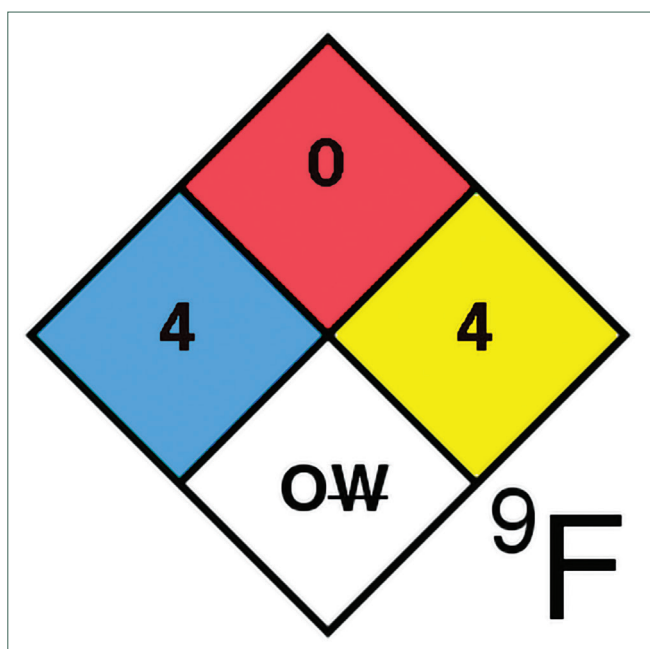




## LA RINASCITA DEL FLUORO

**Il rinnovato interesse nei confronti del fluoro elementare testimonia l'importanza di questo singolare elemento la cui conoscenza è fondamentale sia da un punto di vista pratico che teorico. Studi recenti hanno contribuito a fare luce su aspetti finora rimasti irrisolti, inclusa la sua esistenza in natura come gas.**



Grado di rischio del fluoro secondo lo standard NFPA 704

Il fluoro è un elemento a dir poco singolare, il più ingovernabile tra quelli stabili. La storia dell'elemento è una lunga teoria di corrosioni e ustioni, di reazioni esplosive e avvelenamenti (dovuti soprattutto all'inalazione di HF gassoso) di alcuni tra i più valenti chimici e fisici - da Scheele a Gay-Lussac, da Lavoisier a Davy, da Ampere a Thenard, ai fratelli Knox e a molti altri ancora - che si sono misurati con la sua preparazione nel corso di più di due secoli di tentativi, alcuni dei quali culminati tragicamente per gli sfortunati ricercatori [1] (Tab. 1). Con la sola eccezione dei due gas nobili più leggeri (He e Ne), il fluoro è l'elemento con l'energia di

1556	G. Agricola menziona la fluorite (dal latino <i>fluere</i> ) nel trattato <i>De Re Metallica</i>
<i>XIX secolo - la scoperta</i>	
1812	A.-M. Ampere suggerisce il nome <i>fluoro</i> per il gas ma poi sceglie <i>ftoro</i> (da φθορά, distruzione)
1813	H. Davy assegna il nome fluoro ( <i>fluorine</i> ) all'elemento senza riuscire a prepararlo
1855	E. Fremy prepara elettroliticamente F <sub>2</sub> da CaF <sub>2</sub> ma non riesce a isolarlo
1869	G. Gore prepara elettroliticamente fluoro gassoso che si combina esplosivamente con H <sub>2</sub>
1886	H. Moissan prepara l'elemento mediante elettrolisi di HF-KF e isola F <sub>2</sub>
<i>XX secolo - produzione e impiego</i>	
1906	Premio Nobel per la Chimica a H. Moissan
1928	Primo brevetto per la sintesi del Freon 12
1934	Sintesi elettrolitica di F <sub>2</sub> a temperatura ambiente con elettrolita di supporto
1938	Sintesi del Teflon
1940	Produzione industriale di F <sub>2</sub> per l'arricchimento dell'uranio
1941	Sviluppo del processo Fowler (produzione di fluorocarburi)
1964	Prima determinazione strutturale (raggi X) di β-F <sub>2</sub> su cristallo singolo
1968	Prima determinazione strutturale (raggi X) di α-F <sub>2</sub> da polveri
1986	Prima e unica sintesi chimica di F <sub>2</sub>
<i>XXI secolo - la riscoperta</i>	
2012	La presenza di F <sub>2</sub> nel minerale <i>antozonite</i> è dimostrata mediante NMR MAS
2019	Diffrazione di neutroni su polveri di α-F <sub>2</sub> e β-F <sub>2</sub>
2021	Sintesi elettrolitica di F <sub>2</sub> a T ambiente in cella a singolo compartimento

Tab. 1 - Breve timeline del fluoro elementare



ionizzazione più grande, il secondo più elettronegativo dopo il Ne [2], certamente il più reattivo tra tutti formando legami con qualsiasi altro elemento (tranne con He e Ne), spesso in maniera violenta a causa delle sue reazioni fortemente esotermiche. Elemento tra i più piccoli della tavola periodica (il suo raggio atomico calcolato e sperimentale è molto vicino a quello dell'idrogeno [3-5]), il legame nella sua forma elementare  $F_2$  è tra i più deboli ( $36,9 \text{ kcal mol}^{-1}$  [6]) tra quelli conosciuti. E proprio quest'ultima caratteristica molecolare è una delle chiavi di lettura più appropriate per spiegarne la straordinaria *vis* reattiva [7].

### Sintesi di $F_2$

Il fluoro è il tredicesimo elemento più abbondante della crosta terrestre [8], ma solo poco più di una decina di composti organici naturali contenenti fluoro sono stati censiti (in maggioranza derivati dell'acido fluoroacetico). Il fluoro naturale è, dunque, essenzialmente inorganico e il minerale fluorite ( $CaF_2$ ) ne è attualmente la fonte primaria. Gran parte del fluoro lavorato viene trasformato in HF (sia anidro che idrato), che, a sua volta, serve anche per preparare  $F_2$ . E mentre gran parte del fluoro elementare è assorbito dal settore nucleare per la produzione di  $UF_6$  (70-80% di quello prodotto negli USA) o di altre specialità come  $SF_6$  per quello elettronico, buona parte di HF (50-60%) trova impiego nel settore dei fluorocarburi e clorofluorocarburi, preparati in forma molecolare o polimerica (come il PTFE o Teflon) già a partire dalla prima sintesi di  $CCl_2F_2$  (Freon-12 o CFC-12) nel 1928.

Oltre allo sviluppo di derivati organofluorurati per gli usi più svariati (da quello militare dei gas nervini agli organofosfati impiegati in agricoltura ai ritardanti di fiamma ecc.), l'introduzione di singoli atomi di fluoro nella struttura di sostanze organiche (quasi sempre sotto forma di legami C-F) è diventata una pratica così diffusa da assumere un'importanza strategica sia per ragioni industriali ma anche ambientali e di salute pubblica a causa della loro dispersione e della loro eccezionale persistenza nell'ambiente [9, 10]. Si stima, infatti, che più del 25% delle specialità farmaceutiche circolanti (e più del 35% di quelle utilizzate in agricoltura) contenga almeno un atomo di fluoro [11], incluso

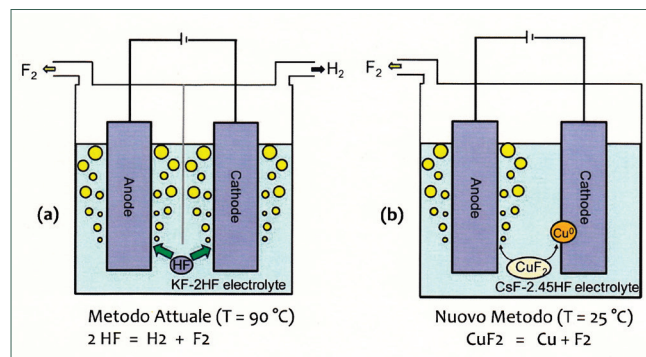


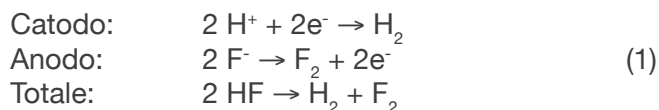
Fig. 1 - Celle elettrolitiche per la produzione di  $F_2$  gassoso: a) schema di cella a due compartimenti (metodo attuale); b) cella a singolo compartimento (metodo proposto). Adattamento da [16]

il Desametasone (un comune cortisonico), l'unico farmaco che ha mostrato di ridurre la mortalità da Covid-19 [12].

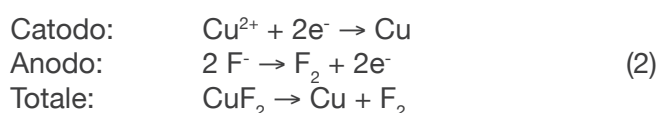
Questo ampio e pervasivo uso di derivati fluorurati nel tempo ha aumentato enormemente la richiesta di fluoro molecolare e di agenti fluoruranti (che spesso richiedono  $F_2$  per la loro sintesi). All'inizio il fluoro molecolare era l'unico reagente disponibile (soprattutto per la fluorurazione elettrofila), ma a causa della sua mancanza di selettività, dell'eccessiva reattività e dell'elevata tossicità, la ricerca di procedure di mitigazione ha portato a sviluppare metodiche che hanno permesso di condurre fluorurazioni quasi di routine sia mediante  $F_2$  che mediante altri agenti fluoruranti. In particolare, due metodi di mitigazione di  $F_2$  sono diventati accessibili a partire dai primi anni Sessanta. Il primo consiste nell'utilizzo di soluzioni diluite di  $F_2$  (5-20%) in azoto molecolare o Ar (con i quali non reagisce se non in condizioni estreme). L'altro metodo è invece quello di utilizzare come sostituto più blando il suo derivato  $XeF_2$  [13], un solido incolore che può essere manipolato all'aria, può sublimare facilmente, ma che rimane una sostanza altamente reattiva. Fattore ancora più interessante, il difluoruro di xenon può reagire in contenitori di vetro e forma soluzioni acquose abbastanza stabili purché in assenza di basi. Come agente fluorurante  $XeF_2$  fornisce fluoruri in maniera spesso selettiva con eliminazione dell'innocuo Xe gassoso [14].

Il fluoro è generalmente preparato facendo passare una corrente elettrica in un fluoruro fuso. In particolare, nonostante gli enormi sforzi fatti per mi-

gliorarne la preparazione industriale, la produzione di  $F_2$  è ancora sostanzialmente ferma all'elettrolisi di HF anidro (con KF come elettrolita di supporto) operata con il metodo di Henri Moissan [15], il suo scopritore nel 1886 e premio Nobel per la Chimica nel 1906 [16]. Miglioramenti sono stati ottenuti nella ricerca del mezzo elettrolitico più adeguato e dell'apparato più adatto sia per ottimizzare la temperatura di esercizio (rispetto all'originale  $-23^\circ\text{C}$ ), che la natura dell'anodo, nonché la sicurezza complessiva del processo. Quest'ultimo aspetto è stato migliorato intervenendo sia nella scelta del materiale per l'anodo che sulla configurazione della cella elettrolitica per separare completamente i due gas  $F_2$  e  $H_2$  che si svolgono rispettivamente all'anodo e al catodo (reazione 1). In pratica, il metodo industriale attuale utilizza il sale fuso KF-2HF a  $90^\circ\text{C}$  in condizioni di pressione di dissociazione controllata di HF (Fig. 1a) con catodo metallico (generalmente acciaio), anodo di carbonio non grafitico, e separatori di Monel (una lega di Ni):



Recentemente, ricercatori giapponesi [17] hanno riportato in auge (e migliorato) un metodo comparso nella letteratura già nel 1934, ma che da allora non ha avuto alcun seguito effettivo probabilmente a causa dell'elevato costo del fluoruro di cesio presente nell'elettrolita CsF-nHF ( $n = 1-2$ ) utilizzato come sale fuso per la produzione di fluoro gassoso a temperature comprese tra  $19$  e  $100^\circ\text{C}$  [18]. Quando il fluoruro  $\text{CuF}_2$  era sciolto in piccola percentuale nell'elettrolita fuso CsF-nHF, all'anodo si svolgeva  $F_2$  e al catodo si depositava Cu metallico secondo la reazione 2:



Per essere certi di poter operare a temperatura ambiente è stata adesso selezionata una composizione di sale fuso (CsF-2,45HF) più appropriata. Come già suggerito nello studio più vecchio, la

scelta del fluoruro metallico è caduta su  $\text{CuF}_2$ , ma solo dopo aver testato anche il comportamento di  $\text{FeF}_3$  nelle medesime condizioni e aver scartato altri fluoruri metallici come AgF e  $\text{FeF}_2$  a causa della loro limitata solubilità nel mezzo elettrolitico. Nel caso di  $\text{FeF}_3$ , oltre alla riduzione del metallo è stata osservata, infatti, una concomitante e indesiderata riduzione catodica dell'idrogeno [17].

Le modifiche proposte dai ricercatori giapponesi rispetto al metodo attualmente utilizzato sono tante e vanno tutte nella direzione di rendere disponibile un metodo più sicuro (non viene prodotto idrogeno che potrebbe reagire violentemente con il fluoro), più semplice in termini di apparato (un solo compartimento come mostrato in Fig. 1b) e più maneggevole da gestire (nessun controllo della temperatura), anche se rimangono tutti gli altri problemi di sicurezza. Un metodo con queste caratteristiche potrebbe permettere di venire incontro alla crescente domanda di generazione *in situ* (e su richiesta) di quantità di  $F_2$  relativamente piccole sia in ambito industriale che nella ricerca accademica. Infatti, per ragioni di sicurezza legate alla sua estrema reattività, il fluoro dovrebbe essere preparato vicino al luogo di utilizzo e trasportato solo in caso di necessità (trasporto che, nel caso di gas puro, avviene di norma sotto forma di gas compresso a una pressione non superiore a 30 bar in contenitori di acciaio inossidabile o in forma liquida raffreddata mediante aria liquida).

Un accresciuto interesse per la produzione di fluoro elementare (un mercato che globalmente dovrebbe raggiungere 1,1 miliardi di dollari nel 2027) è oggi motivato anche dalla pressante necessità di sostituire gas fluorurati con un elevato potenziale di riscaldamento globale (GWP). L'uso del fluoro gassoso (con GWP pari a zero) può ridurre il rischio di emissioni indesiderate di potenti gas serra [19] come il trifluoruro di azoto ( $\text{NF}_3$ , GWP 16100) e l'esafluoruro di zolfo ( $\text{SF}_6$ , GWP 23500), gas che vengono pesantemente utilizzati nella produzione di semiconduttori, schermi piatti TFT-LCD e pannelli solari a film sottile. Già oggi miscele gassose  $F_2/\text{N}_2$  o  $F_2/\text{N}_2/\text{Ar}$  sono utilizzate a questo scopo.

A conclusione di questa sezione dedicata ai metodi di sintesi, non possiamo non citare l'unica sintesi chimica di  $F_2$  finora riportata. Ottenuta nel 1986

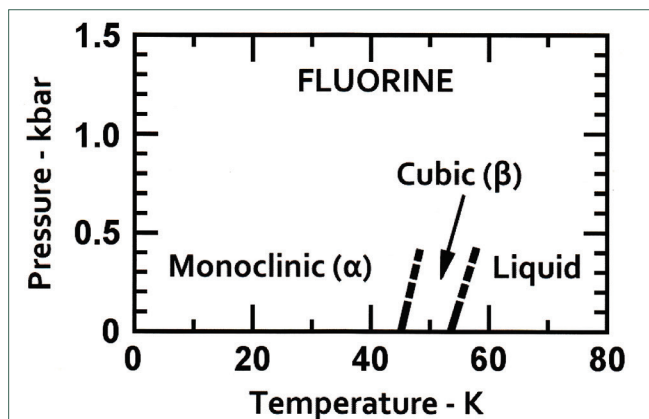
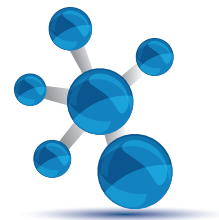


Fig. 2 - Diagramma di fase di  $F_2$  a bassa temperatura

da Karl Christe, un ricercatore dell'azienda americana aerospaziale Rocketdyne, esattamente 100 anni dopo quella di Moissan [20], questa sintesi ha rappresentato una sfida all'idea corrente che la riteneva impossibile. La reazione sfrutta l'elevata instabilità termodinamica di fluoruri metallici in alto stato di ossidazione come  $NiF_4$ ,  $CuF_4$  o  $MnF_4$ . Fluoruri di questo tipo devono essere prima stabilizzati attraverso la formazione di anioni  $[MF_6]^{2-}$ , successivamente fatti reagire con un acido di Lewis più forte (come  $SbF_5$ ). Se instabile, il fluoruro così riformato decomporrà a un fluoruro con numero di ossidazione più basso ( $MF_3$  o  $MF_2$ ) liberando fluoro gassoso. Nel suo studio Christe ha utilizzato il sale  $K_2MnF_6$  e  $SbF_5$  nella reazione totale (3) per ottenere fluoro puro a 150 °C in un reattore di acciaio inox passivato con Teflon:



Il gas prodotto fu riconosciuto dal suo caratteristico odore e dalla reazione con Hg che produce  $HgF_2$ , un metodo già ampiamente noto nel XIX secolo.

### La struttura di $F_2$

Fino al 1964 il fluoro era l'unico elemento stabile della tavola periodica di cui non era nota la struttura cristallina [21, 22] e non soltanto perché cristallizza al di sotto di 53,5 K (-219 °C), formando una prima fase solida cubica ( $\beta$ - $F_2$ ) di colore giallo che esiste in un breve intervallo di temperatura e si trasforma in una fase monoclinica ( $\alpha$ - $F_2$ ) bianca a una temperatura più bassa di 45,6 K (Fig. 2). La straor-

dinaria reattività dell'elemento anche nella sua fase solida, è stato un problema che ha pesantemente funestato la seconda determinazione strutturale mediante diffrazione di raggi X dell'elemento nel 1968 [23].

La prima fase ad essere caratterizzata dal gruppo di Lipscomb ad Harvard è stata  $\beta$ - $F_2$ , la cui struttura è risultata pressoché identica a quella di  $\gamma$ - $O_2$ . Lo studio - effettuato mediante diffrazione di raggi X a 50 K su un cristallo singolo cresciuto dalla fase liquida direttamente nel bulbo di un capillare di vetro (!) - portò i ricercatori ad assegnare la struttura al gruppo spaziale cubico  $Pm\bar{3}n$ , nonostante il bassissimo numero di riflessioni (28 quelle utilizzate) e l'elevato disordine termico della molecola. Date queste premesse, la distanza F-F fu fissata a 141,8 pm nel modello scelto per l'affinamento finale.

La caratterizzazione della seconda fase cristallina di  $F_2$  (monoclinica  $\alpha$ - $F_2$ ) fu ancora più problematica se consideriamo la difficoltà di ottenere cristalli singoli e la reazione esplosiva del campione solido di  $F_2$  con il rame metallico del portacampione [23]. Anche la determinazione di  $\alpha$ - $F_2$  fu affetta da consistenti problemi di disordine nonostante i 23 K della determinazione. Alla fine, per  $\alpha$ - $F_2$  è stata proposta una struttura molto simile a quella di  $\alpha$ - $O_2$  con una distanza intramolecolare F-F fissata a 144 pm. Dei due possibili gruppi spaziali compatibili con i dati raccolti ( $C2/c$  e  $C2/m$ ) fu scelto il gruppo  $C2/c$ , successivamente confermato anche dai calcoli di Pauling che ha riportato una distanza F-F piuttosto lunga di 149 pm [24].

Circa cinquant'anni dopo quella prima determinazione, la struttura delle due fasi cristalline di  $F_2$  è stata rideterminata per la seconda volta mediante diffrazione di neutroni e pubblicata nel 2019 in un unico studio a cura del gruppo di Kraus [25]. Lo studio rappresenta un importante passo avanti (soprattutto nella determinazione della fase  $\alpha$ - $F_2$ ) anche se non è stato possibile utilizzare cristalli singoli. I risultati hanno sostanzialmente confermato le assegnazioni precedenti (inclusi i forti problemi di disordine in  $\beta$ - $F_2$ ) ribadendo la differenza sostanziale della struttura di  $F_2$  rispetto a quella ortorombica ( $Cmca$ ) comune agli alogeni superiori. Lo studio ha confermato che la struttura della fase ad alta temperatura  $\beta$ - $F_2$  (determinata a 48 K) è iso-

tipica a quella di  $\gamma\text{-O}_2$  e  $\delta\text{-N}_2$ . L'estremo disordine degli atomi di fluoro e la bassa qualità delle riflessioni hanno portato gli autori a fissare le distanze F-F per i 3 diversi tipi di atomi di F presenti nella cella unitaria del modello di struttura utilizzato per la risoluzione. Sebbene le distanze F-F (di 140,3, 140, e 139,8 pm rispettivamente) devono essere considerate quindi con l'opportuna cautela, i loro valori sono assolutamente coerenti con quanto osservato nella fase a temperatura più bassa.

La struttura della fase monoclinica  $\alpha\text{-F}_2$  (gruppo spaziale  $C2/c$ ) determinata a 10 K presenta un ordine cubico compatto (ccp) con impaccamento esagonale delle molecole di  $F_2$  negli strati (paralleli al piano cristallografico  $ab$ ) e piegamento delle molecole di circa  $17^\circ$  rispetto alla normale al piano  $ab$ . Per questo motivo gli autori concludono che la struttura di  $\alpha\text{-F}_2$  non è isotipica con quella di  $\alpha\text{-O}_2$ . La buona qualità dei dati ha permesso di affinare anisotropicamente la posizione degli atomi di fluoro, portando a definire una distanza F-F finale di 140,4 pm. Citando i risultati di calcoli teorici a livello di teoria CCSD(T) per la molecola di  $F_2$  in fase gassosa estrapolata a 0 K (141,1 pm) [26] e quelli sperimentali ottenuti da spettri Raman a temperatura e pressione ambiente (141,8 pm) [27], gli autori concludono affermando che la distanza F-F sembra essere abbastanza insensibile al suo stato fisico [25]. Questa conclusione potrebbe supportare l'interpretazione che le interazioni intermolecolari F-F presenti nel  $F_2$  solido (e in particolare in  $\alpha\text{-F}_2$ ) siano particolarmente deboli (se non repulsive) se confrontate con le significative interazioni presenti negli alogeni più pesanti e attribuite al legame alogeno lungo le file a zig-zag della struttura  $Cmca$ . Questa è in effetti la conclusione a cui arrivano gli autori di un altro lavoro teorico [28] pubblicato proprio di seguito a quello di Kraus del 2019. Lo studio DFT (a livello PBE/3 $\zeta$ ) riporta valori calcolati di 141,3 pm per la distanza F-F per  $F_2$  gassoso libero e di 141,6 pm per la fase  $\alpha\text{-F}_2$  calcolata nel gruppo spaziale  $C2/c$ .

Dunque, l'anomalia della struttura del fluoro nella serie  $X_2$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) confermerebbe che in tema di legame (sia intra che intermolecolare) il fluoro sia unico nel suo carattere. Infatti, per quanto riguarda l'interpretazione del valore molto basso dell'ener-

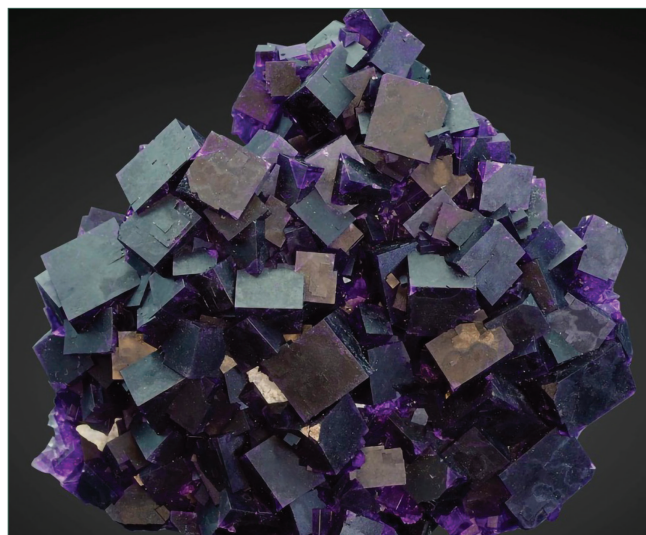
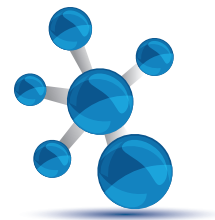


Fig. 3 - Cristalli di antozonite (fluorite fetida)

gia del legame F-F rispetto alle energie degli altri legami X-X (a cui corrisponde una distanza più lunga di quanto aspettato), l'idea di Pauling era che il valore più basso fosse dovuto alla particolare repulsione tra le coppie di elettroni di non legame sugli atomi di fluoro adiacenti. Quella che è diventata l'interpretazione più accettata e riportata in tutti i libri di testo più importanti [7], è stata recentemente rivisitata mediante calcoli a livello DFT che hanno attribuito un ruolo molto importante alla cosiddetta repulsione di Pauli [29, 30]. Semplificando, secondo questi studi nel caso del fluoro l'attrazione elettrostatica tra i due atomi è minore di quella prevista perché il legame è lungo, e questo a causa dell'elevata repulsione di Pauli nella molecola (quella dovuta all'interazione di scambio prevista dal principio di esclusione di Pauli che si applica agli elettroni). In conclusione, la debolezza del legame F-F è dovuta a un classico effetto elettrostatico causato da uno quanto-meccanico.

### Fluorite fetida: una riserva di $F_2$ in natura

Il fluoro è un gas assente in natura nella sua forma elementare. O meglio, la sua presenza non era stata accertata fino a pochissimi anni fa [31]. Il merito di questo risultato va ancora una volta al gruppo di Kraus (lo stesso che ha rideterminato la struttura di  $F_2$ ) che è riuscito a risolvere un mistero che ha accompagnato e si è intrecciato con la scoperta del fluoro molecolare.



Il fluoro in natura si trova soprattutto come fluoruro nei suoi composti fluorite,  $\text{CaF}_2$ , criolite,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , e fluoroapatite,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ . Il minerale più estratto continua ad essere di gran lunga la fluorite, una parte della quale trova impiego in ambito metallurgico per le sue eccellenti proprietà di agente fondente documentate già a partire dal Medioevo. Di fluorite ce ne sono di incolori e soprattutto colorate. Una di quest'ultime ha la particolare caratteristica di produrre un odore sgradevole, molto pungente ed estremamente caratteristico se frantumata. Per questa ragione, questa particolare fluorite di colore viola scuro o anche nero (Fig. 3), rinvenuta per la prima volta nel 1841 in una miniera dell'Alto Palatinato, a Wölsendorf, è nota come *fluorite fetida* (*stinkspat* in tedesco) o *antozonite*, denominazione comune (e non mineralogica) attribuitagli nel 1861 dal chimico tedesco Schönbein (scopritore dell'ozono) perché convinto che il caratteristico maleodore sprigionato dal minerale frantumato fosse quello di una sostanza antagonista dell'ozono, l'antiozono appunto [32].

L'idea che la sostanza liberatasi dalla fluorite fetida fosse fluoro molecolare (e non una tra le tante altre ipotizzate inclusi ozono, acido ipocloroso, e cloro) era già stata suggerita da Moissan (e da altri ancora) che lo aveva riconosciuto "a naso", ma nessuna dimostrazione era finora apparsa convincente e, soprattutto, definitiva. Intanto non si capiva come il fluoro gassoso si fosse formato dentro il minerale, e perché si rinvenisse soltanto in quella fluorite di quella e di poche altre miniere nel mondo. Ma se per questa domanda una risposta accettabile era diventata disponibile nell'ipotesi (poi verificata sperimentalmente mediante irraggiamento di  $\text{CaF}_2$  con fasci di elettroni [33]) di un'origine radiativa di  $\text{F}_2$  gassoso (solo fluoriti contenenti apprezzabili quantità di uranio e torio, come quella di Wölsendorf, sono cosiddette antozoniti), per avere la prova definitiva alla domanda più importante (è fluoro molecolare ed è già presente prima di rompere i cristalli di antozonite?) si è dovuto aspettare fino al 2012 per la prova regina [31]. Nel 2016 è poi apparso il resoconto di una sorta di conferma "casalinga" a cura dei famosi coniugi Marshall [34], "riscopritori di elementi" come si autodefiniscono, e tanto ammirati da Oliver Sacks.

Nel lavoro del gruppo di Kraus del 2012 sono stati utilizzati campioni di antozonite provenienti dalla miniera di Wölsendorf, la cui analisi ha fornito un contenuto di uranio (e dei suoi nuclidi figli) di circa  $2,36 \times 10^{-5}$  grammi di U per grammo di campione [31]. Considerata l'età stimata del minerale (circa 200-300 milioni di anni), si è valutato che i nuclidi  $\beta$ -emittitori presenti (Th-234, Pa-234m, Pb-214, Bi-214, Pb-210, e Bi-210) sono ragionevolmente sufficienti per garantire un continuo ed esteso irraggiamento della fluorite, e quindi la formazione di  $\text{F}_2$  gassoso poi rimasto occluso nella matrice cristallina del minerale.

Il primo test effettuato dal gruppo di studio è stato quello olfattivo, in cui l'odore pungente e caratteristico del gas  $\text{F}_2$  prodotto per frantumazione del campione è stato analizzato per confronto con quello, altrettanto caratteristico, di  $\text{O}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ , HOF, HF,  $\text{OF}_2$ , e  $\text{XeF}_2$ . Ma poiché questo non poteva certo bastare, la prova analitica determinante è stata ottenuta sottoponendo un campione di antozonite a spettroscopia  $^{19}\text{F}$ -NMR di stato solido con angolo magico di spinning (Magic Angle Spinning NMR, MAS-NMR). In questo caso i campioni analizzati erano integri e lo spettro ottenuto conteneva solo due segnali in un range osservato molto ampio compreso tra -1.100 e +20.000 ppm. Il segnale più intenso osservato a -109 ppm, con le caratteristiche *side-band* rotazionali, è assegnato al fluoruro di  $\text{CaF}_2$ , mentre il segnale molto più debole a 425 ppm è assegnato al fluoro molecolare, in accordo con il valore sperimentale misurato per  $\text{F}_2$  liquido (422 ppm) e gassoso (419 ppm) [35]. L'assenza di bande rotazionali nel segnale a 425 ppm nonché il tempo di rilassamento  $T_1$  di 27 ms (molto più veloce di quello del fluoruro pari a 64 s) puntano alla presenza di molecole di  $\text{F}_2$  in libera rotazione come aspettato per una fase fluida. Misure quantitative  $^{19}\text{F}$  NMR hanno infine permesso di stabilire esattamente la massima quantità di  $\text{F}_2$  occluso nei campioni di antozonite ( $0,46 \pm 0,06$  mg of  $\text{F}_2$  per grammo di campione). Se questo sia sufficiente per dire che il fluoro è stato riscoperto in natura è probabilmente eccessivo. Di certo possiamo dire che questo risultato porta a conclusione in maniera superba una ricerca durata 200 anni.

Il fluoro continua, dunque, ad affascinare l'attuale generazione di chimici così come ha fatto con

tutte quelle precedenti. Al momento le novità sulla molecola sembrano essere esaurite ma un nuovo interesse e fermento si registra nel campo dei suoi isotopi radioattivi. Unico tra gli elementi del secondo periodo, il fluoro ha molti isotopi instabili ad alto numero di neutroni che sembrano alla portata dei fisici nucleari. La ricerca attuale sull'elemento si sta concentrando in particolare su F-28 [36] e ancora di più di su F-29 [37], un nucleo con numero "magico" di neutroni ( $N = 20$ ).

## BIBLIOGRAFIA

- [1] M.E. Weeks, *J. Chem. Educ.*, 1932, **9**, 1915.  
 [2] J.B. Mann *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 2780.  
 [3] J.C. Slater, *J. Chem. Phys.*, 1964, **41**, 3199.  
 [4] B. Cordero *et al.*, *Dalton Trans.*, 2008, **21**, 2832.  
 [5] M. Rahm *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 14625.  
 [6] K.P. Huber, G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure IV. Constants of diatomic molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.  
 [7] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5<sup>a</sup> Ed., Wiley, New York, 1988.  
 [8] J. Emsley, *Nature's Building Blocks. An A-Z Guide to the Elements*, Oxford University Press, Oxford, 2001.  
 [9] T.F. Mastropietro *et al.*, *Dalton Trans.*, 2021, **50**, 5398.  
 [10] I. Bernardini *et al.*, *Environ. Int.*, 2021, **152**, 106484, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106484>  
 [11] S. Caron, *Org. Process Res. Dev.*, 2020, **24**, 470.  
 [12] H. Ledford, *Nature*, 2020, **582**, 469.  
 [13] C.L. Chernick *et al.*, *Science*, 1962, **138**, 136.  
 [14] M.A. Tius, *Tetrahedron*, 1995, **51**, 6605.  
 [15] H.R. Moissan, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, 1886, **75**, 1543; *ibid.*, 1886, **103**, 202.  
 [16] A. Tressaud, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 6792, DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200601600>  
 [17] K. Matsumoto *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**, 7887.  
 [18] F.C. Mathers, P.T. Stroup, *Trans. Electrochem. Soc.*, 1934, **66**, 245.  
 [19] IPCC Fifth Assessment Report (AR5). *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*, <https://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/>  
 [20] K.O. Christe, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 3721.  
 [21] T.H. Jordan *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 1964, **41**, 760.  
 [22] T.H. Jordan *et al.*, *Acta Crystallogr.*, 1964, **17**, 777.  
 [23] L. Meyer *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**, 1902.  
 [24] L. Pauling *et al.*, *J. Solid State Chem.*, 1970, **2**, 225.  
 [25] S.I. Ivlev *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 3310.  
 [26] S. Riedel *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 7156.  
 [27] D. Andrychuk, *Can. J. Phys.*, 1951, **29**, 151.  
 [28] S. Mattsson *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 3318.  
 [29] L.E. Forslund, N. Kaltsoyannis, *New J. Chem.*, 2003, **27**, 1108.  
 [30] C. Esterhuysen, G. Frenking, *Theor. Chem. Acc.*, 2004, **111**, 381.  
 [31] J.S. auf der Gunne *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 7847.  
 [32] C.F. Schönbein, *J. Prakt. Chem.*, 1861, **83**, 86.  
 [33] R. Bennowitz *et al.*, *Phys. Rev. B*, 1999, **59**, 8237.  
 [34] J.L. Marshall, V.R. Marshall, *The Hexagon*, fall 2016, 36.  
 [35] J.W. Nebgen *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.*, 1966, **20**, 72.  
 [36] A. Revel *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2020, **124**, 152502.  
 [37] L. Fortunato *et al.*, *Commun. Phys.*, 2020, **3**, 132, DOI: <https://doi.org/10.1038/s42005-020-00402-5>

## Fluorine Renaissance

The last decade has seen a renewed interest for the fluorine element, an exceedingly reactive molecular gas, difficult to prepare and dangerous to handle. New advances range from a more accurate crystal structure to milder synthetic methods, to solid proofs of its existence in nature as a caged gas.