

# 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:

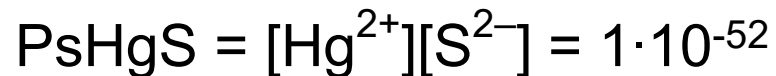
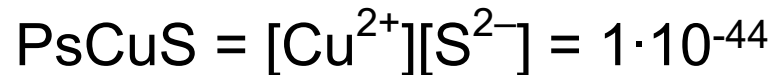
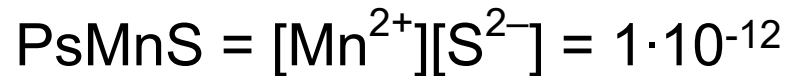
$$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[S]}{[S^{2-}]} = 0,2 - 0,03 \log [S^{2-}]$$

- 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.

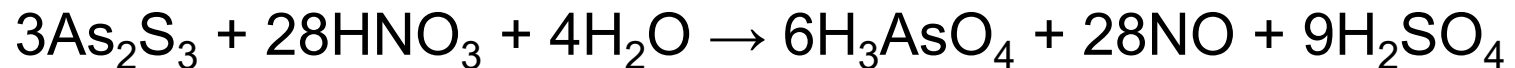
# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *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 HNO<sub>3</sub>; ad esempio:



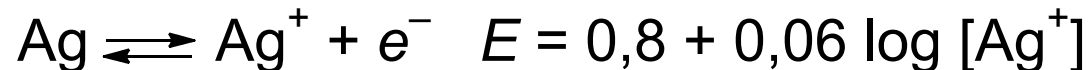
- Per sciogliere il solfuro di mercurio è necessaria l'acqua regia oppure una miscela di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% + HCl concentrato.
- Il solfuro di arsenico si scioglie in HNO<sub>3</sub> concentrato secondo la reazione:



# 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 Na<sub>2</sub>S, 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<sup>-</sup> 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:

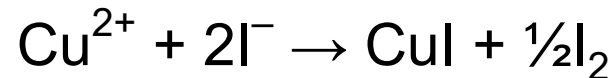
$$E = 0,8 + 0,06 \log 1 \cdot 10^{-10} = 0,2 \text{ V}$$

- 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:

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

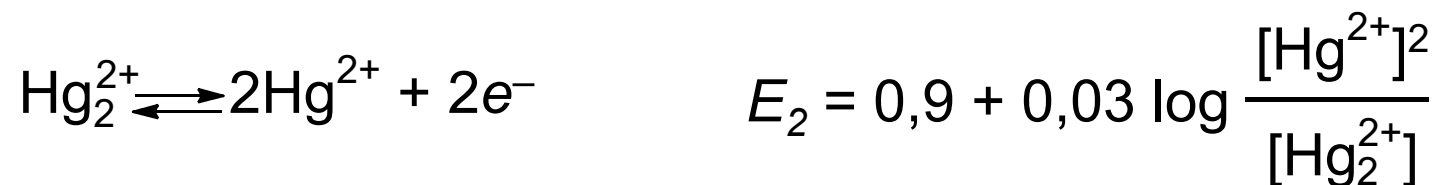
- In presenza di un sale di zinco, tuttavia, gli ioni  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  precipitano come ferrocianuro di zinco; il potenziale  $E_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{CN}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{CN}}$  allora aumenta, cioè il cianoferrato diventa più ossidante e riesce ad ossidare gli ioduri.



# 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  $\text{Hg}_2^{2+}$  precipita formando  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  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  $\text{Hg}^{2+}$  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  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ , 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  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Hg}$  e  $\text{HgO}$ .
- L'equilibrio fra  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Hg}_2^{2+}$  è retto dalla relazione:



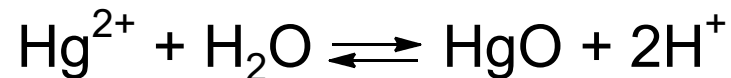
- L'equilibrio tra  $\text{Hg}_2^{2+}$  e  $\text{Hg}$  è retto dalla relazione:



# 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  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{HgO}$  (soluzione satura, essendo  $\text{HgO}$  poco solubile) è dato da:

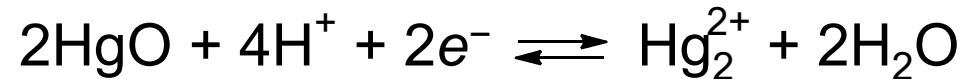


- In questo caso vi è trasferimento di protoni e non di elettroni, non vi è, pertanto, influenza del potenziale (linea verticale).

# Ossidoriduzione e Precipitazione

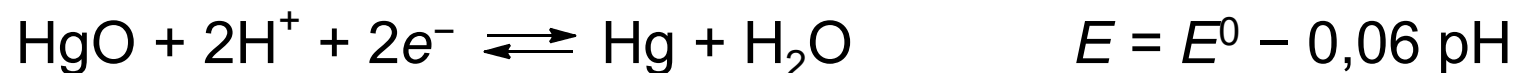
## *Disproporzionamento indotto da precipitato: mercurio*

- L'equilibrio tra  $\text{Hg}_2^{2+}$  e  $\text{HgO}$  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:

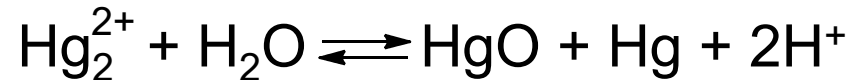


- In questi 2 ultimi casi vi è trasferimento di elettroni e protoni, vi è perciò influenza sia del potenziale sia del pH (linee inclinate).

# Ossidoriduzione e Precipitazione

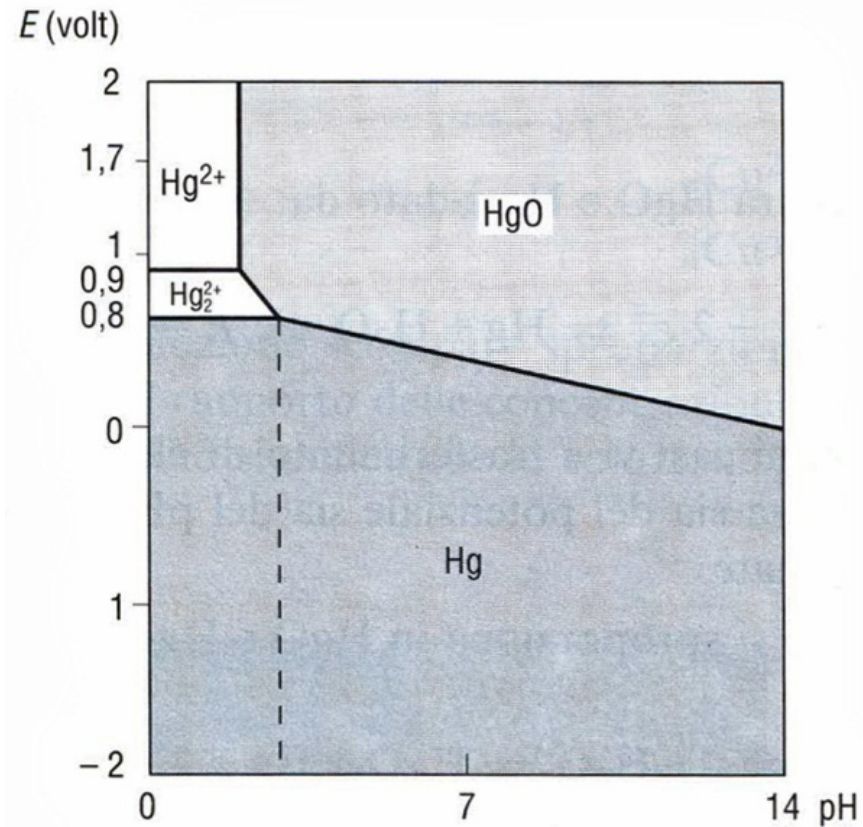
## *Disproporzionamento indotto da precipitato: mercurio*

- A pH  $\approx$  3,  $\text{Hg}_2^{2+}$  disproporziona in HgO e Hg secondo la reazione:



# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: mercurio*



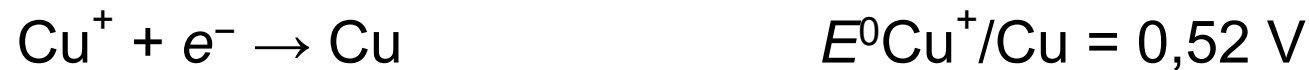
Sistemi redox del mercurio



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

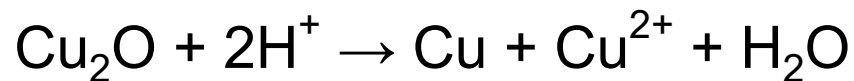
# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: rame*

- Ciò significa che in soluzione gli ioni  $\text{Cu}^+$  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,  $\text{Cu}_2\text{O}$  disproporziona secondo la reazione:



a cui corrisponde il potenziale:

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

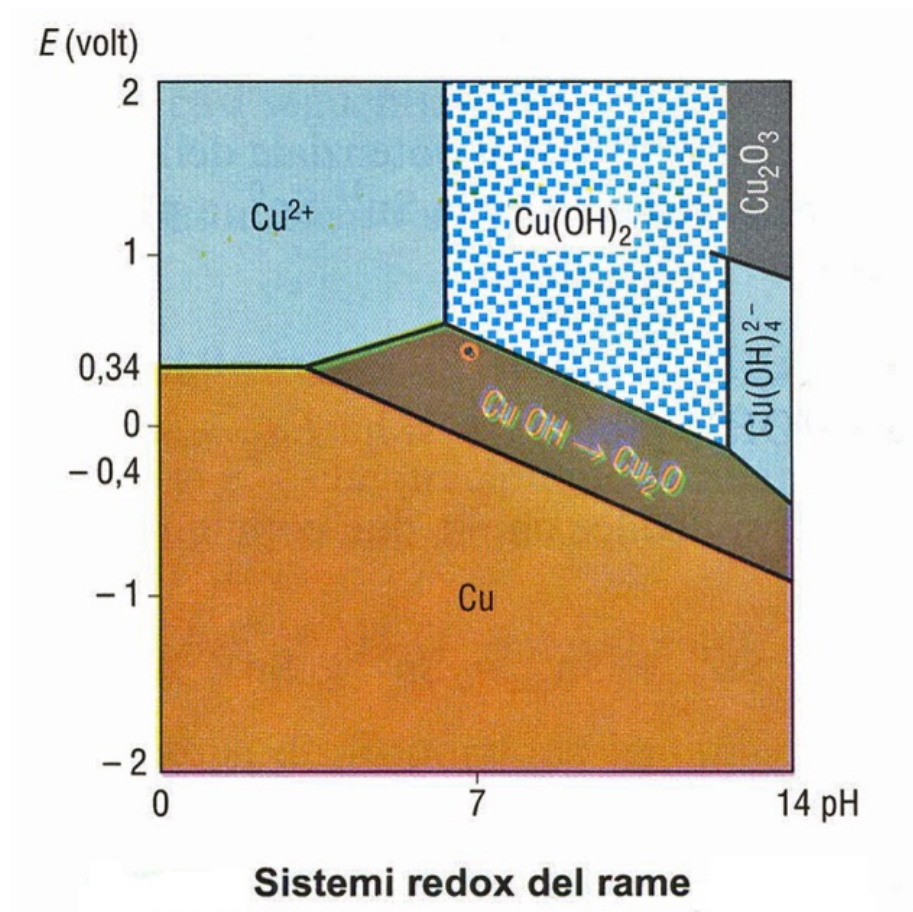
# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *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:

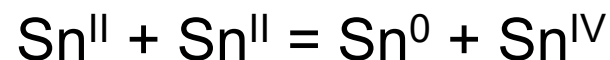


- Il potenziale della coppia  $\text{Sn}^{\text{IV}}/\text{Sn}^{\text{II}}$ , che a  $\text{pH} < 12$  è superiore alla coppia  $\text{Sn}^{\text{II}}/\text{Sn}^0$ , a  $\text{pH} > 12$  risulta inferiore.

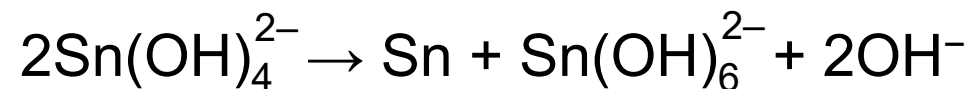
# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *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:



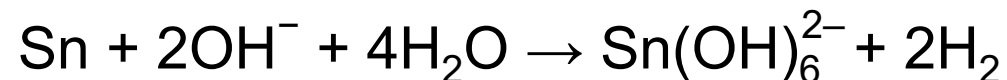
cioè avviene la dismutazione:



## Ossidoriduzione e Precipitazione

### *Disproporzionamento indotto da precipitato: stagno*

- A questa reazione segue lentamente l'altra:

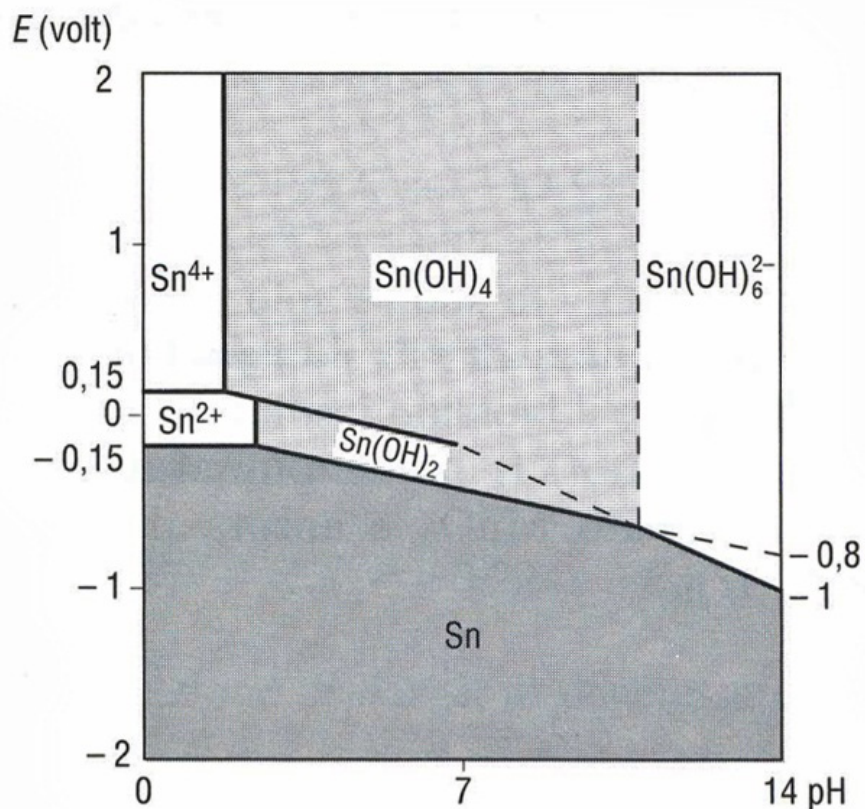


- Infatti a pH = 14 il potenziale dell'idrogeno è pari a -0,82.



# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: stagno*

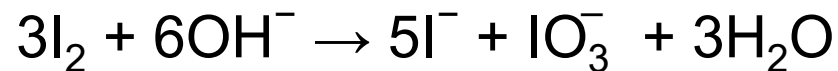


**Sistemi redox dello stagno**

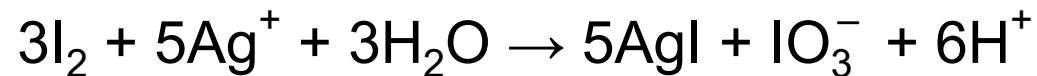
# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: altri esempi*

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



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



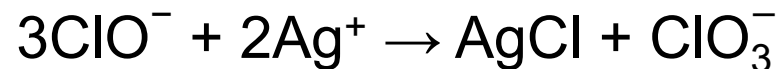
# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: altri esempi*

- Lo ione ipoclorito disproporziona lentamente formando cloruro e clorato:



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



# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *Disproporzionamento indotto da precipitato: altri esempi*

- Il tetraossomanganato(V),  $\text{MnO}_4^{3-}$ , è stabile solo in ambiente fortemente alcalino; in soluzione acquosa diluita disproporziona formando il manganato(VI),  $\text{MnO}_4^{2-}$  ed il biossido insolubile,  $\text{MnO}_2$ .
- A sua volta il tetraossomanganato(VI) in difetto di alcali disproporziona formando il permanganato  $\text{MnO}_4^-$  e ancora  $\text{MnO}_2$ .

# 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 H<sub>2</sub>S nell'atmosfera, formando una patina superficiale di solfuro Ag<sub>2</sub>S, nero e scarsamente solubile. Si ha:



- L'ossidazione potrebbe avvenire o per azione dell'ossigeno dell'aria, oppure per azione degli ioni H<sup>+</sup> di H<sub>2</sub>S.

# 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  $[\text{Ag}^+] = 1 \cdot 10^{-17}$ .

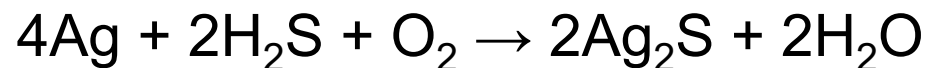
# Ossidoriduzione e Precipitazione

## *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,  $\text{CuSO}_4$ , 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 ( $\text{:NH}_3$ ) al catione  $\text{Cu}^{2+}$ .
- 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  $\text{NH}_3$ , vi sono  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

# 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 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

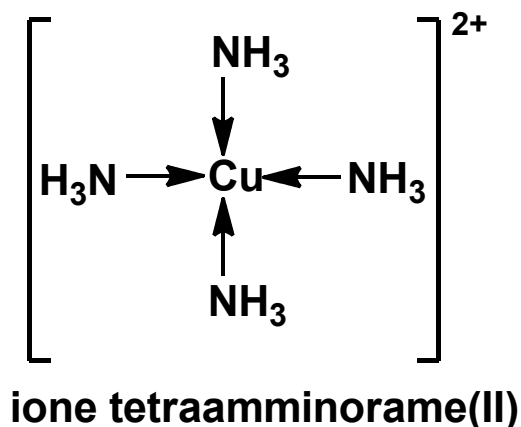
## *Generalità*

- 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

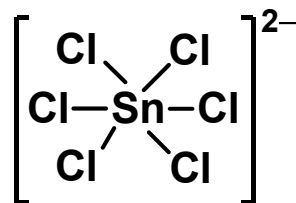
- Il legame dativo, che è formato da una coppia di elettroni del legante neutro, si indica con una freccia diretta dall'atomo donatore verso lo ione centrale:



# Composti di Coordinazione

## Generalità

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



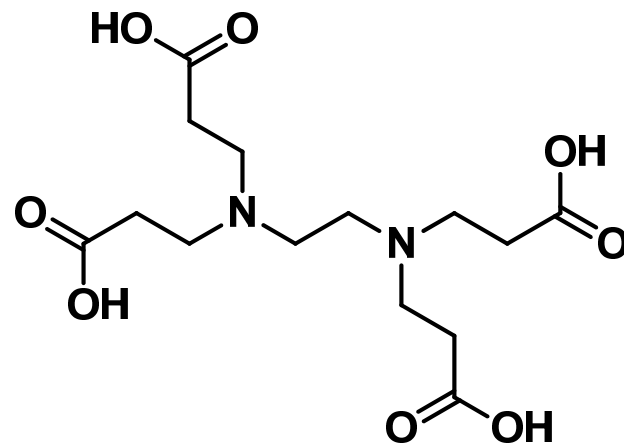
ione esaclorostannato(IV)

- 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  $\text{FeCl}_2$  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:

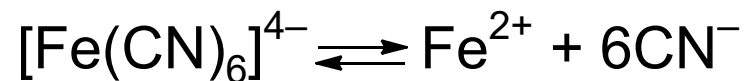


- Cioè, in soluzione si trovano gli ioni  $\text{K}^+$  e lo ione complesso esacianoferrato (detto anche ferrocianuro), ma non si trovano gli ioni  $\text{Fe}^{2+}$  né tanto meno quelli  $\text{CN}^-$ .

# 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:



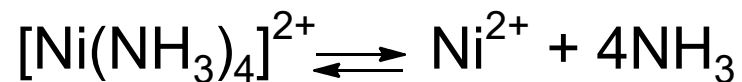
è completamente spostato verso sinistra.

- 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  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , 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  $\text{Ni}^{2+}$  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  $\text{NiS}$ .

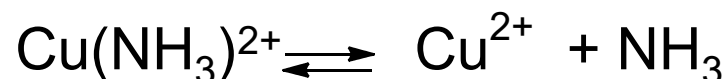
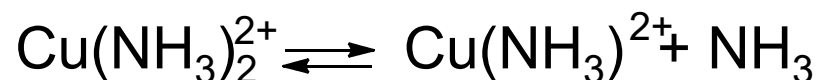
# Composti di Coordinazione

## *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:

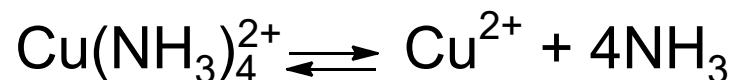
$$\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} = k_4 \qquad \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]} = k_3$$

# 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  $K_{i,n}$  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	$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$	$pK_4$	$pK_5$	$pK_6$
<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:</b> (Ammino-cationi)						
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 <sub>i</sub> = 2					
Ba <sup>2+</sup>	7,9			Zn <sup>2+</sup>	pK <sub>i</sub> = 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	