

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 2017/2018*

Dott. Giuseppe La Regina



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Parte Terza

Principi Teorici

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

Composti di Coordinazione

Generalità

- I composti di coordinazione (o complessi) sono aggregati in cui un atomo o ione metallico lega direttamente a sé un certo numero di molecole neutre o ioni, detti leganti.
- Ad esempio, quando una soluzione di solfato di rame, 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 atomo legati direttamente al catione) è il numero di coordinazione del catione.
- In molti casi, i cationi monovalenti hanno numero di coordinazione 2; i cationi bivalenti hanno numero di coordinazione 4 o 6; i cationi trivalenti hanno numero di coordinazione 6.

Composti di Coordinazione

Generalità

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

Composti di Coordinazione

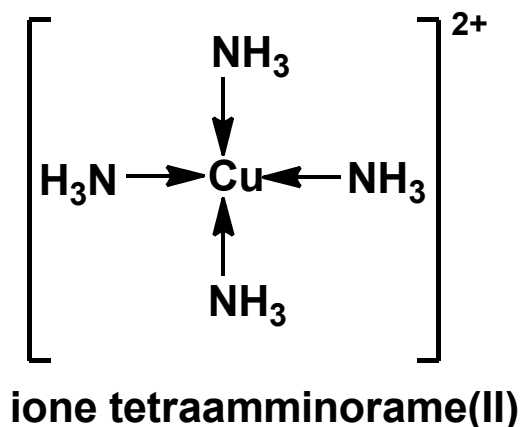
Generalità

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

Composti di Coordinazione

Generalità

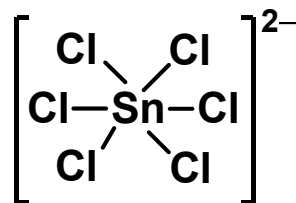
- Il legame dativo, che è formato da una coppia di elettroni del legante neutro, si indica con una freccia diretta dall'atomo donatore verso lo ione centrale:



Composti di Coordinazione

Generalità

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



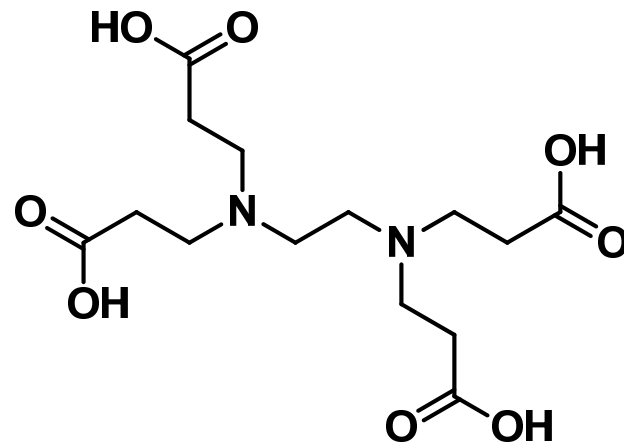
ione esaclorostannato(IV)

- 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(dimetilglossimato)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:

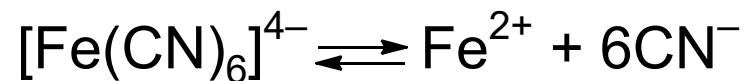


- Cioè, in soluzione si trovano gli ioni K^+ e lo ione complesso esacianoferrato (detto anche ferrocianuro), ma non si trovano gli ioni Fe^{2+} né tanto meno quelli CN^- .

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:



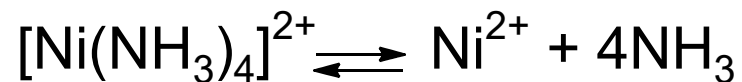
è completamente spostato verso sinistra.

- 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 .

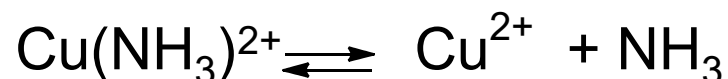
Composti di Coordinazione

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:

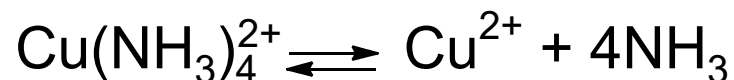
$$\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} = k_4 \qquad \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]} = k_3$$

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 —					
Cu ²⁺	3	4	5	6		
Fe ²⁺	— 30 —					
Fe ³⁺	— 40 —					
Hg ²⁺	18	17	4	3		
Ni ²⁺	— 22 —					
Zn ²⁺	— 56 —					
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 —					

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 —					
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 —					
Cu ²⁺	— 5 —					
Fe ³⁺	3	2	1	0,-	0,-	0,-
Hg ²⁺	— 18 —					
10) EDTA:						
Na ⁺	$pK_i = 2$					
Ba ²⁺	7,9					
Sr ²⁺	8,7					
Mg ²⁺	8,7					
Ca ²⁺	10,7					
Mn ²⁺	13,8					
Fe ²⁺	14,4					
Co ²⁺	16,3					
Cd ²⁺	16,5					
Zn ²⁺	$pK_i = 16,5$					
Ni ²⁺	18					
Pb ²⁺	18,5					
Cu ²⁺	18,8					
Hg ²⁺	22					
Fe ³⁺	24					
Th ⁴⁺	28					
Co ³⁺	36					

Composti di Coordinazione

Tamponamento della concentrazione degli ioni

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

Composti di Coordinazione

Tamponamento della concentrazione degli ioni

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

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

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

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

Composti di Coordinazione

Tamponamento della concentrazione degli ioni

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

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

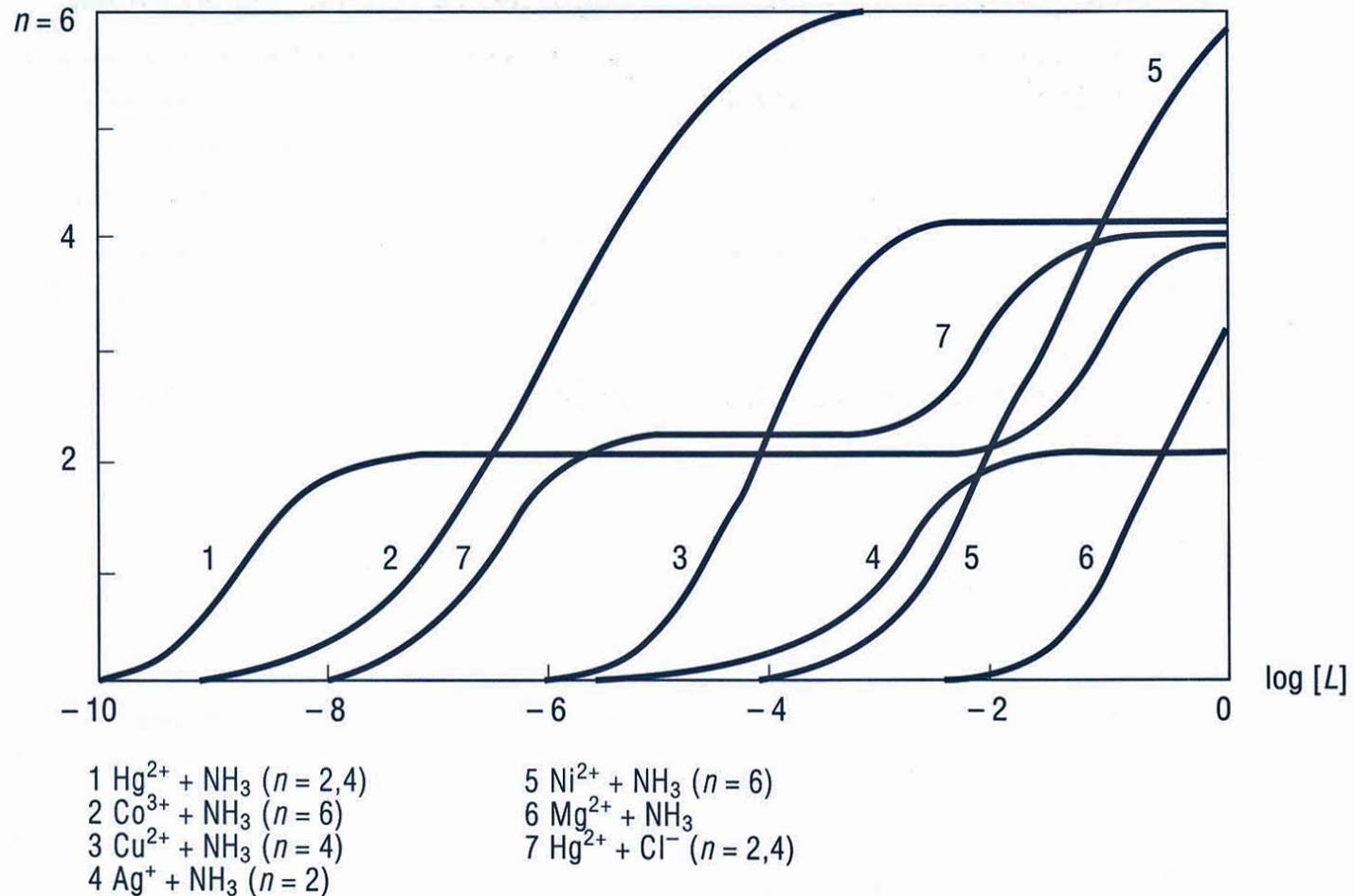
Composti di Coordinazione

Tamponamento della concentrazione degli ioni

- Se riportiamo in un grafico il numero n dei leganti L coordinati, in funzione della concentrazione del legante libero nella soluzione, si ottiene una curva da cui si può dedurre quale è la specie predominante per una determinata concentrazione del legante.
- Considerando la curva del cobalto(III), per una concentrazione $[\text{NH}_3] \approx 1 \cdot 10^{-9} \text{M}$, lo ione Co^{3+} comincia a fissare una prima molecola di 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 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 NH_3 libera è determinata dalla concentrazione totale del cobalto(III) e dalla concentrazione totale di NH_3 .

Composti di Coordinazione

Tamponamento della concentrazione degli ioni

- In altri termini, la concentrazione di 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 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 Fe^{3+} viene trattata con una soluzione di ioni F^- , si forma, come detto, il complesso 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 F^- , tanto minore diventa la concentrazione di Fe^{3+} .

Composti di Coordinazione

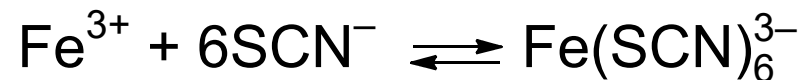
Effetto della concentrazione del legante

- 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 α , 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_j .

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 Cl^- , si ha: $\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}^{2+}$ $pK_i = 1,5$
 - con ioni 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 Fe^{3+} è gradatamente più mascherato.
 - Ciò si può mettere in evidenza aggiungendo tiocianato, che reagisce con gli ioni Fe^{3+} formando $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ di colore rosso.

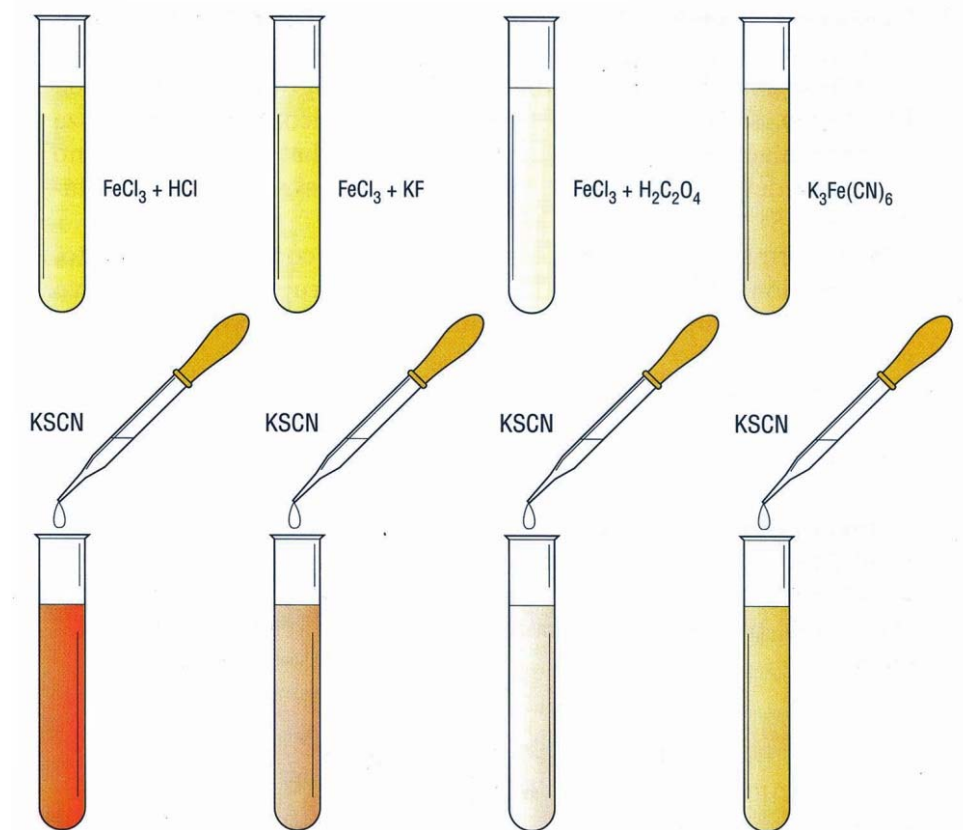
Composti di Coordinazione

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 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 Fe^{3+} contenenti vari complessanti vengono trattate con 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

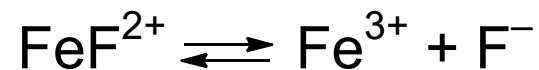
Effetto mascherante dei complessi: applicazioni

- 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 CaC_2O_4 .

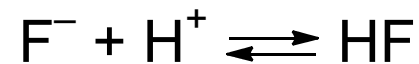
Complessi e Acidità

Stabilità dei complessi in funzione del pH

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



- D'altra parte, in soluzione acquosa, gli ioni F^- partecipano all'equilibrio con gli ioni 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 F^- .

Complessi e Acidità

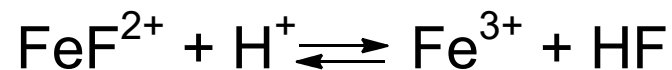
Stabilità dei complessi in funzione del pH

- 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 H^+ , tanto maggiore è la distruzione del complesso.
- D'altra parte, quanto maggiore è la concentrazione di Fe^{3+} , tanto più dissociato risulta HF.

Complessi e Acidità

Stabilità dei complessi in funzione del pH

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

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

dove C_c è la concentrazione iniziale del complesso.

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

Complessi e Acidità

Stabilità dei complessi in funzione del pH

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

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

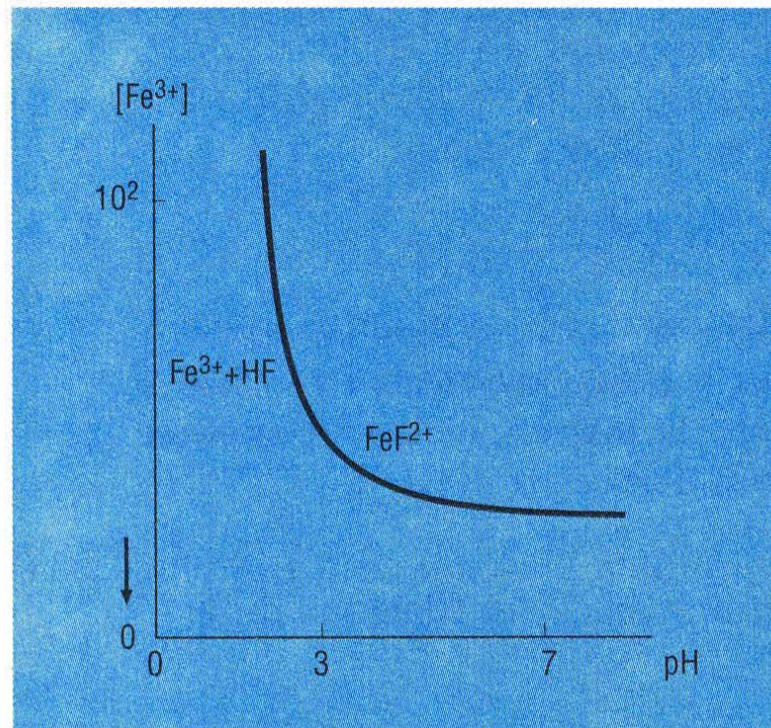
Complessi e Acidità

Stabilità dei complessi in funzione del pH

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

Complessi e Acidità

Stabilità dei complessi in funzione del pH



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

Complessi e Acidità

Stabilità dei complessi in funzione del pH

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

Complessi e Acidità

Stabilità dei complessi in funzione del pH

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

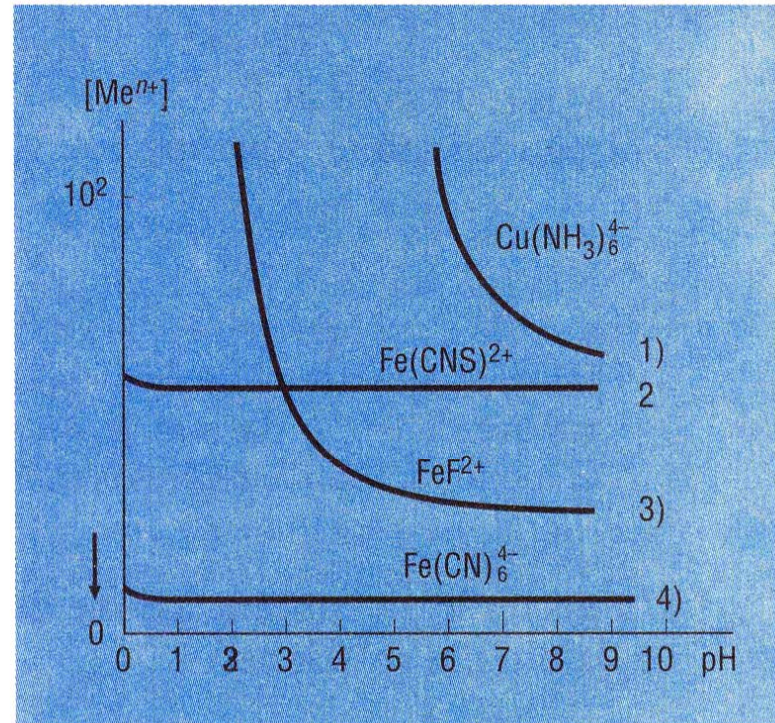
Complessi e Acidità

Stabilità dei complessi in funzione del pH

- 3. Influenza di K_f . I complessi poco stabili, quali quelli con NH_3 , CH_3COO^- , 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

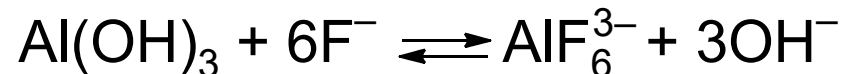
Stabilità dei complessi in funzione del pH

- 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 FeF^{2+} , in eccesso di ioni 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 AlF_6^{3-} secondo la reazione:



- A causa degli ioni 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

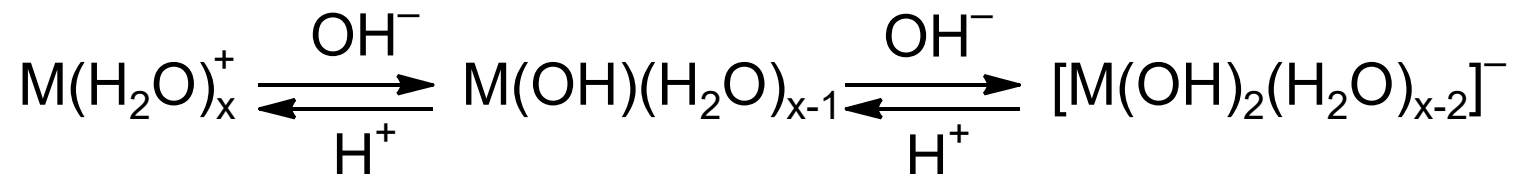
Complessi con gli ioni dell'acqua

- 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

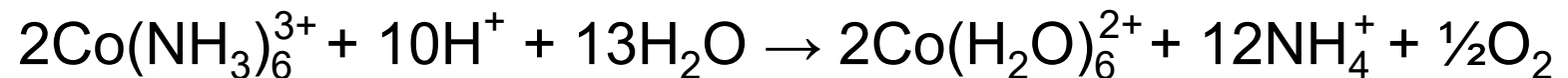
Velocità di reazione dei complessi

- 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).

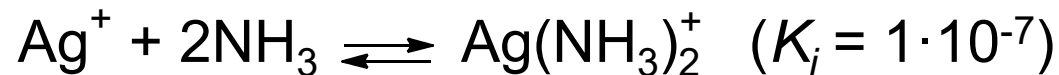
Complessi e Precipitazione

Precipitazione di un composto insolubile

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



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



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

Complessi e Precipitazione

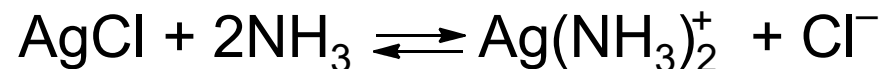
Precipitazione di un composto insolubile

- 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 Cl^- in quantità sufficiente, questi reagiscono con gli ioni Ag^+ per formare 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 Ag^+ precipitano in forma di AgCl .
- Gli equilibri suddetti possono essere riassunti nell'equilibrio globale:

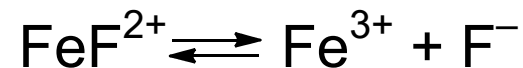


- Un eccesso di complessante favorisce la formazione del complesso e fa solubilizzare il precipitato.
- Un eccesso di precipitante distrugge il complesso e favorisce la formazione del precipitato.

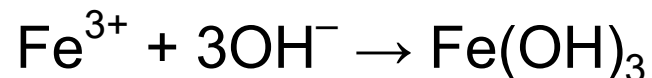
Complessi e Precipitazione

Precipitazione di un composto insolubile: K_i

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



- Per aggiunta di ioni 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.

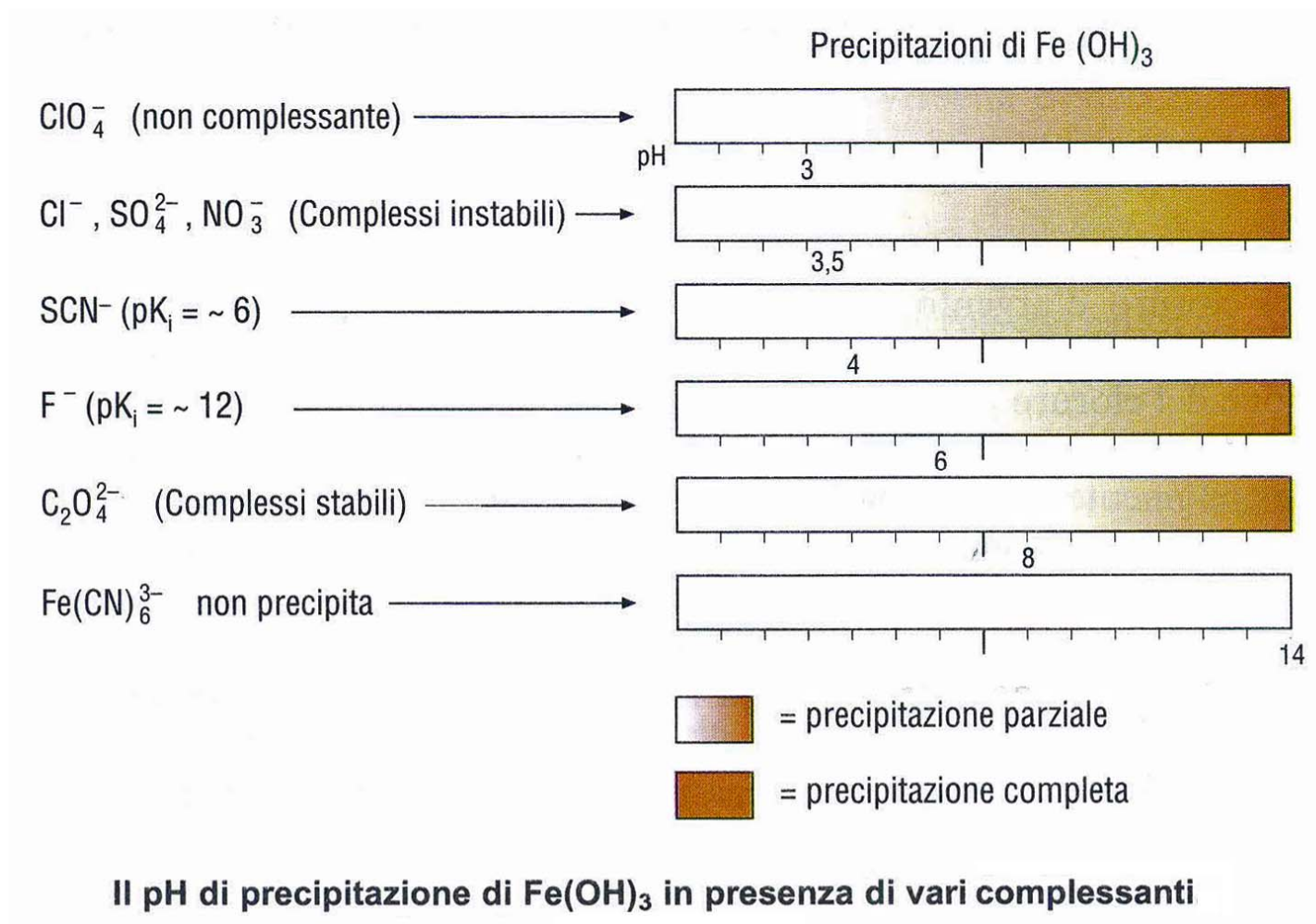
Complessi e Precipitazione

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 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

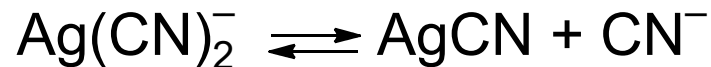
Precipitazione di un composto insolubile: K_f

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

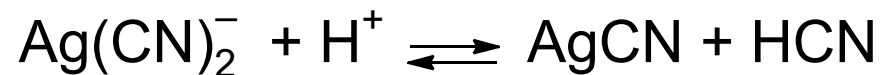
Complessi e Precipitazione

Precipitazione di un composto insolubile: pH

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



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

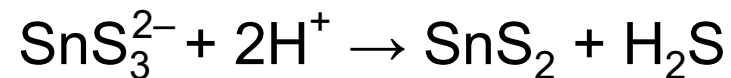


cioè il complesso $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ viene distrutto e contemporaneamente precipita AgCN o meglio $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$.

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

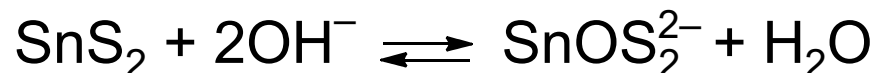
Reazioni dei tiocomposti

- 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 As^{III} , As^{V} , Sb^{III} , Sb^{V} e Sn^{IV} hanno carattere di solfoanidridi, cioè sono le anidridi dei corrispondenti solfoacidi.

Complessi e Precipitazione

Reazioni dei tiocomposti

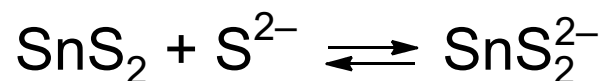
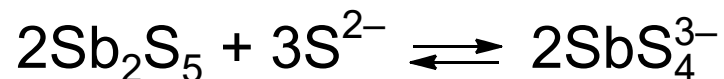
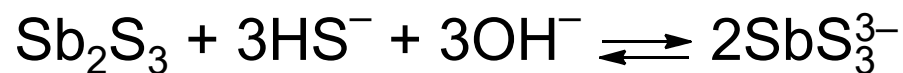
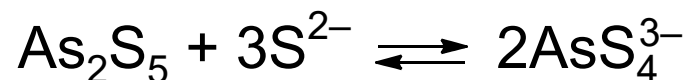
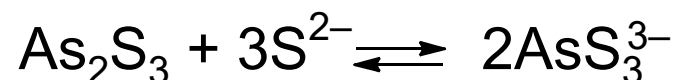
- Essi, pertanto, si sciolgono negli alcali caustici formando sali e solfosali; ad esempio:



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

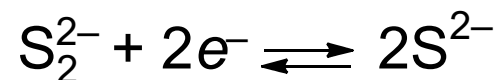
Reazioni dei tiocomposti

- Per sciogliere il solfuro di stagno(II) è necessario ossidarlo a 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.

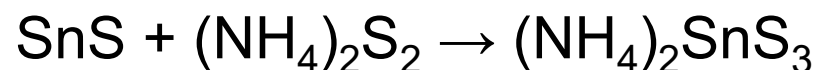
Complessi e Precipitazione

Reazioni dei tiocomposti

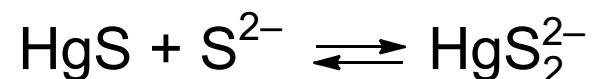
- Ad esempio:



sicché si ha:



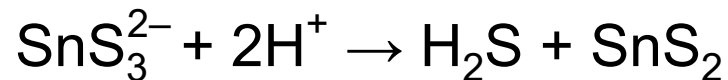
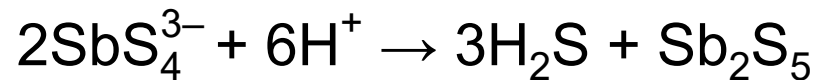
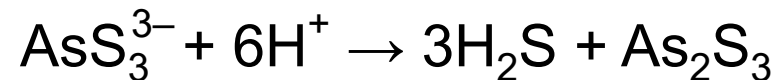
- Il solfuro di Hg^{II} si scioglie solo in un eccesso di solfuro alcalino:



Complessi e Precipitazione

Reazioni dei tiocomposti

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



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

Complessi e Precipitazione

Reazioni dei tiocomposti

- Gli ioni che hanno la medesima struttura elettronica esterna ed un basso potenziale ionico, formano solfuri basici (solfossidi).
- Al contrario, gli ioni aventi un potenziale ionico elevato formano solfuri acidi (solfoanidridi) che si sciolgono nelle basi o nei solfuri acidi per formare tiosali.
- Si può dire anche che i solfuri degli elementi più elettronegativi (As, Sb, Sn^{IV}) 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 ⁺ Cd ²⁺ Hg ²⁺ (*)	18 elettroni	1,8 - 2,0	basico
Sn ²⁺ Pb ²⁺ Bi ³⁺	18 + 2 elettroni	1,0 - 2,5	basico
As ^V Sb ^V Sn ^{IV} (**)	18 elettroni	5,6 - 10,5	acido
As ^{III} Sb ^{III}	18 + 2 elettroni	3,3 - 4,4	acido

(*) A questi ioni si possono aggiungere Ag⁺ (z/r = 0,79) e Zn²⁺ (z/r = 2,7).
 (***) A questi ioni si può aggiungere Ge^{IV} (z/r = 7,5).

Complessi e Precipitazione

Reazioni dei tiocomposti

Formazione di tiosali

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

Complessi e Precipitazione

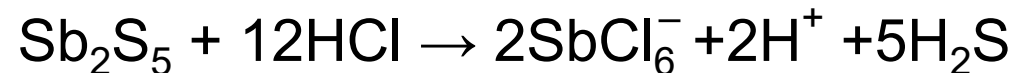
Reazioni dei tiocomposti

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

Complessi e Precipitazione

Reazioni dei tiocomposti

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



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

Complessi e Precipitazione

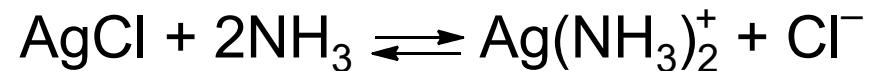
Reazioni dei tiocomposti

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

Complessi e Precipitazione

Dissoluzione di un precipitato e formazione di complessi

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



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

Complessi e Precipitazione

Dissoluzione di un precipitato e formazione di complessi

- Dalla costante di instabilità del complesso:

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

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

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

Complessi e Precipitazione

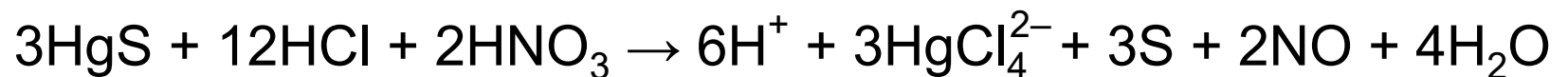
Dissoluzione di un precipitato e formazione di complessi

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

Complessi e Precipitazione

Applicazioni: solfuro di mercurio

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



in quanto è necessaria l'azione complessante dello ione Cl^- e ossidante di HNO_3 .

Complessi e Precipitazione

Applicazioni: solfuro di mercurio

- Si prendano in considerazione gli equilibri:



- Gli ioni S^{2-} provenienti dal primo equilibrio vengono ossidati dall'acido nitrico formando zolfo (o solfato).
- Gli ioni Hg^{2+} che contemporaneamente si liberano vengono impegnati nel secondo equilibrio formando il complesso HgCl_4^{2-} .

Complessi e Precipitazione

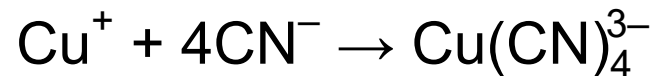
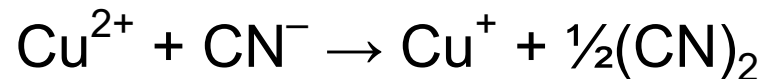
Applicazioni: solfuro di mercurio

- In assenza di HNO_3 , entrambi gli equilibri sono spostati a sinistra; in assenza di HCl , l'ossidazione degli ioni solfuro risulta estremamente lenta.

Complessi e Precipitazione

Applicazioni: separazione del rame dal cadmio

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



Complessi e Precipitazione

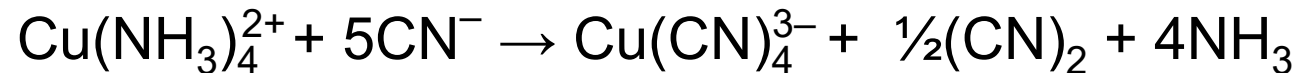
Applicazioni: separazione del rame dal cadmio

- Per la grande stabilità del complesso ($pK_i \approx 28$), la concentrazione degli ioni Cu^+ liberi diventa tanto piccola che la precipitazione del rame come solfuro di rame(I) risulta impossibile.
- Nelle medesime condizioni, il cadmio, che forma con il cianuro complessi analoghi ma meno stabili ($pK_i \approx 17$), precipita con H_2S come CdS .
- Pertanto, in presenza di un eccesso di KCN , risulta possibile separare il cadmio dal rame precipitando il cadmio come solfuro.

Complessi e Precipitazione

Applicazioni: separazione del rame dal cadmio

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



- Infine, si tratta con H_2S , che, in queste condizioni, fa precipitare solo il solfuro di cadmio.

Complessi e Precipitazione

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

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

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

- I complessi costituiti da un catione circondato da molecole di NH_3 prendono il nome di aminocationi.

Complessi e Precipitazione

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

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

Complessi e Precipitazione

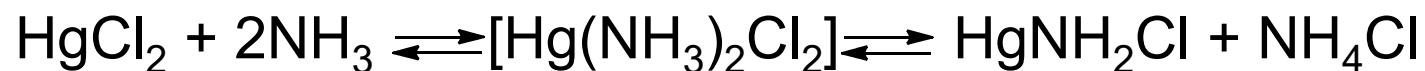
Reazioni del mercurio (I) e (II) con l'ammoniaca

- Il ferro(III), invece, non forma amminocomplessi stabili: raggiunto un certo pH, si forma l'idrossido $\text{Fe}(\text{OH})_3$ che precipita.
- Gli elementi più elettronegativi del gruppo, avendo una più elevata affinità per l'azoto, possono addirittura sostituire l'idrogeno dell'ammoniaca per formare ammidi, cioè composti che contengono lo ione NH_2^- , o finanche azidi, che contengono lo ione N_3^- .

Complessi e Precipitazione

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

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



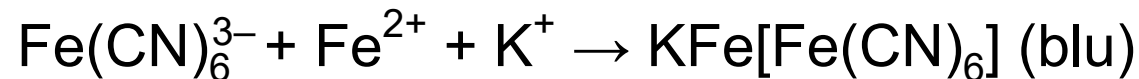
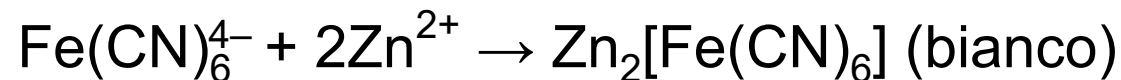
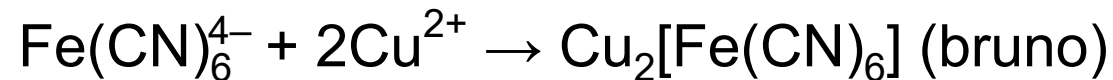
- Il mercurio(I) reagisce anch'esso rapidamente, ma disproporziiona formando clorammine di mercurio(II) e mercurio metallico:



Complessi e Precipitazione

Complessi poco solubili

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

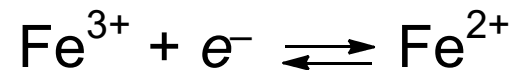


- La formazione di tali composti, poco solubili e di colore caratteristico, viene utilizzata per la ricerca analitica del ferro, del rame, ecc.

Complessi e Ossidoriduzione

Variazione proprietà ossidoriduttive

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



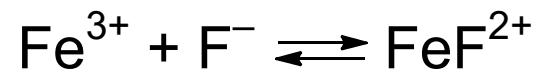
con un potenziale:

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

Complessi e Ossidoriduzione

Variazione proprietà ossidoriduttive

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



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

Complessi e Ossidoriduzione

Variazione proprietà ossidoriduttive

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

Complessi e Ossidoriduzione

Influenza della costante di instabilità sul potenziale

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

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

Complessi e Ossidoriduzione

Influenza della costante di instabilità sul potenziale

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

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

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

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

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

Complessi e Ossidoriduzione

Influenza della costante di instabilità sul potenziale

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

Complessi e Ossidoriduzione

Influenza della costante di instabilità sul potenziale

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

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

Complessi e Ossidoriduzione

Influenza della costante di instabilità sul potenziale

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

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

Complessi e Ossidoriduzione

Influenza della costante di instabilità sul potenziale

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

$$E = 1,8 + 0,06 \log \frac{[K_3\text{Co(III)}]}{[K_3\text{CO(II)}]} + 0,06 \log \frac{[\text{Co(CN)}_6^{3-}]}{[\text{Co(CN)}_6^{4-}]}$$

Complessi e Ossidoriduzione

Influenza della costante di instabilità sul potenziale

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

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

Complessi e Ossidoriduzione

Stabilizzazione di uno stato di ossidazione

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

Complessi e Ossidoriduzione

Stabilizzazione di uno stato di ossidazione

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

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

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

Complessi e Ossidoriduzione

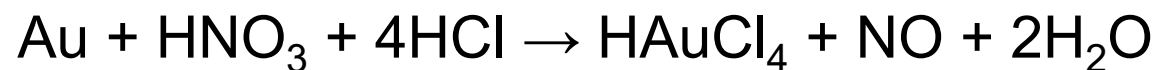
Stabilizzazione di uno stato di ossidazione

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

Complessi e Ossidoriduzione

Applicazioni: attacco di metalli nobili con acqua regia

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



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

Complessi e Ossidoriduzione

Applicazioni: attacco del mercurio con acido iodidrico

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

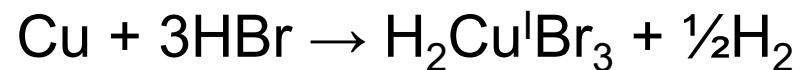


- Questa reazione non è in contraddizione col fatto che il mercurio ha un potenziale più elevato dell'idrogeno.

Complessi e Ossidoriduzione

Applicazioni: attacco del mercurio con acido iodidrico

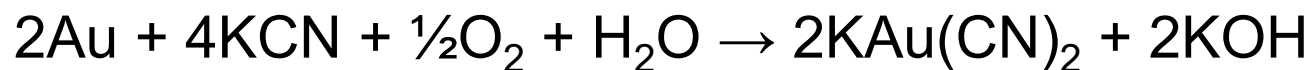
- Infatti, poiché il complesso HgI_4^{2-} è scarsamente dissociato, la concentrazione dello ione Hg^{2+} nella soluzione risulta estremamente bassa.
- Il potenziale del mercurio è dato dall'espressione $E = E^0 + 0,06 \log [\text{Hg}^{2+}]$; quando il termine logaritmico assume, come in questo caso, un valore molto negativo, il potenziale E può diventare negativo, cioè minore del potenziale dell'idrogeno.
- Analogamente si comporta il rame con l'acido bromidrico:



Complessi e Ossidoriduzione

Applicazioni: attacco di metalli con cianuri

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



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

Complessi e Ossidoriduzione

Applicazioni: attacco di metalli con cianuri

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



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

Complessi e Ossidoriduzione

Applicazioni: attacco di metalli con acido fluoridrico

- L'acido fluoridrico è un acido piuttosto debole; ciononostante alcuni metalli (wolframio, tantalio, ecc.) vengono attaccati facilmente dall'acido fluoridrico (puro o in miscela con HNO_3), a causa della formazione di complessi fluorometallati.

Complessi e Ossidoriduzione

Applicazioni: riconoscimento dei fosfati

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

Complessi e Ossidoriduzione

Applicazioni: riconoscimento dei fosfati

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

Complessi e Ossidoriduzione

Applicazioni: riconoscimento dei fosfati

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

Complessi e Ossidoriduzione

Applicazioni: riconoscimento dei fosfati

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

Complessi e Ossidoriduzione

Applicazioni: riconoscimento dei fosfati

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

Complessi e Ossidoriduzione

Applicazioni: riconoscimento dei fosfati

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