

# 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 2014/2015*

**Dott. Giuseppe La Regina**



**SAPIENZA**  
UNIVERSITÀ DI ROMA

*“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.*

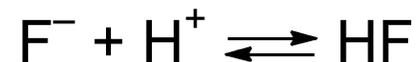
# Complessi e Acidità

## *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

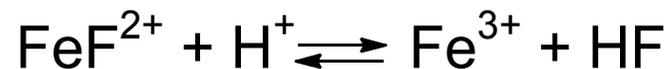
### *Stabilità dei complessi in funzione del pH*

- 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:

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

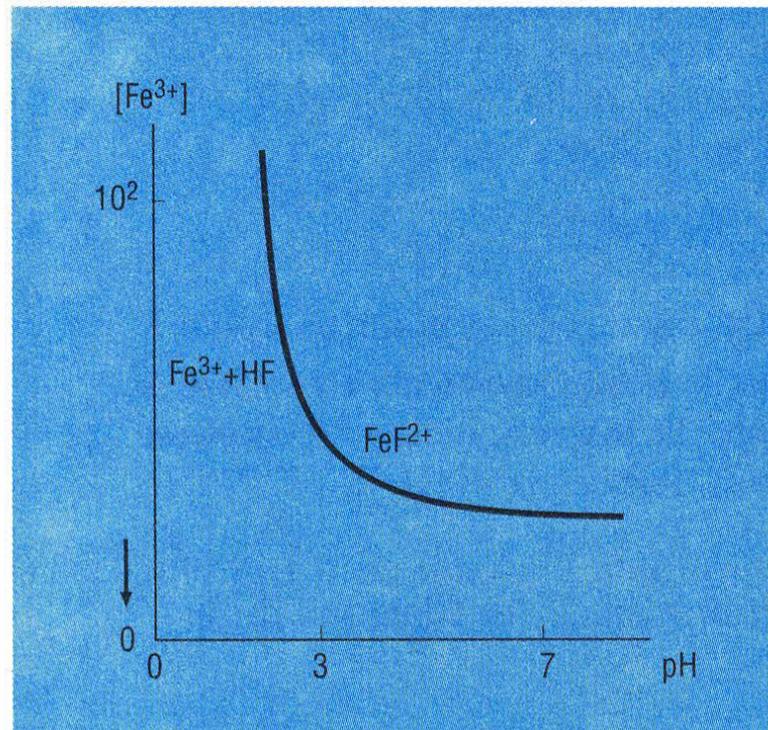
# Complessi e Acidità

## *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.

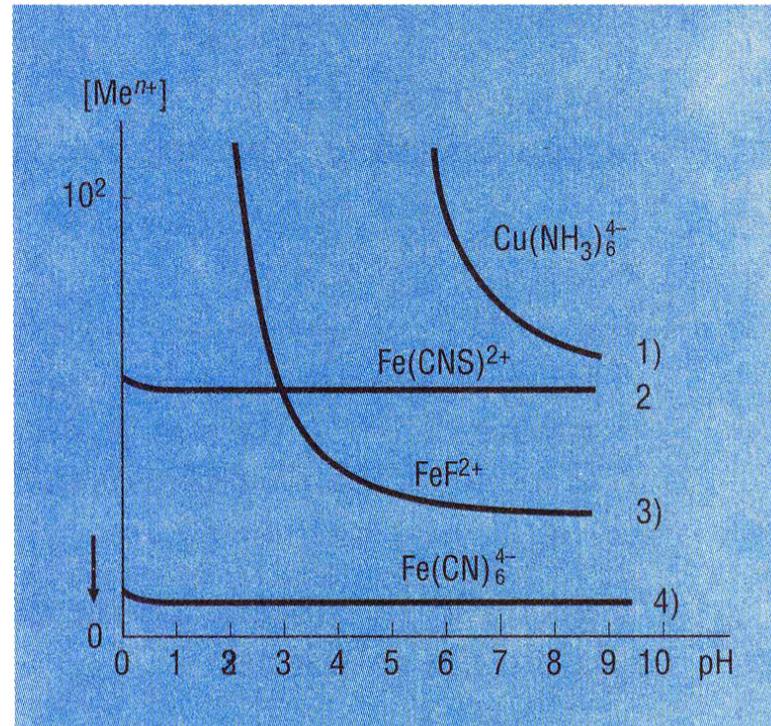
# Complessi e Acidità

## *Stabilità dei complessi in funzione del pH*

- 3. *Influenza di  $K_j$* . 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

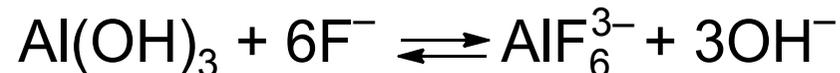
### *Stabilità dei complessi in funzione del pH*

- 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

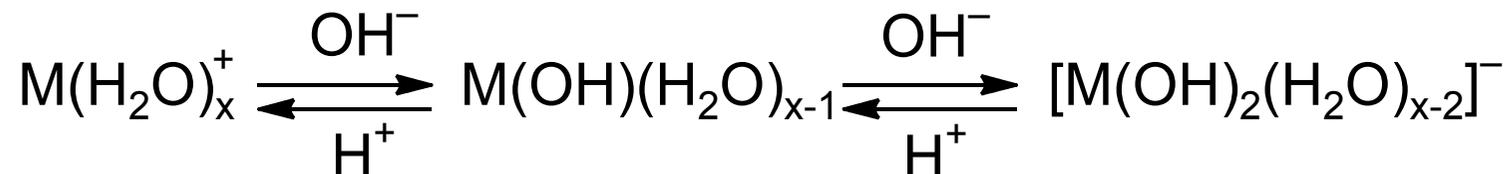
## *Complessi con gli ioni dell'acqua*

- 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

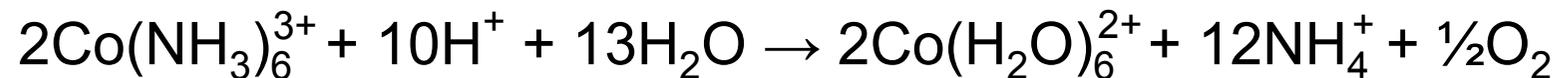
## *Velocità di reazione dei complessi*

- 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

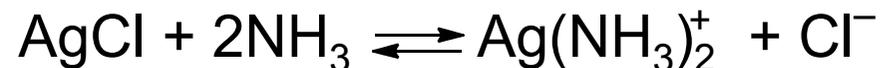
## *Precipitazione di un composto insolubile*

- 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.

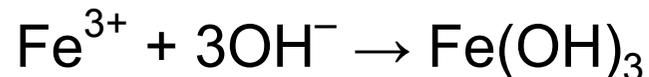
# Complessi e Precipitazione

## *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.

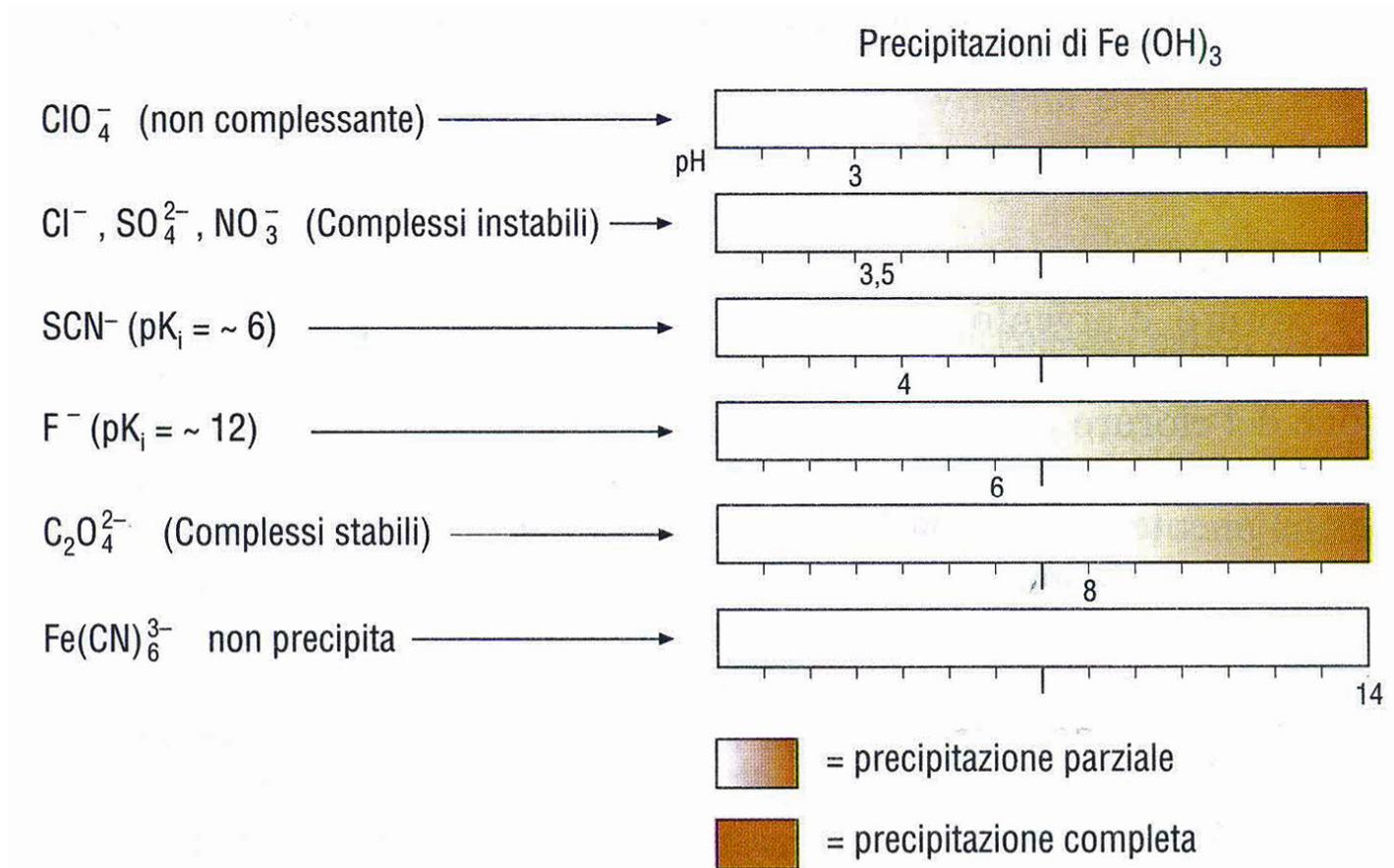
# Complessi e Precipitazione

## *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

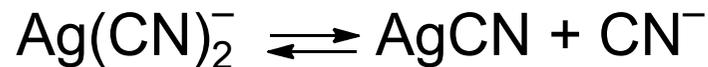
## *Precipitazione di un composto insolubile: $K_f$*

- 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:

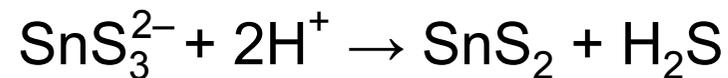


cioè il complesso  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  viene distrutto e contemporaneamente precipita  $\text{AgCN}$  o meglio  $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ .

# 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*

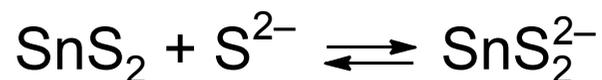
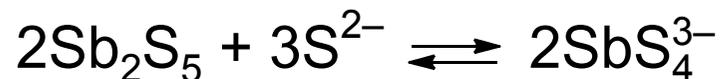
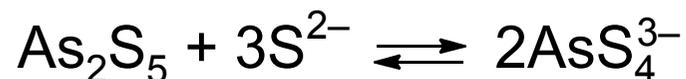
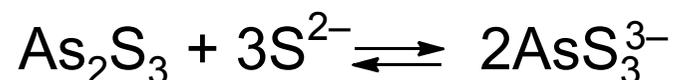
- Essi, pertanto, si sciolgono negli alcali caustici formando sali e solfosali; ad esempio:



# 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

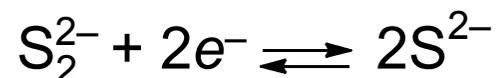
## *Reazioni dei tiocomposti*

- 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.

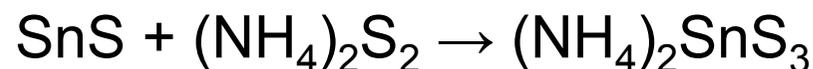
# Complessi e Precipitazione

## *Reazioni dei tiocomposti*

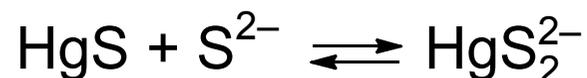
- Ad esempio:



sicché si ha:



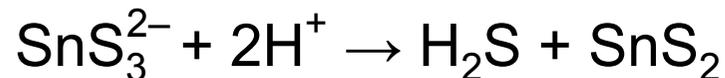
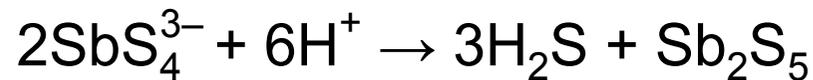
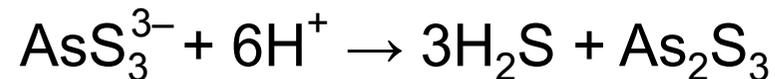
- Il solfuro di  $\text{Hg}^{\text{II}}$  si scioglie solo in un eccesso di solfuro alcalino:



# 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
Cu <sup>+</sup> Cd <sup>2+</sup> Hg <sup>2+</sup> (*)	18 elettroni	1,8 - 2,0	basico
Sn <sup>2+</sup> Pb <sup>2+</sup> Bi <sup>3+</sup>	18 + 2 elettroni	1,0 - 2,5	basico
As <sup>V</sup> Sb <sup>V</sup> Sn <sup>IV</sup> (**)	18 elettroni	5,6 - 10,5	acido
As <sup>III</sup> Sb <sup>III</sup>	18 + 2 elettroni	3,3 - 4,4	acido

(\*) A questi ioni si possono aggiungere Ag<sup>+</sup> (z/r = 0,79) e Zn<sup>2+</sup> (z/r = 2,7).  
 (\*\*\*) A questi ioni si può aggiungere Ge<sup>IV</sup> (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

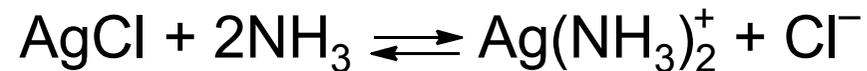
## *Reazioni dei tiocomposti*

- 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 ( $1 \cdot 10^{-2}$  mol/l) è completa in ammoniaca 0,3N (1 litro).

# Complessi e Precipitazione

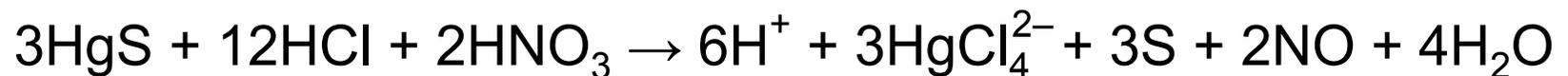
## *Dissoluzione di un precipitato e formazione di complessi*

- 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 3N; 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

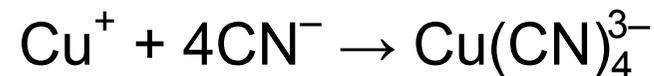
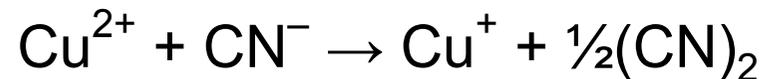
## *Applicazioni: solfuro di mercurio*

- 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

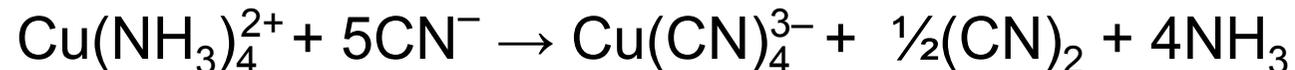
## *Applicazioni: separazione del rame dal cadmio*

- 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 *aminocationi*.

# 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

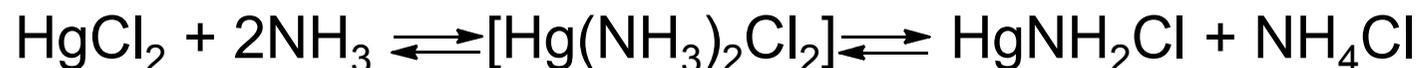
## *Reazioni del mercurio (I) e (II) con l'ammoniaca*

- 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:



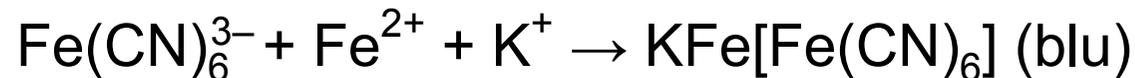
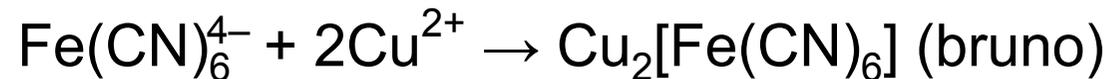
- Il mercurio(I) reagisce anch'esso rapidamente, ma disproporziona formando clorammine di mercurio(II) e mercurio metallico:



# 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.