

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 2015/2016*

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.*

Ossidoriduzione e Precipitazione

Proprietà ossido-riduttive e precipitazione di sali

- *Esempio 1.* L'ossidazione dei solfuri è regolata dalla relazione di Nernst:

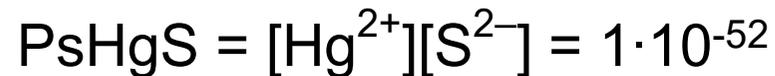
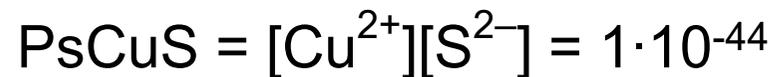
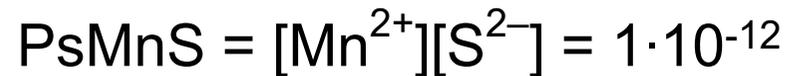
$$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[S]}{[S^{2-}]} = 0,2 - 0,03 \log [S^{2-}]$$

- Per un solfuro poco solubile, il valore di $[S^{2-}]$ è limitato dal prodotto di solubilità del solfuro stesso; quanto più piccolo è $[S^{2-}]$ tanto più grande risulta E e tanto meno ossidabile risulta il solfuro.

Ossidoriduzione e Precipitazione

Proprietà ossido-riduttive e precipitazione di sali

- Considerando, ad esempio, i prodotti di solubilità dei solfuri di manganese, rame e mercurio:



risulta che HgS è il più difficile da ossidare: esso, infatti, non viene attaccato apprezzabilmente nemmeno dall'acido nitrico concentrato.

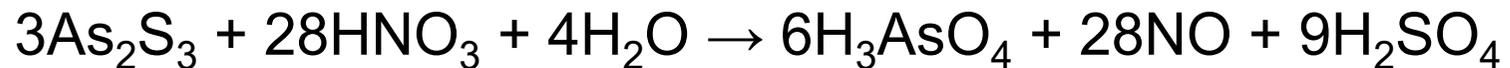
Ossidoriduzione e Precipitazione

Proprietà ossido-riduttive e precipitazione di sali

- Ciò viene sfruttato per separare HgS dai solfuri di Pb, Bi, Cu e Cd, i quali, poiché danno origine ad una concentrazione sufficientemente elevata, si sciolgono in HNO₃; ad esempio:



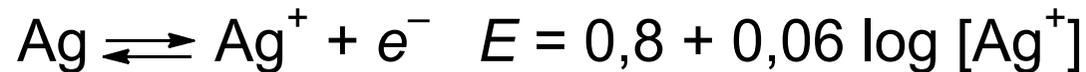
- Per sciogliere il solfuro di mercurio è necessaria l'acqua regia oppure una miscela di H₂O₂ al 30% + HCl concentrato.
- Il solfuro di arsenico si scioglie in HNO₃ concentrato secondo la reazione:



Ossidoriduzione e Precipitazione

Proprietà ossido-riduttive e precipitazione di sali

- I solfuri di Cd(II), Mn(II), ecc. quando sono umidi si ossidano anche per semplice azione dell'ossigeno atmosferico; i solfuri solubili, come Na₂S, all'aria si ossidano ancora più facilmente.
- *Esempio 2.* L'argento, essendo un metallo “nobile”, viene attaccato solo da ossidanti forti:



- Tuttavia, in presenza di ioni Cl⁻ si forma il cloruro di argento, poco solubile, per il quale si ha $P_{\text{sAgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-10}$.

Ossidoriduzione e Precipitazione

Proprietà ossido-riduttive e precipitazione di sali

- Di conseguenza, in HCl 1N si avrà al massimo $[Ag^+] = 1 \cdot 10^{-10}$; il potenziale allora risulta:

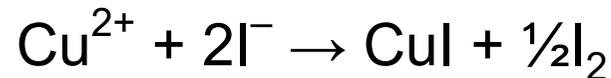
$$E = 0,8 + 0,06 \log 1 \cdot 10^{-10} = 0,2 \text{ V}$$

- Ciò significa che l'argento in HCl diventa abbastanza ossidabile; la sua ossidabilità aumenta in acido iodidrico.
- *Esempio 3.* Lo ione Cu^{2+} ha scarsa capacità ossidanti ($E^0Cu^{2+}/Cu^+ = 0,18 \text{ V}$; $E^0Cu^{2+}/Cu^0 = 0,34 \text{ V}$).
- Tuttavia, il potere ossidante di Cu^{2+} può aumentare notevolmente.

Ossidoriduzione e Precipitazione

Proprietà ossido-riduttive e precipitazione di sali

- Ad esempio, in presenza di ioni I^- , che precipitano il rame(I) in forma di CuI , una parte dello ioduro viene ossidato a iodio ($E^0_{I_2/2I^-} = 0,54 \text{ V}$), secondo la reazione:



- Infatti, il composto CuI_2 non esiste.
- *Esempio 4.* I cianoferrati(III) in ambiente acido non ossidano gli ioduri.
- Infatti, per la coppia $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ si ha:

Ossidoriduzione e Precipitazione

Proprietà ossido-riduttive e precipitazione di sali

$$E_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{CN}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{CN}} = 0,50 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}$$

mentre per la coppia $\text{I}_2/2\text{I}^-$ si ha:

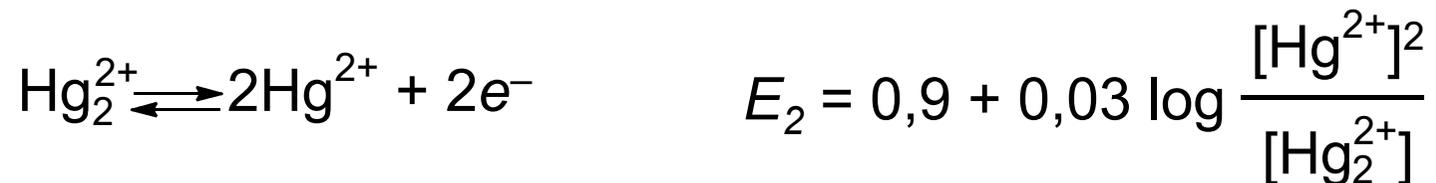
$$E_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,54 + 0,03 \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2}$$

- In presenza di un sale di zinco, tuttavia, gli ioni $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ precipitano come ferrocianuro di zinco; il potenziale $E_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{CN}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{CN}}$ allora aumenta, cioè il cianoferrato diventa più ossidante e riesce ad ossidare gli ioduri.

Ossidoriduzione e Precipitazione

Stabilizzazione mediante precipitazione

- La formazione di composti poco solubili può rendere stabili alcuni stati di ossidazione.
- Si considerino le coppie redox del mercurio:



Ossidoriduzione e Precipitazione

Stabilizzazione mediante precipitazione

- In presenza di HCl, lo ione Hg_2^{2+} precipita formando Hg_2Cl_2 e quindi $[\text{Hg}_2^{2+}]$ diminuisce; di conseguenza diminuisce anche il potenziale E_1 ed il mercurio metallico risulta più ossidabile.
- D'altra parte il potenziale E_2 aumenta e Hg^{2+} risulta più riducibile.
- Il rame(I), il piombo(IV), il manganese(IV), ecc., sostanzialmente non esistono sotto forma di ioni semplici in soluzione, ma sono presenti sotto forma di composti poco solubili, come Cu_2O , PbO_2 , MnO_2 , ecc.

Ossidoriduzione e Precipitazione

Stabilizzazione mediante precipitazione

- In generale, alcuni stati di ossidazione, che sono poco stabili in forma di ioni semplici, possono risultare stabili in forma di composti insolubili, oppure in forma di complessi.

Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: mercurio

- Un interessante esempio di disproporzionamento causato dalla formazione di un precipitato si ha con il mercurio, relativamente alle specie Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg e HgO .
- L'equilibrio fra Hg^{2+} e Hg_2^{2+} è retto dalla relazione:



- L'equilibrio tra Hg_2^{2+} e Hg è retto dalla relazione:



Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: mercurio

- In entrambi i casi, vi è scambio di elettroni e non di protoni, perciò il potenziale non varia al variare del pH e le linee di separazione sono orizzontali.
- L'equilibrio tra Hg^{2+} e HgO (soluzione satura, essendo HgO poco solubile) è dato da:

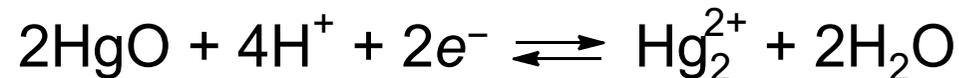


- In questo caso vi è trasferimento di protoni e non di elettroni, non vi è, pertanto, influenza del potenziale (linea verticale).

Ossidoriduzione e Precipitazione

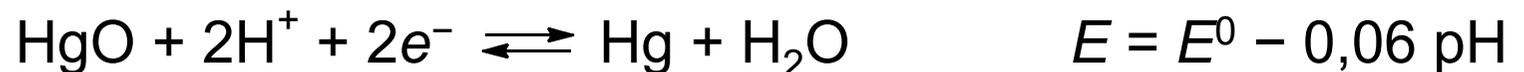
Disproporzionamento indotto da precipitato: mercurio

- L'equilibrio tra Hg_2^{2+} e HgO è dato da:



$$E = E^0 - 0,03 \log \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{H}^+]^4} = E^0 - 0,03 \log [\text{Hg}_2^{2+}] - 0,12 \text{ pH}$$

- Infine, l'equilibrio tra $\text{HgO} + \text{Hg}$ è dato da:

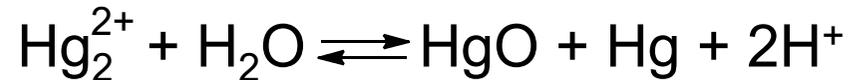


- In questi 2 ultimi casi vi è trasferimento di elettroni e protoni, vi è perciò influenza sia del potenziale sia del pH (linee inclinate).

Ossidoriduzione e Precipitazione

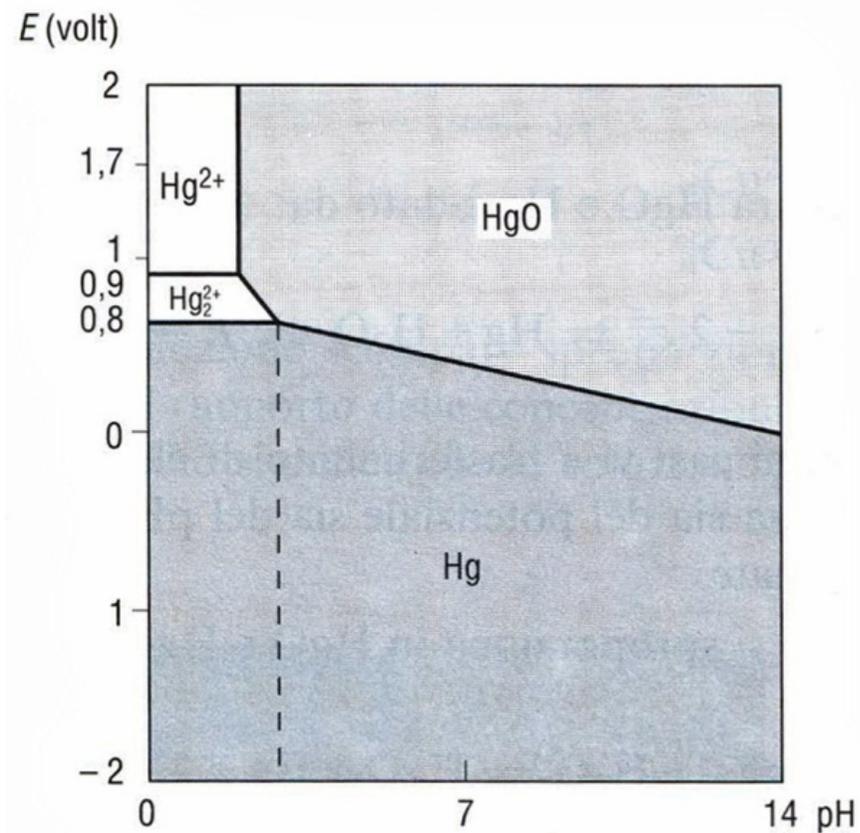
Disproporzionamento indotto da precipitato: mercurio

- A pH \approx 3, Hg_2^{2+} disproporziona in HgO e Hg secondo la reazione:



Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: mercurio



Sistemi redox del mercurio

Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: rame

- Si considerino i potenziali dei 2 sistemi redox:



- Da tali valori si deduce che il secondo sistema ossida il primo, cioè Cu^{+} reagisce con se stesso secondo la reazione:



- Con la precipitazione del metallo si raggiunge un equilibrio molto spostato verso destra, in cui l'uguaglianza dei potenziali dei 2 sistemi:

Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: rame

$$0,8 + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = 0,52 + 0,06 \log [\text{Cu}^+]$$

cioè

$$\log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = 6 \quad \text{ovvero} \quad \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = 1 \cdot 10^{-6}$$

- Pertanto Cu^+ in soluzione scompare disproporzionando in Cu^{2+} e Cu , fino a quando il rapporto delle concentrazioni ioniche non assume il valore di $1 \cdot 10^{-6}$.

Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: rame

- Ciò significa che in soluzione gli ioni Cu^+ praticamente non esistono e che il sistema di significato pratico è $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$, per il quale si ha:

$$E = 0,34 + 0,03 \log [\text{Cu}^{2+}]$$

- Al diminuire del pH, Cu_2O disproporziona secondo la reazione:



a cui corrisponde il potenziale:

$$E = E^0 + 0,03 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2}$$

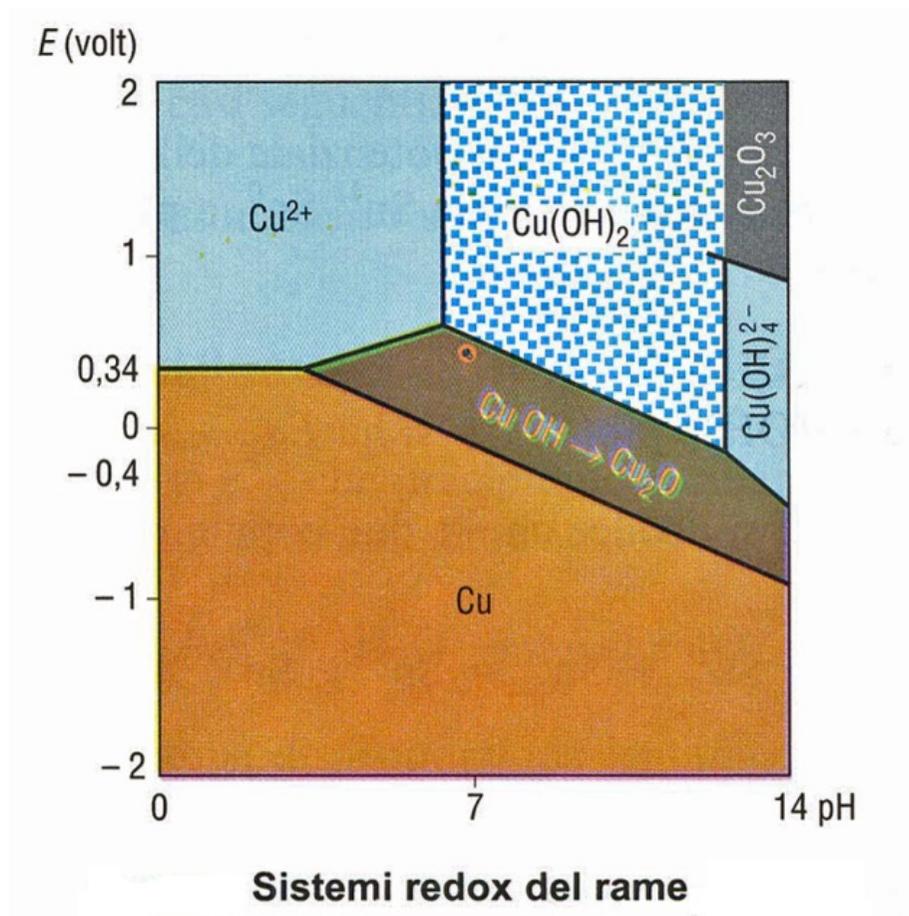
Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: rame

- Tale potenziale aumenta al diminuire di $[H^+]$, cioè aumenta all'aumentare del pH.

Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: rame



Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: stagno

- A $\text{pH} \geq 12$ lo stagno(IV) disproporziona dando luogo a stagno(0) e idrossistannato(IV), $\text{Sn}^{\text{IV}}(\text{OH})_6^{2-}$.
- Infatti, a $\text{pH} \approx 12$, l'idrossido $\text{Sn}(\text{OH})_2$ forma idrossistannato(II) (o stannito), secondo la reazione:



- Il potenziale della coppia $\text{Sn}^{\text{IV}}/\text{Sn}^{\text{II}}$, che a $\text{pH} < 12$ è superiore alla coppia $\text{Sn}^{\text{II}}/\text{Sn}^0$, a $\text{pH} > 12$ risulta inferiore.

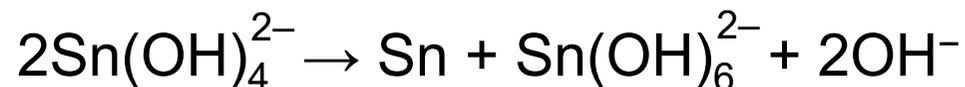
Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: stagno

- Infatti, a pH = 14:
 - per la coppia $\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Sn}^0$ si ha: $E_{\text{Sn}^{\text{II}}/\text{Sn}^0} = -0,8\text{V}$;
 - per la coppia $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}/\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$ si ha: $E_{\text{Sn}^{\text{IV}}/\text{Sn}^{\text{II}}} = -1\text{V}$;
- Da tali potenziali si deduce che le 2 coppie reagiscono secondo lo schema:



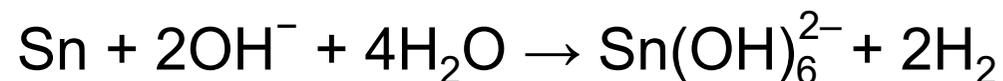
cioè avviene la dismutazione:



Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: stagno

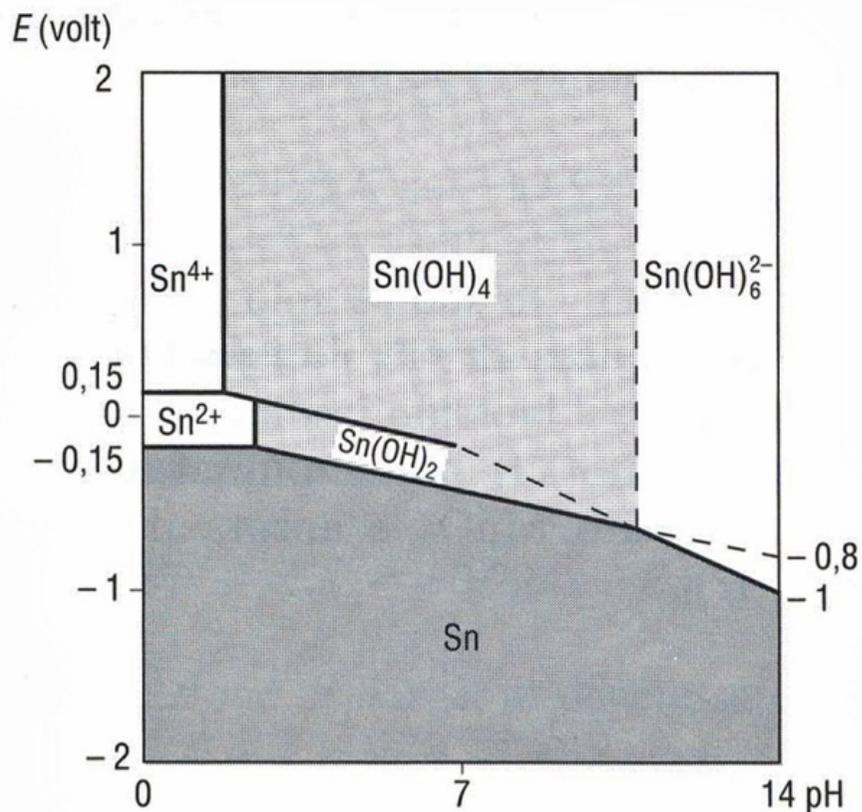
- A questa reazione segue lentamente l'altra:



- Infatti a pH = 14 il potenziale dell'idrogeno è pari a -0,82.

Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: stagno



Sistemi redox dello stagno

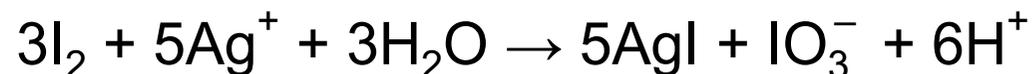
Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: altri esempi

- Lo iodio in ambiente basico disproporziona formando ioduro e iodato:



- In presenza di ioni Ag^+ , che precipitano formando AgI, lo iodio disproporziona finanche in ambiente acido:



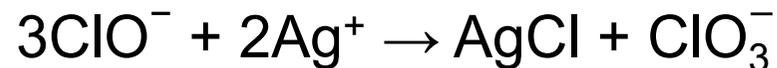
Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: altri esempi

- Lo ione ipoclorito disproporziona lentamente formando cloruro e clorato:



- In presenza di ioni Ag^+ che precipitano come AgCl , la dismutazione dell'ipoclorito avviene immediatamente:



Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: altri esempi

- Il tetraossomanganato(V), MnO_4^{3-} , è stabile solo in ambiente fortemente alcalino; in soluzione acquosa diluita disproporziona formando il manganato(VI), MnO_4^{2-} ed il biossido insolubile, MnO_2 .
- A sua volta il tetraossomanganato(VI) in difetto di alcali disproporziona formando il permanganato MnO_4^- e ancora MnO_2 .

Ossidoriduzione e Precipitazione

Ossidazione dell'argento mediante solfuro d'argento

- L'argento, pur essendo un metallo nobile, diventa scuro quando resta esposto all'aria, perché reagisce con le tracce di H₂S nell'atmosfera, formando una patina superficiale di solfuro Ag₂S, nero e scarsamente solubile. Si ha:



- L'ossidazione potrebbe avvenire o per azione dell'ossigeno dell'aria, oppure per azione degli ioni H⁺ di H₂S.

Ossidoriduzione e Precipitazione

Ossidazione dell'argento mediante solfuro d'argento

- Nel primo caso si ha:



- Nel secondo caso si ha:



- L'acido solfidrico in soluzione acquosa comporta un pH non minore di 6, cioè si può porre $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-6}$, da cui risulta:

$$E_{\text{O}_2} = 0,87 \text{ V} \quad E_{\text{H}_2} = -0,36 \text{ V}$$

Ossidoriduzione e Precipitazione

Ossidazione dell'argento mediante solfuro d'argento

- Dalla relazione:

$$\frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1 \cdot 10^{-22}$$

Poiché in pratica si può ritenere che nell'aria si abbia $[\text{H}_2\text{S}] = 1 \cdot 10^{-5}$, e poiché $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-6}$, risulta che $[\text{S}^{2-}] = 1 \cdot 10^{-15}$.

- Dal prodotto di solubilità $P_s = [\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{2-}] = 1 \cdot 10^{-49}$ deriva, considerando $[\text{S}^{2-}] = 1 \cdot 10^{-15}$, che $[\text{Ag}^+] = 1 \cdot 10^{-17}$.

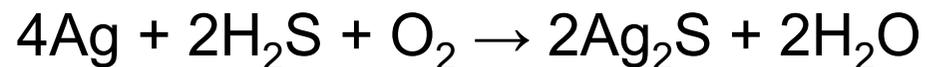
Ossidoriduzione e Precipitazione

Ossidazione dell'argento mediante solfuro d'argento

- Il potere riducente dell'argento risulta dunque $E_{Ag} = -0,22 \text{ V}$.
- Confrontando i 3 valori ottenuti:

$$E_{O_2} = +0,87 \text{ V} \quad E_{Ag} = -0,22 \text{ V} \quad E_{H_2} = -0,36 \text{ V}$$

si deduce che l'ossidazione dell'argento deve essere attribuita all'ossigeno atmosferico:



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, 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_3) al catione Cu^{2+} .
- 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_3 , vi sono CO , NO , H_2O .

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 (NO_3^-) è un donatore molto debole e quindi raramente appare negli ioni complessi.
- Gli ioni cianuro (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 ⁺	1,48 Å	0,67
K ⁺	1,33	0,75
Na ⁺	0,95	1,05
Ba ²⁺	1,35	1,48
Hg ²⁺	1,10	1,8
Ca ²⁺	0,97	2,0
Cd ²⁺	0,97	2,0
Cu ⁺	0,96	2,0
Mn ²⁺	0,80	2,5
Fe ²⁺	0,75	2,6
Zn ²⁺	0,74	2,7
Co ²⁺	0,72	2,8
Ni ²⁺	0,70	2,9
Cu ²⁺	0,72	2,8
Cr ³⁺	0,64	4,7
Ce ³⁺	0,62	4,8
Fe ³⁺	0,53	5,6
Sn ⁴⁺	0,71	5,6
Al ³⁺	0,50	6,0
Pt ^{IV}	0,64	6,2
Be ²⁺	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 atomi 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

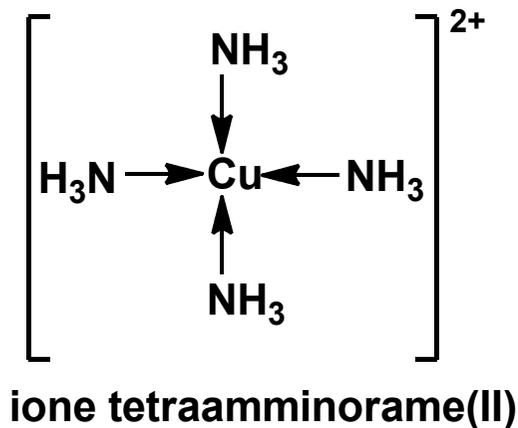
Generalità

- 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

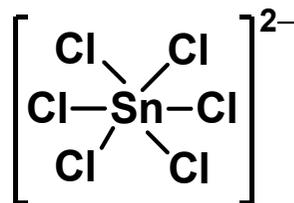
- Il legame dativo, che è formato da una coppia di elettroni del legante neutro, si indica con una freccia diretta dall'atomo donatore verso lo ione centrale:



Composti di Coordinazione

Generalità

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



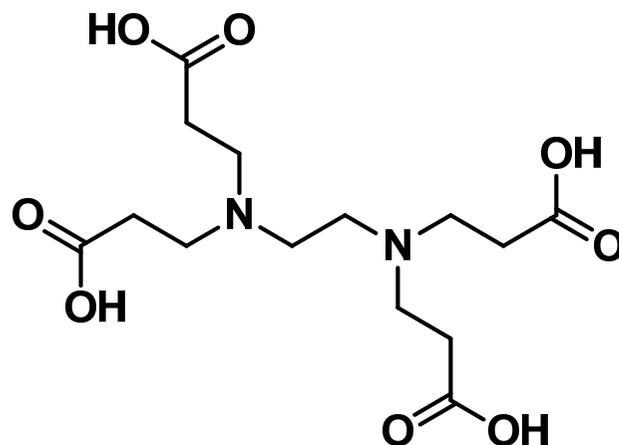
ione esaclorostannato(IV)

- 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 *acquo-* 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 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 K^+ e lo ione complesso esacianoferrato (detto anche ferrocianuro), ma non si trovano gli ioni Fe^{2+} né tanto meno quelli CN^- .

Composti di Coordinazione

Stabilità dei complessi

- Ciò significa che gli ioni CN^- , legandosi allo ione 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 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, che però immediatamente scompare e si ha una soluzione limpida in cui è presente lo ione complesso tetraamminonichel(II), $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.
- Tale complesso è dissociato secondo l'equilibrio:



Composti di Coordinazione

Stabilità dei complessi

- La presenza di ioni Ni^{2+} nella soluzione contenente il complesso è dimostrata dal fatto che, per trattamento con H_2S , precipita il solfuro di nichel, NiS .
- Evidentemente la concentrazione degli ioni 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 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 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:

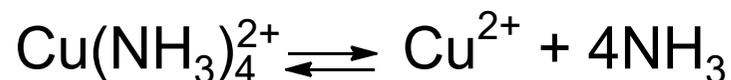
$$\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} = k_4 \qquad \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]} = k_3$$

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 $K_{i,n}$ 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
1) Acetati:						
Cu ²⁺	2,1	1,2				
Pb ²⁺	2,5	1,5	0,5	0,-		
2) Ammoniacali: (Ammino-cationi)						
Ag ⁺	3,2	3,8				
Cd ²⁺	2,5	2,1	1,5	1		
Co ²⁺	2,1	1,5	1	0,6		
Co ³⁺	7,3	6,7	6,1	5,6	5,1	4,4
Cu ²⁺	5	4	3	2		
Fe ²⁺	4	3,4	0,-	0,-		
Hg ²⁺	9	8,5	1	1		
Mn ²⁺	0,8	0,5				
Ni ²⁺	3	2	1,5	1	0,-	0,-
Zn ²⁺	2,3	2,4	2,5	2,2		
3) Bromuri:						
Ag ⁺	4	3	1	0,5		
Cd ²⁺	2	1	0,5	0,-		
Hg ²⁺	9	8	2	1		
4) Cianuri:						
Ag ⁺	— 20 —					
Au ³⁺	— 56 —					
Cd ²⁺	5,5	5	4,5	3		
Co ²⁺	— 20 —					
Cu ⁺	— 20 — 3 1					
Cu ²⁺	3	4	5	6		
Fe ²⁺	— 30 —					
Fe ³⁺	— 40 —					
Hg ²⁺	18	17	4	3		
Ni ²⁺	— 22 —					
Zn ²⁺	— 56 — 3					
5) Cloruri:						
Ag ⁺	3	2	0,-	0,-		
Bi ³⁺	2,5	2	1,5	0,5	0,-	0,-
Cd ²⁺	1,5	0,5	0,-	0,-		
Cu ⁺	3	2				
Hg ²⁺	— 13 — 1,5 1					

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