

# Corso di Analisi Chimico Farmaceutica e Tossicologica I (M-Z)

*Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche  
Facoltà di Farmacia e Medicina  
Anno Accademico 2021/2022*

**Prof. Giuseppe LA REGINA**



**SAPIENZA**  
UNIVERSITÀ DI ROMA

**Parte Terza**

**Principi Generali: Sezione 6**

*“Tu, disperato pilota, frangi ora fra gli scogli la mia  
barca già stanca e squassata per tante tempeste!  
A te accanto, mio amore! Oh schietto farmacista!  
Efficace è la tua droga. Con questo bacio io muoio.”  
W. Shakespeare. Giulietta e Romeo, Atto 5, Scena 3.*

# Composti di Coordinazione

## *Generalità*

- I composti di coordinazione (o complessi) sono aggregati in cui un atomo o ione metallico lega direttamente a sé un certo numero di molecole neutre o ioni, detti leganti.
- Ad esempio, quando una soluzione di solfato di rame,  $\text{CuSO}_4$ , viene trattata con ammoniaca si nota un incupimento del colore azzurro e, in certe condizioni, si può ottenere un nuovo sale cristallino di formula  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ .
- Le 4 molecole di ammoniaca sono legate direttamente al rame, che è presente sotto forma di catione complesso  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

# Composti di Coordinazione

## *Generalità*

- Ciascuno dei 4 legami è formato da una coppia di elettroni dell'azoto, che vengono donati dall'ammoniaca (:NH<sub>3</sub>) al catione Cu<sup>2+</sup>.
- Poiché i leganti agiscono come donatori di una coppia di elettroni, è evidente che un legante, per essere tale, deve avere almeno una coppia di elettroni disponibili.
- Tra i leganti neutri più comuni, oltre a NH<sub>3</sub>, vi sono CO, NO, H<sub>2</sub>O.

# Composti di Coordinazione

## *Generalità*

- Oltre alle molecole neutre, si può dire che tutti gli anioni hanno elettroni disponibili e possono, in talune condizioni, agire da leganti.
- Tuttavia, la tendenza a donare gli elettroni liberi non è uguale per tutti i leganti, e può essere più o meno forte.
- Ad esempio, lo ione nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) è un donatore molto debole e quindi raramente appare negli ioni complessi.
- Gli ioni cianuro ( $\text{CN}^-$ ) hanno, invece, una forte tendenza a donare elettroni e quindi formano complessi con numerosi cationi.

# Composti di Coordinazione

## *Generalità*

- Analogamente, non tutti i cationi hanno uguale tendenza ad accettare coppie di elettroni dai leganti e quindi a formare complessi.
- I migliori accettori sono quei cationi che hanno un'elevata carica (+2, +3, +4), piccolo diametro e orbitali esterni non completamente pieni.
- L'alta carica ed il piccolo diametro agiscono nel senso che gli elettroni donati sono fortemente attratti dal nucleo positivo del catione.

# Composti di Coordinazione

## *Generalità*

- D'altra parte, uno stato di valenza incompleto indica la disponibilità di orbitali parzialmente liberi, in cui gli elettroni donati potranno disporsi.
- I migliori accettori sono quindi gli ioni dei metalli di transizione (ferro, cobalto, nichel, ecc.) ed in genere gli elementi dei sottogruppi B del sistema periodico.
- Al contrario, i cationi dei gruppi I-A e II-A (alcalini ed alcalino-terrosi) sono deboli accettori e formano pochi complessi.

# Composti di Coordinazione

## *Generalità*

- Ciò è dovuto al grande diametro, alla piccola carica e alla mancanza di orbitali d incompleti.
- Il rapporto carica/raggio ionico, noto come densità di carica o potenziale ionico, può essere considerato come una misura della forza del campo elettrico dello ione.
- Generalmente, i cationi che hanno poca attitudine a formare complessi hanno potenziali ionici minori di  $\sim 1,5$ .

# Composti di Coordinazione

## Generalità

Potenziali ionici

Catione	Raggio ionico	Potenziale ionico (carica/raggio)
Rb <sup>+</sup>	1,48 Å	0,67
K <sup>+</sup>	1,33	0,75
Na <sup>+</sup>	0,95	1,05
Ba <sup>2+</sup>	1,35	1,48
Hg <sup>2+</sup>	1,10	1,8
Ca <sup>2+</sup>	0,97	2,0
Cd <sup>2+</sup>	0,97	2,0
Cu <sup>+</sup>	0,96	2,0
Mn <sup>2+</sup>	0,80	2,5
Fe <sup>2+</sup>	0,75	2,6
Zn <sup>2+</sup>	0,74	2,7
Co <sup>2+</sup>	0,72	2,8
Ni <sup>2+</sup>	0,70	2,9
Cu <sup>2+</sup>	0,72	2,8
Cr <sup>3+</sup>	0,64	4,7
Ce <sup>3+</sup>	0,62	4,8
Fe <sup>3+</sup>	0,53	5,6
Sn <sup>4+</sup>	0,71	5,6
Al <sup>3+</sup>	0,50	6,0
Pt <sup>IV</sup>	0,64	6,2
Be <sup>2+</sup>	0,31	6,4

La carica è espressa come numero di cariche in unità elettroniche.



# Composti di Coordinazione

## *Generalità*

- I legami tra il catione centrale ed i leganti si chiamano legami coordinativi.
- Il numero di tali legami (cioè il numero di atomo legati direttamente al catione) è il numero di coordinazione del catione.
- In molti casi, i cationi monovalenti hanno numero di coordinazione 2; i cationi bivalenti hanno numero di coordinazione 4 o 6; i cationi trivalenti hanno numero di coordinazione 6.

# Composti di Coordinazione

## *Generalità*

- Ad esempio:
  - $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ : ione diamminoargento(I);
  - $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ : ione tetraidrossozincato;
  - $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ : ione tetraamminozinco;
  - $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ : ione esacianoferrato(II);
  - $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ : ione esacianoferrato(III);
  - $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ : ione esanitrocobaltato(III).

# Composti di Coordinazione

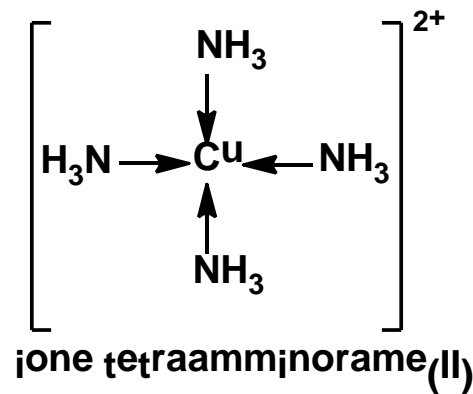
## *Generalità*

- Ciò permette di dire che nei complessi il numero di coordinazione del metallo è in genere maggiore del suo numero di ossidazione.
- La carica di un complesso è uguale alla somma algebrica delle cariche del catione e dei leganti.
- Nello scrivere le formule di struttura dei complessi, si usa distinguere il legame coordinativo a seconda che esso provenga da una molecola neutra (legame dativo) o da un anione.

# Composti di Coordinazione

## Generalità

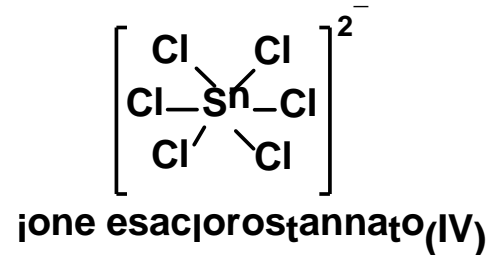
- Il legame dativo, che è formato da una coppia di elettroni del legante neutro, si indica con una freccia diretta dall'atomo donatore verso lo ione centrale:



# Composti di Coordinazione

## Generalità

- Il legame coordinativo con un anione si indica semplicemente con un trattino; ad esempio:

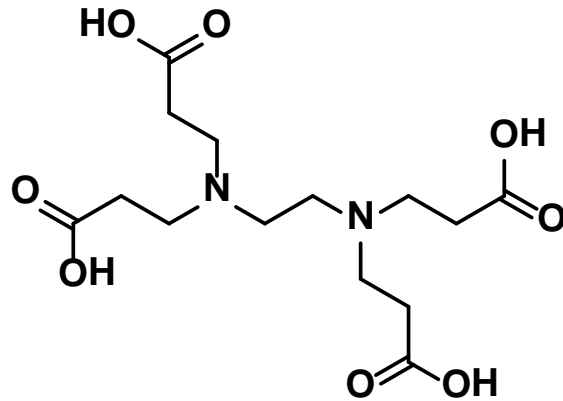


- Particolarmente interessanti sono quei leganti la cui molecola può legarsi all'atomo metallico mediante 2 o più atomi donatori, essendo *polidentati*.

# Composti di Coordinazione

## Generalità

- I leganti polidentati che per la loro struttura possono legarsi all'atomo metallico in modo da formare uno o più anelli, generalmente di 5-6 atomi, sono chiamati chelanti.



Acido etilendiamminotetraacetico (EDTA)

# Composti di Coordinazione

## *Nomenclatura*

- Nelle formule il simbolo dell'atomo centrale si scrive prima del simbolo dei leganti; nelle citazioni verbali, invece, si citano prima i leganti e poi l'atomo centrale.
- Nel caso che il complesso sia un anione, il nome dell'atomo centrale assume la desinenza -ato; nel caso che il complesso sia un catione oppure un composto neutro, il nome dell'atomo centrale resta immutato.
- Se i leganti sono anioni, il cui nome termina in -ato, -ito, -uro, il nome resta invariato.

# Composti di Coordinazione

## *Nomenclatura*

- In alcuni casi, il nome dell'anione viene abbreviato; ad esempio, fluoro- invece di fluoruro, iodo- invece di ioduro, ciano- invece di cianuro, idrosso- invece di idrossido, ecc.
- Il numero dei leganti viene indicato da un prefisso di-, tri-, tetra-, ecc.; ad esempio:
  - $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  esafluoroalluminato di sodio;
  - $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  esaidrossostannato(IV) di sodio.



# Composti di Coordinazione

## *Nomenclatura*

- Se i leganti sono neutri, il nome resta invariato; tra le eccezioni si può citare l'acqua, che viene indicata con aquo- e l'ammoniaca che viene indicato come ammino-; ad esempio:
  - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  tricloruro di esaacquocromo(III);
  - $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  dicloruro di cloropentaamminocobalto(III).
- I leganti che derivano da composti organici per la perdita di un protone assumono la desinenza -ato; ad esempio:
  - $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2)_2$  bis(dimetilgliossimato)nicel(II).

# Composti di Coordinazione

## *Stabilità dei complessi*

- Se si tratta una soluzione acquosa di  $\text{FeCl}_2$  con un eccesso di KCN e si concentra, si separa un composto cristallino giallo, di formula  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ .
- Se si scioglie questo composto in acqua, esso risulta completamente dissociato secondo lo schema:

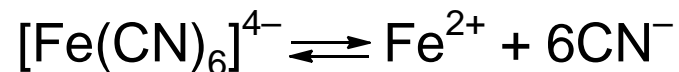


- Cioè, in soluzione si trovano gli ioni  $\text{K}^+$  e lo ione complesso esacianoferrato (detto anche ferrocianuro), ma non si trovano gli ioni  $\text{Fe}^{2+}$  né tanto meno quelli  $\text{CN}^-$ .

# Composti di Coordinazione

## *Stabilità dei complessi*

- Ciò significa che gli ioni  $\text{CN}^-$ , legandosi allo ione  $\text{Fe}^{2+}$ , formano un complesso tanto stabile che l'equilibrio di dissociazione:



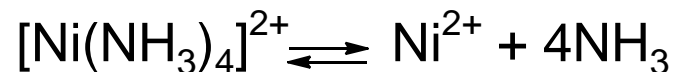
è completamente spostato verso sinistra.

- In altri casi, invece, i legami tra lo ione centrale ed i leganti non sono molto forti, sicché quando il complesso è in soluzione, si stabilisce un equilibrio tra lo ione complesso, il catione e i leganti.

# Composti di Coordinazione

## *Stabilità dei complessi*

- Ad esempio, se alla soluzione neutra di un sale di nichel(II) si aggiunge ammoniaca, in un primo tempo precipita l'idrossido  $\text{Ni(OH)}_2$ , che però immediatamente scompare e si ha una soluzione limpida in cui è presente lo ione complesso tetraamminonichel(II),  $[\text{Ni(NH}_3)_4]^{2+}$ .
- Tale complesso è dissociato secondo l'equilibrio:



# Composti di Coordinazione

## *Stabilità dei complessi*

- La presenza di ioni  $\text{Ni}^{2+}$  nella soluzione contenente il complesso è dimostrata dal fatto che, per trattamento con  $\text{H}_2\text{S}$ , precipita il solfuro di nichel,  $\text{NiS}$ .
- Evidentemente la concentrazione degli ioni  $\text{Ni}^{2+}$  liberi è sufficiente a raggiungere il prodotto di solubilità del solfuro.
- L'equilibrio si sposta allora verso destra, fino alla completa precipitazione del nichel(II) come  $\text{NiS}$ .

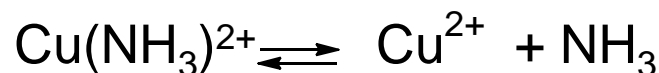
# Composti di Coordinazione

## *Stabilità dei complessi*

- Si può dunque dire che la stabilità di un complesso indica se esso ha tendenza a dissociarsi poco o molto nei suoi costituenti.
- La stabilità dei complessi in soluzione si misura applicando la legge degli equilibri alla reazione di dissociazione del complesso.
- Nel caso del solfato di tetraamminorame,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ , si può dire che in soluzione questo sale complesso è completamente dissociato nei suoi ioni  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ .
- A sua volta, il catione complesso  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  è più o meno dissociato secondo gli equilibri:

# Composti di Coordinazione

## *Stabilità dei complessi*



- A ciascuno di tali equilibri corrispondono le seguenti costanti:

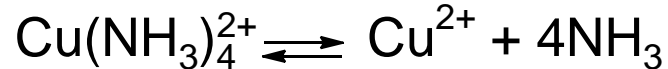
$$\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} = k_4 \qquad \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]} = k_3$$

# Composti di Coordinazione

## *Stabilità dei complessi*

$$\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]} = k_2 \qquad \frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]} = k_1$$

- La reazione di dissociazione globale è:



cui corrisponde la costante globale:

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} = K_{i,4}$$



# Composti di Coordinazione

## *Stabilità dei complessi*

- Tra la costante globale  $K_{i,4}$  e le costanti parziali  $k_1, k_2, \dots, k_n$  esiste dunque la relazione:

$$K_{i,n} = k_1 \cdot k_2 \cdot \dots \cdot k_n$$

- La costante  $K_i$  è detta *costante di instabilità* del complesso, mentre il suo inverso  $1/K_i$  costante di stabilità o di formazione.
- Spesso si usa il logaritmo dell'inverso della costante di instabilità,  $pK_i = -\log K_i$ ; per cui si ha:

$$pK_{i,n} = pk_1 + pk_2 + \dots + pK_n$$

dove, nella maggior parte dei casi,  $pk_1 > pk_2 > \dots > pK_n$ .

# Composti di Coordinazione

## *Stabilità dei complessi*

- La costante di instabilità è una grandezza molto importante in quanto indica in quale misura un complesso si dissocia nei suoi costituenti.
- Quanto più piccolo è il suo valore (o, se si vuole, quanto più grande è il valore di  $pK_i$ ), tanto meno dissociato, cioè tanto più stabile, è il complesso.
- Come regola approssimativa si può considerare stabile un complesso che abbia  $pK_1 \approx 8$ .

# Composti di Coordinazione

## Stabilità dei complessi

Costanti di instabilità dei complessi (cont.)

Complessi	$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$	$pK_4$	$pK_5$	$pK_6$
<b>1) Acetati:</b>						
Cu <sup>2+</sup>	2,1	1,2				
Pb <sup>2+</sup>	2,5	1,5	0,5	0,-		
<b>2) Ammoniacali: (Ammino-cationi)</b>						
Ag <sup>+</sup>	3,2	3,8				
Cd <sup>2+</sup>	2,5	2,1	1,5	1		
Co <sup>2+</sup>	2,1	1,5	1	0,6		
Co <sup>3+</sup>	7,3	6,7	6,1	5,6	5,1	4,4
Cu <sup>2+</sup>	5	4	3	2		
Fe <sup>2+</sup>	4	3,4	0,-	0,-		
Hg <sup>2+</sup>	9	8,5	1	1		
Mn <sup>2+</sup>	0,8	0,5				
Ni <sup>2+</sup>	3	2	1,5	1	0,-	0,-
Zn <sup>2+</sup>	2,3	2,4	2,5	2,2		
<b>3) Bromuri:</b>						
Ag <sup>+</sup>	4	3	1	0,5		
Cd <sup>2+</sup>	2	1	0,5	0,-		
Hg <sup>2+</sup>	9	8	2	1		
<b>4) Cianuri:</b>						
Ag <sup>+</sup>	— 20 —					
Au <sup>3+</sup>	— 56 —					
Cd <sup>2+</sup>	5,5	5	4,5	3		
Co <sup>2+</sup>	— 20 —					
Cu <sup>+</sup>	— 20 —  3 1					
Cu <sup>2+</sup>	3	4	5	6		
Fe <sup>2+</sup>	— 30 —					
Fe <sup>3+</sup>	— 40 —					
Hg <sup>2+</sup>	18	17	4	3		
Ni <sup>2+</sup>	— 22 —					
Zn <sup>2+</sup>	— 56 —  3					
<b>5) Cloruri:</b>						
Ag <sup>+</sup>	3	2	0,-	0,-		
Bi <sup>3+</sup>	2,5	2	1,5	0,5	0,-	0,-
Cd <sup>2+</sup>	1,5	0,5	0,-	0,-		
Cu <sup>+</sup>	3	2				
Hg <sup>2+</sup>	— 13 —  1,5 1					

Complessi	$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$	$pK_4$	$pK_5$	$pK_6$
<b>6) Fluoruri:</b>						
Al <sup>3+</sup>	6	5	4	3	1,8	1
Cr <sup>3+</sup>	5,1	4	3	0,-	0,-	0,-
Fe <sup>3+</sup>	5,2	4	3	0,-	0,-	0,-
Ti <sup>IV</sup>	6,5	4				
Zr <sup>IV</sup>	8,5	7,5	6	5		
<b>7) Ioduri:</b>						
Ag <sup>+</sup>	— 12 —  2 1					
Bi <sup>3+</sup>	— 20 —					
Cd <sup>2+</sup>	2,5	1,5	0,5	0,5		
Cu <sup>+</sup>	— 8,6 —					
Hg <sup>2+</sup>	13	11	4	2		
Pb <sup>2+</sup>	1,5	1,5	0,5	0,5		
<b>8) Ossalati:</b>						
Al <sup>3+</sup>	7	5	3	1	0,-	0,-
Fe <sup>3+</sup>	9,5	7	4	0,-	0,-	0,-
Mn <sup>3+</sup>	10	6,5	3			
<b>9) Tiocianati:</b>						
Ag <sup>+</sup>	— 8 —  0,- 0,-					
Cu <sup>2+</sup>	— 5 —  1					
Fe <sup>3+</sup>	3	2	1	0,-	0,-	0,-
Hg <sup>2+</sup>	— 18 —  2					
<b>10) EDTA:</b>						
Na <sup>+</sup>	$pK_i=2$					
Ba <sup>2+</sup>	7,9		Zn <sup>2+</sup>		$pK_i=16,5$	
Sr <sup>2+</sup>	8,7		Ni <sup>2+</sup>		18	
Mg <sup>2+</sup>	8,7		Pb <sup>2+</sup>		18,5	
Ca <sup>2+</sup>	10,7		Cu <sup>2+</sup>		18,8	
Mn <sup>2+</sup>	13,8		Hg <sup>2+</sup>		22	
Fe <sup>2+</sup>	14,4		Fe <sup>3+</sup>		24	
Co <sup>2+</sup>	16,3		Th <sup>4+</sup>		28	
Cd <sup>2+</sup>	16,5		Co <sup>3+</sup>		36	

# Composti di Coordinazione

## *Tamponamento della concentrazione degli ioni*

- Se una soluzione di ferro(III) viene trattata con ioni  $F^-$ , si forma il complesso  $FeF_6^{3-}$ , cioè effettivamente si formano i complessi  $FeF^{2+}$ ,  $FeF_2^+$ ,  $FeF_3$ ,  $FeF_4^-$ ,  $FeF_5^{2-}$ ,  $FeF_6^{3-}$ , più o meno dissociati.
- E' facile prevedere che il primo di questi complessi sia il più stabile ( $pK_1 = 5,2$ ), mentre gli altri sono gradatamente meno stabili ( $pK_2 = 4$ ,  $pK_3 = 3$ , ecc.).
- Se si considera, ad esempio, l'equilibrio  $Fe^{3+} + F^- \rightleftharpoons FeF^{2+}$ , dalla costante di instabilità:

# Composti di Coordinazione

## *Tamponamento della concentrazione degli ioni*

$$k_1 = \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{F}^-]}{[\text{FeF}^{2+}]}$$
$$[\text{F}^-] = k_1 \frac{[\text{FeF}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

- Passando ai logaritmi e ponendo  $\text{pF} = -\log [\text{F}^-]$ , si può scrivere:

$$\text{pF} = \text{pk}_1 + \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{FeF}^{2+}]}$$

- Da questa formula si deduce che una soluzione contenente allo stesso tempo ioni  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{FeF}^{2+}$  si comporta come una soluzione tampone di ioni  $\text{F}^-$ .

# Composti di Coordinazione

## *Tamponamento della concentrazione degli ioni*

- La formula precedente può essere facilmente generalizzata estendendola agli altri equilibri; il concetto di tamponamento degli ioni vale in generale per tutti i complessi.
- Del resto esiste una evidente analogia formale tra la formula delle soluzioni tampone di ioni e la formula delle soluzioni tampone di acidità:

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{C_s}{C_A}$$

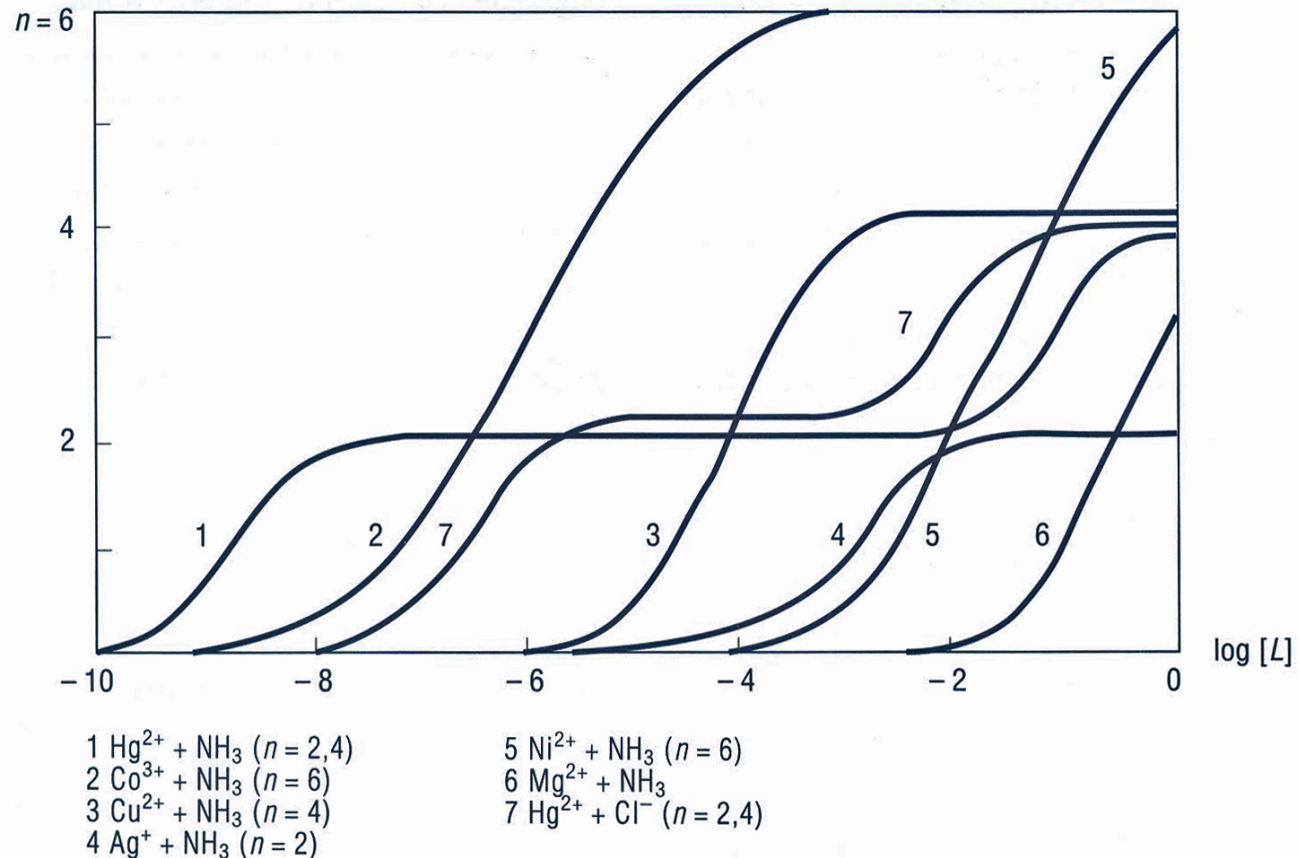
# Composti di Coordinazione

## *Tamponamento della concentrazione degli ioni*

- Se riportiamo in un grafico il numero  $n$  dei leganti L coordinati, in funzione della concentrazione del legante libero nella soluzione, si ottiene una curva da cui si può dedurre quale è la specie predominante per una determinata concentrazione del legante.
- Considerando la curva del cobalto(III), per una concentrazione  $[\text{NH}_3] \approx 1 \cdot 10^{-9} \text{M}$ , lo ione  $\text{Co}^{3+}$  comincia a fissare una prima molecola di  $\text{NH}_3$ ; quando si ha  $[\text{NH}_3] = 1 \cdot 10^{-6} \text{M}$ , predomina il complesso  $\text{Co}(\text{NH}_3)_3^{3+}$ ; quando la concentrazione di  $\text{NH}_3$  libera diventa  $> 1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , tutto il cobalto è sotto forma di  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ .

# Composti di Coordinazione

## *Tamponamento della concentrazione degli ioni*



**Il numero di coordinazione e la concentrazione dei leganti**



# Composti di Coordinazione

## *Tamponamento della concentrazione degli ioni*

- Le concentrazioni delle varie specie presenti in soluzione sono legate tra loro dalle costanti di equilibrio:

$$K_{i,n} = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_{n-1}^{3+}] [\text{NH}_3]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_n^{3+}]}$$

- Ciò significa che, a meno che non sia presente un eccesso di ammoniaca, la concentrazione di  $\text{NH}_3$  libera è determinata dalla concentrazione totale del cobalto(III) e dalla concentrazione totale di  $\text{NH}_3$ .

# Composti di Coordinazione

## *Tamponamento della concentrazione degli ioni*

- In altri termini, la concentrazione di  $\text{NH}_3$  si stabilizza ad un valore ben definito, con un meccanismo molto simile a quello che regola il pH in una soluzione tampone.
- In questo caso, infatti, la debole concentrazione degli  $\text{H}^+$  è determinata dalla concentrazione dell'acido e della base che costituiscono il tampone stesso.
- Alcuni cationi formano con l'ammoniaca complessi più deboli, come ad esempio il magnesio, mentre per altri, es. mercurio(II), alcuni complessi intermedi sono decisamente più stabili.

# Composti di Coordinazione

## *Effetto della concentrazione del legante*

- Quanto più grande è la concentrazione del legante, tanto più piccola risulta essere la concentrazione del catione libero.
- Se una soluzione di ioni  $\text{Fe}^{3+}$  viene trattata con una soluzione di ioni  $\text{F}^-$ , si forma, come detto, il complesso  $\text{FeF}_6^{3-}$ .
- Dall'espressione della costante di instabilità

$$K_i = \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{F}^-]^6}{[\text{FeF}_6^{3-}]}$$

si nota che quanto maggiore è la concentrazione degli ioni  $\text{F}^-$ , tanto minore diventa la concentrazione di  $\text{Fe}^{3+}$ .

# Composti di Coordinazione

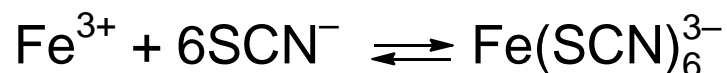
## *Effetto della concentrazione del legante*

- In generale, quando uno ione è impegnato in un complesso, le sue reazioni analitiche risultano più o meno impedito, in quanto, come si suol dire, lo ione è mascherato.

# Composti di Coordinazione

## *Effetto della concentrazione del legante: ricerca del ferro*

- Se una soluzione di ferro(III) viene trattata con una piccola quantità di tiocianato alcalino, si forma il complesso tiocianoferrato  $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$ , secondo l'equilibrio globale:



- Il complesso non è molto stabile ( $\text{p}K_i = 6$ ), ma è intensamente colorato in rosso, tanto che viene utilizzato per la ricerca del ferro(III).
- L'intensità del colore può dare un'indicazione della concentrazione del complesso.

## Composti di Coordinazione

### *Effetto della concentrazione del legante: ricerca del ferro*

- Se si aggiunge una maggiore quantità di tiocianato, la concentrazione del complesso aumenta ed il colore rosso risulta più intenso.
- Di qui la regola di eseguire la ricerca del ferro(III) usando come reattivo il tiocianato alcalino solido o in soluzione concentrata.
- E' interessante notare che, in generale, quanto minore è la costante dielettrica del solvente, tanto minore risulta il grado di dissociazione del complesso e quindi tanto maggiore risulta la sua stabilità.

# Composti di Coordinazione

## *Effetto della concentrazione del legante: ricerca del ferro*

- Pertanto, se si aggiunge alla soluzione di tiocianato ferrico una certa quantità di acetone, di alcol o di etere, che hanno una costante dielettrica minore dell'acqua, si aumenta la sensibilità della reazione.

# Composti di Coordinazione

## *Effetti della diluizione*

- Quanto più diluita è la soluzione, tanto più dissociato risulta il complesso.
- Si può dimostrare, infatti, che la dissociazione di un complesso è inversamente proporzionale alla concentrazione.
- In particolare, nel caso di un complesso di costante  $K_i$ , per piccoli valori del grado di dissociazione  $\alpha$ , si può scrivere:

$$K_i = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{(1 - \alpha) C} \approx \alpha^2 C$$



# Composti di Coordinazione

## *Effetti della diluizione*

- Se si hanno in soluzione vari complessi, si può distruggerli l'uno dopo l'altro per diluizione: resteranno soltanto i più stabili.
- Nel caso del tiocianoferrato, diluendo la soluzione, il colore rosso schiarisce, cioè il complesso viene a dissociarsi.

# Composti di Coordinazione

## *Influenza della forza ionica*

- Se la forza ionica della soluzione è elevata, cioè se nella soluzione vi è un'elevata concentrazione di ioni (estranei o comuni), i coefficienti  $f$  di attività del complesso e degli ioni da esso derivanti assumono valori sensibilmente inferiori all'unità.
- In tal caso la costante di dissociazione effettiva — cioè la costante che si ottiene considerando le attività anziché le concentrazioni — non coincide più con la costante di dissociazione  $K_f$ .

# Composti di Coordinazione

## *Effetto mascherante dei complessi*

- Quanto più stabile è un complesso, tanto più difficile è riconoscerne gli ioni mediante i reattivi analitici, cioè, come si suol dire, tanto più mascherati sono gli ioni.
- Ad esempio, prepariamo una soluzione di  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (incolore), dividiamola in varie porzioni e aggiungiamo a ciascuna di queste un diverso complessante del ferro(III), per esempio ioni cloruri, fluoruri e ossalati.

# Composti di Coordinazione

## *Effetto mascherante dei complessi*

- Con  $\text{Cl}^-$ , si ha:  $\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}^{2+}$   $pK_i = 1,5$
  - con ioni  $\text{F}^-$ , si ha:  $\text{Fe}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{FeF}^{2+}$   $pK_i \approx 12$
  - con ioni  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , si ha:  $\text{Fe}^{3+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$   $pK_i \approx 22$
  - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$   $pK_i \approx 40$
- Come risulta dai valori crescenti dei  $pK_i$ , questi complessi sono elencati in ordine di stabilità crescente, cioè in essi lo ione  $\text{Fe}^{3+}$  è gradatamente più mascherato.
  - Ciò si può mettere in evidenza aggiungendo tiocianato, che reagisce con gli ioni  $\text{Fe}^{3+}$  formando  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  di colore rosso.

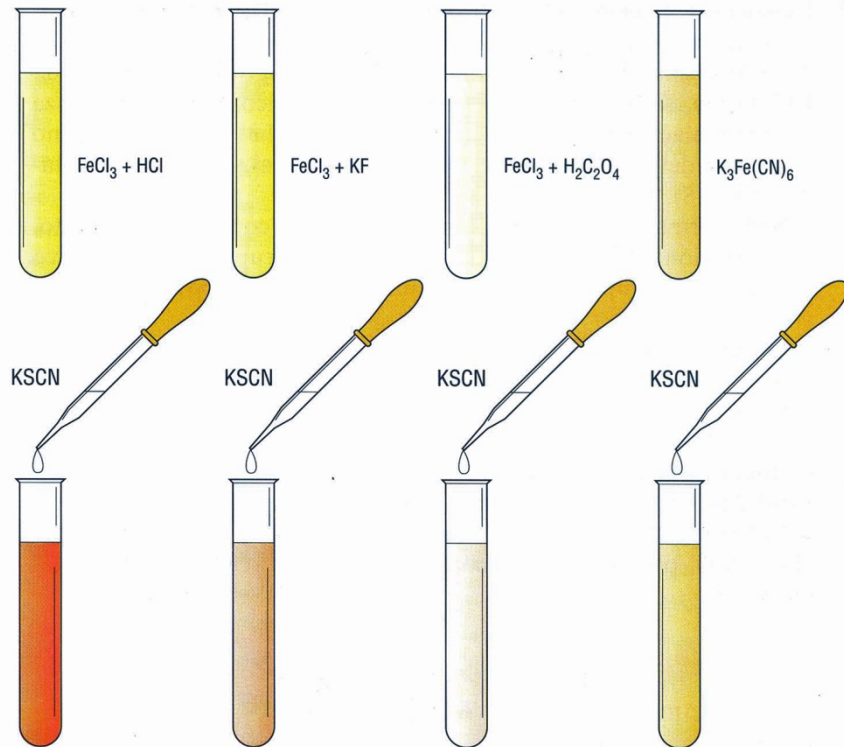
# Composti di Coordinazione

## *Effetto mascherante dei complessi*

- Per aggiunta di una determinata quantità di tiocianato, si ottiene una colorazione rossa tanto più intensa quanto maggiore è la concentrazione di  $\text{Fe}^{3+}$ , cioè quanto meno stabile è il complesso.
- Di conseguenza, la colorazione rossa sarà massima con la soluzione cloridrica e minima in una soluzione di  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , dove non è addirittura più possibile mettere in evidenza il ferro.

# Composti di Coordinazione

## *Effetto mascherante dei complessi*



L'effetto mascherante dei complessi. Soluzioni di ioni  $\text{Fe}^{3+}$  contenenti vari complessanti vengono trattate con  $\text{KSCN}$ ; il composto  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  di colore rosso vivo si forma più facilmente nella soluzione cloridrica.

# Composti di Coordinazione

## *Effetto mascherante dei complessi: applicazioni*

- L'acido etilendiamminotetraacetico (EDTA) forma complessi con quasi tutti i cationi.
- Tuttavia, i complessi con i cationi alcalino-terrosi sono relativamente poco stabili; sicché in determinate condizioni è possibile precipitare solo questi ultimi.
- Il calcio, ad esempio, si può riconoscere per precipitazione con ossalato alcalino, a  $\text{pH} \geq 5$ ; gli ioni estranei che potrebbero precipitare come ossalati o come idrossidi vengono mascherati mediante EDTA.

# Composti di Coordinazione

## *Effetto mascherante dei complessi: applicazioni*

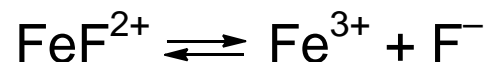
- Per impedire che venga complessato anche il calcio, si può aggiungere un eccesso di  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , dal momento che l'alluminio viene complessato più fortemente del calcio ma meno fortemente degli altri ioni estranei.
- Infine, dopo aver tamponato la soluzione con  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$  si aggiunge l'ossalato alcalino che precipita il calcio come  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ .



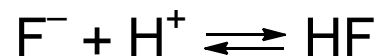
# Complessi e Acidità

## *Stabilità dei complessi in funzione del pH*

- Gli ioni  $\text{Fe}^{3+}$  reagiscono con gli ioni  $\text{F}^-$  formando il complesso  $\text{FeF}^{2+}$ , il quale si dissocia secondo l'equilibrio:



- D'altra parte, in soluzione acquosa, gli ioni  $\text{F}^-$  partecipano all'equilibrio con gli ioni  $\text{H}^+$ , secondo la reazione:



- Se alla soluzione del complesso si aggiunge un acido forte, il secondo equilibrio si sposta verso destra, provocando una diminuzione degli ioni  $\text{F}^-$ .

# Complessi e Acidità

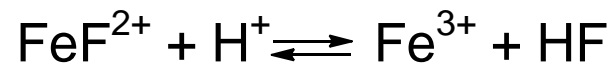
## *Stabilità dei complessi in funzione del pH*

- La diminuzione degli ioni  $F^-$  richiede che altri se ne formino a spese del complesso  $FeF^{2+}$ , sicché anche il primo equilibrio si sposta verso destra.
- Pertanto, un aumento di ioni  $H^+$  provoca la dissociazione del complesso, con conseguente aumento di  $[Fe^{3+}]$ .
- Reciprocamente, se una soluzione di HF viene trattata con ioni  $Fe^{3+}$ , gli equilibri si spostano entrambi verso sinistra: si ha, pertanto, la dissociazione di HF con conseguente aumento di  $[H^+]$ .

# Complessi e Acidità

## *Stabilità dei complessi in funzione del pH*

- Questo duplice comportamento può essere schematizzato nell'equilibrio globale:



- Da questo si può dedurre che quanto maggiore è la concentrazione degli ioni  $\text{H}^+$ , tanto maggiore è la distruzione del complesso.
- D'altra parte, quanto maggiore è la concentrazione di  $\text{Fe}^{3+}$ , tanto più dissociato risulta HF.

# Complessi e Acidità

## *Stabilità dei complessi in funzione del pH*

- In generale, la concentrazione del catione  $\text{Me}^{n+}$  in funzione di  $[\text{H}^+]$  è data dalla relazione:

$$[\text{Me}^{n+}] = \sqrt{K_i \cdot C_c (1 + [\text{H}^+]/K_A)}$$

dove  $C_c$  è la concentrazione iniziale del complesso.

- Dalla suddetta relazione è possibile osservare che la concentrazione del catione libero è direttamente proporzionale alla costante di instabilità del complesso, alla concentrazione totale e all'acidità, mentre è inversamente proporzionale alla costante  $K_A$  dell'acido.

# Complessi e Acidità

## *Stabilità dei complessi in funzione del pH*

- E' interessante notare che questa relazione è analoga alla formula che dà la solubilità dei sali al variare del pH:

$$[Me^{n+}] = \sqrt{K_i \cdot C_c (1 + [H^+]/K_A)} \quad [M^+] = \sqrt{Ps (1 + [H^+]/K_A)}$$

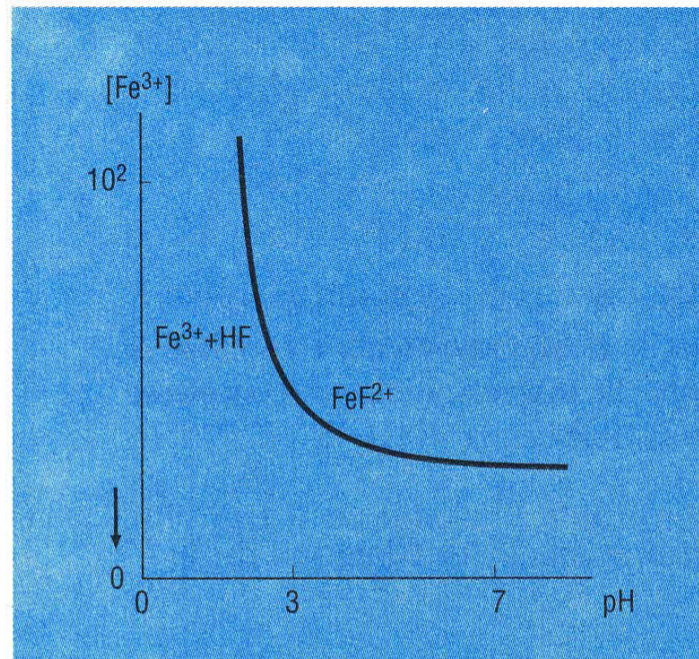
# Complessi e Acidità

## *Stabilità dei complessi in funzione del pH*

- 1. Influenza del pH. Quando si ha  $[H^+] < K_A$  (ossia  $pH > pK_A$ ), il termine  $[H^+]/K_A$  nella relazione risulta trascurabile e quindi il pH non ha sostanzialmente nessuna influenza.
- Quando si ha  $[H^+] > K_A$  (ossia  $pH < pK_A$ ), risulta che la concentrazione del catione libero aumenta all'aumentare di  $[H^+]$ .
- Nel caso del complesso  $FeF^{2+}$  si ha che  $pK_A = 3$  e, quindi, la concentrazione di  $Fe^{3+}$  diventa notevole a  $pH < 3$ .

# Complessi e Acidità

## *Stabilità dei complessi in funzione del pH*



Dissociazione del complesso  $FeF^{2+}$  al variare del pH

# Complessi e Acidità

## *Stabilità dei complessi in funzione del pH*

- Si può dunque definire un pH al di sotto del quale il complesso comincia ad essere distrutto e al di sopra del quale lo stesso può essere considerato stabile.



# Complessi e Acidità

## *Stabilità dei complessi in funzione del pH*

- 2. Influenza di  $K_A$ . Il pH a partire dal quale il complesso comincia ad essere distrutto, è uguale al  $pK_A$ .
- Pertanto, nel caso di complessi con gli anioni deboli, come l'acido solfidrico ( $pK_{A2} = 15$ ), l'acido fosforico ( $pK_{A3} = 12$ ), ecc., la distruzione del complesso comincia quando la soluzione è ancora basica.
- I complessi con anioni derivanti da acidi forti, come  $Cl^-$ ,  $I^-$ ,  $SCN^-$ , ecc., sono, invece, praticamente insensibili alle variazioni del pH.

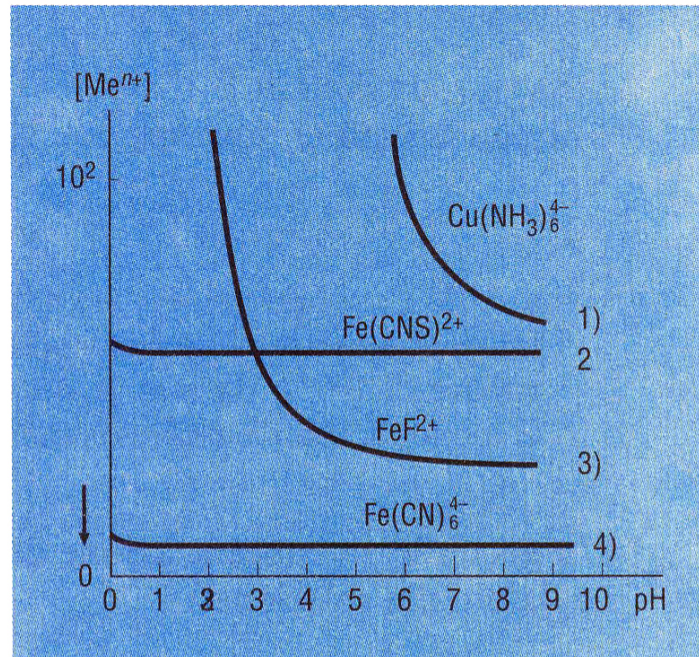
# Complessi e Acidità

## *Stabilità dei complessi in funzione del pH*

- 3. Influenza di  $K_f$ . I complessi poco stabili, quali quelli con  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , ecc., vengono distrutti facilmente dagli acidi.
- I complessi molto stabili, come  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ , ecc., non vengono distrutti apprezzabilmente neanche a  $\text{pH} = 0$ .

# Complessi e Acidità

## *Stabilità dei complessi in funzione del pH*



**Dissociazione di vari complessi al variare del pH (valori approssimativi)**

- 1) Complesso poco stabile;
- 2) complesso poco stabile derivante da acido forte;
- 3) complesso stabile derivante da acido debole;
- 4) complesso molto stabile.

# Complessi e Acidità

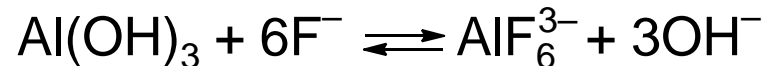
## *Stabilità dei complessi in funzione del pH*

- 4. Influenza di un eccesso di legante. Per aggiunta di un eccesso di legante, la concentrazione dei cationi liberi tende a diminuire.
- Di conseguenza, il pH al quale comincia la distruzione del complesso può scendere a valori più bassi.
- Ad esempio, il complesso  $\text{FeF}^{2+}$ , in eccesso di ioni  $\text{F}^-$ , può resistere anche a  $\text{pH} < 3$ .

# Complessi e Acidità

## *Influenza della formazione di un complesso sul pH*

- Come il pH della soluzione influisce sulla formazione dei complessi, così la formazione dei complessi influisce sul pH.
- Ad esempio, se si tratta l'idrossido di alluminio con una soluzione di ioni fluoruro, si forma il complesso  $\text{AlF}_6^{3-}$  secondo la reazione:



- A causa degli ioni  $\text{OH}^-$  che si liberano, il pH della soluzione tende ad aumentare.

# Complessi e Acidità

## *Influenza della formazione di un complesso sul pH*

- Tale reazione può essere sfruttata da un punto di vista analitico per distinguere l'alluminio dallo zinco.
- L'alluminio, come visto, reagisce con gli ioni fluoruro, facendo aumentare il pH.
- Al contrario, lo zinco in presenza di ioni fluoruro non reagisce, sicché il pH resta invariato.
- Utilizzando un apposito indicatore (es., fenolftaleina) è possibile distinguere l'alluminio dallo zinco, in quanto il primo fa virare l'indicatore.

# Complessi e Acidità

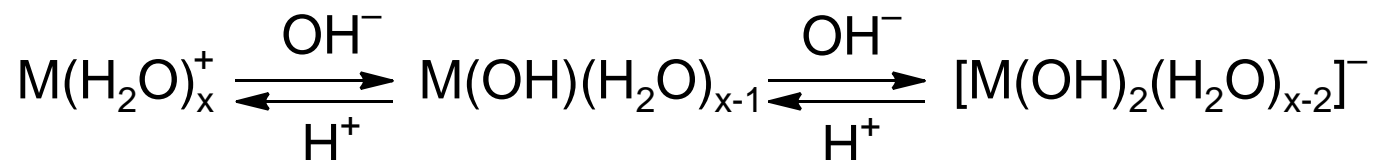
## *Complessi con gli ioni dell'acqua*

- Nelle soluzioni acquose, l'acqua e gli ioni che da essa derivano hanno un'importanza particolare.
- Agli effetti della formazione dei complessi, si può dire che dall'acqua possono derivare ioni  $H^+$ , ioni  $OH^-$  e ovviamente molecole  $H_2O$ .
- Tutti gli ioni in soluzione acquosa sono *acquoioni*, cioè sono complessi con il legante  $H_2O$ ; inoltre, molti ioni formano *idrossometallati*, cioè complessi con gli ioni  $OH^-$ .

# Complessi e Acidità

## *Complessi con gli ioni dell'acqua*

- Tali complessi, dato il tipo di leganti, sono particolarmente influenzati dal pH.
- Si consideri, ad esempio, un catione  $M^+$ , che in soluzione è presente nella forma idrata  $M(H_2O)_x^+$ .
- Nella soluzione si possono avere vari equilibri che si possono indicare come segue:





# Complessi e Acidità

## *Complessi con gli ioni dell'acqua*

- Per aggiunta di ioni  $H^+$ , tali equilibri si spostano verso sinistra, dimodoché, partendo da una soluzione alcalina e aumentando gradatamente l'acidità, si ha:
  - inizialmente, si forma l'anione idrossometallato  $[M(OH)_2(H_2O)_{x-2}]^-$ , che solitamente si indica con  $M(OH)_2^-$ ;
  - successivamente, si forma l'idrossido;
  - infine, si forma il catione  $M^+$  idrato, dove l'acqua di idratazione solitamente non viene indicata.

# Complessi e Acidità

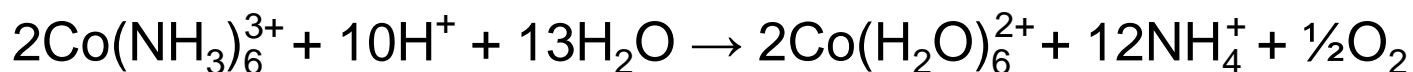
## *Velocità di reazione dei complessi*

- Un complesso, indipendentemente dalla sua stabilità, può reagire con maggiore o minore velocità, vale a dire i suoi leganti possono essere sostituiti più o meno velocemente.
- I complessi che reagiscono velocemente vengono detti labili, mentre quelli che reagiscono più lentamente sono noti come inerti.
- In molti casi, i complessi stabili sono anche inerti ed i complessi instabili sono anche labili, anche se non è sempre così.

# Complessi e Acidità

## *Velocità di reazione dei complessi*

- Ad esempio, il complesso  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ , stabile in soluzione basica, è assolutamente instabile in soluzione acida, dove si decompone secondo la reazione:



- Ciononostante, il complesso  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  può rimanere in soluzione acida anche per diverse ore, perché la sua velocità di decomposizione è bassa.
- Pertanto, il complesso  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  in soluzione acida è instabile ma inerte.

# Complessi e Acidità

## *Velocità di reazione dei complessi*

- La labilità e l'inerzia dei complessi dipendono molto dalle dimensioni e dalla carica dell'atomo centrale.
- Infatti, gli ioni piccoli con carica elevata formano generalmente complessi inerti, oltreché stabili.
- Tuttavia, di fondamentale importanza risulta essere anche la struttura elettronica dell'atomo centrale.
- In linea generale, si può dire che i complessi in cui l'atomo centrale non possiede elettroni *d* (es.,  $\text{Ca}(\text{EDTA})^{2-}$ ) sono labili.

# Complessi e Acidità

## *Velocità di reazione dei complessi*

- Tra i complessi labili vi sono anche quelli in cui l'atomo centrale non possiede elettroni d negli orbitali  $e_g$ , i quali sono diretti verso i 6 leganti, es.  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  ( $t_{2g}^3 e_g^2$ ),  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  ( $t_{2g}^5 e_g^2$ ),  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  ( $t_{2g}^6 e_g^2$ ).
- Tra i complessi inerti, invece, vi sono quelli ottaedrici  $d^3$ ,  $d^4$ ,  $d^5$  e  $d^6$  a basso spin, es.  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  ( $t_{2g}^3$ ),  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  ( $t_{2g}^5$ ),  $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$  ( $t_{2g}^6$ ).

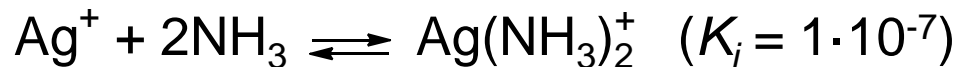
# Complessi e Precipitazione

## *Precipitazione di un composto insolubile*

- Gli ioni  $\text{Ag}^+$  reagiscono in soluzione acquosa con gli ioni  $\text{Cl}^-$  formando  $\text{AgCl}$ , il quale si dissocia secondo l'equilibrio:



- Se si aggiunge ammoniaca, questa sottrae ioni  $\text{Ag}^+$  per formare il complesso  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  secondo la reazione:



- La sottrazione di ioni  $\text{Ag}^+$  richiede che altri se ne formino a spese del cloruro d'argento indisciolto.

# Complessi e Precipitazione

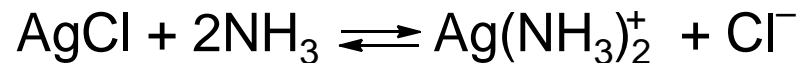
## *Precipitazione di un composto insolubile*

- Questo processo, con una sufficiente quantità di ammoniaca, continua sino alla completa dissoluzione del cloruro d'argento.
- Si consideri, adesso, il caso inverso, cioè si prenda in considerazione una soluzione contenente il complesso  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ .
- Se si aggiungono ioni  $\text{Cl}^-$  in quantità sufficiente, questi reagiscono con gli ioni  $\text{Ag}^+$  per formare  $\text{AgCl}$ , dimodochè entrambi gli equilibri si spostano verso sinistra.

# Complessi e Precipitazione

## *Precipitazione di un composto insolubile*

- Di conseguenza, il complesso  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  si decompone e gli ioni  $\text{Ag}^+$  precipitano in forma di  $\text{AgCl}$ .
- Gli equilibri suddetti possono essere riassunti nell'equilibrio globale:



- Un eccesso di complessante favorisce la formazione del complesso e fa solubilizzare il precipitato.
- Un eccesso di precipitante distrugge il complesso e favorisce la formazione del precipitato.



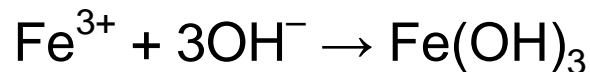
# Complessi e Precipitazione

## *Precipitazione di un composto insolubile: $K_i$*

- Si consideri una soluzione contenente ioni  $\text{Fe}^{3+}$  in presenza di ioni  $\text{F}^-$ .
- Si ha la formazione del complesso  $\text{FeF}^{2+}$  che è dissociato secondo l'equilibrio:



- Per aggiunta di ioni  $\text{OH}^-$  si ha la reazione:



che porta alla precipitazione dell'idrossido insolubile.

# Complessi e Precipitazione

## *Precipitazione di un composto insolubile: $K_i$*

- Si può affermare che il pH di precipitazione dell'idrossido dà una misura della stabilità del complesso.
- Infatti, la concentrazione degli ioni  $H^+$  è legata direttamente alla concentrazione degli  $OH^-$ , e questa, a sua volta, è correlata direttamente alla concentrazione di  $Fe^{3+}$  mediante la relazione:

$$P_s = [Fe^{3+}] [OH^-]^3$$

- Pertanto, il pH di precipitazione di  $Fe(OH)_3$  è legato direttamente alla concentrazione degli ioni  $Fe^{3+}$  liberi, e quindi alla stabilità del complesso.

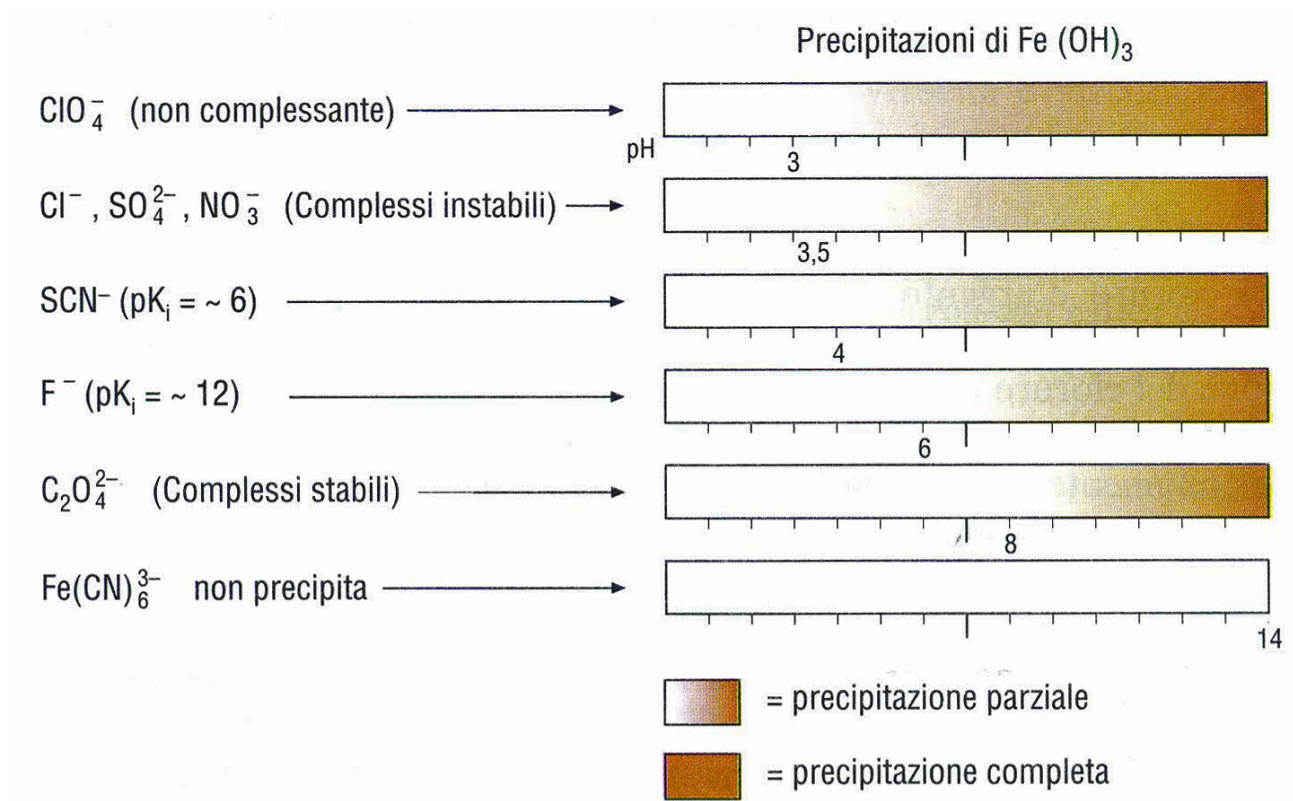
# Complessi e Precipitazione

## *Precipitazione di un composto insolubile: $K_i$*

- Quanto minore è  $[\text{Fe}^{3+}]$ , tanto più alto è il pH di precipitazione dell'idrossido.
- Pertanto, nelle soluzioni di  $\text{Fe}^{3+}$  0,01 M, la precipitazione dell'idrossido di ferro(III), in assenza di complessanti, avviene a  $\text{pH} \approx 3$ .
- Tuttavia, in presenza di una sufficiente quantità di complessanti la precipitazione dell'idrossido avviene ad un valore di pH che è tanto più alto quanto più stabile è il complesso formatosi.

# Complessi e Precipitazione

## *Precipitazione di un composto insolubile: $K_i$*



Il pH di precipitazione di  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  in presenza di vari complessanti

# Complessi e Precipitazione

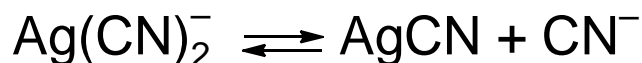
## *Precipitazione di un composto insolubile: $K_i$*

- In generale, quanto più è stabile un complesso, tanto più è difficile ottenere la precipitazione degli ioni costituenti.

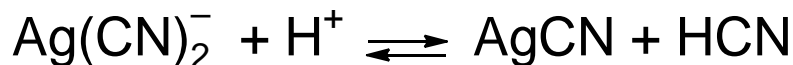
# Complessi e Precipitazione

## *Precipitazione di un composto insolubile: pH*

- La distruzione dei complessi per effetto del pH può essere favorita dalla formazione di precipitati.
- Ad esempio, si consideri la reazione:



- Per aggiunta di acido, l'equilibrio della reazione si sposta verso destra e si ha:

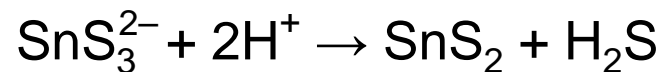


cioè il complesso  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  viene distrutto e contemporaneamente precipita  $\text{AgCN}$  o meglio  $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ .

# Complessi e Precipitazione

## *Precipitazione di un composto insolubile: pH*

- Un esempio analogo si ha nella precipitazione dei solfuri di arsenico, di antimonio e di stagno(IV) dalla soluzione dei corrispondenti solfosali, per aggiunta di acidi:



# Complessi e Precipitazione

## *Reazioni dei tiocomposti*

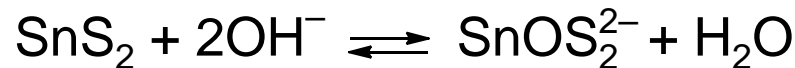
- I solfosali o tiosali non sempre si possono considerare come complessi veri e propri.
- In alcuni casi la loro struttura non è nota, mentre in altri la loro dissociazione presenta aspetti particolari.
- Tuttavia, essi possono reagire in modo del tutto analogo ai complessi.
- I solfuri di  $\text{As}^{\text{III}}$ ,  $\text{As}^{\text{V}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{V}}$  e  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  hanno carattere di solfoanidridi, cioè sono le anidridi dei corrispondenti solfoacidi.



# Complessi e Precipitazione

## *Reazioni dei tiocomposti*

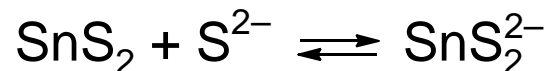
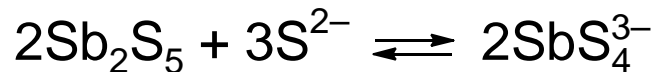
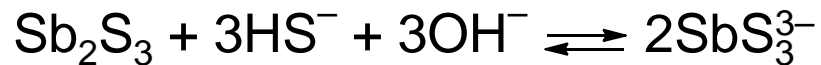
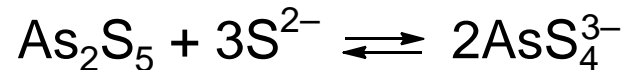
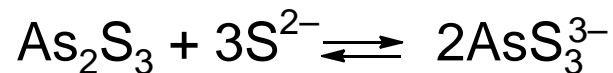
- Essi, pertanto, si sciolgono negli alcali caustici formando sali e solfosali; ad esempio:



# Complessi e Precipitazione

## *Reazioni dei tiocomposti*

- Anche in presenza di una forte concentrazioni di ioni  $S^{2-}$ , quale si può avere in una soluzione di solfuro alcalino o ammonico, queste solfoanidridi si sciolgono formando solfosali, ad esempio:



# Complessi e Precipitazione

## *Reazioni dei tiocomposti*

- Profittando di queste proprietà, i solfuri che vengono precipitati al secondo gruppo possono essere suddivisi in :
  - solubili nel solfuro ammonico (solfoanidridi): solfuri di arsenico(III), arsenico(V), antimonio(III), antimonio(V), stagno(IV);
  - insolubili nel solfuro ammonico (solfossidi): solfuri di mercurio, piombo, rame, cadmio, bismuto e stagno(II).
- E' da notare che il solfuro di stagno(IV) si scioglie nel solfuro ammonico, mentre quello di stagno(II) non è solubile.

# Complessi e Precipitazione

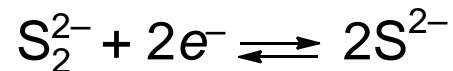
## *Reazioni dei tiocomposti*

- Per sciogliere il solfuro di stagno(II) è necessario ossidarlo a  $\text{SnS}_2$ .
- A tale scopo, anziché il solfuro ammonico  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , si usa il polisolfuro ammonico  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ , dove  $x = 2, 3, 4$ .
- Quest'ultimo si prepara sciogliendo il 2% di zolfo in una soluzione di solfuro ammonico; il polisolfuro si forma anche per spontanea ossidazione del solfuro ammonico col passare dei giorni.
- Il polisolfuro ammonico è un debole ossidante in quanto gli ioni polisolfuri si riducono a solfuro.

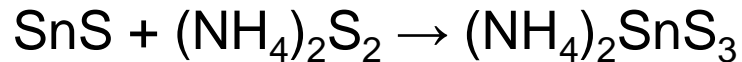
# Complessi e Precipitazione

## *Reazioni dei tiocomposti*

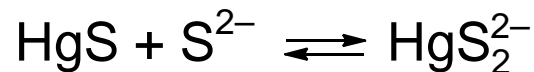
- Ad esempio:



sicché si ha:



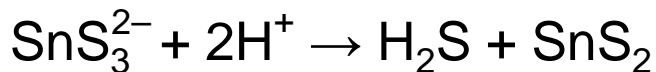
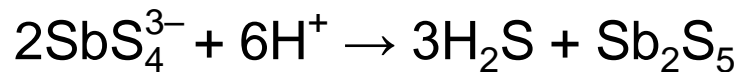
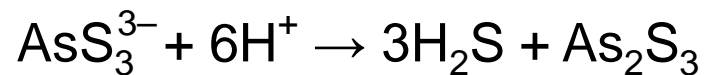
- Il solfuro di Hg<sup>II</sup> si scioglie solo in un eccesso di solfuro alcalino:



# Complessi e Precipitazione

## *Reazioni dei tiocomposti*

- Per trattamento con acidi, tutti gli equilibri suddetti si spostano verso sinistra ed i solfuri precipitano; ad esempio:



- Per spiegare la distinzione dei solfuri in solfossidi e solfoanidridi si può prendere in considerazione il potenziale di ionico dei vari cationi, ossia il rapporto  $z/r$ , tra la carica  $z$  ed il suo raggio effettivo  $r$ .

# Complessi e Precipitazione

## *Reazioni dei tiocomposti*

- Gli ioni che hanno la medesima struttura elettronica esterna ed un basso potenziale ionico, formano solfuri basici (solfossidi).
- Al contrario, gli ioni aventi un potenziale ionico elevato formano solfuri acidi (solfoanidridi) che si sciolgono nelle basi o nei solfuri acidi per formare tiosali.
- Si può dire anche che i solfuri degli elementi più elettronegativi (As, Sb, Sn<sup>IV</sup>) formano tiosali, mentre i solfuri degli elementi meno elettronegativi non danno questo tipo di composti.

# Complessi e Precipitazione

## Reazioni dei tiocomposti

### Solfuri acidi e basici

Ioni	Struttura elettronica	Potenziale ionico (z/r)	Tipo di solfuro
$\text{Cu}^+$ $\text{Cd}^{2+}$ $\text{Hg}^{2+}$ (*)	18 elettroni	1,8 - 2,0	basico
$\text{Sn}^{2+}$ $\text{Pb}^{2+}$ $\text{Bi}^{3+}$	18 + 2 elettroni	1,0 - 2,5	basico
$\text{As}^{\text{V}}$ $\text{Sb}^{\text{V}}$ $\text{Sn}^{\text{IV}}$ (**)	18 elettroni	5,6 - 10,5	acido
$\text{As}^{\text{III}}$ $\text{Sb}^{\text{III}}$	18 + 2 elettroni	3,3 - 4,4	acido

(\*) A questi ioni si possono aggiungere  $\text{Ag}^+$  ( $z/r = 0,79$ ) e  $\text{Zn}^{2+}$  ( $z/r = 2,7$ ).

(\*\*) A questi ioni si può aggiungere  $\text{Ge}^{\text{IV}}$  ( $z/r = 7,5$ ).



# Complessi e Precipitazione

## *Reazioni dei tiocomposti*

Formazione di tiosali

Elemento	Elettronegatività	Reazione del solfuro
As <sup>III</sup>	2,2	forma tiosali
Sb <sup>III</sup>	1,9	forma tiosali
Sn <sup>IV</sup>	1,9	forma tiosali
Hg <sup>II</sup>	~1,9	può formare tiosali
Bi <sup>III</sup>	1,8	non forma tiosali
Cu <sup>II</sup>	1,7	non forma tiosali
Pb <sup>II</sup>	1,7	non forma tiosali
Sn <sup>II</sup>	1,6	non forma tiosali
Cd <sup>II</sup>	1,6	non forma tiosali

# Complessi e Precipitazione

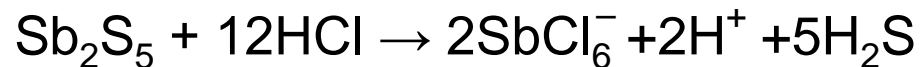
## *Reazioni dei tiocomposti*

- Il mercurio è un caso limite; esso, infatti, ha un'elettronegatività relativamente elevata ( $\sim 1,9$ ) e, pertanto, il solfuro HgS, in una soluzione di solfuro alcalino, può sciogliersi, ammesso che la concentrazione degli ioni  $S^{2-}$  sia sufficientemente elevata.
- Come già detto, per graduale aggiunta di acido, gli equilibri precedenti si spostano verso sinistra ed i solfuri precipitano.
- Così da una soluzione contenente tioarseniato, tioantimoniato e tiostannato, per aggiunta di acido cloridrico, riprecipitano i solfuri  $As_2S_5$ ,  $Sb_2S_5$  e  $SnS_2$ .

# Complessi e Precipitazione

## *Reazioni dei tiocomposti*

- C'è, tuttavia, da osservare che, continuando ad aggiungere acido cloridrico (concentrato ed in eccesso), i solfuri di antimonio e di stagno si ridisciolgono formando clorometallati, mentre il solfuro di arsenico resta indisciolto:



- Questo diverso comportamento si spiega tenendo presente che la solubilità dei solfuri dipende non solo dal prodotto di solubilità del solfuro, ma anche dalla stabilità dei complessi cloridrici.

# Complessi e Precipitazione

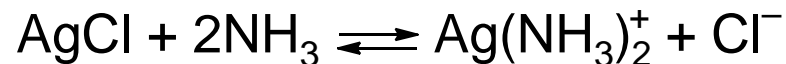
## *Reazioni dei tiocomposti*

- Come regola generale, si può dire che, quanto più è elettronegativo il metallo (cioè quanto minore è la differenza di elettronegatività fra metallo e cloro), tanto più stabile è il complesso.
- Tuttavia, poiché il cloro è più elettronegativo dello zolfo, la stabilità dei complessi varia relativamente poco, mentre la solubilità dei solfuri varia in modo più marcato.
- Così, i vari solfuri, quando vengono trattati con acido cloridrico, si sciolgono in misura diversa e non sempre prevedibile.

# Complessi e Precipitazione

## *Dissoluzione di un precipitato e formazione di complessi*

- Il cloruro di argento è solubile in ammoniaca secondo la reazione:



- Se supponiamo che, a ridissoluzione completa, si abbia una concentrazione di  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 1 \cdot 10^{-2}$ , deve essere che  $[\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-2}$ .
- Pertanto, essendo  $P_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-10}$ , è possibile calcolare che  $[\text{Ag}^+] = 1 \cdot 10^{-8}$ .

# Complessi e Precipitazione

## *Dissoluzione di un precipitato e formazione di complessi*

- Dalla costante di instabilità del complesso:

$$K_i = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = 1 \cdot 10^{-7}$$

sostituendo a  $[\text{Ag}^+]$  e a  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$  i rispettivi valori, si calcola che  $[\text{NH}_3] = 0,3 \text{ N}$ .

- Pertanto, la ridissoluzione del cloruro d'argento ( $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ ) è completa in ammoniaca  $0,3 \text{ N}$  (1 litro).

# Complessi e Precipitazione

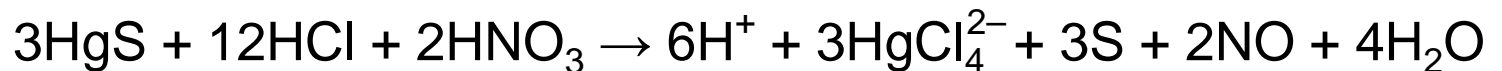
## *Dissoluzione di un precipitato e formazione di complessi*

- Quanto meno solubile è il composto precipitato, tanto più difficilmente esso forma complessi, cioè tanto più difficilmente si ridiscioglie.
- AgCl ( $P_s = 1 \cdot 10^{-10}$ ) si scioglie completamente in ammoniaca 0,3N; AgBr ( $P_s = 1 \cdot 10^{-13}$ ) si scioglie completamente solo in ammoniaca 3 N; AgI ( $P_s = 1 \cdot 10^{-16}$ ) non si scioglie apprezzabilmente neanche in ammoniaca concentrata.

# Complessi e Precipitazione

## *Applicazioni: solfuro di mercurio*

- Alcuni solfuri, come quello di cadmio, sono solubili in acido cloridrico; altri, come il solfuro di arsenico, si sciolgono in acido nitrico.
- Il solfuro di mercurio(II), HgS, non è solubile né in acido cloridrico né tanto meno in acido nitrico, ma è solubile in acqua regia secondo la reazione:



in quanto è necessaria l'azione complessante dello ione  $\text{Cl}^-$  e ossidante di  $\text{HNO}_3$ .



# Complessi e Precipitazione

## *Applicazioni: solfuro di mercurio*

- Si prendano in considerazione gli equilibri:



- Gli ioni  $\text{S}^{2-}$  provenienti dal primo equilibrio vengono ossidati dall'acido nitrico formando zolfo (o solfato).
- Gli ioni  $\text{Hg}^{2+}$  che contemporaneamente si liberano vengono impegnati nel secondo equilibrio formando il complesso  $\text{HgCl}_4^{2-}$ .

# Complessi e Precipitazione

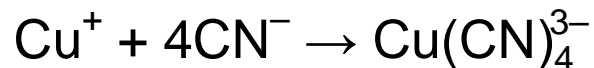
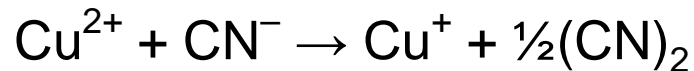
## *Applicazioni: solfuro di mercurio*

- In assenza di  $\text{HNO}_3$ , entrambi gli equilibri sono spostati a sinistra; in assenza di  $\text{HCl}$ , l'ossidazione degli ioni solfuro risulta estremamente lenta.

# Complessi e Precipitazione

## *Applicazioni: separazione del rame dal cadmio*

- Nelle soluzioni contenenti rame(II) e cadmio(II) si può riconoscere il cadmio precipitandolo come solfuro, dopo aver mascherato il rame(II) mediante cianuro.
- Infatti, il rame(II) reagisce con il cianuro riducendosi a rame(I) e formando un complesso cianocuprato(I), secondo la reazione:



# Complessi e Precipitazione

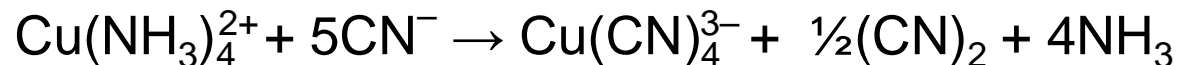
## *Applicazioni: separazione del rame dal cadmio*

- Per la grande stabilità del complesso ( $pK_i \approx 28$ ), la concentrazione degli ioni  $\text{Cu}^+$  liberi diventa tanto piccola che la precipitazione del rame come solfuro di rame(I) risulta impossibile.
- Nelle medesime condizioni, il cadmio, che forma con il cianuro complessi analoghi ma meno stabili ( $pK_i \approx 17$ ), precipita con  $\text{H}_2\text{S}$  come  $\text{CdS}$ .
- Pertanto, in presenza di un eccesso di  $\text{KCN}$ , risulta possibile separare il cadmio dal rame precipitando il cadmio come solfuro.

# Complessi e Precipitazione

## *Applicazioni: separazione del rame dal cadmio*

- In pratica, si parte da una soluzione ammoniacale, nella quale il rame(II) ed il cadmio(II) sono presenti in forma di aminocationi.
- Si aggiunge una soluzione di KCN fino a far scomparire la colorazione blu dovuta al complesso ammoniacale del rame(II):



- Infine, si tratta con  $\text{H}_2\text{S}$ , che, in queste condizioni, fa precipitare solo il solfuro di cadmio.

# Complessi e Precipitazione

## *Reazioni del mercurio (I) e (II) con l'ammoniaca*

- Gli elementi che formano con l'ammoniaca complessi stabili e utilizzabili nell'analisi, si trovano nella zona centrale del sistema periodico:

(Cr)	(Mn)	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
		(Ru)	Rh	Pd	Ag	Cd
		(Os)	Ir	Pt	Au	Hg

- I complessi costituiti da un catione circondato da molecole di  $\text{NH}_3$  prendono il nome di aminocazioni.

# Complessi e Precipitazione

## *Reazioni del mercurio (I) e (II) con l'ammoniaca*

- Il cromo forma complessi amminocromici, di formula  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , abbastanza stabili a freddo ma instabili a caldo.
- Gli amminocomplessi del manganese(II) sono instabili anche a freddo, e comunque non si formano se non in ambiente anidro.
- Il ferro è un caso limite: in presenza di ammoniaca il ferro(II) forma complessi, di formula  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , abbastanza stabili, o almeno tanto stabili da impedire la completa precipitazione dell'idrossido  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

# Complessi e Precipitazione

## *Reazioni del mercurio (I) e (II) con l'ammoniaca*

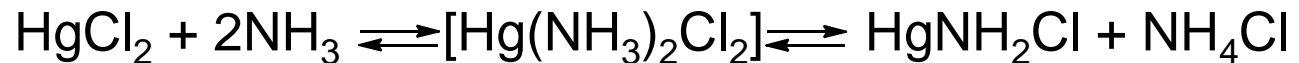
- Il ferro(III), invece, non forma amminocomplessi stabili: raggiunto un certo pH, si forma l'idrossido  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  che precipita.
- Gli elementi più elettronegativi del gruppo, avendo una più elevata affinità per l'azoto, possono addirittura sostituire l'idrogeno dell'ammoniaca per formare ammidi, cioè composti che contengono lo ione  $\text{NH}_2^-$ , o finanche azidi, che contengono lo ione  $\text{N}_3^-$ .



# Complessi e Precipitazione

## *Reazioni del mercurio (I) e (II) con l'ammoniaca*

- Il mercurio forma ammidi molto facilmente; in particolare, il mercurio(II) reagisce istantaneamente secondo la reazione:



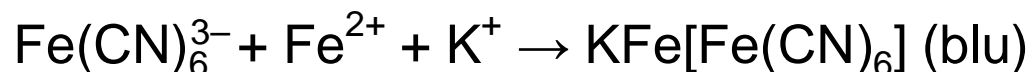
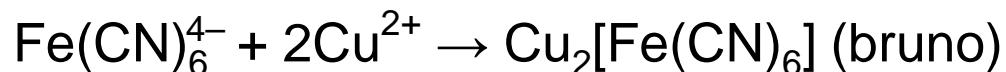
- Il mercurio(I) reagisce anch'esso rapidamente, ma disproporziona formando clorammido di mercurio(II) e mercurio metallico:



# Complessi e Precipitazione

## *Complessi poco solubili*

- Anche gli ioni complessi possono formare composti poco solubili; ad esempio:

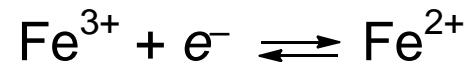


- La formazione di tali composti, poco solubili e di colore caratteristico, viene utilizzata per la ricerca analitica del ferro, del rame, ecc.

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Variazione proprietà ossidoriduttive*

- Il potenziale di una coppia redox può variare sensibilmente a causa della formazione di complessi.
- Si consideri una soluzione contenente la coppia  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , che dà luogo all'equilibrio:



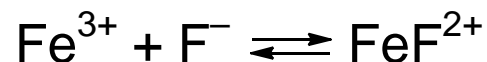
con un potenziale:

$$E = E^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Variatione proprietà ossidoriduttive*

- Se alla soluzione vengono aggiunti ioni  $F^-$ , gli ioni  $Fe^{3+}$  vengono impegnati nella formazione di complessi:



- Diminuendo  $[Fe^{3+}]$ , diminuisce il rapporto  $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$  e dalla formula di Nernst risulta che diminuisce anche  $E$ , diventando la soluzione più riducente.
- Infatti, il ferro(III) in presenza di ioni  $F^-$  non è più in grado di ossidare ad esempio lo ione ioduro a iodio molecolare.

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Variazione proprietà ossidoriduttive*

- E' dunque possibile modificare, secondo le necessità, il potenziale redox di una data coppia, aggiungendo un opportuno complessante.

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Influenza della costante di instabilità sul potenziale*

- Il potenziale di una coppia redox di cui uno ione sia impegnato in un complesso dipende dalla stabilità del complesso stesso e dalla concentrazione del complessante.
- Nel caso della coppia  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  in presenza di ioni  $\text{F}^-$ , poiché il complesso  $\text{FeF}^{2+}$  ha una costante di instabilità

$$K_i = \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{F}^-]}{[\text{FeF}^{2+}]}$$

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Influenza della costante di instabilità sul potenziale*

la concentrazione degli ioni  $\text{Fe}^{3+}$  è data da:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_i [\text{FeF}^{2+}]}{[\text{F}^-]}$$

- Sostituendo tale valore nell'equazione di Nernst si ha:

$$E = E^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E^0 + 0,06 \log \frac{K_i [\text{FeF}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}] [\text{F}^-]}$$

da cui si evince che il potenziale è tanto minore quanto minore è  $K_i$  (cioè quanto più stabile è il complesso) e quanto maggiore è la concentrazione dello ione complessante.

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Influenza della costante di instabilità sul potenziale*

- Se gli ioni di una coppia redox sono entrambi complessati, il potenziale dipende dal rapporto delle costanti di instabilità.
- Pertanto, esso può risultare anche notevolmente diverso dal potenziale della coppia semplice.
- Così, per esempio, la coppia  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  è molto ossidante, mentre la coppia  $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$  è molto riducente.
- Si consideri una soluzione contenente la coppia redox  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ , che è molto ossidante, avendo un potenziale:



# Complessi e Ossidoriduzione

## *Influenza della costante di instabilità sul potenziale*

$$E = 1,8 + 0,06 \log \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]}$$

- Se si aggiungono ioni  $\text{CN}^-$  in quantità sufficiente, gli ioni  $\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  vengono entrambi impegnati nella formazione di complessi,  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$  e  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ .
- Le costanti di instabilità di questi complessi,  $K_i\text{Co(III)}$  e  $K_i\text{Co(II)}$ , sono tali che il rapporto  $K_i\text{Co(III)}/K_i\text{Co(II)} = 1 \cdot 10^{-44}$ .

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Influenza della costante di instabilità sul potenziale*

- Poiché il complesso cianocobaltato(III) è di gran lunga più stabile del cianocobaltato(II), il rapporto  $[\text{Co}^{3+}]/[\text{Co}^{2+}]$  diminuisce a tal punto che la nuova coppia redox  $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$  assume un potenziale molto basso.
- Infatti, dalle costanti di instabilità dei complessi, si ha:

$$[\text{Co}^{3+}] = \frac{K_i \text{Co(III)} [\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{CN}^-]^6} \quad [\text{Co}^{2+}] = \frac{K_i \text{Co(II)} [\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}]}{[\text{CN}^-]^6}$$

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Influenza della costante di instabilità sul potenziale*

- Tali valori rappresentano le concentrazioni degli ioni  $\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  liberi, presenti in quantità piccolissime e non misurabili direttamente, in equilibrio con gli ioni cianocomplessi corrispondenti.
- Sostituendo tali valori nella formula di Nernst, si ha:

$$E = 1,8 + 0,06 \log \frac{[K_1\text{Co(III)}]}{[K_1\text{CO(II)}]} + 0,06 \log \frac{[\text{Co(CN)}_6^{3-}]}{[\text{Co(CN)}_6^{4-}]}$$

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Influenza della costante di instabilità sul potenziale*

cioè la coppia  $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$  ha un potenziale normale  $E^0 = 1,8 + 0,06 \log 1 \cdot 10^{-44} = -0,8 \text{ V}$ , il cui segno negativo indica che la soluzione è diventata riducente.

- In generale, tutti i complessi di cobalto(II) sono facilmente ossidabili.
- In particolare, il complesso  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  si ossida all'aria, formando  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ .

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Stabilizzazione di uno stato di ossidazione*

- La formazione di complessi può stabilizzare certi stati di ossidazione che ordinariamente sono poco stabili.
- Così, ad esempio, se un sale di manganese(II) viene trattato con un ossidante in presenza di ossalati, l'ossidazione dello ione  $\text{Mn}^{2+}$  si ferma a  $\text{Mn}^{3+}$  per la formazione di un complesso stabile  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  ( $\text{pK}_i \approx 20$ ).
- Precisamente, il manganese(III) viene complessato dagli ioni ossalato molto più fortemente di  $\text{Mn}^{\text{II}}$  e  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ .

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Stabilizzazione di uno stato di ossidazione*

- Per le coppie  $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$  e  $\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{III}}$  i potenziali sono:

$$E = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Mn}^{\text{III}}]}{[\text{Mn}^{\text{II}}]} \qquad E = E_2^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Mn}^{\text{IV}}]}{[\text{Mn}^{\text{III}}]}$$

- Nelle suddette condizioni, il rapporto  $[\text{Mn}^{\text{III}}]/[\text{Mn}^{\text{II}}]$  diminuisce e quindi diminuisce anche il potenziale  $E_1$ ; di conseguenza  $\text{Mn}^{\text{II}}$  diventa più riducente, cioè più ossidabile.
- Viceversa, il rapporto  $[\text{Mn}^{\text{IV}}]/[\text{Mn}^{\text{III}}]$  aumenta e quindi aumenta anche il potenziale  $E_2$ ; di conseguenza  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  diventa più ossidante, cioè più riducibile.

# Complessi e Ossidoriduzione

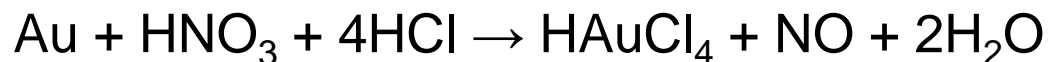
## *Stabilizzazione di uno stato di ossidazione*

- Data la differenza fra  $E_2$  e  $E_1$ , per ossidazione del manganese(II) oppure per riduzione del manganese in stati di ossidazione elevati, si arriva facilmente a  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , cioè ad uno stato di ossidazione che, in ambiente acido, non si potrebbe ottenere in nessun altro modo.

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Applicazioni: attacco di metalli nobili con acqua regia*

- L'oro è un metallo nobile ( $E^0\text{Au}^{3+}/\text{Au} = 1,4 \text{ V}$ ) e non viene attaccato né dall'acido cloridrico né dall'acido nitrico.
- L'acqua regia, che è una miscela di acido cloridrico (3 volumi) e di acido nitrico (1 volume), non può essere ovviamente più ossidante dell'acido nitrico concentrato; ciononostante, essa attacca l'oro perché forma complessi cloroaurati:



- Infatti, la coppia  $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}$  ha un potenziale  $E^0 = 1 \text{ V}$ .



# Complessi e Ossidoriduzione

## *Applicazioni: attacco del mercurio con acido iodidrico*

- Il mercurio è un metallo nobile ( $E^0\text{Hg}^{2+}/\text{Hg} = 0,8 \text{ V}$ ) e, pertanto, non viene attaccato dagli acidi non ossidanti.
- Tuttavia, la grande stabilità del complesso che esso forma con gli ioni ioduro fa sì che il mercurio sia solubile in acido iodidrico con svolgimento di idrogeno:

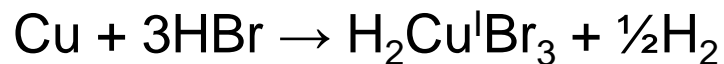


- Questa reazione non è in contraddizione col fatto che il mercurio ha un potenziale più elevato dell'idrogeno.

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Applicazioni: attacco del mercurio con acido iodidrico*

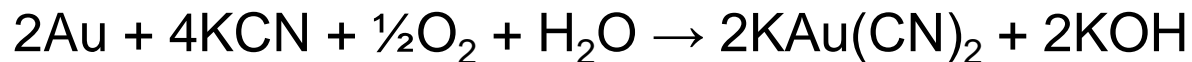
- Infatti, poiché il complesso  $\text{HgI}_4^{2-}$  è scarsamente dissociato, la concentrazione dello ione  $\text{Hg}^{2+}$  nella soluzione risulta estremamente bassa.
- Il potenziale del mercurio è dato dall'espressione  $E = E^0 + 0,06 \log [\text{Hg}^{2+}]$ ; quando il termine logaritmico assume, come in questo caso, un valore molto negativo, il potenziale  $E$  può diventare negativo, cioè minore del potenziale dell'idrogeno.
- Analogamente si comporta il rame con l'acido bromidrico:



# Complessi e Ossidoriduzione

## *Applicazioni: attacco di metalli con cianuri*

- L'oro in presenza di cianuri forma un complesso cianaurato  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  molto stabile; il potenziale di ossidoriduzione è  $E = \text{Au}^+/\text{Au} = 1,7 + 0,06 \log [\text{Au}^+]$ .
- Poiché la concentrazione di  $[\text{Au}^+]$  risulta molto piccola, il potenziale  $E_{\text{Au}^+/\text{Au}}$  diminuisce tanto che, in presenza di ossigeno atmosferico, l'oro si ossida facilmente:



- Analogamente l'argento in presenza di ioni  $\text{CN}^-$  forma un complesso  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ , molto stabile.

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Applicazioni: attacco di metalli con cianuri*

- In questo caso il potenziale, diminuendo, diventa negativo, sicchè l'argento si scioglie nelle soluzioni di cianuro con svolgimento di idrogeno:



- In modo del tutto analogo, si comporta anche il rame.

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Applicazioni: attacco di metalli con acido fluoridrico*

- L'acido fluoridrico è un acido piuttosto debole; ciononostante alcuni metalli (wolframio, tantalio, ecc.) vengono attaccati facilmente dall'acido fluoridrico (puro o in miscela con  $\text{HNO}_3$ ), a causa della formazione di complessi fluorometallati.

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Applicazioni: riconoscimento dei fosfati*

- L'acido fosforico, l'acido arsenico e l'acido silicico possono essere precipitati da soluzioni acide in forma di eteromolibdati, cioè come sali degli acidi eteropolimolibdici:  $\text{H}_3\text{PO}_4[(\text{MoO}_3)_{12}]$ ,  $\text{H}_3[\text{AsO}_4(\text{MoO}_3)_{12}]$ ,  $\text{H}_2[\text{SiO}_3(\text{MoO}_3)_{12}]$ .
- In tali complessi il molibdeno(VI) acquista un potere ossidante che non si riscontra né nell'acido molibdico libero né nei molibdati semplici.
- Evidentemente il legame coordinativo innalza il potenziale di ossidazione del molibdeno.

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Applicazioni: riconoscimento dei fosfati*

- Così, per esempio, gli ioduri non vengono ossidati dai molibdati in soluzione acida neanche a caldo, mentre l'acido molibdofosforico li ossida completamente anche a freddo.
- Analogamente, la benzidina non viene ossidata dai molibdati semplici o dall'acido molibdico libero, mentre dall'acido molibdofosforico o dal suo sale di ammonio insolubile viene, in soluzione acetica, ossidata immediatamente.

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Applicazioni: riconoscimento dei fosfati*

- Questo comportamento degli eteropoliacidi rispetto alla benzidina consente di aumentare notevolmente la sensibilità della ricerca degli acidi fosforico, arsenico e silicico.
- La reazione di ossidazione della benzidamina è indipendente dalla formazione di un vero e proprio precipitato dell'eteropoliacido, essendone sufficiente la presenza in soluzione.



# Complessi e Ossidoriduzione

## *Applicazioni: riconoscimento dei fosfati*

- Inoltre, l'intensa colorazione blu, derivante sia dall'ossidazione della benzidina, sia dalla riduzione dell'acido molibdico a "blu di molibdeno", contribuisce a rendere ancora più sensibile il saggio di riconoscimento.
- Dato che la reazione con la benzidina è una caratteristica del legame coordinativo del molibdeno negli eteropoliacidi, essa è comune agli anioni fosfati, arseniati e silicati.
- Tuttavia, in particolari condizioni, è possibile riconoscere l'anione fosfato anche in presenza degli altri due.

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Applicazioni: riconoscimento dei fosfati*

- Per la ricerca si versano sopra un pezzo di carta da filtro una goccia della soluzione acida in esame, una goccia della soluzione di molibdato ammonico e una goccia di benzidina.
- Successivamente, si espone la carta ai vapori di ammoniaca; quando l'acidità è quasi neutralizzata, si forma una macchia blu.
- L'acido arsenico non reagisce in queste condizioni, perché la formazione del complesso molibdoarseniato avviene a freddo molto lentamente.

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Applicazioni: riconoscimento dei fosfati*

- Se al reattivo molibdico si aggiunge il 20% di acido tartarico, la reazione permette di riconoscere esclusivamente l'acido fosforico in presenza dell'acido arsenico e dell'acido silicico.
- L'acido tartarico, infatti, è in grado di formare complessi stabili con gli acidi silicico e arsenico, ma non con l'acido fosforico, il quale forma egualmente il complesso molibdofosforico.