

IL GRUPPO IIIA: Al, Ga, In, Tl

Periodic Table of the Elements

1 IA 11A																	13 IIIA 3A	14 IVA 4A	15 VA 5A	16 VIA 6A	17 VIIA 7A	18 VIIIA 8A
1 H Hydrogen 1.008																	5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012											11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305	13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948			
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.933	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.732	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.09	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 84.80					
37 Rb Rubidium 84.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.71	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.29					
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.85	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium [208.982]	85 At Astatine 209.987	86 Rn Radon 222.018					
87 Fr Francium 223.020	88 Ra Radium 226.025	89-103	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [269]	109 Mt Meitnerium [268]	110 Ds Darmstadtium [269]	111 Rg Roentgenium [272]	112 Cn Copernicium [277]	113 Uut Ununtrium unknown	114 Fl Flerovium [289]	115 Uup Ununpentium unknown	116 Lv Livermorium [298]	117 Uus Ununseptium unknown	118 Uuo Ununoctium unknown					

IL GRUPPO IIIA: INTRODUZIONE

Il **Gruppo IIIA** può essere considerato la “linea di confine” tra metalli e non metalli. La sua chimica è molto diversa da quella dei metalli alcalini e dei metalli alcalino-terrosi, che sono rigorosamente metalli.

Se si esclude B, gli elementi del Gruppo IIIA sono elettropositivi, *i.e.* tendono ad ossidarsi e perdere i propri elettroni di valenza piuttosto che ad acquisirne di nuovi.

Sebbene Al sia il metallo più abbondante sulla crosta terrestre, nessuno degli elementi del Gruppo IIIA era noto prima degli inizi del XIX secolo, perché in natura non si trovano allo stato elementare.

IL GRUPPO IIIA: CENNI STORICI

Al: Dal latino *alumen*, sale amaro (il solfato $KAl(SO_4)_2$, usato da Greci e Romani come fissatore per colori, per le stampe su pergamena, la concia delle pelli, la produzione del vetro e come emostatico, era definito *alumen*).

Isolato inizialmente da $AlCl_3$ o $NaAlCl_4$ in presenza di metalli alcalini, *e.g.* K. Per tale ragione, venne necessariamente scoperto solo dopo la scoperta di K.

1866: preparato da Hèroult e Hall, separatamente, per elettrolisi di Al_2O_3 in criolite (Na_3AlF_6) fusa.



nascita del processo Bayer (metodo principale, per produrre allumina, Al_2O_3 , dalla bauxite, $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. Prende il nome dall'inventore, Karl Bayer).

IL GRUPPO IIIA: CENNI STORICI

La tomba di Chou Chu:

Nella tomba del generale cinese Chou Chu (vissuto tra il 265 e il 316 d.C.), venne ritrovata, fra altri oggetti, una curiosa cintura. Sottoposta nel 1958 ad accurate analisi presso l'Istituto di Fisica Applicata dell'Accademia delle Scienze Cinese, risultò essere composta per l'85% di alluminio, per il 10% di rame e per il 5% di manganese. Benché l'alluminio sia largamente diffuso sulla terra, è molto difficile da estrarre. Il procedimento elettrolitico, che è sinora il solo conosciuto per ricavare l'alluminio dalla bauxite(*), non è stato sviluppato che dopo il 1866. Il fatto che artigiani cinesi siano riusciti ad estrarre l'alluminio dalla bauxite 1700 anni fa rappresenta un'importante scoperta nella storia mondiale della metallurgia.

(*) Roccia sedimentaria che costituisce la principale fonte per la produzione dell'alluminio. Prende il nome dal paese di Le-Baux-de-Provence, nel sud della Francia, nei pressi del quale sono state aperte le prime miniere nel 1822. La sua composizione è caratterizzata dalla presenza di diverse specie mineralogiche tra cui prevalgono gli ossidi e gli idrossidi di alluminio e di ferro.



IL GRUPPO IIIA: CENNI STORICI

Ga: Predetto da Mendeleev come *eka-alluminio* nel 1870:



	Eka-alluminio	Gallio
PA, u.m.a	~68	69.72
<i>d</i>, g/cm³	5.9	5.904
<i>T</i>_{fus}, °C	basso	29.78

Scoperto in un minerale di zinco (blenda, ZnS) per mezzo di tecniche spettroscopiche da Lecoq de Boisbaudran, chimico francese, nel 1875, durante una ricerca sistematica dell'eka-alluminio. Emette due righe caratteristiche nel violetto. Isolato e battezzato dallo stesso studioso.

In e Tl: Scoperti alla fine degli anni 1860 mediante metodi spettroscopici, molto prima che venissero isolati. In, definito così dal colore (indaco) della sua linea caratteristica di emissione, venne osservato per la prima volta nello spettro di minerali di zinco. Tl (dal greco *thallos*, virgulto verde di una pianta) venne definito così per il colore (verde brillante) della sua linea caratteristica di emissione.

IL GRUPPO IIIA: ABBONDANZE NATURALI

Gli elementi del Gruppo IIIA NON si trovano MAI in natura allo stato elementare.

Al: È il terzo elemento per abbondanza sulla crosta terrestre (dopo O e Si), nonché il metallo più abbondante.

È presente in molte rocce ignee (feldspati, *e.g.* KAlSi_3O_8 , miche, *e.g.* $\text{K}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4$), nella criolite (Na_3AlF_6), nello spinello (MgAl_2O_4), in ossidi idrati (bauxiti, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, boehmite, $\text{AlO}(\text{OH})$).

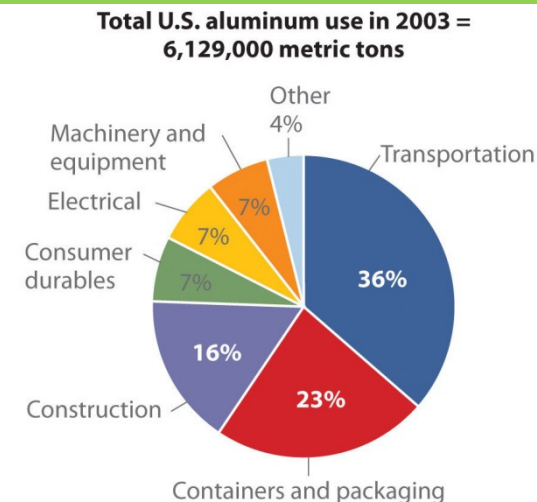
Ga, In, Tl: Molto meno abbondanti di Al, presenti come solfuri nei minerali.

Ga non esiste puro in natura, né esistono composti di Ga sufficientemente abbondanti da costituire una fonte estrattiva. Si ottiene dalle tracce presenti in bauxite, carbone e altri minerali.

In viene ottenuto da arrostitimento di ZnS, PbS o solfuri di rame o ferro.

IL GRUPPO IIIA: PREPARAZIONE DELL'ALLUMINIO

Con una conducibilità elettrica *ca.* doppia di quella di Cu per unità di massa, Al è impiegato in più del 90% delle linee elettriche degli Stati Uniti. Tuttavia, poiché i composti di Al con O sono stabili, estrarne Al è un procedimento costoso.

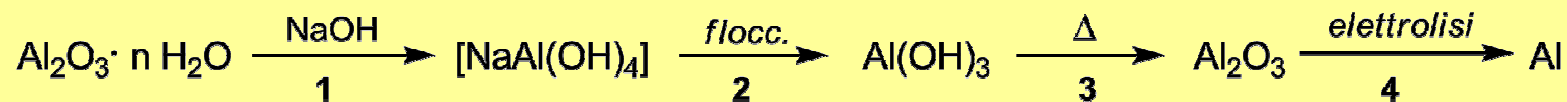


Al è estratto da ossidi minerali per trattamento con una base forte, che produce l'idrossido-complesso solubile $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. La neutralizzazione della soluzione risultante con CO_2 gassosa provoca la precipitazione di $\text{Al}(\text{OH})_3$. La disidratazione termica di $\text{Al}(\text{OH})_3$ produce Al_2O_3 . Al metallico è ottenuto per riduzione elettrolitica di Al_2O_3 .

In dettaglio, Al viene prodotto industrialmente mediante due processi successivi:

1. Estrazione e purificazione della bauxite, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1-3$) - **processo Bayer (1-3)**
2. Elettrolisi di Al_2O_3 in criolite fusa - **processo Hèroult-Hall (4)**

La reazione globale è la seguente:



IL GRUPPO IIIA: PREPARAZIONE DELL'ALLUMINIO

1 ton di Al prodotta richiede 1,89 ton di Al_2O_3 , 0,07 ton di Na_3AlF_6 , 0,45 ton di C.

La criolite, Na_3AlF_6 , è ottenuta per via sintetica:



L'elettrolisi richiede:

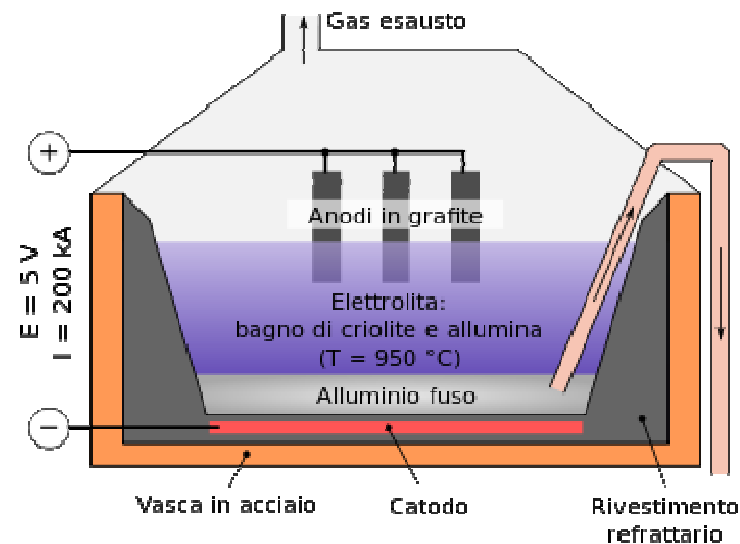
Potenza elettrica 15000 kWh

Voltaggio 5 V

Composizione Na_3AlF_6 80-85%, CaF_2 5-7%, AlF_3 5-7%, Al_2O_3 2-8%, Li_2CO_3

Reazioni coinvolte: $2 \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 4 \text{Al} + 3 \text{O}_2$

$3 \text{C} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 3 \text{CO}_2$



Cella per l'elettrolisi
di Al_2O_3 in criolite fusa

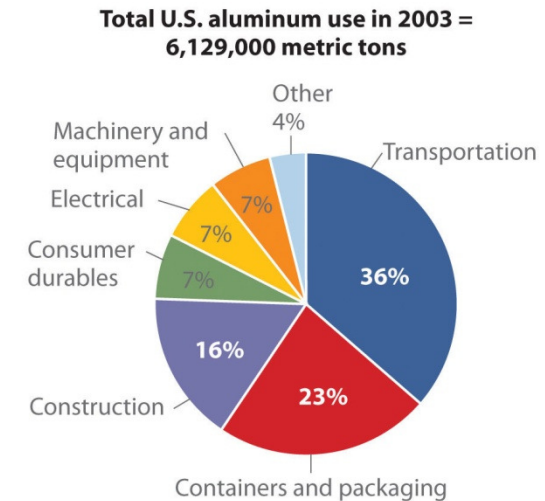
IL GRUPPO IIIA: PREPARAZIONE DI GALLIO, INDIO, TALLIO

Gli altri membri del Gruppo IIIA sono piuttosto rari (Ga è *ca.* 5000 volte meno abbondante di Al; In e Tl sono persino più scarsi). Di conseguenza, questi elementi sono tipicamente ottenuti come sotto-prodotti nella produzione di altri metalli.

- Ga:** Ottenuto in grandi quantità come sottoprodotto del processo Bayer, grazie alla sua bassa T_{fus} (29,6 °C) che ne consente facile separazione da Al.
- In:** Da elettrolisi di soluzioni usate per ottenere altri metalli (quali Zn, Pb).
- Tl:** Da trattamento delle acque di recupero del piombo.

IL GRUPPO IIIA: IMPIEGHI

- A1:** # Leggero, non tossico, lustro
Alta conducibilità termica ed elettrica
Elevata resistenza alla corrosione (film di ossido)
Non magnetico, non provoca scintille
Altamente duttile e malleabile



Impieghi principali:

1. Leghe con altri metalli (Cu, Mn, Si, Mg, Zn) per costruzioni leggere, aeronautica, navi (con Mg), posate (con Mn).
2. Impianti elettrici (conducibilità elettrica per unità di massa ~ doppia del rame).
3. Riducente nella preparazione di Cr, Mn, V... (grazie all'alta affinità per l'ossigeno).

IL GRUPPO IIIA: IMPIEGHI

Ga: Utilizzato per drogare semiconduttori (GaAs) e in dispositivi opto-elettronici (*LED*, *transistor*). Impiegato per la produzione di leghe metalliche basso-fondenti. Date la bassa T_{fus} (29,6 °C) e la alta T_{vap} (2205 °C), Ga è utilizzato come liquido nei termometri che arrivano sino ad almeno 2200 °C. Gli isotopi ^{67}Ga e ^{72}Ga vengono usati come marcatori radioattivi nella diagnosi di alcune forme tumorali, come i linfomi, in virtù della predisposizione del gallio ad accumularsi maggiormente nei siti in attiva proliferazione.

In: Leghe basso-fondenti in dispositivi elettronici.

Tl: È così tossico che allo stato elementare e i suoi composti hanno davvero pochi impieghi. Tl_2SO_4 è stato usato come insetticida, poi bandito perché pericoloso (incolore e inodore). Attualmente, i carbossilati di Tl(III) sono usati come blandi ossidanti.

Gli ossidi di Tl e In sono presenti nella polvere delle canne fumarie quando minerali contenenti solfuri sono convertiti a ossidi metallici e SO_2 . Sino a poco tempo fa, queste polveri venivano liberate nell'atmosfera. Attualmente sono intrappolate e sono una sorgente di In e Tl (nonché di Ge, Cd, Te, and As).

IL GRUPPO IIIA: PROPRIETÀ

Elemento		$T_{\text{fus}}, ^\circ\text{C}$	$r^{3+}, \text{\AA}$	E°, V^a	$\Delta H_{\text{ion}}(\text{III}), \text{kJ/mol}$
Al	[Ne]3s ² 3p ¹	660	0,50	-1,66	2745
Ga	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	30	0,62	-0,53	2963
In	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	157	0,81	-0,34	2704
Tl	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	303	0,95	+0,72	2878

^a $\text{In}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{In}, E^\circ = -0,25 \text{ V}; \text{Tl}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Tl}, E^\circ = -0,34 \text{ V}$

Sono “più metallici” del boro, hanno una chimica “più ionica”; mostrano una maggiore reattività a RT rispetto al boro.

Non hanno andamenti consistenti per energie di ionizzazione, affinità elettroniche e potenziali di riduzione, sebbene le elettronegatività aumentino passando da Al a Tl.

Anomalie spiegate mediante l'aumento di Z_{eff} che risulta dalla scarsa schermatura dei sottolivelli $(n - 1)d^{10}$ e $(n - 2)f^{14}$. Di conseguenza, mentre la carica nucleare aumenta di 32 unità passando da In a Tl, l'aumento di Z_{eff} è maggiore e l'energia di prima ionizzazione di Tl è maggiore di quella di In.

IL GRUPPO IIIA: EFFETTO DELLA “COPPIA INERTE”

Gli orbitali s sono più penetranti rispetto agli orbitali p . Quindi, gli elettroni di valenza negli orbitali s sono maggiormente attratti dal nucleo e hanno minor tendenza a partecipare alla formazione di legami. Si parla di **coppia o doppietto inerte**.

Per gli elementi più pesanti del blocco p , ciò significa:

Bassa entalpia del legame $M^{III}-X$ (o $M^{IV}-X$ per Sn(IV) e Pb(IV) nel Gruppo IVA).

Minor energia richiesta per ossidare l'elemento a M^I (o a M^{II} per Sn e Pb).

E.g.: Al_2O_3 vs Tl_2O

Al:

Configurazione elettronica $[Ne]3s^23p_x^1$

Gli elettroni negli orbitali $2s$ e $2p$ sono schermanti: gli elettroni di valenza $3s^2$ “sentono” una bassa Z_{eff} . L'ossido più stabile è Al_2O_3 .

Tl:

Configurazione elettronica $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p_x^1$

Gli elettroni negli orbitali $4f$ e $5d$ non sono schermanti: gli elettroni di valenza $6s^2$ “sentono” una alta Z_{eff} . L'ossido più stabile è Tl_2O .

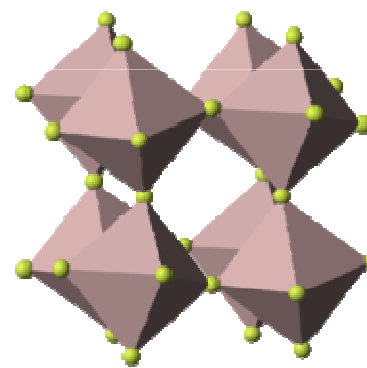
IL GRUPPO IIIA: ALOGENURI

Tutti gli elementi del Gruppo IIIA reagiscono con gli alogeni a dare i corrispondenti alogenuri \mathbf{MX}_3 : $2 M_{(s)} + 3 X_{2(s,l,g)} \rightarrow 2 MX_{3(s)} \text{ o } M_2X_6$.

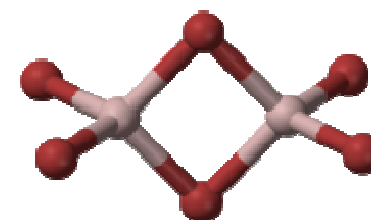
Fa eccezione \mathbf{TlI}_3 (ottenuto aggiungendo iodio a Tl(I), non è $Tl^{III}(I)_3$ ma $Tl^I(I)_3$). Questo composto si forma a causa dello scarso potere ossidante dello iodio che non riesce a ossidare Tl a Tl(III).

	F	Cl	Br	I
Al	6	4	4	4
Ga	6	4	4	4
In	6	6	6	4
Tl	6	6	4	

Numeri di coordinazione di M in MX_3



AlF_3



$AlBr_3$

IL GRUPPO IIIA: ALOGENURI

Degli alogenuri, solo i fluoruri **MF₃** (M = Al, Ga, In) hanno il comportamento tipico dei composti ionici: sono alto-fondenti ($T_{\text{fus}} > 950 \text{ }^\circ\text{C}$) e hanno bassa solubilità in solventi non polari.

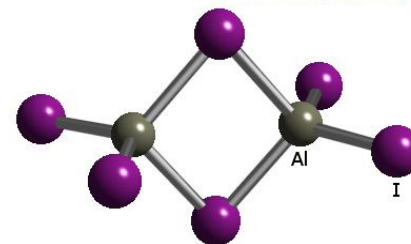
Gli altri alogenuri, **MCl₃**, **MBr₃**, **MI₃**, hanno carattere covalente: hanno T_{fus} più basse: AlCl₃, 193 °C; GaCl₃, 78 °C; InCl₃, 586 °C.

Formano dimeri pontati dagli alogeni. *E.g.*:

AlCl₃: dimero allo stato solido, allo stato di vapore dissocia in monomero trigonale.

Al₂Br₆ e Al₂I₆ dimeri allo stato solido, liquido, gassoso:

Gli alogeni a ponte sono scarsi donatori di coppie elettroniche. Per tale ragione, gli alogenuri degli elementi del Gruppo IIIA sono potenti acidi di Lewis, che reagiscono prontamente con basi di Lewis.



IL GRUPPO IIIA: OSSIDI

Come B, gli altri elementi del Gruppo IIIA reagiscono con un eccesso di ossigeno ad alte T a dare l'ossido trivalente M_2O_3 , sebbene Tl_2O_3 sia instabile.

Al_2O_3 : conosciuto anche come **allumina**, è l'unico ossido di Al. È isolante, duro, chimicamente inerte e con elevata T_{fus} (2072 °C). È usato come materiale ceramico e come abrasivo. Sostituendo un piccolo numero di ioni Al(III) con Cr(III) si ottiene il rubino; sostituendoli con una miscela di Fe(II), Fe(III) e Ti(IV) si ottengono zaffiri blu.

Presenta diverse forme anidre e idrate. Esistono due **forme anidre**, $\alpha-Al_2O_3$ e $\gamma-Al_2O_3$ (con diversa disposizione dei cationi):

$\gamma-Al_2O_3$: # Ottenuto per disidratazione degli ossidi idrati a 450 °C

Assorbe acqua facilmente, è solubile negli acidi

Impieghi: cromatografia

$\alpha-Al_2O_3$: # In natura è presente come minerale (corindone)

Preparato per riscaldamento di $\gamma-Al_2O_3$ a 1000 °C

Stabile ad alte T, duro, resistente all'attacco di acidi, non viene idratato

Impieghi: materiale di supporto per catalizzatori eterogenei

IL GRUPPO IIIA: OSSIDI

Esistono molte **forme idrate** diverse: $\text{AlO}\cdot\text{OH}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, bauxiti...

La **boehmite**, $\gamma\text{-AlO}\cdot\text{OH}$, viene ottenuta per aggiunta di NH_3 a soluzioni acquose di sali di alluminio.

L'aggiunta di CO_2 a soluzioni contenenti ioni alluminato, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, genera la specie **$\text{Al}(\text{OH})_3$** , solido bianco, cristallino.

IL GRUPPO IIIA: IDRURI

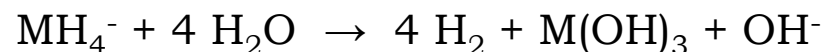
Al contrario di B, gli altri elementi del Gruppo IIIA NON reagiscono direttamente con H_2 . Sono noti gli idruri **AlH₃** e **GaH₃**, ma devono essere prodotti indirettamente.

La loro stabilità termica e chimica dipende dalla tendenza della specie MH_3 ad agire da acido di Lewis, accettando uno ione idruro: $MH_3 + H^- \rightarrow MH_4^-$.

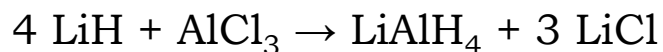
L'ordine di stabilità degli idruri MH_4^- è $M = B > Al > Ga$.

$LiGaH_4$ decompone lentamente a 25 °C in LiH , Ga e H_2 .

Mentre **BH₄⁻** è stabile in acqua, **AlH₄⁻** e **GaH₄⁻** idrolizzano esplosivamente secondo la reazione:

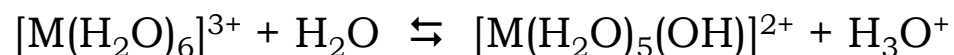


LiAlH₄ è un solido bianco (quando puro), non volatile, stabile al di sotto dei 120 °C, solubile in etere e THF. Si prepara secondo la reazione condotta in etere:



IL GRUPPO IIIA: AQUOIONI E CHIMICA IN ACQUA

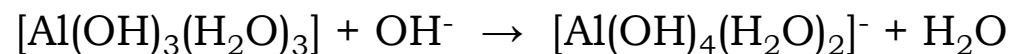
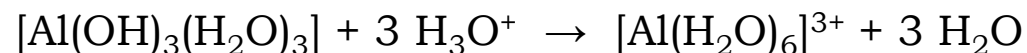
Al, Ga, In, Tl formano gli **aquoioni** $[M(H_2O)_6]^{3+}$, presenti in molti sali (solfati, nitrati, perclorati). Le specie $[M(H_2O)_6]^{3+}$ sono abbastanza acide:



$$pK_a(\text{Al}) 4,95; pK_a(\text{Ga}) 2,60; pK_a(\text{In}) 1,90$$

IL GRUPPO 13: IDROSSIDI

Al(OH)₃ e **Ga(OH)₃** sono anfoteri:



Gli **ossidi** e gli **idrossidi di In e Tl** sono invece basici.

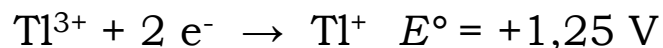
IL GRUPPO IIIA: STATO DI VALENZA I

ns^2np^1 : valenza I è possibile, in linea teorica, per tutti gli elementi del Gruppo IIIA.

Al: Al(I) esiste solo in fase gassosa, ad alta T: $\text{AlCl}_{3(g)} + 2 \text{Al}_{(g)} \rightleftharpoons 3 \text{AlCl}_{(g)}$
In fase solida si ha: $3 \text{AlX}_{(s)} \rightarrow 2 \text{Al}_{(s)} + \text{AlX}_{3(s)}$ con ΔH_{dispr} elevato

Ga, In: Esistono i dicloruri “ MCl_2 ”, in realtà specie a valenza mista $\text{M}^{\text{I}}[\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$.

Tl: Tl(I) è stabile; in soluzione acquosa è più stabile di Tl(III).



Tl^+ è incolore, simile agli ioni dei metalli alcalini e ad Ag^+ :

$$r(\text{Tl}^+) = 1,54 \text{ \AA} \quad r(\text{K}^+) = 1,44 \text{ \AA} \quad r(\text{Rb}^+) = 1,58 \text{ \AA}$$

È *esa-* od *otta-*coordinato nei sali.

TlOH: Di colore giallo, è instabile a 100 °C (dà Tl_2O , di colore nero).

TlOH, Tl₂O: Solubili in acqua, danno soluzioni basiche che assorbono CO_2 .

Tl₂SO₄, Tl₂CO₃, Tl(OAc): Hanno strutture simili agli analoghi di K^+ , ma sono meno solubili.

TlF Solubile in acqua, gli altri alogenuri poco.

TlCl: Confrontabile ad AgCl , è poco solubile e fotosensibile.