr(VI)	0.05	24.5% 112, 9.7
Manganese	Per estrazione, rifiuti industriali, drenaggio acido di miniera, azione microbica su minerali di manganese a basso pE	Relativamente non tossico per gli animali, tossico per le piante ai livelli più alti, materiali coloranti (impianti igienici e vestiario)	0.05	51.4% (sopra 0.3 µg/L), 3230, 58
Ferro	Metallo corrosivo, rifiuti industriali, drenaggio acido di miniera, basso pE di acque a contatto con minerali di ferro	Nutriente essenziale (componente dell'emoglobina), non molto tossico, materiali danneggiati (impianti igienici e vestiario)	0.05	75.6%, 4600, 52
Rame	Rivestimenti metallici, rifiuti industriali e domestici, per estrazione liscivie minerali	Elemento essenziale in tracce non molto tossico per gli animali, tossico per le piante e per le alghe a livelli moderati	1.0	74.4%, 280, 15
Molibdeno	Rifiuti industriali, fonti naturali	Possibilmente tossico agli animali, essenziale per le piante	Non dato	32.7% (sopra 2 µg/L), 5400, 120
Zinco	Rifiuti industriali, rivestimenti metallici	Elemento essenziale in molti metalloenzimi, favorisce le cicatrizzazioni, tossico per le piante ai livelli più alti, maggior componente dei fanghi e delle fognie	5.0	76.5% (sopra 2 µg/L), 1180, 64
<b>C. Acidi Soft e Acidi Più Soft Borderline ("Heavy Metals")</b>				
Cadmio	Scarichi industriali, rifiuti di miniere, rivestimenti di metalli, condotte per l'acqua	Sostituisce lo zinco biochimicamente, causa alta pressione del sangue, danno renale, distrugge i globuli rossi, tossico per gli animali acquatici	0.01	2.5%, non dato, 9.5
Piombo	Industria, miniere, carbone, benzine	Tossico (anemie, malattie renali, sistema nervoso) distruzione della vita selvaggia	0.05	2.5% (sopra 2 µg/L), 140, 23
<b>C. Acidi Soft e Acidi Più Soft Borderline ("Heavy Metals")</b>				
Mercurio	Rifiuti industriali, estrazione, pesticidi, carbone	Tossicità acuta e cronica	Non dato	Non dato
Argento	Fonti geologiche naturali, miniera, elettrodeposizione rifiuti di processi fotografici, disinfezione di acque	Causa colorazione blu-grigio di pelle, membrane delle mucose, occhi	0.05	6.6% (sopra 0.1 µg/L), 38, 2.6

<b>D. Basi soft</b>				
Iodio	Rifiuti industriali, salamoie naturali, intrusione di acque marine	Previene il gozzo	Non dato	Raro in acqua corrente
Arsenico	Sottoprodotto di miniere, pesticidi, rifiuti industriali	Tossico, possibilmente cancerogeno	0.05	5.5% (sopra 5 µg/L), 336, 64
Selenio	Fonti naturali geologiche, zolfo, carbone	Essenziali a bassi livelli, tossico a livelli più alti, "malattia alcalina" nel bestiame, possibilmente cancerogeno	0.01	Non dato
<b>E. Basi Hard</b>				
Fluoro (ione fluoruro)	Fonti naturali, geologiche rifiuti industriali, additivo dell'acqua	Previene la caduta dei denti a circa 1 mg/L, causa chiazze sui denti e danni alle ossa a circa 5 mg/L di acqua	0.8-1.7 dipend e dalla temper atura	Non dato

FONTE: Adattato da S.E. Manahan, *Environmental Chemistry*, 3<sup>a</sup> ed., p. 147. Copyright © 1979 by Willard Grant Press, Boston. Riprodotto con il permesso di Brooks/Cole Publishing, Monterey, California.

NOTA: <sup>a</sup>Public Health Service Water Standards, U.S. Public Health Service, 1962. <sup>b</sup>J.F. Kopp and R.C. Kroner, *Trace Metals in Waters of the United States*, EPA, 1969. La prima cifra è la percentuale dei campioni contenenti l'elemento; la seconda è quella più alta trovata; la terza è il valore medio in campioni positivi

**ACIDI "BORDERLINE"** Molti degli ioni metallici acidi (intermedi) borderline più leggeri, sebbene necessari solo in quantità minime, hanno funzioni biochimiche molto importanti. La loro acidità di Lewis apprezzabile li rende in grado di legarsi ad alcuni leganti (p.es. O<sub>2</sub>) o di aumentare l'acidità e la reattività di quei leganti in una fase della loro sintesi o metabolizzazione. Molti di questi ioni metallici, inoltre, hanno due o più stati di ossidazione accessibili che si differenziano solo per un elettrone, che permette loro (in enzimi appropriati) di catalizzare reazioni importanti redox. In quantità eccessive questi ioni metallici possono essere tossici.

**ACIDI SOFT** Per poter funzionare in modo appropriato, gli enzimi devono mantenere la loro corretta struttura conformazionale tridimensionale, che è tenuta insieme da legami comparativamente deboli: i legami a idrogeno e i singoli legami zolfo-zolfo presenti nel componente amminoacido cistina. Quest'ultimo legame, formato dall'ossidazione del legame S-H di 2 componenti di amminoacido cisteina, viene facilmente rotto dall'azione degli ioni metallici acidi soft (dando invece legami S-metallo). (Composti come la cisteina che contengono il gruppo funzionale -SH vengono spesso chiamati *mercaptani*. Questo termine significa "catturatori di mercurio"). Gli enzimi importanti, essendo molto efficienti nel catalizzare reazioni biochimiche, sono spesso presenti in concentrazioni molto basse e possono venire disattivati dagli ioni metallici soft: quindi tutti gli ioni metallici soft sono tossici se presenti nel corpo in concentrazioni di decine di milligrammi per chilogrammo di peso corporeo (decine di parti per milione, ppm); nessuno è essenziale (tranne Cu<sup>+</sup> quando è presente durante le reazioni redox di Cu<sup>2+</sup>).

Forse il più noto di essi è il mercurio. Gli effetti tossici di questo elemento, così come molti altri, dipendono dalla forma chimica in cui si trova. Allo stato metallico il mercurio non è solubile e passa inalterato attraverso il sistema digestivo. (Una volta veniva usato come lassativo!) Comunque, è volatile e i vapori sono estremamente tossici. (In generale, i polmoni non hanno il tipo di meccanismo di difesa contro le tossine che possiede invece il sistema digerente). Le gocce di mercurio metallico devono essere eliminate con molta attenzione poiché il mercurio versato in laboratorio può avvelenare gli scienziati che vi lavorano da molti anni.<sup>22</sup>

I sali di mercurio solubili inorganici (come HgCl<sub>2</sub>) vengono assorbiti dal tratto gastrointestinale e sono tossici. L'espressione "matto come un cappellaio" si riferisce agli effetti a lungo termine dell'ingestione da parte di persone impegnate nella vecchia pratica di usare HgCl<sub>2</sub> nel trattamento delle pelli di castoreo per fabbricare cappelli. Se una singola dose di sale di mercurio inorganico solubile viene ingerita e non provoca la morte il corpo può secernere mercurio per vari mesi, poiché esso è solubile in acqua. Per contro un sale di mercurio molto insolubile come Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (*calomelano*) e HgS sono relativamente non tossici nel presupposto che non essendo volatili o solubili non possono essere assorbiti dal corpo.

Particolarmente pericolosi sono i derivati del catione di *metilmercurio*, CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>, che è forse il più soft di tutti i cationi. I suoi derivati, come CH<sub>3</sub>HgCl e (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg, sono sia volatili che assorbiti dal sistema digestivo. Essi sono molto più solubili nei grassi e nei lipidi che in acqua, comunque, così non possono essere prontamente escreti. Grazie a questa solubilità nei lipidi, questi composti possono penetrare nel sangue cerebrale e nelle barriere placentari, causando danni cerebrali e difetti congeniti. Casi di avvelenamento da metilmercurio si sono verificati in zone dove era stato mangiato pesce proveniente da acque dove veniva scaricato mercurio inorganico. Sembra che alcuni microrganismi siano in grado di metilare il mercurio inorganico attraverso l'agente metilante vitamina B<sub>12</sub> (Figura 7.3).

Anche il *piombo* è un noto acido soft velenoso, presente nell'ambiente attuale come risultato della vecchia abitudine di usare un idrossi-carbonato di piombo come pigmento per la vernice bianca e più recentemente per l'uso del piombo tetraetile,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb}$ , come un agente **antidettonante** nella benzina. Come ci si può aspettare il piombo reagisce con i gruppi -SH dell'enzima; i suoi effetti più dannosi derivano dalla conseguente disattivazione dei due enzimi utilizzati per la biosintesi dell'eme e dagli effetti negativi sul funzionamento del cervello. Biochimicamente, il *cadmio* si comporta come un acido soft ed è anch'esso molto tossico. In eccesso, causa la malattia itai-itai, per cui le ossa diventano fragili e si rompono facilmente e dolorosamente. I suoi livelli sono in relazione anche con l'aumentare del livello della popolazione dei malati di alta pressione. Nel corpo, il *cadmio* tende a concentrarsi nei reni, dove si lega agli atomi donatori di zolfo nella proteina metallotioneina. Il *tallio* viene usato principalmente come veleno per topi, e questo la dice lunga sulla sua tossicità.

L'oro ed il *platino* sono troppo preziosi per disperderli nelle acque di scarico, ma sono tossici. Entrambi hanno trovato utilizzazioni medicinali. L'oro è usato in sostanze antiartriche come cloro(trietilfosfina)oro(I),  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}:\text{AuCl}$ , o la miocrisina, oro(I)tomialato  $[\text{Au-S-CH}(\text{COO}^- \text{Na}^+)(\text{CH}_2\text{COO}^- \text{Na}^+)]_n$ . Sebbene siano molto efficaci, ci sono spesso effetti collaterali tossici, dovuti all'accumulo prolungato di oro nel corpo. Il cisplatino, un'importante sostanza anticancerogena, è il complesso  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ . Sorprendentemente dal punto di vista dell'HSAB, esso si lega agli atomi donatori del DNA. Come ci si può aspettare, bisogna prestare molta attenzione agli effetti collaterali.

**BASI SOFT** Molti non metalli basi soft sono utili in piccole dosi e addirittura essenziali. Lo *zolfo* e il *fosforo* sono i maggiori componenti degli amminoacidi e degli acidi nucleici. Il *cloro* è importante come  $\text{Cl}^-$ ; lo *iodio* è essenziale nella forma dell'ormone tiroxina. Di particolare interesse sono l'*arsenico* molto soft e il *selenio*. Entrambi sono fondamentali, ma sono note solamente le funzioni del selenio. E' un componente della glutatione perossidasi e, come risultato delle sue proprietà riducenti, protegge dai radicali liberi, che possono causare l'invecchiamento e il cancro. Dato che è più soft dello zolfo, attrae di preferenza ioni metallici soft e così protegge dai loro effetti tossici (come la formazione di tumori). Malgrado si siano trovati tonni con elevati livelli di mercurio, non si è verificato nessuno avvelenamento dal mercurio a causa di un alto consumo di tonno. Il tonno contiene anche molto selenio, che può pareggiare il mercurio nella forma di complessi molto stabili.

D'altro canto, entrambi gli elementi sono molto tossici. L'avvelenamento da arsenico, naturalmente, è noto da millenni. Il selenio si presenta in natura ad alti livelli in alcuni terreni della Nuova Zelanda e degli Stati Uniti Occidentali, dove si concentra in alcune piante quali l'astragalo. Il bestiame mangiando questa erbaccia sviluppa una malattia nota come *vertigini cieche* dovuta al selenio. Usando l'HSAB si può supporre che l'accumulo di Se eccedente di molto il bisogno per pareggiare i metalli acidi soft può finire col legare metalli acidi borderline che sono fondamentali nelle funzioni enzimatiche. Che questo succeda o meno non è così contraddittorio come sembra dicendo che il selenio (o altre sostanze) può essere sia *fondamentale* e (in dosi leggermente più alte) anche *altamente tossico*. In campo medico è senz'altro vero che il più non necessariamente è il meglio.

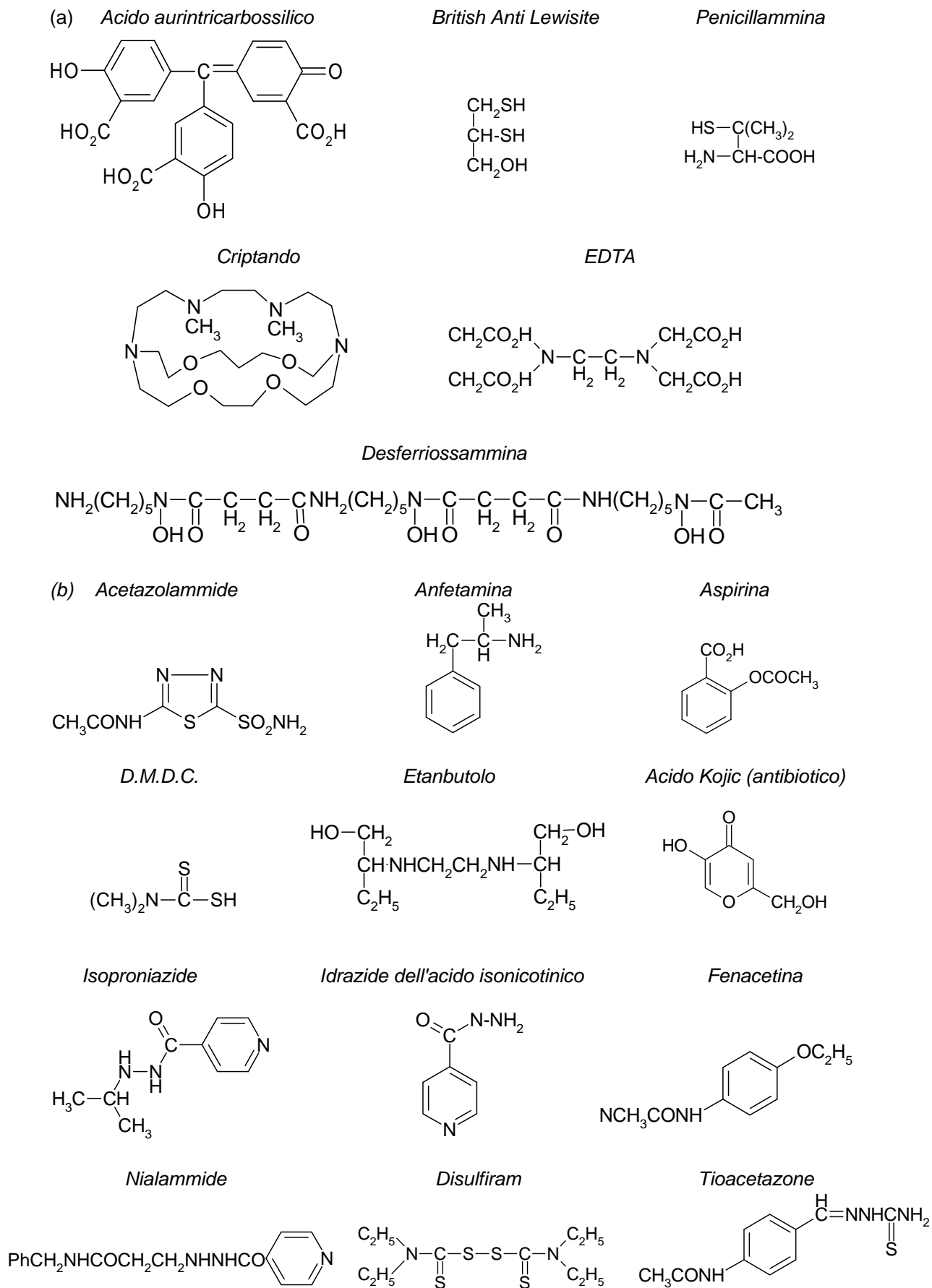
Altre basi soft sono anche sostanze tossiche molto note: il monossido di carbonio,  $:\text{CO}$ , e lo ione cianuro,  $:\text{CN}^-$ . Con entrambe, l'atomo di carbonio donatore soft si lega fortemente agli ioni metallici acidi borderline come il  $\text{Fe}^{2+}$  nell'eme, impedendo il funzionamento corretto dell'enzima. Così la base hard  $\text{O}_2$  non è capace di competere ugualmente con  $:\text{CO}$  per lo ione ferro nell'emoglobina. Molti composti non metallici di idrogeno o di metile (come la fosfina, l'arsina, il solfuro di idrogeno, il seleniuro di idrogeno e le loro forme metilate) hanno atomi donatori soft e sono molto velenosi.

## 8.10.2 Rimozione degli Ioni Metallici Indesiderati: Terapia di Chelazione

Data la potenzialità e la varietà degli ioni metallici nei sistemi biochimici, si può facilmente comprendere che la rimozione selettiva di ioni metallici in eccesso o non voluti dal corpo (o anche da campioni analitici o dalle acque di scarico) non è un compito semplice. Si può immaginare che un ampio numero di leganti può formare complessi con un dato ione metallico, ma generalmente vengono imposte altre costrizioni. Le concentrazioni di ione metallico da attaccare e il reagente da usare devono entrambi essere bassi, il che non favorisce la formazione del complesso a meno che non risulti un complesso molto stabile. Allo stesso tempo il legante non dovrebbe formare complessi troppo stabili con altri ioni metallici, perché questi potrebbero aver bisogno di non essere sequestrati. Nella chimica analitica, potrebbe essere auspicabile che il complesso sia solubile in solventi non polari in modo da poter essere estratto e concentrato. D'altro canto, in genere, ciò non è desiderabile in chimica medica, dato che il complesso, a quel punto, non può essere escreto. Si cerca un complesso carico (o forse un legante a idrogeno), che sia maggiormente solubile in acqua. Il complesso stesso, naturalmente, non deve essere troppo tossico.

Pensando a reagenti per questi scopi, la chimica medica, analitica e ambientale ha due principi guida: il principio HSAB e il fatto che i leganti chelanti formano complessi più stabili di quanto non facciano i monodentati (Capitolo 7). La Figura 8.2a mostra alcune sostanze usate per eliminare gli ioni metallici in eccesso o tossici dal corpo.

Il principio chelante viene ben illustrato dalla sostanza EDTA (acido etilendiamminotetraacetico), che se deprotonato ai quattro gruppi -COOH è un legante esadentato ed è un legante chelante realmente molto potente



**Fig. 8.2** (a) Alcuni leganti chelanti usati come farmaci per togliere gli ioni metallici dal corpo; b) altri prodotti farmaceutici, le cui azioni possono coinvolgere ioni metallici. Da M.N. Hugues, *The Inorganic Chemistry of Biological Processes*, 2<sup>a</sup> ed. Copyright © 1981, John Wiley and Sons Ltd, Chichester, England.

(viene molto usato nella chimica analitica per titolare ioni metallici). Il problema sta nella sua non selettività - preferisce ioni metallici altamente carichi, ma formerà complessi molto stabili con quasi ogni ione metallico, tranne con quelli a carica +1. Tipico è il trattamento usato nell'avvelenamento da plutonio, essendo uno dei pochi leganti capaci di rimuovere lo ione  $\text{Pu}^{4+}$  dalla sua forma precipitata nelle ossa, ma un eccesso eliminerebbe anche il calcio dalle ossa. Questo problema è superato somministrando l'EDTA con già chelato con ioni calcio. L'EDTA è usato anche come conservante per cibi, dato che chela le impurità di ioni metallici del cibo che altrimenti catalizzerebbero l'ossidazione all'aria del cibo danneggiandolo.

In altri leganti meno chelanti, è possibile una maggiore selettività usando il principio dell'HSAB. Ad esempio, la sostanza British Anti-Lewisite (BAL), se deprotonata nei gruppi -SH, risulta chelante con atomi donatori di zolfo basi soft e quindi selettivamente chela gli acidi soft nel corpo. Originariamente sviluppato durante la prima guerra mondiale come antidoto per il gas Lewisite,  $\text{ClCH}=\text{CH}_2\text{AsCl}_2$ , viene ora usato per il trattamento dei veleni da altri acidi soft quali il mercurio e il tallio.

Come abbiamo già detto, alcuni acidi borderline, sebbene siano essenziali, sono tossici a livelli più alti. La malattia di Wilson, ad esempio, è un disordine metabolico che si evidenzia nell'impossibilità di espellere lo ione  $\text{Cu}^{2+}$  in eccesso, che si accumula a livelli tossici. Viene curata con il legante penicillamina, che contiene un atomo donatore soft e uno borderline in un anello chelato. Nella storia dell'uomo, il ferro ha costituito spesso un problema a causa della sua deficienza (anemia), dato che  $\text{Fe}^{2+}$  di solito instabile all'ossidazione a  $\text{Fe}^{3+}$ , è troppo acido per essere disponibile al pH dell'intestino, dove deve avvenire l'assorbimento; quindi nelle vitamine i sali semplici del ferro non vengono usati. Al contrario, i sali con anioni chelanti organici vengono generalmente inclusi. Ma il corpo *non* ha sviluppato nessun altro modo di espellere l'eccesso di ferro (eccetto l'emorragia), dato che storicamente questa situazione si presenta molto raramente. Ma ora l'avvelenamento da ferro capita e viene trattato con la desferrossiamina legante chelante base hard. Un altro legante chelante base hard, l'acido aurintricarbossilico, viene usato in chimica analitica come reagente per l'alluminio; in medicina viene usato per curare l'avvelenamento da ione  $\text{Be}^{2+}$  (di volume e acidità simile).

Il legante criptando macrociclo mostrato nelle Figura 8.2 e 7.11 forma complessi più stabili dei leganti chelanti, ma seleziona anche sulla base del volume della cavità formata dai suoi atomi donatori. Sequestra il  $\text{Cd}^{2+}$  rispetto al  $\text{Ca}^{2+}$  e allo  $\text{Zn}^{2+}$  con un fattore di un milione e così può essere usato per la rimozione selettiva del cadmio.

Alcune sostanze usate per curare vari stati non causati da un avvelenamento da metalli possono nondimeno agire da leganti e il loro meccanismo di azione nel corpo può coinvolgere gli ioni metallici (ad esempio, l'azione dell'aspirina può coinvolgere il rame). Alcuni vengono mostrati in Figura 8.2b.

L'uso dei leganti chelanti con atomi donatori soft o hard per concentrare e rilevare ioni metallici specifici è un argomento molto vasto che si studiano a fondo nei corsi di analisi quantitativa; non cercheremo quindi di riassumere l'argomento, ma evidenzieremo solamente gli stessi principi che vengono usati.

## 8.11

---

### Obiettivi dello Studio

1. Elencare un gruppo di acidi o basi di Lewis a proprietà soft crescente.
2. Usare l'HSAB per prevedere se una data reazione evolverà a destra o a sinistra.
3. Usare l'HSAB per prevedere se un dato alogenuro, solfuro, seleniuro o tellururo sarà solubile o meno in acqua.
4. Usare l'HSAB per prevedere in quale gruppo dello schema dell'analisi qualitativa potrà essere considerato un dato ione metallico.
5. Usare l'HSAB per classificare un elemento come atmofilo, litofilo, calcofilo o siderofilo. Identificare le possibili fonti minerali di elementi dati e le forme che essi assumeranno in acque naturali.
6. Usare l'HSAB per prevedere i siti di legame di diversi ioni metallici nelle molecole biologiche e per selezionare i possibili leganti per usi medici. Identificare e discutere la tossicità degli elementi usando il principio HSAB.
7. Dire come vengono modificate le caratteristiche hard o soft di un atomo donatore o accettore (a) cambiando il numero di ossidazione, o (b) cambiando lo stato hard o soft di altri gruppi ad esso legati.
8. Spiegare perché il principio HSAB non funziona bene se c'è molta differenza di forza negli acidi o nelle basi coinvolte.
9. Discutere le giustificazioni (in termini termodinamici e di tipi di legame) del perché il principio HSAB funziona.
10. Calcolare le energie di legame dalle elettronegatività di Pauling, o viceversa.
11. Stabilire come viene influenzata l'elettronegatività di Pauling di un elemento cambiandone i sostituenti o il numero di ossidazione.

## ESERCIZI

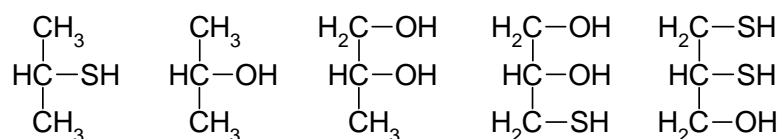
- Per ognuno dei seguenti complessi, classificare gli ioni metallici e ogni legante come hard, soft o borderline: a.  $(\text{NH}_4)_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$ ; b.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SeO}_4)]\text{ClO}_4$ .
- Disegnare le strutture di Lewis delle molecole seguenti o degli ioni, identificare i potenziali atomi donatori e classificare gli atomi donatori come basi hard, soft o borderline: a.  $\text{NH}_3$ ; b.  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$  (un ammino acido); c.  $\text{SO}_4^{2-}$ ; d.  $\text{SO}_3^{2-}$ .
- Classificare nei complessi seguenti ogni acido e ogni base di Lewis come hard, soft o borderline. a.  $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3)_3]^+$  b.  $[\text{SnI}_6]^{2-}$  c.  $[\text{HgCl}_2]$  d.  $[\text{Hg}(\text{CH}_3)_2]$ .
- Riscrivere ogni acido o ogni base di Lewis elencati qui sotto in ordine crescente di proprietà soft: a.  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{K}^+$ ; b.  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ; c.  $\text{Mo}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$ ; d.  $\text{BF}_3$ ,  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ ; e.  $\text{FHg}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ; f.  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ .
- La maggior parte degli ossoanioni sono basi hard, ma alcuni sono ambidentati e possono anche comportarsi come basi soft. Elencatene alcuni.
- Prevedere se i reagenti (a sinistra) o i prodotti (a destra) saranno favoriti in ognuno degli equilibri seguenti:
  - $\text{As}_2\text{S}_5 + 5 \text{HgO} \rightleftharpoons \text{As}_2\text{O}_5 + 5 \text{HgS}$
  - $\text{ZnI}_2 + \text{HgCl}_2 \rightleftharpoons \text{ZnCl}_2 + \text{HgI}_2$
  - $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 + \text{Bi}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{La}_2\text{S}_3 + \text{Bi}_2(\text{CO}_3)_3$
  - $2\text{CH}_3\text{MgF} + \text{HgF}_2 \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{Hg} + 2\text{MgF}_2$
  - $\text{AgF} + \text{LiI} \rightleftharpoons \text{AgI} + \text{LiF}$
  - $[\text{Cu}(\text{tiourea})_4]^+ + (\text{Cu}(\text{urea})_4)^{2+} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{tiourea})_4]^{2+} + [\text{Cu}(\text{urea})_4]^+$
  - $\text{PbSe} + \text{HgS} \rightleftharpoons \text{HgSe} + \text{PbS}$
  - $3\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{FeS}$
  - $\text{CdSO}_4 + \text{CaS} \rightleftharpoons \text{CdS} + \text{CaSO}_4$
  - $\text{Zn}(\text{SCH}_3)_2 + \text{Hg}(\text{SeCH}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{SCH}_3)_2 + \text{Zn}(\text{SeCH}_3)_2$
  - $2 \text{Fe}(\text{SCN})_3 + 3\text{Fe}(\text{OCN})_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{OCN})_3 + 3\text{Fe}(\text{SCN})_2$
  - $\text{CaS} + \text{ZnSeO}_4 \rightleftharpoons \text{ZnS} + \text{CaSeO}_4$
- Fornire i prodotti plausibili (o il prodotto) per ognuna delle reazioni seguenti, o dire se non si prevede alcuna reazione.
  - $\text{CdSO}_4 + \text{MgS} \rightarrow$
  - $(\text{CH}_3)_2\text{Hg} + \text{CaF}_2 \rightarrow$
- Prevedere i prodotti che precipiteranno in ognuna delle miscele seguenti in acqua
  - $\text{HgCl}_2 + \text{KI} + \text{KF}$
  - $\text{PrCl}_3 + \text{Na}_2\text{S}$
  - $3 \text{TiNO}_3 + \text{KI} + \text{KF}$
- Cosa suggeriscono le elettronegatività relative sulla natura del legame tra un acido hard e una base hard? E tra un acido soft e una base soft?
- Anche i raggi ionici e le cariche di acidi e basi hard sono favorevoli per il tipo di legame citato nella domanda precedente? Spiegatelo.
- L'idrogeno e il boro non hanno elettronegatività caratteristiche degli acidi hard, tuttavia gli ioni  $\text{H}^+$  e  $\text{B}^{3+}$  vengono classificati come acidi hard. Quali delle loro proprietà, a parte l'elettronegatività, possono giustificare una tale classificazione?
- Quale altra caratteristica di acidi e basi - oltre al loro stato hard e soft - determina se una reazione procederà a destra o a sinistra?
- Indicare tutti i sali *insolubili*:  $\text{CdTe}$ ;  $\text{AgI}$ ;  $\text{AgF}$ ;  $\text{KI}$ ;  $\text{EuSe}$ ;  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{TiTe}_2$ ;  $\text{PtAs}_2$ .
- Dare i simboli ai due ioni metallici che cadranno in ogni gruppo dello schema dell'analisi qualitativa.
- In quale gruppo dello schema di analisi qualitativa saranno raggruppati i seguenti ioni? a.  $\text{Ti}^+$ ; b.  $\text{Cu}^+$ ; c.  $\text{Rb}^+$ ; d.  $\text{Cr}^{3+}$ ; e.  $\text{Sn}^{2+}$ .
- Prevedere in quale gruppo dello schema di analisi qualitativa cadrà ognuno dei seguenti ioni metallici. Se lo ione metallico forma un precipitato, scriverne la formula: a.  $\text{Sn}^{2+}$ ; b.  $\text{Pr}^{3+}$ ; c.  $\text{Cu}^+$ ; d.  $\text{Sr}^{2+}$ ; e.  $\text{Sb}^{3+}$ ; f.  $\text{Eu}^{3+}$ ; g.  $\text{Au}^+$ ; h.  $\text{Ra}^{2+}$ ; i.  $\text{Rh}^+$ .
- Rispondere alle domande che seguono sugli ioni metallici seguenti: a.  $\text{Zr}^{4+}$ ; b.  $\text{Ag}^+$ ; c.  $\text{Sb}^{3+}$ .
  - Il bromuro è solubile o insolubile?
  - Il seleniuro è solubile o insolubile?
  - L'ossido è solubile o insolubile?
  - In quale gruppo dello schema d'analisi qualitativa si presenta questo ione metallico?
  - Questo metallo è un litofilo?
  - Quale è più probabilmente una fonte minerale: un silicato, un solfuro o l'acqua di mare?

18. Classificare ogni elemento come (A) un litofilo o (B) o un calcofilo o un siderofilo. In seguito scegliete la fonte minerale più probabile.

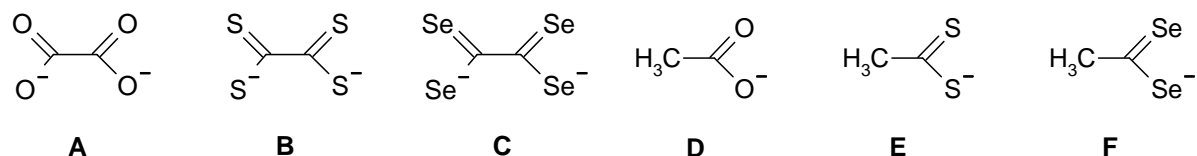
- 18.1 La; fonte:  $\text{LaPO}_4$ ,  $\text{LaAs}$ ,  $\text{LaI}_3$  o  $\text{LaCl}_3$ .  
 18.2 Pt; fonte:  $\text{PtAs}_2$ ,  $\text{PtN}_2$ ,  $\text{PtSiO}_4$ , o  $\text{PtF}_2$ .  
 18.3 Zr; fonte:  $\text{ZrSiO}_4$ ,  $\text{ZrPbS}_4$ , o  $\text{ZrCl}_4$ .  
 18.4 Sb; fonte:  $\text{Sb}_2(\text{SiO}_3)_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SbF}_3$ , o  $\text{SbCl}_3$ .  
 18.5 Te; fonte:  $\text{TeF}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ,  $\text{PbTe}$ , o  $\text{TeI}_4$ .  
 18.6 Be; fonte:  $\text{Be}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{Be}_3\text{AlSi}_6\text{O}_{18}$ , o  $\text{BeSeS}_2$ .  
 18.7 F; fonte:  $\text{F}^-(\text{aq})$ ,  $\text{CaF}_2$ , o  $\text{HgF}_2$ .  
 18.8 Co; fonte:  $\text{CoCO}_3$ ,  $\text{CoAs}_2$ , o  $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$ .  
 18.9 Th; fonte:  $\text{ThS}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ , o  $\text{Th}^{4+}(\text{aq})$ .

19. Quali sono gli ioni metallici generalmente più tossici, acidi soft o acidi hard? Con quale tipo di legante biochimico si legherebbero in modo più forte gli ioni metallici acidi soft? a. gruppi fosfato; b. gruppi porfirina (donatore azoto); c. gruppi cisteina (donatore zolfo).

20. Quali delle seguenti sostanze chimiche medicinali saranno più efficaci nel combattere l'avvelenamento da ione metallico acido soft:



21. Considerate i sei leganti seguenti. a. Elencateli secondo lo stato soft crescente (notate che alcuni saranno soft nella stessa misura). b. Quale di questi potrebbe essere la medicina migliore per combattere l'avvelenamento da ione  $\text{Pt}^{2+}$ ? Quali principi usate per scegliere questo legante?



22. Spiegate brevemente perché il selenio è necessario per la vita e protegge contro l'avvelenamento da mercurio, ma è esso stesso anche velenoso.

23. Quali dei metodi seguenti per rompere la struttura proteica ci si aspetta che sia più legato in maniera univoca agli ioni metallici pesanti? a. L'idrolisi dei legami CO-NH(peptide); b. rottura del legame a idrogeno tra diversi gruppi CO-NH; c. impedimento alla formazione del legame S-S tra diversi gruppi S-H dell'amminoacido cisteina; d. rottura dell'attrazione elettrostatica di catene laterali di amminoacido caricate in modo opposto.

24. Confrontate i composti  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$  e  $\text{F}_3\text{SnCl}$ ; a. Quale mostrerà la maggiore elettronegatività per lo stagno? b. Quale mostrerà il legame più forte Sn-Cl?

25. L'elettronegatività del carbonio in  $\text{CCl}_4$  è stimata 2.64; l'elettronegatività del carbonio in  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$  è stimata 2.29. Calcolare l'energia di legame C-Cl che ci si aspetta in ogni composto.

26. Vi vengono date le seguenti energie di legame: Ge-Ge = 188 kJ/mole; Cl-Cl = 240 kJ/mole; Ge-Cl (in  $\text{GeCl}_2$ ) = 338 kJ/mole. Calcolare l'elettronegatività del Ge in  $\text{GeCl}_2$ . La vostra risposta differisce dall'elettronegatività di Pauling di Ge in  $\text{GeCl}_4$  (2.01) nel modo previsto? Spiegate.

27. Per quali elementi (oltre allo iodio che abbiamo usato in un esempio) esistono dati appropriati nella Tabella 6.5 e 8.3 fino alla 8.6 per il calcolo degli effetti del cambiamento dei numeri di ossidazione sulle elettronegatività degli elementi? Portate avanti tali calcoli per due di quegli elementi.

28. Nel laboratorio dell'autore sono appena stati scoperti alcuni nuovi elementi. Si sono ottenuti i parametri atomici seguenti:

Elementi	Sheltonium	Bennerine	Coatsium	Kamelogen
Elettronegatività	1.06	3.82	1.97	2.34
Raggio ionico (pm)	107	123	105	189
Energia (kJ/mol) del legame singolo elemento-elemento	78	166	88	183

28.1 I prodotti o i reagenti saranno favoriti nell'equilibrio Sheltonium Benneride + Coatsium Kamelide = Sheltonium Kamelide + Coatsium Bennerite?

28.2 Calcolate le energie di legame covalente che ci si aspetta dai legami Coatsium-Kamelogen e da Sheltonium-Bennerine.

## RIFERIMENTI

---

- <sup>1</sup> Drago, R.S.; Wayland, B.B. *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 3571 (1965). Drago, R.S. *Struct. Bond.* 15, 73 (1973). Drago, R.S. et al. *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 6014 (1971). *Ibid.* 99, 3203 (1977)
- <sup>2</sup> Kroner, M.K.; Drago, R.S. *J. Amer. Chem. Soc.*, 103, 3250 (1981).
- <sup>3</sup> Gutmann, V., *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum, New York, 1978.
- <sup>4</sup> Williams, R. J. P., *The Metals of Life*, Van Nostrand Reinhold. New York. 1971. Ch. 4.
- <sup>5</sup> Morel, F., R. E. McDuff, e J.J. Morgan, in *Trace Metals and Metal-Organic Interactions in Natural Waters*, ed. Philip C. Singer, Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich., 1973, P. 157.
- <sup>6</sup> Pearson. R.G.. *Hard and Soft Acids and Bases*, Dowden, Hutchinson & Ross, Stroudsburg. Penn., 1973; (a) op. cit., p. 6.
- <sup>7</sup> Notate che molti non metalli possono agire da "cationi" o da siti acidi di Lewis in alcuni composti e come atomi donatori in altri. Ad esempio, l'arsenico come  $As^{3+}$  è un acido hard, ma in qualità di donatore ( $As^{3-}$ , ecc.) è una base soft.
- <sup>8</sup> Parr, R.G., and R.G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 105, 7512 (1983).
- <sup>9</sup> Klopman, G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 223 (1968).
- <sup>10</sup> Pauling, L., *The Nature of the Chemical Bond*, 3° ed., Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960, Ch. 3.
- <sup>11</sup> Allred, A.A. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 17, 215 (1961).
- <sup>12</sup> Wells, P.R., *Prog. Phys. Org. Chem.*, 17, 215 (1968).
- <sup>13</sup> Pearson, R.G., *J. Chem. Commun.*, 65 (1968).
- <sup>14</sup> Clifford, A.F., *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 5404 (1957).
- <sup>15</sup> Clifford, A.F., *Inorganic Chemistry of Qualitative Analysis*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1961.
- <sup>16</sup> Philips, C.S.G., and R.J.P. Williams, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, New York, 1965, vol. 2, Ch. 34.
- <sup>17</sup> Usanovich, M., *Zhur. Obschei. Khim.*, 9, 182 (1939).
- <sup>18</sup> Vedere come esempio F.H.Day, *The Chemical Elements in Nature*, Renhold, New York, 1964.
- <sup>19</sup> Edmond, J.M., K.L. Von Damm, R.E. McDuff, and C.I. Measures, *Nature*, 297, 187 (1982); J.M. Edmond and K. Von Damm, *Scientific American*, 148 (4), 78 (April 1983); P.A: Rona, *Scientific American*, 254 (1), 84 (Gennaio 1986).
- <sup>20</sup> Lepkowski, W., *Chem. & Eng. News*, Giugno 4, 1979, p. 14.
- <sup>21</sup> Vedere come esempio M.N. Hughes, *The Inorganic Chemistry of Biological Processes*, 2<sup>a</sup> ed., John Wiley, Chichester, 1981.
- <sup>22</sup> Sebbene sembri logico dal punto di vista del Principio HSAB la pratica tradizionale di spruzzare lo zolfo in polvere sul mercurio liquido non è una buona procedura per pulirlo, dato che la reazione del mercurio elementare e dello zolfo è *molto* lenta.