

no come sia possibile, facendo delle misure, migliorare e rendere utile un processo che, se condotto in modo approssimativo, risulta essere dispendioso e pericoloso. Affianco a questo c'è una spinta a fare la raccolta differenziata, che per molti adolescenti è prerogativa esclusiva dei genitori (spesso di uno solo).

Credo che questi aspetti positivi compensino largamente il fatto che le misure eseguite non siano perfettamente riproducibili e che forniscono solo delle informazioni "di massima". Sicuramente i cultori delle esperienze "semplici e pulite" rabbrivideranno al solo pensiero, ma, a distanza di 5 anni dalla prima volta in cui l'abbiamo fat-

ta, molti ex studenti ricordano questa esperienza come quella più interessante (o come la meno "sterile").

Bibliografia

[1] Bagatti, F.; Corradi, E.; Desco, A.; Ropa, C., *Chimica*, Zanichelli, 291

[2] Elifani, La prevenzione incendi nella piccola e media industria - III Ed., E.P.C (Roma) Appendice XXI, 226

LABORATORIO E DINTORNI

ESPERIMENTI RELATIVI AI FULLERENI

Riassunto

In questo articolo vengono proposti due esperimenti relativi ai fullereni. Il primo riguarda le proprietà fisiche e chimiche di C_{60} mentre il secondo è relativo alla cromatografia su strato sottile della miscela di C_{60} e C_{70} .

Entrambi gli esperimenti hanno lo scopo di introdurre, su basi sperimentali, l'argomento attuale dei fullereni in qualsiasi scuola superiore in cui viene insegnata anche Chimica.

Introduzione

Attualmente in quasi tutti i testi di chimica generale, a livello di scuola media superiore, viene fatto almeno qualche cenno riguardo ai fullereni. Infatti ormai, a prescindere dall'importanza teorica e pratica di tale sostanza, non si può non ricordare agli allievi che le forme allotropiche del carbonio non sono soltanto il diamante e la grafite.

E certamente non mancano riferimenti bibliografici a livello divulgativo e spunti didattici per stimolare la curiosità e l'interesse degli studenti ad approfondire le nozioni teoriche riguardanti tali aggregati molecolari. A tale proposito, siccome l'indagine e le applicazioni relative ai fullereni ed ai nanotubi sono in continuo sviluppo, per aggiornarsi su tali argo-

ROBERTO SOLDÀ^(*)
LIVIA MERCATO^(*)

menti si ritiene molto interessante la ricerca su internet.

Comunque chi desiderasse anche introdurre *sperimentalmente* l'argomento dei fullereni, si troverebbe nella necessità di dover scartare gli esperimenti relativi alla preparazione del C_{60} [1-2] in quanto non sono realizzabili in scuole non particolarmente attrezzate.

E dovrebbe inoltre ripiegare su esperimenti in scala ridotta, dati gli alti costi del C_{60} e della miscela di C_{60} e C_{70} .

Però con quantità di 10 mg (confezioni da 5, 10 o 25 mg sono reperibili presso i rivenditori di reagenti chimici) si possono effettuare degli esperimenti interessanti come quelli proposti nel Journal of Chemical Education [3] od altri analoghi.

In questo articolo si propongono un esperimento relativo al C_{60} ed uno relativo alla miscela di C_{60} e C_{70} e, come detto precedentemente, non ci si vuole addentrare in argomenti teorici; comunque si ritiene opportuno premettere alcuni concetti attinenti alla struttura del buckminsterfullerene.

Infatti si è notato che nei testi di chimica di base che trattano anche il C_{60} , non si fa cenno di tali aspetti ritenendoli forse superflui o di difficile trattazione a livello di chimica di base.

Invece si è constatato che tali nozio-

ni sono abbastanza comprensibili e possono risultare didatticamente utili per fornire agli allievi la " chiave logica " della particolare forma sferica del C_{60} .

Cenni teorici

Per fare comprendere agli studenti la motivazione della particolare struttura sferica di C_{60} è utile richiamare la struttura a strati del reticolo bidimensionale della grafite e fare notare che, nell'ambito di ogni strato, esiste una differenza fra gli atomi di C appartenenti a più di un anello esagonale (contraddistinti ad esempio con C_A) e quelli appartenenti ad un solo anello esagonale (contraddistinti con C_B). Infatti, nella rappresentazione di Kekulé, ogni atomo di C_A è legato ad altri tre atomi di C con un legame doppio e due semplici, mentre ogni atomo di C_B è legato a due soli atomi di C con un legame doppio e uno semplice.

Ciò implica che gli atomi di C_A sono stabili, mentre quelli C_B sono instabili; tuttavia, essendo la grafite un solido macromolecolare, gli atomi C_B sono pochissimi rispetto a quelli C_A e quindi essa è stabile.

Non avverrebbe così invece se il numero totale di atomi di C fosse limitato come succede ad esempio per C_{60} . Affinchè tale molecola od altre con un numero limitato di atomi di C siano stabili è necessario che tutti gli atomi di C siano di tipo C_A . Ora tale condizione viene soddisfatta da una struttura tridimensionale chiusa ma

170 (*) IPSIA "G. Ceconi",
Via Manzoni 6, Udine

e-mail: roberto.solda@libero.it

con superficie a forma tondeggiante perché si può fare notare ai ragazzi che, secondo la teoria VSEPR, gli angoli di legame devono essere vicini ai 120° e quindi, per esempio, una struttura a forma cubica con angoli di 90° non sarebbe appropriata.

A questo punto si può dire che si può dimostrare che una tale superficie può realizzarsi se, a prescindere dal numero di anelli esagonali, ci sono dodici anelli pentagonali.

Quindi si può concludere dicendo che, in particolare, il C_{60} è formato da venti esagoni e dodici pentagoni disposti in modo che ogni pentagono è circondato da cinque esagoni, proprio come in “un pallone da calcio” ed anzi, proprio assumendo come riferimento un pallone da calcio, si può proporre la costruzione del modello molecolare del footballene.

È da notare che, con questa trattazione elementare impostata sul collegamento della struttura dei fullereni con quella della grafite, gli allievi recepiscono facilmente anche il motivo per cui i metodi di preparazione del C_{60} e dei nanotubi sfruttano come reagenti di base la grafite o idrocarburi aromatici, quali benzene, naftalene, ecc. . Inoltre, ricordando agli studenti che il nerofumo ai raggi X presenta particelle con una struttura simile a quella della grafite, diventa a loro comprensibile anche la scoperta recente e quasi inverosimile che qualsiasi fiamma che produce nerofumo (come per esempio quella di una candela) può essere sfruttata per ottenere C_{60} [4].

1° ESPERIMENTO

Proprietà fisiche e chimiche di C_{60}

Prima parte

Questa fase potrebbe inserirsi, senza difficoltà, nell'esperimento relativo alle prove di miscibilità, solubilità e conducibilità che di solito viene proposto nei corsi di laboratorio di chimica di base per permettere agli studenti di elaborare semplici modelli sulla struttura microscopica della materia, sulle forze tra le particelle ed introdurre lo studio del legame chimico.

Infatti anche qui l'obiettivo è di raccogliere informazioni sul comportamento macroscopico di C_{60} , mediante prove di solubilità in solventi polari ed apolari e, tramite esse, formulare ipotesi sulla sua struttura.

In ogni caso, allo scopo di evitare che gli allievi siano indotti a dedurre le

proprietà basandosi sulla formula bruta e di struttura, queste si forniscono alla fine dell'attività di laboratorio ed al momento della discussione finale.

Basandosi sulle osservazioni gli allievi giungono ad ipotizzare che il fullerene, essendo solubile in solventi apolari, deve essere costituito da un aggregato di molecole apolari legate dalle forze di van der Waals ed ogni molecola, se è poliatomico, deve essere formata da atomi legati con legame covalente.

Nella discussione e nel commento, oltre a quanto detto precedentemente, se lo si ritiene opportuno, si può fare osservare che le molecole di fullerene, essendo sferiche come quelle dei gas nobili, si “impacchettano” in un reticolo cubico a facce centrate. Ed inoltre, collegandosi al modello della struttura dei solidi molecolari ed alla generalizzazione dell'aumento della temperatura di fusione e di ebollizione con l'aumento delle dimensioni delle molecole, si può spiegare che C_{60} è solido fino a circa 800 K e dopo sublima.

Per quanto riguarda gli strumenti ed il procedimento di lavoro si ritiene superflua ogni delucidazione perché l'esperimento relativo alla solubilità ed al legame chimico, come detto sopra, è riportato in quasi tutti i testi di chimica di base.

Per limitare al minimo indispensabile il consumo di C_{60} è comunque consigliabile fare effettuare non ai singoli allievi ma a gruppi di allievi i saggi di solubilità e raccomandare l'uso di pochi cristallini di C_{60} per ogni saggio di solubilità.

Seconda parte

Per approfondire che il C_{60} , pur essendo una sostanza inorganica, manifesta anche reazioni tipiche della chimica organica, si può inserire questa parte in un altro esperimento proposto in quasi tutti i testi di chimica di base e cioè: le reazioni degli idrocarburi con Br_2 e con $KMnO_4$.

A questo proposito relativamente al fullerene, per i soliti motivi ma soprattutto come cautela per la protezione della salute degli studenti, è consigliabile evitare il test con il bromo ed usare il test con $KMnO_4$ seguendo uno dei due procedimenti seguenti a seconda che si operi in ambiente basico o acido [3].

A) Un mL di soluzione di $KMnO_4$ (0,01% in 10% Na_2CO_3) si aggiunge

ad 1 mL di soluzione di C_{60} in toluene (0,3 mg/mL). La miscela viene agitata per 3-5 minuti. La fase acquosa inferiore cambia il suo colore da violetto a giallo-bruno e si forma un precipitato bruno di MnO_2 e di fulleroli insolubili.

B) Un mL di soluzione di $KMnO_4$ (0,01% in H_2SO_4 0,1M) si aggiunge ad 1 mL di soluzione di C_{60} in toluene (0,3 mg/mL). La miscela viene agitata per 1-2 minuti. La fase acquosa inferiore cambia il suo colore da violetto ad incolore. I fulleroli sono solubili in ambiente acido.

Note conclusive rispetto al 1° esperimento

Il fatto che il fullerene, pur avendo una struttura apparentemente simile a quella degli idrocarburi aromatici, non si comporta come questi ultimi bensì come gli alcheni, non susciterà perplessità negli allievi e non porrà difficoltà se nella discussione si sarà opportunamente messa in risalto la differenza fra la struttura planare degli idrocarburi aromatici e quella non planare del fullerene ponendo l'accento sui dati sperimentali.

Infatti, anche in un corso elementare senza fare ricorso al modello orbitalico e a considerazioni di inibizione sterica della risonanza, si possono proporre alcune affermazioni basate su evidenze sperimentali.

Per esempio, prendendo come riferimento il benzene, si può dire che i doppi legami nella sua struttura formale sono soltanto virtuali in quanto tutti i legami C-C sono equivalenti e non sono né semplici né doppi perché è stato accertato sperimentalmente che hanno una lunghezza intermedia fra quella di un legame semplice e quella di un legame doppio.

Invece nel fullerene, a causa della non planarità, i legami C-C non sono di uguale lunghezza poiché quelli in comune agli anelli esagonali contigui si possono considerare “legami doppi” essendo più corti di quelli in comune agli anelli esagonali e pentagonali [5]. Infine la proposta di svolgere l'esperimento in due parti distinte è solo indicativa; qualora sembri più adatto al proprio itinerario didattico, lo si può effettuare anche come a sé stante.

Rimane da dire che in scuole ad indirizzo chimico e fornite di reagenti organici, si può ulteriormente approfondire con altri esperimenti interessanti [3] che il fullerene funziona non solo da donatore ma anche da accettore di

elettroni.

Questi esperimenti potrebbero non solo illustrare ulteriormente il collegamento della chimica inorganica con quella organica, bensì fare meglio comprendere l'applicazione più importante del fullerene e dei suoi derivati che è certamente quella relativa al campo dell'elettronica.

Infatti sperimentalmente verrebbe sottolineato che il carbonio, in questo caso sotto forma di fullerene, è un elemento molto più elettronegativo dei metalli (ha elettronegatività 2,5 come lo iodio) e come tale reagisce abbastanza facilmente con i metalli alcalini poco elettronegativi, consentendo di ottenere dei composti particolari, detti buckminsterfulleruri di formula A_xC_{60} ($A=K, Rb, Li$; $x=3, 4, 6$) ed alcuni di questi, oltre che essere buoni conduttori a temperatura ambiente, sono superconduttori a bassa temperatura.

2° ESPERIMENTO

Cromatografia su strato sottile della miscela di C_{60} e C_{70}

Già da altri Autori è stato sottolineato che gli esperimenti di cromatografia affascinano i ragazzi e rappresentano senz'altro uno strumento valido per avvicinarli alla chimica.

D'altra parte parecchi anni fa la tecnica della cromatografia su strato sottile è stata proposta per l'identificazione di sostanze ad azione farmacologica non solo per la Scuola media superiore ma anche per la Scuola media dell'obbligo [6-7].

In questo articolo tale tecnica viene invece proposta per la separazione di C_{60} e C_{70} in una loro miscela.

Per suscitare la curiosità e "motivare" i ragazzi è consigliabile introdurre l'esperimento accennando alla scoperta del fullerene, alla difficoltà iniziale di reperire un metodo per produrne quantità relativamente grandi ed alla separazione di C_{60} dagli altri fullereni mediante cromatografia su colonna.

Materiali occorrenti

Lastrine di gel di silice, cm 10 x 5.
Becker o vasi di vetro di dimensioni idonee a contenere le lastrine con coperchi a tenuta.

Capillari per la "semina"

Soluzione di C_{60} e C_{70} in toluene (A).

Eluente: Toluene / n-esano (1:2) (B).

Nota : per evitare sprechi di sostanza e per motivi di cautela è opportuno che la soluzione (A) e l'eluente (B) siano preparati dall'insegnante tecnico-pratico.

Phon per asciugare le "macchie".

"Camera a iodio" per la rivelazione delle "macchie".

Alcune note relative alla tecnica TLC e alle modalità operative

Per le nozioni di base relative alla tecnica impiegata, si possono fornire quelle ritenute più consone al proprio itinerario didattico.

E, per quanto riguarda il procedimento non ci sono particolari indicazioni operative rispetto a quelle consuete descritte in parecchi testi.

Comunque, come noto, il metodo di visualizzazione delle "macchie" dipende dal tipo di lastrine e dall'attrezzatura disponibile.

Se le lastrine non contengono un indicatore fluorescente, può essere usato come rivelatore lo iodio posto

in un contenitore chiuso.

Disponendo invece di lastrine con indicatore fluorescente, la rivelazione delle "macchie" viene effettuata mediante lampada UV.

È ovvio poi che, potendo, sarebbe interessante esaminare le variabili che influenzano la separazione cromatografica, prendendo in considerazione le relazioni fra struttura e polarità dei solventi, ecc. e "fare scoprire" agli allievi la miscela eluente più idonea a tale separazione.

Con la miscela eluente proposta gli R_f risultanti sono i seguenti :

$$R_f \text{ di } C_{60} = 0,85$$

$$R_f \text{ di } C_{70} = 0,15$$

ed il tempo necessario per lo sviluppo cromatografico è circa 15 minuti.

Ringraziamenti

Si ringraziano per la collaborazione i Periti Tecnici :

Sig. Bartolomeo Di Lorenzo, Sig. Raffaele Adornato e Sig. Pietro De Rosa.

Si ringrazia inoltre per i preziosi suggerimenti il Prof. Paolo Mirone.

Bibliografia

- [1] D.W.Iacoe, W.T. Potter, D.Teeters, *J. Chem. Educ.*, **69**, 663, (1992)
- [2] N.C. Craig, G. C. Gee, A.R. Johnson, *J.Chem.Educ.*, **69**, 664, (1992)
- [3] A. Hildebrand, U. Hilgers, R. Blume, D. Wiechoczek, *J. Chem. Educ.*, **73**, 1066, (1996)
- [4] R. F. Curl, R. E. Smalley, *Le Scienze*, **280**, 24, (1991)
- [5] <http://www.ch.ic.ac.uk/motm/c60.html>
- [6] D. Perugini, R. Cervellati, *CnS- La Chimica nella Scuola*, **5-6**, 60, (1983)
- [7] D. Perugini, R. Cervellati, *CnS- La Chimica nella Scuola*, **1**, 8, (1984)

