

# 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.*

# Composti di Coordinazione

## *Tamponamento della concentrazione degli ioni*

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

# Composti di Coordinazione

## *Tamponamento della concentrazione degli ioni*

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

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

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

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

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

# Composti di Coordinazione

## *Tamponamento della concentrazione degli ioni*

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

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{A}} + \log \frac{C_{\text{s}}}{C_{\text{A}}}$$

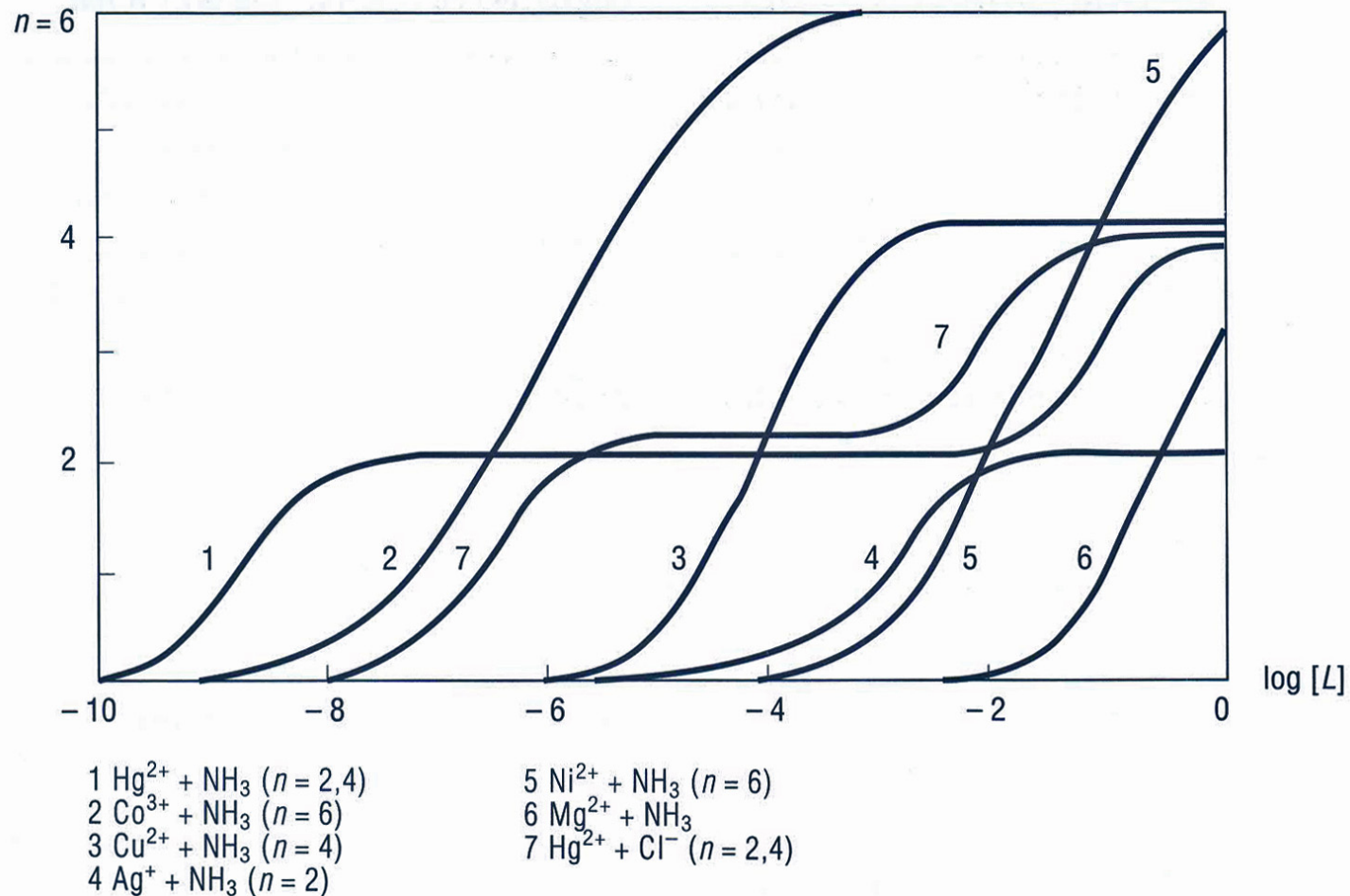
# Composti di Coordinazione

## *Tamponamento della concentrazione degli ioni*

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

# Composti di Coordinazione

## Tamponamento della concentrazione degli ioni



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

# Composti di Coordinazione

## *Tamponamento della concentrazione degli ioni*

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

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

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

# Composti di Coordinazione

## *Tamponamento della concentrazione degli ioni*

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



# Composti di Coordinazione

## *Effetto della concentrazione del legante*

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

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

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

# Composti di Coordinazione

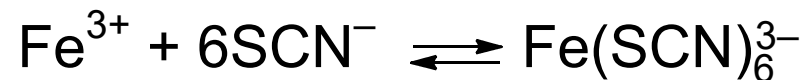
## *Effetto della concentrazione del legante*

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

# Composti di Coordinazione

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

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



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

# Composti di Coordinazione

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

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

# Composti di Coordinazione

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

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

# Composti di Coordinazione

## *Effetti della diluizione*

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

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

# Composti di Coordinazione

## *Effetti della diluizione*

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

# Composti di Coordinazione

## *Influenza della forza ionica*

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



# Composti di Coordinazione

## *Effetto mascherante dei complessi*

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

# Composti di Coordinazione

## *Effetto mascherante dei complessi*

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

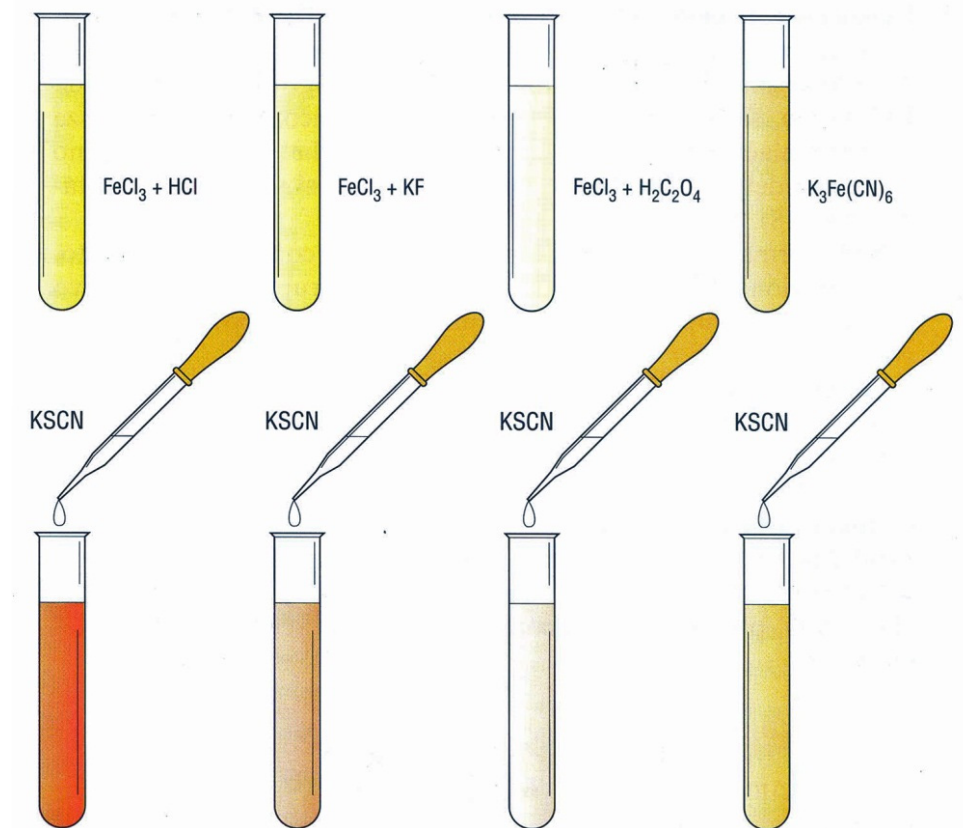
# Composti di Coordinazione

## *Effetto mascherante dei complessi*

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

# Composti di Coordinazione

## *Effetto mascherante dei complessi*



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

# Composti di Coordinazione

## *Effetto mascherante dei complessi: applicazioni*

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

# Composti di Coordinazione

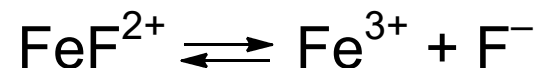
## *Effetto mascherante dei complessi: applicazioni*

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

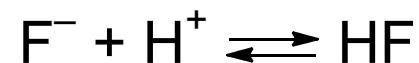
# Complessi e Acidità

## *Stabilità dei complessi in funzione del pH*

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



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



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

## Complessi e Acidità

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

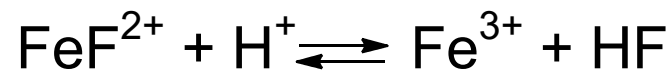
- La diminuzione degli ioni  $F^-$  richiede che altri se ne formino a spese del complesso  $FeF^{2+}$ , sicché anche il primo equilibrio si sposta verso destra.
- Pertanto, un aumento di ioni  $H^+$  provoca la dissociazione del complesso, con conseguente aumento di  $[Fe^{3+}]$ .
- Reciprocamente,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



# Complessi e Acidità

## *Stabilità dei complessi in funzione del pH*

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



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

# Complessi e Acidità

## *Stabilità dei complessi in funzione del pH*

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

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

dove  $C_c$  è la concentrazione iniziale del complesso.

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

## Complessi e Acidità

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

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

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

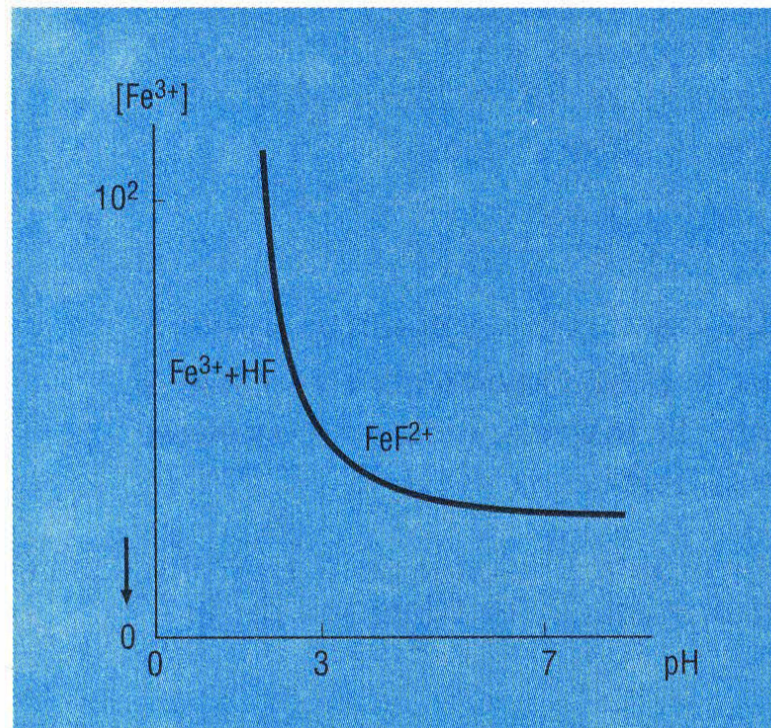
# Complessi e Acidità

## *Stabilità dei complessi in funzione del pH*

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

# Complessi e Acidità

## *Stabilità dei complessi in funzione del pH*



Dissociazione del complesso  $\text{FeF}^{2+}$  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

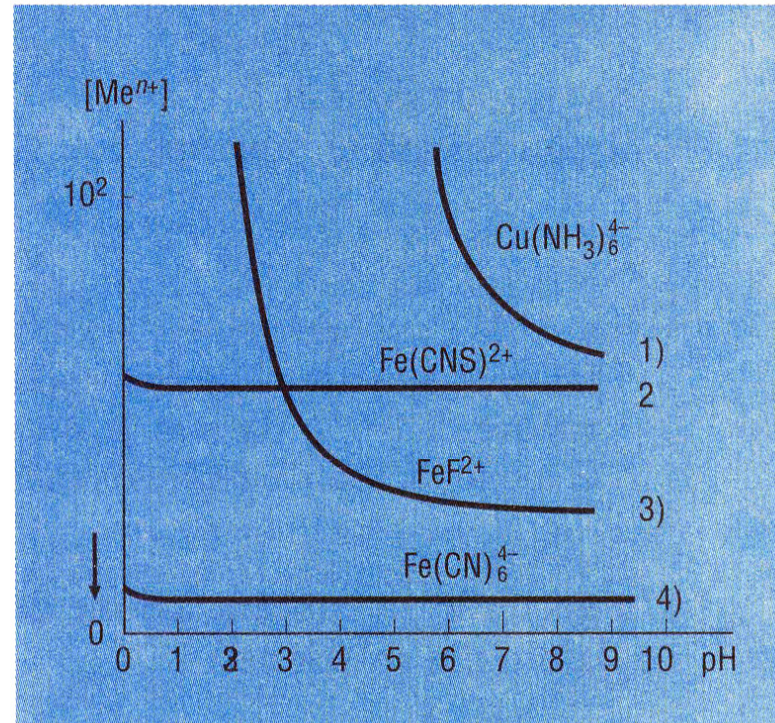
## *Stabilità dei complessi in funzione del pH*

- 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

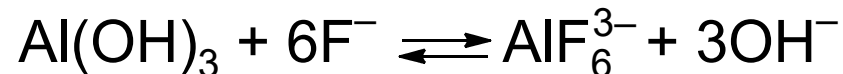
### *Stabilità dei complessi in funzione del pH*

- 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

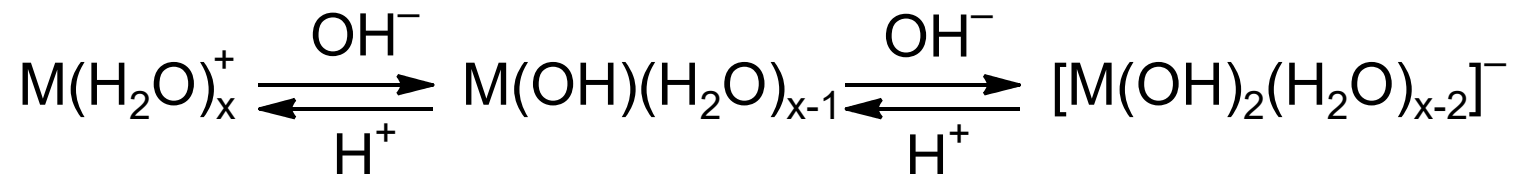
## *Complessi con gli ioni dell'acqua*

- 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*

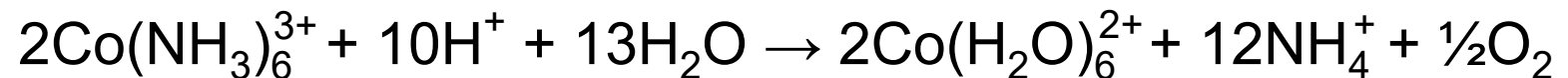
- Un complesso, indipendentemente dalla sua stabilità, può reagire con maggiore o minore velocità, vale a dire i suoi leganti possono essere sostituiti più o meno velocemente.
- I complessi che reagiscono velocemente vengono detti *labili*, mentre quelli che reagiscono più lentamente sono noti come *inerti*.
- 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.  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  ( $t_{2g}^3$ ),  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  ( $t_{2g}^5$ ),  $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$  ( $t_{2g}^6$ ).

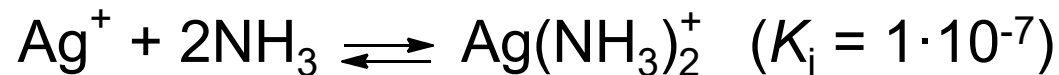
# Complessi e Precipitazione

## *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

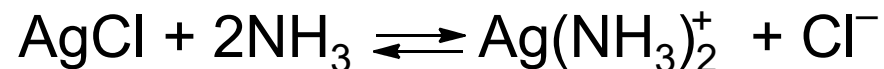
## *Precipitazione di un composto insolubile*

- 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:

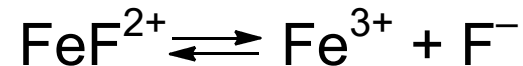


- Un eccesso di complessante favorisce la formazione del complesso e fa solubilizzare il precipitato.
- Un eccesso di precipitante distrugge il complesso e favorisce la formazione del precipitato.

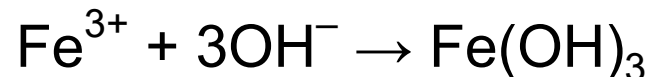
# Complessi e Precipitazione

## *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.



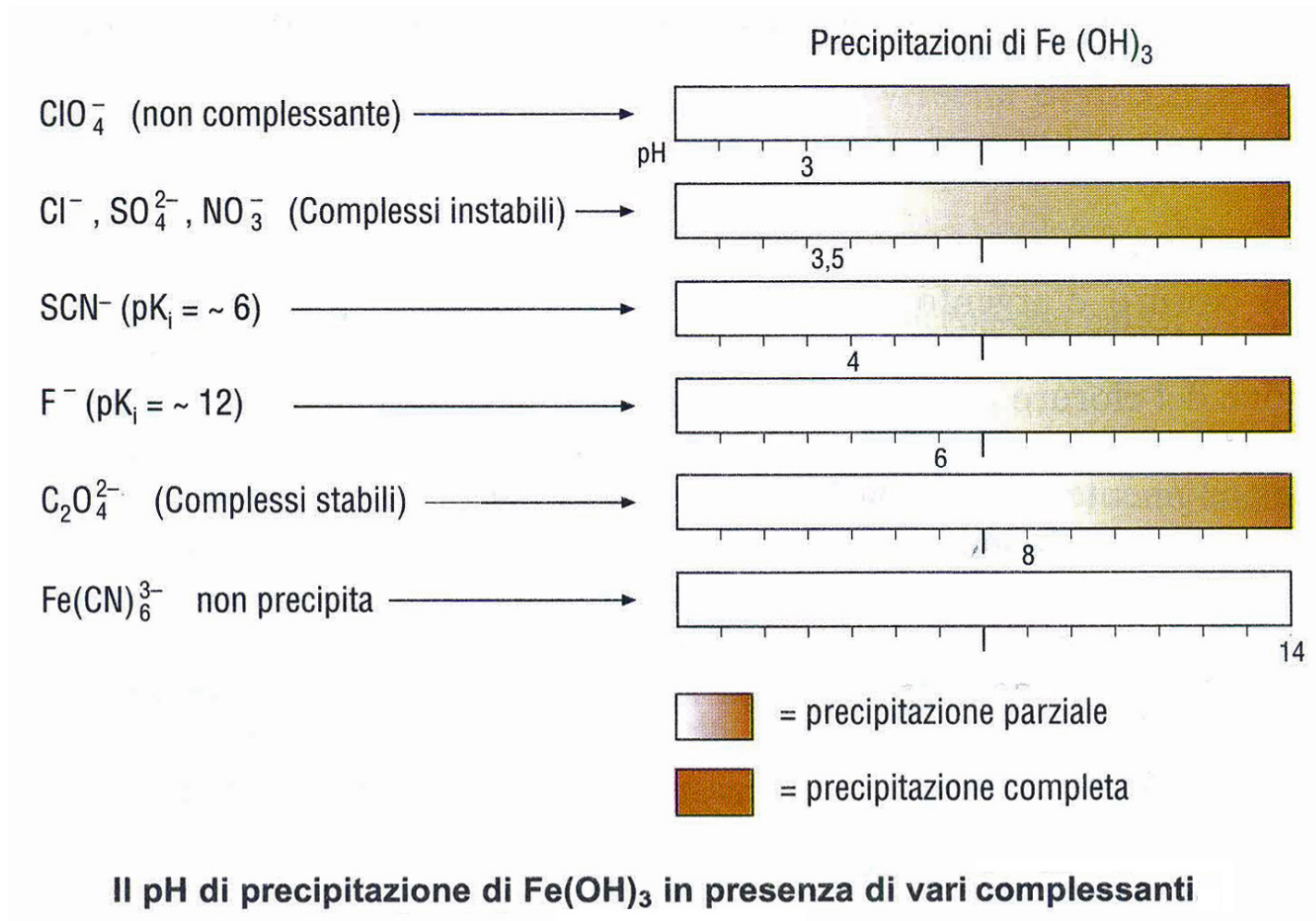
# Complessi e Precipitazione

## *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: $K_i$*



# Complessi e Precipitazione

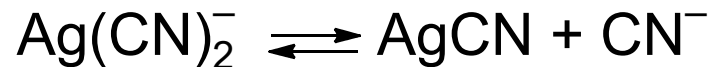
## *Precipitazione di un composto insolubile: $K_i$*

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

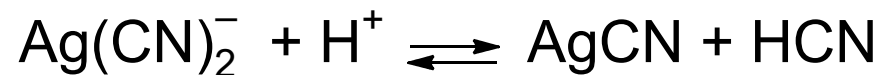
# Complessi e Precipitazione

## *Precipitazione di un composto insolubile: pH*

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



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

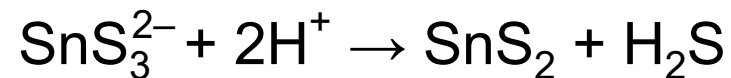


cioè il complesso  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  viene distrutto e contemporaneamente precipita AgCN o meglio  $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ .

# Complessi e Precipitazione

## *Precipitazione di un composto insolubile: pH*

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



# Complessi e Precipitazione

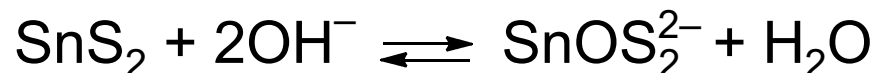
## *Reazioni dei tiocomposti*

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

# Complessi e Precipitazione

## *Reazioni dei tiocomposti*

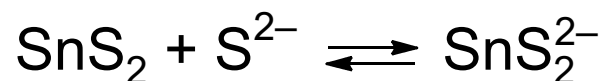
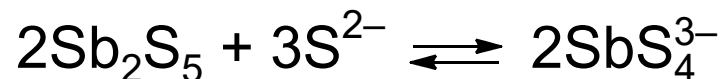
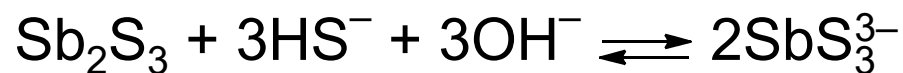
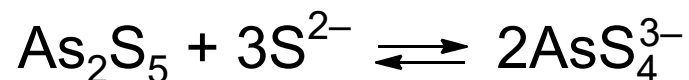
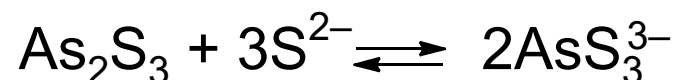
- Essi, pertanto, si sciolgono negli alcali caustici formando sali e solfosali; ad esempio:



# Complessi e Precipitazione

## *Reazioni dei tiocomposti*

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





# Complessi e Precipitazione

## *Reazioni dei tiocomposti*

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

# Complessi e Precipitazione

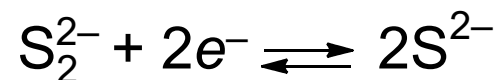
## *Reazioni dei tiocomposti*

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

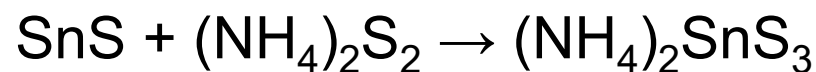
# Complessi e Precipitazione

## *Reazioni dei tiocomposti*

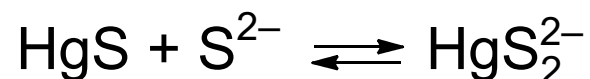
- Ad esempio:



sicché si ha:



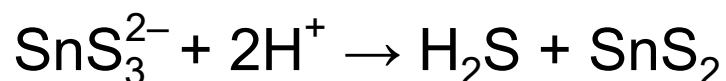
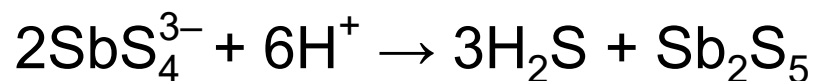
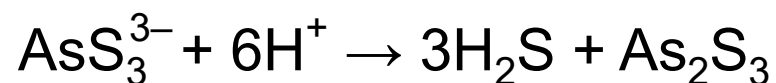
- Il solfuro di Hg<sup>II</sup> si scioglie solo in un eccesso di solfuro alcalino:



# Complessi e Precipitazione

## *Reazioni dei tiocomposti*

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



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

# Complessi e Precipitazione

## *Reazioni dei tiocomposti*

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

# Complessi e Precipitazione

## Reazioni dei tiocomposti

Solfuri acidi e basici			
Ioni	Struttura elettronica	Potenziale ionico (z/r)	Tipo di solfuro
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*

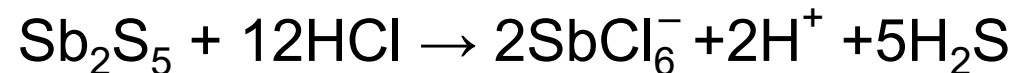
- Il mercurio è un caso limite; esso, infatti, ha un'elettronegatività relativamente elevata ( $\sim 1,9$ ) e, pertanto, il solfuro HgS, in una soluzione di solfuro alcalino, può sciogliersi, ammesso che la concentrazione degli ioni  $S^{2-}$  sia sufficientemente elevata.
- Come già detto, per graduale 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.