

## 25. COMPOSTI DI COORDINAZIONE

**D.** Se aggiungiamo una soluzione incolore ad una colorata il risultato sarà una soluzione avente colore meno intenso?

**R.** Penso di sì, ma fiuto il trucco.

**D.** Sembrerebbe ovvio, ma può accadere anche il contrario. Per esempio, aggiungendo ammoniaca (soluzione incolore) ad una soluzione di rame solfato (azzurra) il colore, anzichè diventare più pallido, si intensifica. Ciò è dovuto alla formazione di uno ione complesso di colore blu intenso, il catione tetramminorame(II),  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ .

*I composti di coordinazione, o complessi*, sono molecole o ioni in cui «ad un atomo (*coordinatore*) sono uniti atomi o aggruppamenti atomici o ioni (*leganti*) in numero superiore al numero di ossidazione del coordinatore» (IUPAC). Ne abbiamo già accennato parlando del legame chimico.

*I leganti sono basi di Lewis* contenenti doppietti elettronici non condivisi; *i coordinatori sono acidi di Lewis* caratterizzati da lacune elettroniche.

In altre parole, gli acidi di Lewis sono *elettrofili*, cioè «ricercatori» di elettroni per riempire orbitali vuoti; le basi di Lewis sono *nucleofile*, «ricercando» atomi deficienti di elettroni a cui mettere a disposizione doppietti elettronici.

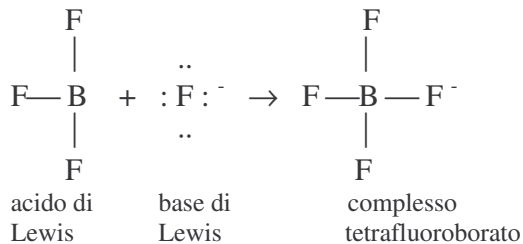
*Esempio.* La configurazione elettronica del boro è  $1s^2 2s^2 2p^1$  mentre quella del fluoro è  $1s^2 2s^2 2p^5$ ; nel boro trifluoruro  $\text{BF}_3$  (molecola trigonale piana) il boro è ibridizzato  $sp^2$



e il suo numero di ossidazione è + 3. Per la presenza di una lacuna elettronica nell'orbitale  $p$  non ibridato, il trifluoruro di boro è un *acido di Lewis* e può legare uno ione fluoruro  $\text{F}^-$  (*base di Lewis*) formando un anione complesso  $\text{BF}_4^-$ , tetraedrico (tetrafluoroborato) in cui il boro è ibridato  $sp^3$



I puntini indicano il doppietto elettronico messo a disposizione dallo ione fluoruro. Con altra simbologia

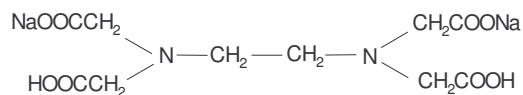


I leganti in grado di mettere a disposizione del coordinatore due o più doppietti elettronici si dicono *polidentati*.

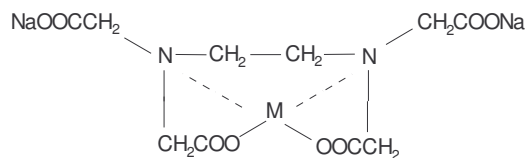
Per alcuni leganti polidentati G.T. Morgan e H.D. Drew hanno ideato il termine *chelante* (e quindi i loro complessi si chiamano *chelati*) perché il coordinatore si trova come ghermito dalle chele di un artropodo.

*Esempi.* a) Sono leganti monodentati l'acqua (uno dei due doppietti elettronici sull'atomo di ossigeno è disponibile) e l'ammoniaca (il doppietto sull'atomo di azoto è disponibile).

b) Un legante polidentato molto usato in laboratorio e nell'industria è l'EDTA (acido etilendiamminotetracetico) un acido tetraprotico, quasi sempre sotto forma di sale disodico (EDTA-Na<sub>2</sub>).



Acido etilendiamminotetracetico, sale disodico (EDTA-Na<sub>2</sub>)



Un chelato dell'EDTA-Na<sub>2</sub>. (M = catione bivalente come Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, ecc). Le linee tratteggiate indicano due legami dativi.

Altri esempi di chelati sono le porfirine (Co, Cu, Fe, Mg, Ni e altri), la vitamina B<sub>12</sub> o cianocobalamina (Co), i pigmenti ftalocianine (Co, Cu, Ni, Pb e altri). Li incontreremo in chimica organica.

I leganti hanno nomi particolari, in genere con desinenza *-o* (tab. 25/1.).

### 25.1. Nomenclatura e carica elettrica dei complessi

**D.** Secondo Alfred Stock, il nome di un complesso si scrive indicando prima il numero e il nome dei leganti, poi il nome del coordinatore e, se necessario, il suo numero di ossidazione.

Tab. 25/1. Denominazioni IUPAC di alcuni leganti.

Legante		legante	
F <sup>-</sup>	fluoro-	H <sub>2</sub> O	aquo-
Cl <sup>-</sup>	cloro-	NH <sub>2</sub>	ammino-
OH <sup>-</sup>	idrosso-	NO	nitroso-
SH <sup>-</sup>	mercapto-	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	nitrito-
CN <sup>-</sup>	ciano-	CO	carbonil-
SCN <sup>-</sup>	tiociano-	CS	tiocarbonil-

\* Quando il coordinatore è un *atomo* e i leganti *molecole* o *aggruppamenti elettricamente neutri*, il complesso è privo di carica elettrica.

*Esempi.* (Per maggiore chiarezza, per il momento scriveremo i nomi inserendo trattini non previsti dalle regole di scrittura della IUPAC ).

a) Il complesso Fe(CO)<sub>5</sub> si chiama *penta-carbonil-ferro*.

b) Nelle benzine si usavano, come antidetonanti, il TEL e il TML, complessi del piombo (*lead*) con gli aggruppamenti etile C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> e metile CH<sub>3</sub>: *tetra-etil-piombo* Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> e *tetra-metil-piombo* Pb(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

\* Quando il coordinatore è un *catione* e i leganti sono *molecole* o *aggruppamenti elettricamente neutri*, la carica elettrica del complesso è quella del coordinatore.

*Esempi* a) Lo ione nichelio Ni<sup>2+</sup> può coordinare sei molecole di acqua: il complesso risultante è un catione Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> e si chiama *tetra-aquo-nichelio(II)*.

b) Lo ione rame  $\text{Cu}^{2+}$  può coordinare quattro molecole di ammoniaca: il complesso risultante è un catione  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  e si chiama *tetra-ammino-rame(II)*.

Scriva le formule dei seguenti complessi: a) Catione tetra-ammino-oro(III). b) Catione esa-ammino-cromo(III).

R. a)  $\text{Au}(\text{NH}_3)_4^{3+}$ . b)  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ .

\* Quando il coordinatore è un *catione* e i leganti sono *anioni*, la carica elettrica del complesso è la somma algebrica delle cariche elettriche del coordinatore e dei leganti. Se il complesso risulta essere un anione, il nome del legante prende la desinenza *-ato*.

Ferro diventa *ferrato*; cromo, *cromato*; stagno, *stannato*, ecc. In alcuni casi si usa il nome latino dell'elemento; così oro diventa *aurato*; nichelio, *niccolato*; piombo, *plumbato* e rame *cuprato*.

*Esempi di anioni complessi:* a) Tetra-cloro-aurato(III),  $\text{AuCl}_4^-$  (da  $\text{Au}^{3+}$  e  $4\text{Cl}^-$ ).  
b) Tetra-ciano-zincato(II),  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$  (da  $\text{Zn}^{2+}$  e  $4\text{CN}^-$ ).  
c) Esa-tiociano-ferrato(III),  $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$  (da  $\text{Fe}^{3+}$  e  $6\text{SCN}^-$ ).

Denomini i complessi  $\text{BF}_4^-$  e  $\text{PtCl}_4^{2-}$ . b) Scriva le formule dei complessi esa-ciano-ferrato(II) e esa-ciano-ferrato(III).

R. a) Tetrafluoroborato(III); tetracloroplatinato(II). b)  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ;  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ .

**D.** Un coordinatore può coordinare anche due o più leganti diversi.

*Esempi.* a)  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ , penta-ammino-clorocromo(III).  
b)  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2^+$ , tetra-ammino-di-cloro-cromo(III).  
c)  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4^-$ , di-ammino-tetra-cloro-cromato(III).  
d)  $\text{Cr}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5^{2-}$ , ammino-penta-cloro-cromato(III).  
e)  $\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Cl}^+$ , tetra-ammino-nitrito-cobalto(III).

**D.** a) Scriva la formula del complesso tri-ammino-tricloro-cromo(III) (è un catione o un anione?) b) Denomini il complesso  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2^{2+}$ . c) Scriva la formula dell'anione nitroso-penta-ciano-ferrato(III) (*nitroprussiato*).

R. a)  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$  (da  $\text{Cr}^{3+}$  e  $3\text{Cl}^-$ ); è elettricamente neutro.  
b) Tetramminodicloroplatino(IV). c)  $\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5^{2-}$ .

**D.** Gli ioni complessi formano sali come tutti gli altri ioni; di alcuni si conosce anche il corrispondente ossoacido.

- Esempi.* a) Potassio esacianoferrato(II),  $K_4Fe(CN)_6$  (*prussiato giallo*).  
 b) Potassio esacianoferrato(III),  $K_3Fe(CN)_6$  (*prussiato rosso*).  
 c) Sodio esafluorosilicato,  $Na_2SiF_6$ .  
 d) Acido esacloroplatinico(IV),  $H_2PtCl_6$  (detto comunemente *cloruro di platino*).  
 e) Acido tetracloroaurico(III),  $H_2AuCl_4$  (detto comunemente *cloruro di oro*).

Denomina i seguenti sali complessi: a) sodio triidrossoplumbato(II); ferro(II) e potassio esacianoferrato(III) (*blu di Prussia*).  
 b) Scriva la formula dei seguenti sali complessi: potassio esafluorotitanato(IV); ammonio diamminotetracianomercurato(II) (*sale di Reinecke o ammonio reineckato*).

- R.** a)  $NaPb(OH)_3$ ;  $FeKFe(CN)_6$ .  
 b)  $K_2TiF_6$ ;  $(NH_4)_2Hg(NH_3)_2(CN)_4$ .

*Un altro esempio.* Si conoscono tre varietà di sali di cromo la cui composizione centesimale conduce alla formula  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ . Dalle soluzioni acquose della prima, violetta, per aggiunta di argento nitrato, è possibile precipitare tutto il cloro come  $AgCl$ ; dalla seconda, verde chiara, soltanto i due terzi del cloro; dalla terza, verde scura, soltanto un terzo del cloro. Non sono quindi semplici varietà allotropiche del cromo(III) cloruro esaidrato ma tre distinti cloruri di acquocromo (in parentesi quadra gli ioni complessi):  $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ ,  $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$  e  $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ , contenenti rispettivamente gli ioni tetraaquocromo(III), pentaacquoclorocromo(III) e tetraaquodiclorocromo(III).

Secondo Evans-Basset, nel nome del complesso si indica invece la sua carica elettrica. Così ad esempio, l'anione  $Co(NO_2)_6^{3-}$  si può chiamare tanto esanitrocobaltato(III) quanto esanitrocobaltato(3-). Entrambi i sistemi sono stati approvati dalla IUPAC.

Tab. 25/2. Denominazioni IUPAC di alcuni complessi.

<i>coord.</i>	<i>leganti</i>	<i>car. el.</i>	<i>esempi</i>	
<i>atomo</i>	<i>molecole o aggrup- pamenti atomici</i>	<i>nessuna</i>	$Fe(CO)_5$	<i>pentacarbonilferro</i>
			$Pb(C_2H_5)_4$	<i>tetraetilpiombo</i>
<i>catione</i>	<i>molecole o aggrup- pamenti atomici</i>	<i>positiva</i>	$Fe(NO)^{2+}$	<i>nitrosoferro(II)</i>
			$Ni(H_2O)_6^{2+}$	<i>esaaquonichelio(II)</i>
<i>catione</i>	<i>anioni</i>	<i>positiva</i>	$Cr(NH_3)_5Cl^{2+}$	<i>pentaamminoclorocromo(III)</i>
			$Cr(NH_3)_4Cl_2^+$	<i>tetraamminodiclorocromo(III)</i>
	<i>anioni</i>	<i>nessuna</i>	$Cr(NH_3)_3Cl_3$	<i>triamminotriclorocromo(III)</i>

<i>anioni</i>	<i>negativa</i>	$Fe(CN)_6^{4-}$	<i>esacianoferrato(II)</i>
		$Fe(CN)_6^{3-}$	<i>esacianoferrato(III)</i>

## 25.2. Acidi di Lewis

**D.** Si possono così classificare:

\* *Elementi di transizione.* Molti elementi di transizione, caratterizzati da orbitali *d* incompleti (Ti, V, Cr, Mn, Fe, ecc.) possono comportarsi da acidi di Lewis, per esempio nella formazione dei metallo-carbonili (Ni(CO)<sub>4</sub>, Fe(CO)<sub>5</sub>, ecc.)

\* *Cationi.* I cationi degli elementi di transizione, ma anche cationi di altri elementi (es. Be, Al, Sn, Pb) formano facilmente complessi.

\* *Particelle cationoidi.* Non sono veri ioni ma particelle di vita brevissima, costituenti prodotti intermedi in molte reazioni: lo *ione cloridio* Cl<sup>+</sup>, lo *ione nitrosile* NO<sup>+</sup>, i *carbocationi* RCH<sub>2</sub><sup>+</sup>, R<sub>2</sub>CH<sup>+</sup>, R<sub>3</sub>C<sup>+</sup>, ecc.

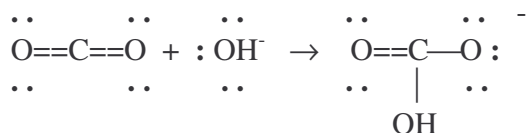
\* *Molecole contenenti atomi con orbitali semivuoti:* idruri di boro e alluminio, triossido di zolfo, alogenuri di boro, alluminio, zinco, ferro, titanio, antimonio, stagno, ecc.

\* *Molecole contenenti atomi con orbitali completi ma con possibilità di espansione dell'ottetto.* E' questo il caso dei tetraalogenuri di titanio, silicio, stagno.

*Esempio.* SiCl<sub>4</sub> ha una struttura tetraedrica completa di otto elettroni eppure può agire come acido di Lewis accettando due doppietti elettronici da due anioni fluoruro F<sup>-</sup> per dare il complesso esafluorosilicato SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>. Ciò è possibile perchè si verifica ibridazione sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>).

\* *Molecole contenenti doppi legami.* Si verifica, in questo caso, uno spostamento interno di uno dei doppietti elettronici del doppio legame.

*Esempio.* Reazione tra diossido di carbonio e una soluzione basica



**D.** Perchè il carbonio tetracloruro non è un acido di Lewis?

**R.** Perché non presenta lacune elettroniche.

### 25.3. Basi di Lewis

**D.** Si possono così classificare:

\* *Anioni.* I leganti più comuni sono gli ioni alogenuri, cianuro, tiocianato, idrossido.

\* *Particelle anionoidi.* Sono particelle di vita brevissima come ad esempio i carbanioni  $R^-$  (es.  $CH_3^-$ ,  $C_2H_5^-$ ).

\* *Molecole aventi uno o più doppietti elettronici non condivisi*, come acqua, acido solfidrico, ammoniaca, fosfano, alcoli e tioli, eteri e tioeteri, aldeidi e chetoni, nitrili.

\* *Molecole organiche contenenti doppi legami.*

\* *Donatori  $\pi$* , come vedremo in chimica organica.

**R.** Ho letto da qualche parte che esistono acidi duri e acidi molli, o soffici, basi dure e basi molli, o soffici. Gli aggettivi mi sembrano piuttosto ridicoli.

**D.** Partendo da una grande mole di dati sperimentali, secondo la stabilità del composto di coordinazione, R.G. Pearson, nel 1965, definì un acido e una base di Lewis *hard* o *soft*.

### 25.4. Acidi (e basi) duri e soffici

**D.** Gli *acidi duri* sono coordinatori aventi piccole dimensioni ed elevata carica elettrica, cioè alto potenziale ionico (rapporto carica elettrica/raggio atomico); gli *acidi soffici* hanno grandi dimensioni e piccola carica elettrica. Tra gli acidi duri e soffici vi è una serie di acidi di Lewis con caratteristiche intermedie.

La distinzione tra *basi dure* e *basi soffici* è più semplice: una base è tanto più dura quanto più elettronegativo è il suo atomo donatore di doppietti elettronici (tab. 25/3).

Tab. 25/3. Alcuni acidi e alcune basi di Lewis.

<i>Acidi duri</i>	<i>Acidi intermedi</i>	<i>Acidi molli</i>
H <sup>+</sup> Li <sup>+</sup> Na <sup>+</sup> K <sup>+</sup> Be <sup>2+</sup> Mg <sup>2+</sup> Ca <sup>2+</sup> Mn <sup>2+</sup> Al <sup>3+</sup> Cr <sup>3+</sup> Fe <sup>3+</sup> Co <sup>3+</sup> BF <sub>3</sub> AlCl <sub>3</sub> AlH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup> Co <sup>2+</sup> Ni <sup>2+</sup> Cu <sup>2+</sup> Zn <sup>2+</sup> Sn <sup>2+</sup> Pb <sup>2+</sup> Sb <sup>3+</sup> Bi <sup>3+</sup> SO <sub>2</sub> B(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Cr Mo W Fe Co Ni Pt <sup>2+</sup> Pt <sup>4+</sup> Pd <sup>2+</sup> Cu <sup>+</sup> Ag <sup>+</sup> Au <sup>+</sup> Cd <sup>2+</sup> Hg <sup>+</sup> Hg <sup>2+</sup> BH <sub>3</sub> I <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>
<i>Basi dure</i>	<i>Basi intermedie</i>	<i>Basi molli</i>
H <sub>2</sub> O OH <sup>-</sup> OR <sup>-</sup> ROH R <sub>2</sub> O F <sup>-</sup> Cl <sup>-</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> NH <sub>3</sub> RNH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Br <sup>-</sup> SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	I <sup>-</sup> H <sup>-</sup> R <sup>-</sup> R <sub>2</sub> S RSH RS <sup>-</sup> CN <sup>-</sup> SCN <sup>-</sup> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> CO C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>

Gli *acidi duri* sono in grado di formare legami di coordinazione con le *basi dure*, contenenti atomi molto elettronegativi quali fluoro, ossigeno, azoto, per la forte differenza di elettronegatività tra gli atomi datore e accettore. Pur essendo il risultato un composto di coordinazione, il legame è prevalentemente di natura elettrostatica.

Gli *acidi soffici* formano facilmente complessi con le *basi soffici*; in questo caso, essendo piccola la differenza di elettronegatività tra datore e accettore, il legame è prevalentemente covalente.

I complessi più stabili si ottengono nelle reazioni *acido duro + base dura* e *acido soffice + base soffice*.

*Esempio.* a) Lo ione alluminio Al<sup>3+</sup>, per le piccole dimensioni e l'elevata carica elettrica, è un acido duro e forma complessi con basi dure quali ad es. acqua (Al(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>)<sup>3+</sup>, anione fluoruro, (AlF<sub>6</sub>)<sup>3-</sup>, anione idrossido (Al(OH)<sub>6</sub>)<sup>3-</sup>.

b) Lo ione argento Ag<sup>+</sup> è un acido soffice e forma difficilmente complessi con le basi dure citate mentre forma facilmente complessi con le basi soffici come ad es. l'anione tiocianato (Ag(SCN)<sub>2</sub>)<sup>-</sup> e l'anione tiosolfato (Ag(SCN)<sub>2</sub>)<sup>-</sup>.

## 25.5. Costante di instabilità

**D.** Un complesso CL<sub>n</sub> (dove C è il coordinatore e L sono i leganti) è in equilibrio con i suoi costituenti





La costante di equilibrio  $K_c$  prende in questo caso il nome di *costante di instabilità* ( $K$ ) del complesso

$$\frac{[L]^n [C]}{[LC_n]} = K_i \quad pK_i = -\log K_i$$

Quanto più *bassa* è la costante  $K_i$  (ovvero quanto più alto è  $pK_i$ ) tanto più il complesso è *stabile*, poco dissociato nei suoi costituenti.

*Esempio.* Per il complesso tetracianocuprato(II),  $Cu(CN)_4^{2-}$  e il complesso tetramminorame(II),  $Cu(NH_3)_4^{2+}$ , applicando la l.a.m. si ha:

$$K_i = \frac{[Cu^{2+}] [CN^-]^4}{[Cu(CN)_4^{2-}]} = 7,8 \cdot 10^{-18} \quad K_i = \frac{[Cu^{2+}] [NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4^{2+}]} = 2,1 \cdot 10^{-13}$$

Come vede, il primo complesso è molto meno dissociato, quindi è più stabile, del secondo.

Calcoli la concentrazione dello ione argento  $Ag^+$  in una soluzione 0,1 M di diamminoargento nitrato,  $Ag(NH_3)_2NO_3$ , contenente 1 mol/l di ammoniaca. Per lo ione complesso diamminoargento  $Ag(NH_3)_2^+$ ,  $K_i = 9,3 \cdot 10^{-8}$ .

**R.**

	$Ag(NH_3)_2^+$	$Ag^+$	$2NH_3$
all'inizio	0,1	0	1
variazioni	- x	+ x	+ 2x
all'equilibrio	0,1 - x	x	1 + 2x

$$\frac{x(1+x)}{0,1-x} = K_i \quad \text{Approssimando: } \frac{x \times 1}{0,1} = 9,3 \cdot 10^{-8} \quad x = [Ag^+] = 9,3 \cdot 10^{-9}$$

**D.** Calcoli le concentrazioni dello ione argento  $Ag^+$  e dello ione cianuro  $CN^-$  in una soluzione 0,1 M di potassio dicianoargentato,  $KAg(CN)_2$ . Per lo ione complesso dicianoargentato  $Ag(CN)_2^-$ ,  $K_i = 3,8 \cdot 10^{-19}$ .

**R.**

	Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Ag <sup>+</sup>	2CN <sup>-</sup>
all'inizio	0,1	0	0
variazioni	- x	+ x	+ 2x
all'equilibrio	0,1 - x	x	2x

$$\frac{x (2x)^2}{0,1 - x} = K_i \quad \text{Approssimando: } \frac{x (2x)^2}{0,1} = 3,8 \cdot 10^{-19} \quad x^3 = \frac{3,8 \cdot 10^{-20}}{4}$$

$$x^3 = 0,95 \cdot 10^{-20} = 9,5 \cdot 10^{-21} \quad \text{da cui} \quad x = \sqrt[3]{9,5} \times \sqrt[3]{10^{-21}} = \sqrt[3]{95} \times 10^{-7}$$

$$\lg \sqrt[3]{9,5} = 1/3 \lg 9,5 = 0,327 \quad \text{antilg } 0,327 = 2,12$$

$$x = [\text{Ag}^+] = 2,12 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} \quad 2x = [\text{CN}^-] = 4,24 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

## 25.6. Complessi e precipitazione

**D.** Abbiamo visto che la precipitazione di una sostanza è praticamente completa usando un *lieve* eccesso di reattivo. Quando il reattivo è in *forte* eccesso, il precipitato che si forma in un primo tempo, in alcuni casi, può ridisciogliersi per formazione di complessi e quindi la soluzione ritorna limpida.

*Esempio.* Quando si aggiunge, ad una soluzione di mercurio(II) cloruro (HgCl<sub>2</sub>), un piccolo eccesso di soluzione di potassio ioduro (KI), si forma un precipitato rosso di mercurio(II) ioduro (HgI<sub>2</sub>); se ora si continua ad aggiungere potassio ioduro, il precipitato rosso scompare e la soluzione torna limpida perchè si forma il complesso tetraiodomercurato(II)



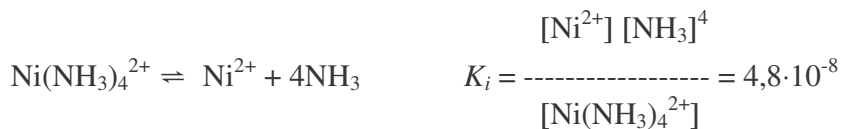
Quando si aggiunge un lieve eccesso di sodio idrossido ad una soluzione di alluminio cloruro si forma un precipitato bianco gelatinoso, che si ridiscioglie aggiungendo un eccesso di NaOH. Scriva le reazioni di precipitazione e di complessazione (si forma un complesso esaidrossoalluminato).



Come abbiamo visto, un sale poco solubile precipita quando il prodotto delle masse attive dei suoi ioni supera il suo prodotto di solubilità. Quando è necessario, è possibile impedire la precipitazione di un sale complessando uno degli ioni, abbassando così la sua concentrazione ad un valore tale da rendere impossibile il raggiungimento del prodotto di solubilità.

*Esempi.* a) Quando si aggiunge sodio idrossido ad una soluzione di nichelio cloruro  $\text{NiCl}_2$ , precipita l'idrossido di nichelio  $\text{Ni(OH)}_2$ , avente prodotto di solubilità piuttosto piccolo ( $K_s = 1,2 \cdot 10^{-18}$ ).

b) Quando si aggiunge sodio idrossido ad una soluzione di tetramminonichelio(II) cloruro  $\text{Ni(NH}_3)_4\text{Cl}_2$ , precipita ancora l'idrossido di nichelio. Ciò significa che nella soluzione del complesso



la concentrazione dello ione  $\text{Ni}^{2+}$  non complessato è ancora sufficiente per raggiungere il prodotto di solubilità di  $\text{Ni(OH)}_2$ .

c) Quando si aggiunge sodio idrossido ad una soluzione di cobalto cloruro  $\text{CoCl}_2$ , precipita l'idrossido di cobalto  $\text{Co(OH)}_2$ , avente prodotto di solubilità piuttosto basso ( $K_s = 1,9 \cdot 10^{-16}$ ).

d) Quando si aggiunge sodio idrossido ad una soluzione di esamminocobalto(II) cloruro  $\text{Co(NH}_3)_6\text{Cl}_2$ , l'idrossido di cobalto non precipita. Ciò significa che il complesso ammoniacale del cobalto è più stabile di quello del nichelio; infatti



Come vede, la costante di instabilità è notevolmente più bassa di quella del complesso con il nichelio, per cui la piccolissima concentrazione degli ioni  $\text{Co}^{2+}$  non è più sufficiente per raggiungere il prodotto di solubilità di  $\text{Co(OH)}_2$ .

## 25.7. Mascheramento

**D.** Si definisce *agente mascherante* una sostanza capace di formare complessi con un determinato ione, tanto stabili da impedire la

precipitazione di un sale di quello ione. Negli esempi fatti, l'ammoniaca maschera il cobalto ma non il nichelio.

*Esempio.* Nel lavaggio di un tessuto con saponi (sali di sodio di acidi grassi superiori, formula generale RCOONa) quando si usa un'acqua dura (contenente  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) precipitano, anche sul tessuto, i saponi di calcio  $(\text{RCOO})_2\text{Ca}$  e magnesio  $(\text{RCOO})_2\text{Mg}$ , provocando non pochi inconvenienti. Eseguendo il lavaggio in presenza di un agente mascherante (es: polimetafosfati, EDTA) gli ioni calcio e magnesio vengono complessati e la loro concentrazione residua non è più sufficiente per raggiungere i prodotti di solubilità dei loro saponi, che non precipitano.

In due recipienti contenenti ciascuno 1 l di soluzione 0,1 M di diamminoargento nitrato  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$  (per  $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ ,  $K_i = 9 \cdot 10^{-8}$ ) e 1 mol/l di ammoniaca si aggiungono rispettivamente  $10^{-5}$  mol di KBr e  $10^{-5}$  mol di KI. Per AgBr,  $K_s = 6 \cdot 10^{-13}$  e per AgI,  $K_s = 1,1 \cdot 10^{-16}$ . Precipitano o meno AgBr e AgI?

**R.**

	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$\text{Ag}^+$	$2\text{NH}_3$
all'inizio	0,1	0	1
variazioni	- x	+ x	+ 2x
all'equilibrio	0,1 - x	x	1 + 2x

Approssimando:

$$\frac{x \times 1^2}{0,1} = 9 \cdot 10^{-8} \quad x = [\text{Ag}^+] = 9 \cdot 10^{-9}$$

a) Dalla concentrazione di  $\text{Ag}^+$  e dal prodotto di solubilità di AgBr e si può calcolare la concentrazione dello ione bromuro necessaria per la precipitazione

$$10^{-9} \times [\text{Br}^-] = 6 \cdot 10^{-13} \quad [\text{Br}^-] = 6 \cdot 10^{-13} / 9 \cdot 10^{-9} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Le  $10^{-5}$  mol/l di KBr sono sufficienti per la precipitazione di AgBr.

$$10^{-9} \times [\text{I}^-] = 1,1 \cdot 10^{-16} \quad [\text{I}^-] = 1,1 \cdot 10^{-16} / 9 \cdot 10^{-9} = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

Le  $10^{-5}$  mol/l di KI non sono sufficienti per la precipitazione di AgI.

## 25.8. Titolazioni chelometriche

**D.** Si realizzano facendo gocciolare da una buretta una soluzione di EDTA- $\text{Na}_2$  (o chelanti simili) a titolo noto in un campione di soluzione di un catione non alcalino di cui si vuole conoscere la concentrazione; il punto di equivalenza è indicato da particolari *indicatori chelometrici*. Sono questi coloranti organici in grado di formare con i cationi complessi colorati (detti *lacche*), aventi colore diverso.

*Esempio.* Uno degli indicatori chelometrici più usati è il *nero eriocromo T*; in soluzione acquosa è blu e forma lacche rosse con i cationi. Quando si titola una soluzione di un catione in presenza di nero eriocromo T (colore rosso), al punto di equivalenza tutto il catione è complessato dall'EDTA e compare il color blu dell'indicatore.

Il rapporto EDTA : catione è sempre 1:1 poichè non dipende dalla carica elettrica del catione.

*Esempio.* In tre recipienti contenenti ciascuno 10 ml di calcio cloruro 0,01 M si aggiungono rispettivamente a) 2 ml di EDTA 0,01 M; b) 4 ml di EDTA 0,01 M; c) 10 ml di EDTA 0,01 M. Per il complesso EDTA-Ca,  $K_i = 10^{-10}$ . Calcoliamo il  $pCa$  ( $pCa = \text{colg} [\text{Ca}^{2+}]$ ) nei tre casi.

In 1 ml di  $\text{CaCl}_2$  vi sono  $10^{-2} \times 10^{-3} = 10^{-5}$  mol di  $\text{Ca}^{2+}$ .

a) Dopo l'aggiunta di 2 ml di EDTA 0,01 M gli 8 ml di  $\text{CaCl}_2$  rimasti contengono  $8 \cdot 10^{-5}$  mol di  $\text{Ca}^{2+}$ , ora diluiti in  $10 + 2 = 12$  ml di soluzione, per cui

$$10^3 \text{ ml} \frac{8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{12 \text{ ml}} = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l Ca}^{2+} \quad pCa = 3 - \lg 6,7 = 2,17$$

b) Dopo l'aggiunta di 4 ml di EDTA 0,01 M i 6 ml di  $\text{CaCl}_2$  rimasti contengono  $6 \cdot 10^{-5}$  mol di  $\text{Ca}^{2+}$ , ora diluiti in  $10 + 4 = 14$  ml. La concentrazione diventa  $4,3 \cdot 10^{-3}$  mol/l  $\text{Ca}^{2+}$ , da cui  $pCa = 3 - \lg 4,3 = 2,4$ .

c) Dopo l'aggiunta di 10 ml di EDTA 0,01 M (quantità stechiometrica) il calcio dovrebbe essere totalmente complessato ma in realtà si stabilisce l'equilibrio

$$\frac{[\text{EDTA}][\text{Ca}^{2+}]}{[\text{EDTA-Ca}]} = 10^{-10} \quad [\text{EDTA}] = [\text{Ca}^{2+}]$$

da cui è possibile calcolare  $[\text{Ca}^{2+}]$  ricordando che si sono formate  $10 \cdot 10^{-5}$  mol di EDTA-Ca, ora diluite in 20 ml di soluzione, per cui

$$1000 \text{ ml} \frac{10 \times 10^{-5} \text{ mol}}{20 \text{ ml}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l di EDTA-Ca} \quad \text{Di conseguenza:}$$

$$\frac{x^2}{5 \cdot 10^{-5}} = 10^{-10} \quad x = \sqrt{5 \cdot 10^{-15}} = 7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l Ca}^{2+} \quad pCa = 7 - \lg 7 = 6,2$$

Come vede, al punto di equivalenza, si ha una brusca impennata del  $pCa$ , in analogia a quanto si è visto nelle titolazioni acido-base.

## 25.9. Sali e acidi idrati

**R.** Come si spiega la presenza di acqua, liquida alla temperatura ambiente, nei cristalli di molti sali e acidi?

**D.** Il fenomeno è dovuto alla formazione di *aquocomplessi* e allo stabilirsi di legami idrogeno ma di solito le formule si scrivono separando con un punto la formula del sale, o dell'acido, da quella dell'acqua. Si considerano cioè come sali o acidi *idrati*.

*Esempi.* a) Il minerale gesso è calcio solfato diidrato,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

b) il sodio tiosolfato usato in fotografia è il sale pentaidrato  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,

c) l'alluminio solfato del commercio è il decaoidrato,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ .

d) Il sodio carbonato si trova in commercio tanto allo stato anidro ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , *soda Solvay*) quanto come sale decaidrato,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (*soda cristalli*).

e) L'acido ossalico usato nei laboratori è un acido diidrato,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

f) Gli *allumi* sono solfati doppi di un catione alcalino ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e anche  $\text{NH}_4^+$ ) e di un catione trivalente ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) cristallizzati con dodici molecole di acqua cioè dodecaidrati. Così ad esempio, l'*allume di cromo* usato nella concia delle pelli è cromo(III) e potassio solfato tetracosaidrato,  $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

*Un altro esempio.* Quando si evapora una soluzione di rame solfato, si separano cristalli azzurri contenenti, per ogni formula di  $\text{CuSO}_4$ , quattro molecole di acqua, coordinate dallo ione  $\text{Cu}^{2+}$  nel complesso  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ , lo ione tetraaquorame(II), di colore azzurro. Una quinta molecola di acqua è unita da un legame idrogeno. La formula del rame solfato cristallizzato è quindi  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Infatti, per riscaldamento a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , si allontanano quattro molecole di acqua allo stato di vapore; soltanto ad una temperatura superiore a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  si allontana anche la quinta molecola di acqua e rimane come residuo rame solfato anidro  $\text{CuSO}_4$ , bianco.

**R.** Ho letto che il gesso da presa è calcio solfato semiidrato: esistono forse «mezze molecole» di acqua?

**D.** Ovviamente no. Nel gesso da presa una molecola di acqua è coordinata da due molecole di calcio solfato:  $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ovvero  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

Il nitrato di litio x-idrato contiene il 56,1 % m/m di  $\text{LiNO}_3$  ( $M = 68,9$ ) Trovi la formula.

**R.** Indicando con  $x$  i grammi di acqua uniti ad 1 mol di sale anidro si può impostare la proporzione

$100\text{ g} : 56,1\text{ g} = (\text{LiNO}_3 + x) : \text{LiNO}_3$  ovvero  $100 : 56 = (68,9 + x) : 68,9$   
 $x = 53,9\text{ g H}_2\text{O}$   $53,9\text{ g} / 18 \approx 3\text{ mol H}_2\text{O}$   
 La formula del sale idrato è  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

**D.** Scriva le formule dei seguenti sali idrati: a) rame(II) solfato pentaidrato. b) magnesio solfato eptaidrato (*sale inglese*). c) Ferro(II) e ammonio solfato esaidrato (*sale di Mohr*). d) ferro(III) e ammonio solfato tetracosaidrato (*allume ferrico ammonico*).

**R.** a)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  b)  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  c)  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
 d)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  ovvero  $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

**R.** Nei mercatini si possono trovare statuine kitsch, ora azzurre ora rosa. A che cosa sono dovuti i cambiamenti di colore?

**D.** Il gesso delle statuine è imbevuto con una soluzione acquosa di cobalto(II) cloruro. Il colore azzurro è dovuto all' anione complesso tetraclorocobaltato(II),  $\text{CoCl}_4^{2-}$ ; il colore rosa è dovuto ad un altro

complesso, il catione esaacquocobalto(II),  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , che si forma dal primo per reazione con sei molecole di acqua. Le statuine funzionano quindi da indicatori delle variazioni dell'umidità dell'aria. Servono allo scopo anche semplici strisce di carta da filtro, passate in una soluzione acquosa di cobalto(II) cloruro e lasciate essiccare all'aria.

## 25.10. Geometria dei complessi

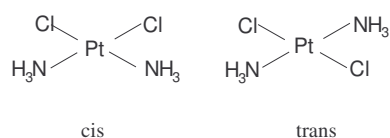
**D.** La struttura elettronica di un complesso si ricava applicando le stesse regole viste per le molecole e gli ioni polinucleari.

Tab 25.4. Geometria di alcune molecole e ioni complessi ( X = alogeni ).

lineare	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$
planare quadrata	$\text{AuCl}_4^-$ $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ $\text{PtCl}_4^{2-}$ $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
tetraedrica	$\text{AlX}_4^-$ $\text{BF}_4^-$ $\text{BeF}_4^{2-}$ $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
ottaedrica	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$ $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ $\text{SiF}_6^{2-}$ $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ $\text{SnCl}_6^{2-}$ $\text{Pb}(\text{OH})_6^{2-}$

**D.** Gli isomeri geometrici sono due strutture (*cis* e *trans*) assunte da una molecola per la diversa collocazione nello spazio degli atomi che la compongono. Per questo motivo i due isomeri hanno proprietà fisiche e chimiche diverse. L'isomeria geometrica, frequente in chimica organica, nei complessi si presenta quando ad un coordinatore sono uniti leganti diversi. L'isomero *cis* (dal lat. *cis*, di qua da) è quello in cui due sostituenti uguali sono orientati dalla stessa parte; nell'isomero *trans* (dal lat. *trans*, al di là) i due sostituenti uguali sono opposti.

*Esempio.* Configurazioni *cis* e *trans* del catione diamminodichloroplatino(IV)



(non è indicata la carica elettrica 2+)