

# **Corso di**

# **Chimica analitica dei materiali**

**Prof. Enrico Prenesti**

Dipartimento di Scienze, progetto e politiche del territorio

Viale Pier Andrea Mattioli, 39 - Torino

Email: [enrico.prenesti@unito.it](mailto:enrico.prenesti@unito.it)

# Equilibri di formazione dei complessi

- **Generalità su leganti e atomi donatori (ripasso)**
- **Generalità sugli ioni metallici (ripasso)**
- **Classificazione hard-soft (ripasso)**
- **Generalità sui complessi e classificazioni (ripasso)**
- **Stabilità e costanti di formazione dei complessi**
- **Effetto chelato, effetto macrociclo**
- **EDTA, sue proprietà e applicazioni**

# **COMPOSTI DI COORDINAZIONE: RIPASSO**

# I complessi - 1

**Gli ioni in soluzione non esistono come specie isolate, ma interagiscono con il solvente; il carattere dipolare dell'acqua favorisce l'interazione con gli ioni per formare gli acquo-complessi,  $M(H_2O)_n^{m+}$ , nei quali gli ioni metallici  $M^{m+}$  accettano doppietti elettronici dall'acqua formando un LEGAME DATIVO o COORDINATIVO o di COORDINAZIONE.**

**Molte specie chimiche con doppietti elettronici non condivisi, aggiunte in soluzioni acquose contenenti acquo-ioni, sono capaci di sostituire parzialmente, o del tutto, le molecole d'acqua coordinate, formando quelli che sono definiti COMPLESSI o COMPOSTI DI COORDINAZIONE (Alfred Werner, 1893). Le specie che sostituiscono le molecole d'acqua sono denominate LEGANTI (Alfred Stock, 1916) e, dal punto di vista acido-base, sono degli acidi di Lewis.**

## I complessi - 2

Di norma, in un complesso si individua un nucleo – denominato **ACCETTORE** – circondato da dei leganti (organici o inorganici).

Il complesso può essere:

- **MONONUCLEARE**: presenza di un solo accettore (ML),
- **POLINUCLEARE**: presenza di più accettori ( $M_nL$ ; per esempio  $[Co_2(OH_2)_{10}]^{4+}$ , un acquo-complesso binucleare del catione Co(II) con molecole d'acqua pontanti).

La **CARICA ELETTRICA** di un complesso dipende dalle cariche iniziali dello ione metallico (catione) e del legante; un complesso può essere **carico positivamente** (es.  $Cu(NH_3)_4^{2+}$ ) o **negativamente** (es.  $AuCl_4^-$ ), oppure può essere **neutro** (es.  $Ni(CO)_4$ ).

## I complessi - 3

**Il numero di coordinazione (N.C.) di un complesso definisce il numero di atomi donatori che circondano lo ione metallico in un composto di coordinazione; esso può variare da 2 a 9.**

**La geometria di coordinazione descrive l'arrangiamento, o disposizione spaziale, dei leganti intorno all'atomo o ione metallico centrale.**

**Se il legante lega l'accettore con più legami formando degli anelli il complesso si denomina CHELATO (si veda dopo).**

**La formula chimica di uno ione complesso – quindi, esclusi i complessi neutri – è solitamente indicata tra parentesi quadre.**

## Cationi metallici

La tendenza a formare acquo-complessi e complessi varia con la natura del catione, con lo stato di ossidazione e con la densità elettronica. Lo ione ferrico in soluzione acquosa, per esempio, è circondato (e stabilizzato) da sei molecole d'acqua,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

In un dato contesto chimico, ogni catione si trova legato ad un certo numero di atomi donatori secondo una determinata GEOMETRIA DI COORDINAZIONE (es. lineare, tetraedrica, ottaedrica, si veda dopo).

Gli ioni metallici si possono classificare secondo la teoria hard-soft (teoria HSAB, acronimo inglese di *hard and soft acids and bases*, si veda dopo).

# Leganti

Un legante è uno ione o una molecola che possiede almeno una coppia di elettroni di non-legame.

A seconda del numero di atomi donatori, il legante può essere:

- **MONODENTATO,**
- **POLIDENTATO.**

I gruppi donatori contengono atomi appartenenti al V, VI e VII gruppo del sistema periodico e si comportano come basi di Lewis; la porzione del legante contenente gli elettroni disponibili al legame dativo è denominata **GRUPPO DONATORE**.



## Leganti monodentati (o unidentati)

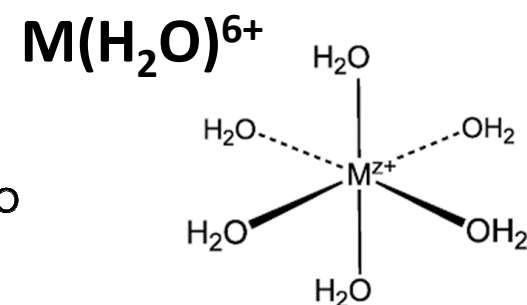
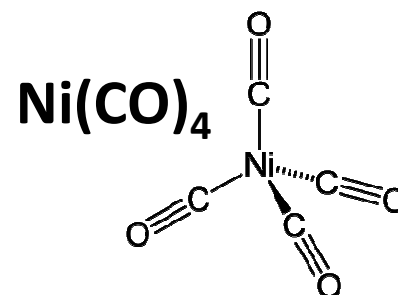
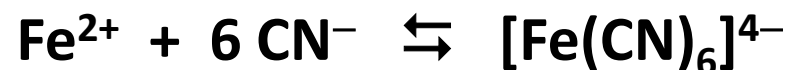
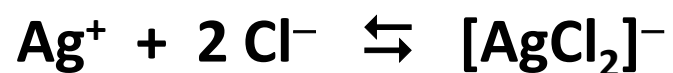
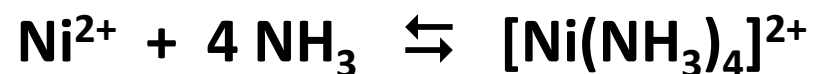
Tutte le sostanze in grado di donare un solo doppietto elettronico prendono il nome di leganti monodentati o leganti semplici.

### Esempi di leganti monodentati

Tipo di legante	Ioni metallici che si legano al legante
Ammoniaca ( $\text{NH}_3$ )	$\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$
Bromuro ( $\text{Br}^-$ )	$\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$
Cloruro ( $\text{Cl}^-$ )	$\text{Ag}^+$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$
Cianuro ( $\text{CN}^-$ )	$\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$
Fluoruro ( $\text{F}^-$ )	$\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Be}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$
Idrossido ( $\text{OH}^-$ )	$\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Be}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$
Ioduro ( $\text{I}^-$ )	$\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$
Tiocianato ( $\text{SCN}^-$ )	$\text{Be}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$

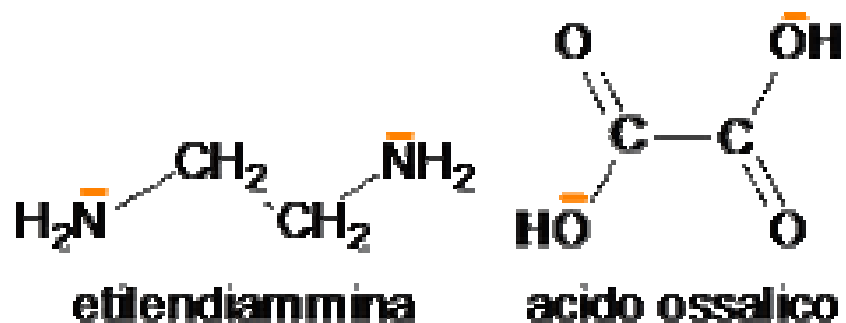
## Leganti monodentati (o unidentati)

Formula	Nome come legante	Formula	Nome come legante
Molecole neutre		Anioni	
H <sub>2</sub> O	aquo	F <sup>-</sup>	fluoro
NH <sub>3</sub>	ammino	Cl <sup>-</sup>	cloro
CO	carbonile	Br <sup>-</sup>	bromo
NO	nitrosile	I <sup>-</sup>	iodo
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	piridina	O <sup>2-</sup>	osso
PH <sub>3</sub>	fosfina	OH <sup>-</sup>	idrossi
-	-	CN <sup>-</sup>	ciano

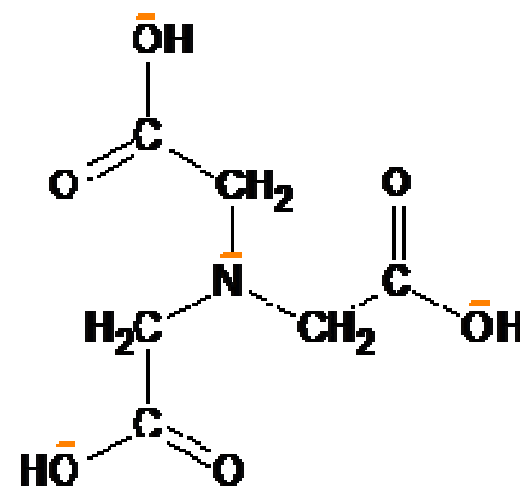
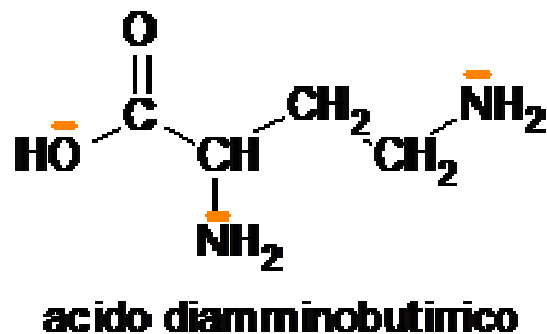
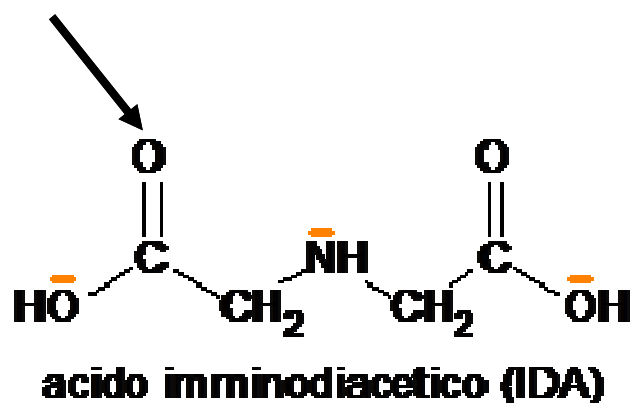


## Leganti polidentati (o multidentati)

**BIDENTATI:** etilendiammina (1,2-diamminoetano), acido ossalico (acido etandioico)



**TRIDENTATI:** acido imminodiacetico (IDA), acido 2,4-diamminobutirrico

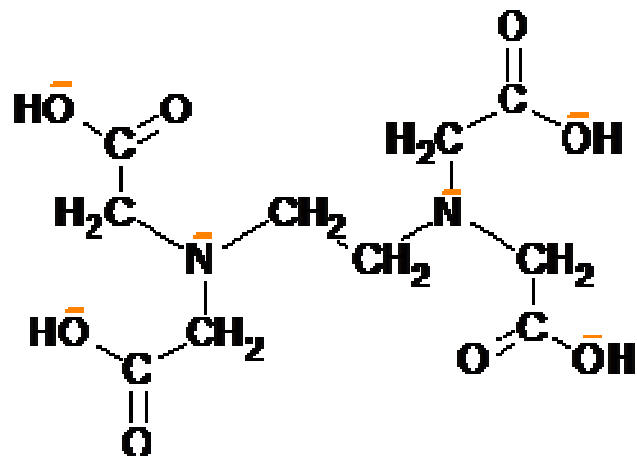


**TETRADENTATI:** acido nitrilotriacetico (NTA)  $\longrightarrow$  acido nitriloacetico

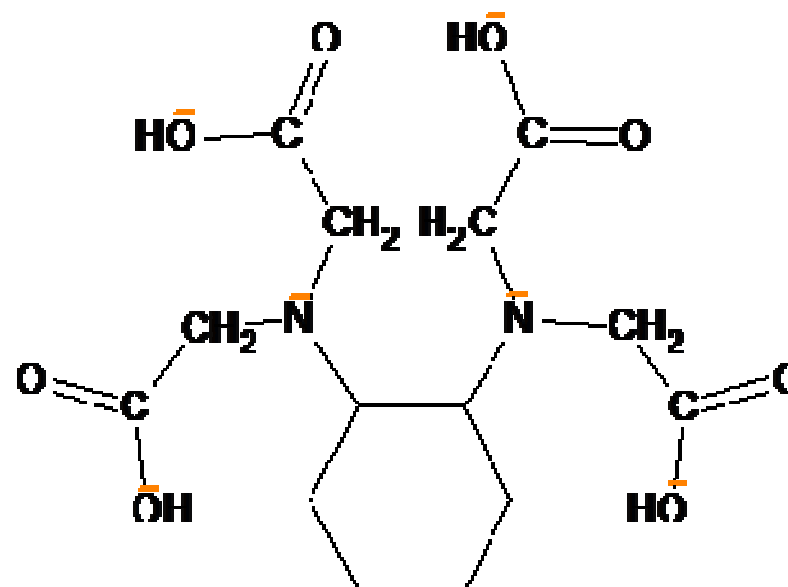
## Leganti polidentati (o multidentati)

**Leganti ESADENTATI d'uso comune in chimica analitica:**

- EDTA, acido etilendiamminotetracetico,
- DCTA, acido 1,2-diamminocicloesanoacetico.



**acido etilendiamminotetracetico (EDTA)**



**acido 1,2-diamminocicloesanoacetico (DCTA)**

# Geometria e numero di coordinazione

Esiste una corrispondenza tra la geometria di coordinazione e il numero di coordinazione.

La geometria di coordinazione dipende dagli orbitali impegnati nei legami e può variare anche a parità di N.C..

Anche l'ingombro sterico è un fattore importante nel determinare la geometria di un composto di coordinazione.

Gli ioni metallici coordinano i leganti in funzione dello STATO di OSSIDAZIONE; es. con Cu(I):  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ ; es. con Cu(II):  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

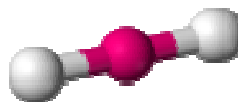
Il numero di coordinazione del complesso spesso aumenta con l'aumentare della carica del catione metallico.

A parità di catione metallico e di stato di ossidazione, può variare la geometria di coordinazione in relazione alla natura del legante (dimensione, cariche, tipo di atomi donatori).

# Geometria e numero di coordinazione

## A) Numero di coordinazione 2:

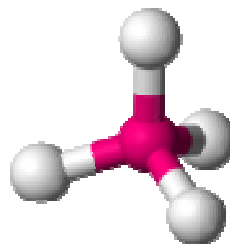
poco comune, geometria LINEARE.



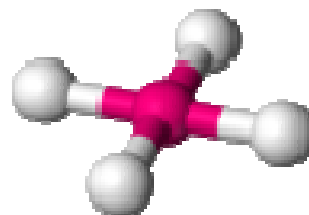
Es.  $[\text{CuCl}_2]^-$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

## B) Numero di coordinazione 4:

- geometria TETRAEDRICA: comune, è favorita se l'atomo centrale è piccolo o se i leganti sono grandi;
- geometria PLANARE-QUADRATA: si osserva per gli ioni metallici con configurazione elettronica  $d^8$ .



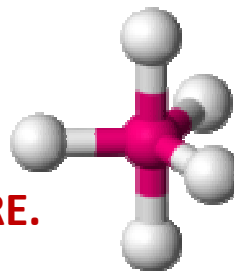
Es.  $[\text{ReO}_4]^{2-}$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$



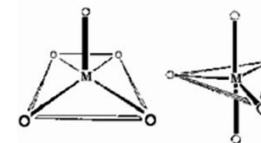
Es.  $[\text{AuCl}_4]^-$ ,  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

## C) Numero di coordinazione 5:

poco comune, geometria PIRAMIDE A BASE QUADRATA o BIPIRAMIDE A BASE TRIANGOLARE.

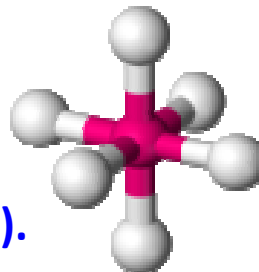


Es.  $[\text{CdCl}_5]^{3-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$



## D) Numero di coordinazione 6:

geometria OTTAEDRICA: è molto comune e diffusa; può presentare distorsione. Ce ne sono altre molto meno comuni (es. esagonale planare).

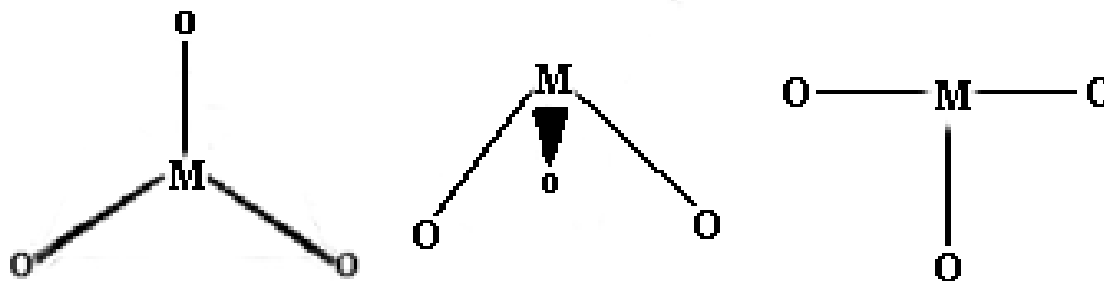


Es.  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

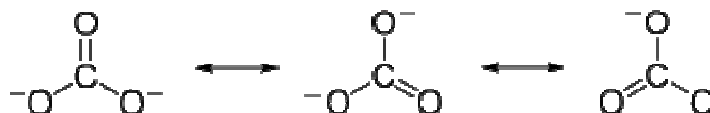
# Geometria e numero di coordinazione

## Numero di coordinazione 3:

è poco comune e si può presentare in più di una geometria molecolare come trigonale planare, trigonale piramidale e a forma di T.



Per esempio, lo ione  $\text{CO}_3^{2-}$  (carbonato, che è un legante bidentato) assume una geometria planare trigonale.



# Complessi a sfera esterna e interna

Si distinguono i complessi:

- a **SFERA ESTERNA** o coppie ioniche: si verificano interazioni elettrostatiche, di tipo polare, tra ioni di segno opposto, ma *resta una sfera di idratazione di ciascuno ione* che limita l'avvicinamento; sono complessi poco stabili;
- a **SFERA INTERNA**: tutte le molecole d'acqua dell'acquione sono rimosse e con il legante si forma un legame coordinativo; hanno una maggiore stabilità rispetto a quelli a sfera esterna.



## Complessi particolari

Ci possono essere COMPLESSI A LEGANTI MISTI – denominati ETEROLETTICI – come in  $\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ ; la situazione di coordinazione è analoga a quella del complesso  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ , ma con diversa carica elettrica (a causa dello ione cloruro anionico sul primo). I complessi con un'unica specie legante sono denominati OMOLETTICI.

**I complessi possono presentare isomerie.**

## Reattività dei composti di coordinazione: complessi inerti e labili

Esistono due tipi di complessi di metalli di transizione, i complessi INERTI e i complessi LABILI.

La differenza fondamentale tra complessi inerti e labili è che i complessi inerti subiscono una sostituzione lenta dei leganti, mentre i complessi labili subiscono una rapida sostituzione (quando è disponibile un legante adatto per la sostituzione). I complessi inerti sono tali perché hanno una grande energia di attivazione che può impedire ai leganti di subire qualsiasi reazione di sostituzione. Pertanto, i complessi inerti sono composti cineticamente stabili.

Questi termini sono CINETICI e non vanno confusi con i termini termodinamici relativi alla stabilità.

# Concetto hard-soft

La classificazione hard-soft dipende dalla polarizzabilità degli orbitali degli IONI METALLICI o della nuvola elettronica dei GRUPPI DONATORI; in generale:

- la polarizzabilità dipende da rapporto tra carica e raggio,  $Z/r$ ,
- gli acidi hard sono di piccole dimensioni e poco polarizzabili,
- gli acidi soft sono grandi e con nuvole elettroniche polarizzabili.

**Cationi metallici che preferiscono come leganti gruppi donatori con N e O come atomi donatori sono acidi hard.**

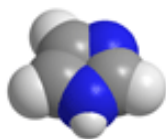
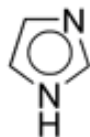
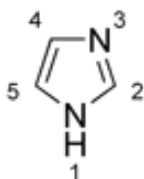
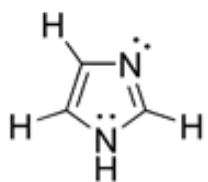
**Cationi metallici che preferiscono come leganti gruppi donatori con S e P come atomi donatori sono acidi soft.**

- Un metallo hard lega facilmente e in modo stabile un legante hard.
- Un metallo soft lega facilmente e in modo stabile un legante soft.

- Nei composti hard/hard il *legame dativo* ha maggior carattere elettrostatico.
- Nei composti soft/soft il *legame dativo* ha maggior carattere covalente.

# Concetto hard-soft

Metalli (acidi di Lewis)	Leganti (basi di Lewis)
<b>Hard</b> $H^+$ $Mn^{2+}$ $Cr^{3+}$ $Ca^{2+}$ $Na^+$ $Al^{3+}$ $Co^{3+}$ $Au^{3+}$ $K^+$ $Fe^{3+}$ $Mg^{2+}$	<b>Hard</b> $H_2O$ $CO_3^{2-}$ $NH_3$ $OH^-$ $NO_3^-$ $RNH_2$ $CH_3CO_2^-$ $ROH$ $PO_4^{3-}$ $RO^-$ $Cl^-$ $F^-$
<b>Borderline</b> $Fe^{2+}$ $Ni^{2+}$ $Zn^{2+}$ $Co^{2+}$ $Cu^{2+}$	<b>Borderline</b> $NO_2^-$ $SO_3^{2-}$ $Br^-$ Imidazolo
<b>Soft</b> $Cu^+$ $Pt^{2+}$ $Pt^{4+}$ $Au^+$ $Hg^{2+}$ $Cd^{2+}$ $Pb^{2+}$	<b>Soft</b> $R_2S$ $RS^-$ $S^{2-}$ $RSH$ $R_3P$ $RNC$ $CN^-$ $SCN^-$ $CO$ $I^-$



Imidazolo

Le proprietà hard di un elemento crescono all'aumentare del numero di ossidazione e quelle soft al suo diminuire.

# **STABILITÀ DEI COMPOSTI DI COORDINAZIONE**

# Stabilità dei composti di coordinazione

Costanti di formazione **parziali (K)** e **globali o cumulative ( $\beta$ )** dei complessi in soluzione. **La stabilità termodinamica di un complesso metallico è misurata dal valore della costante di formazione.** Si assuma che il catione M possa formare con il legante L monodentato un complesso con numero di coordinazione N. Si instaureranno N equilibri con N valori di costanti di equilibrio:



.....



.....



$$\beta_N = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots \cdot K_N$$

$$K_1 = [ML] / [M] [L]$$

$$K_2 = [ML_2] / [ML] [L]$$

$$K_3 = [ML_3] / [ML_2] [L]$$

.....

$$K_N = [ML_N] / [ML_{N-1}] [L]$$

$$\beta_1 = [ML] / [M] [L]$$

$$\beta_2 = [ML_2] / [M] [L]^2$$

$$\beta_3 = [ML_3] / [M] [L]^3$$

.....

$$\beta_N = [ML_N] / [M] [L]^N$$

In generale, l'aggiunta di leganti successivi al primo nella sfera dell'accettore è sempre meno favorita per ragioni:

- statistiche,
- steriche,
- elettrostatiche.

# Effetto chelato

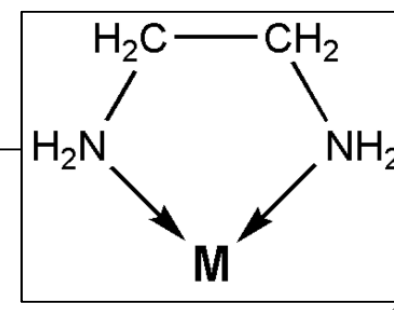
Effetto chelato (Sir Gilbert T. Morgan e H. D. K. Drew, 1920): è il guadagno di stabilità che ottiene un complesso passando da una coordinazione con  $n$  leganti monodentati alla stessa coordinazione con un legante  $n$ -dentato (chelante).

**Gli AGENTI CHELANTI** sono leganti caratterizzati da due o più atomi portanti un doppietto elettronico non condiviso (ad esempio, due atomi di azoto o di ossigeno) e separati tra loro da almeno due o tre gruppi metilenici ( $-\text{CH}_2-$ ).

La presenza di gruppi metilenici permette a entrambi gli atomi portanti il doppietto elettronico di raggiungere e coordinare lo ione metallico, dando così luogo a una **struttura ciclica stabile a 5 o 6 termini**.

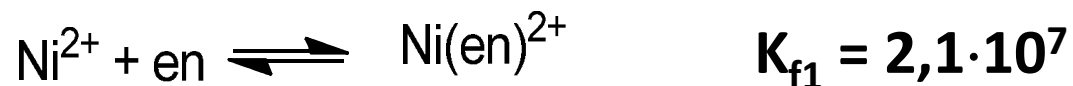
*L'etilendiammina* è un agente chelante di uso comune.

La natura dell'effetto chelato è di tipo entropico.

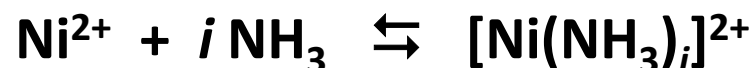


## L'effetto chelato e le costanti di formazione

Gli agenti chelanti sono agenti complessanti più efficienti dei leganti monodentati, perché sono caratterizzati da costanti di formazione più elevate. Per l'etilendiammina (en) e il catione  $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$ , a 25 °C, si ha:



In confronto, le prime tre  $K_{fi}$  per la reazione di complessazione tra il catione  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{NH}_3$  (che è un legante monodentato) sono molto più basse e pari a  $K_{f1} = 520$ ,  $K_{f2} = 140$  e  $K_{f3} = 46$ ; reazione generale:





# L'effetto chelato e le costanti di formazione

Esiste una notevole differenza tra i valori delle costanti di formazione cumulative in presenza e in assenza di effetto chelato. La costante di formazione cumulativa tra il catione  $\text{Ni}^{2+}$  e 3 molecole di etilendiammina (con 6 atomi di azoto donatori) è:

$$\beta_3 = K_{f1} \cdot K_{f2} \cdot K_{f3} = 4,1 \cdot 10^{17} \quad \text{c'è effetto chelato} \quad [\text{Ni(en)}_3^{2+}]$$

La costante di formazione cumulativa tra  $\text{Ni}^{2+}$  e 6 molecole di  $\text{NH}_3$  è:

$$\beta_6 = 4,1 \cdot 10^8 \quad \text{non c'è effetto chelato} \quad [\text{Ni(NH}_3)_6^{2+}]$$

La tendenza degli agenti chelanti a formare complessi più stabili con gli ioni metallici e con costanti di formazioni cumulative più elevate rispetto ai leganti monodentati è appunto nota come EFFETTO CHELATO.

Dal punto di vista analitico, l'uso di agenti chelanti con un'elevata  $K_f$  e in grado di reagire in un rapporto 1:1 con lo ione metallico (per es. EDTA, si veda dopo) è estremamente vantaggioso, perché si riduce il numero di specie presenti in soluzione rispetto all'uso di un legante monodentato.

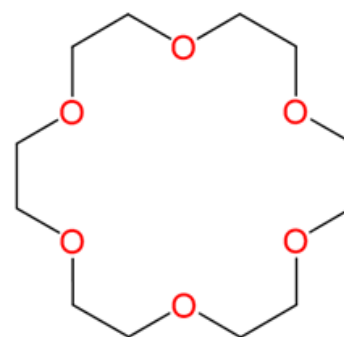
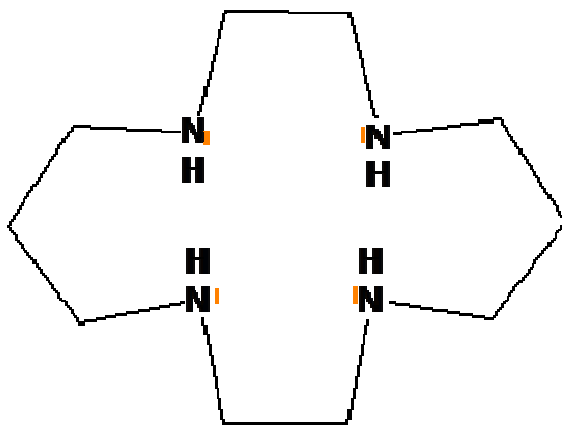
# Effetto macrociclo

Effetto macrociclo (1969): è il guadagno di stabilità che si ottiene con un legante ciclico rispetto a un legante a catena aperta con lo stesso numero di donatori. **Questi leganti sono selettivi secondo la dimensione della cavità e sono più molto STABILI ALL'ATTACCO CON ACIDI FORTI a differenza dei leganti a catena aperta.**

**Si conoscono complessi naturali con leganti macrociclici.**



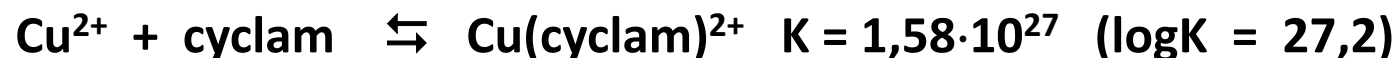
1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane (cyclam)



un etere corona  
che può  
coordinare ioni K<sup>+</sup>

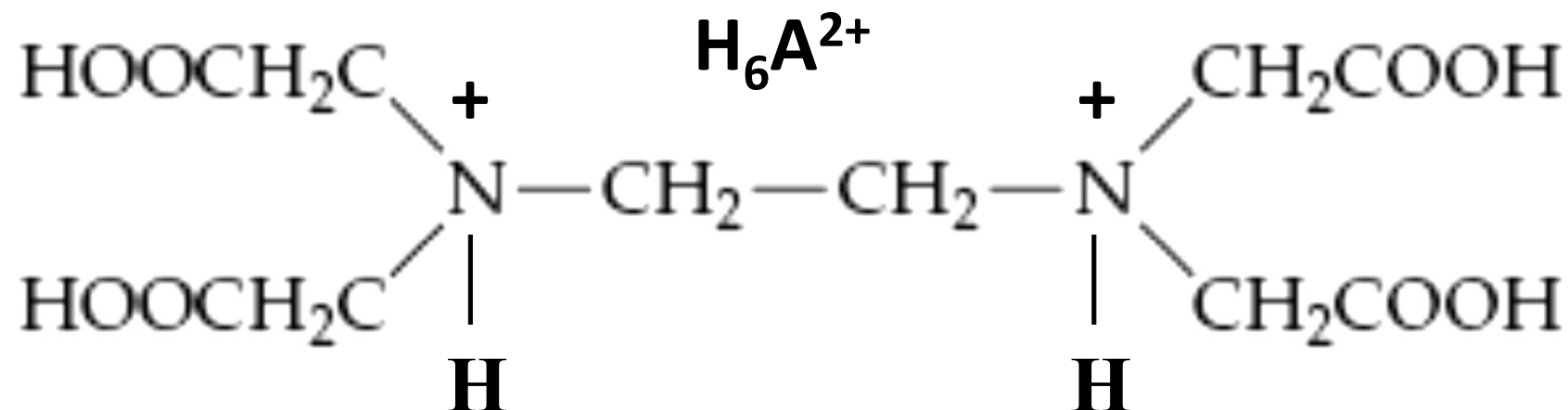
18-crown-6

1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane



**EDTA**

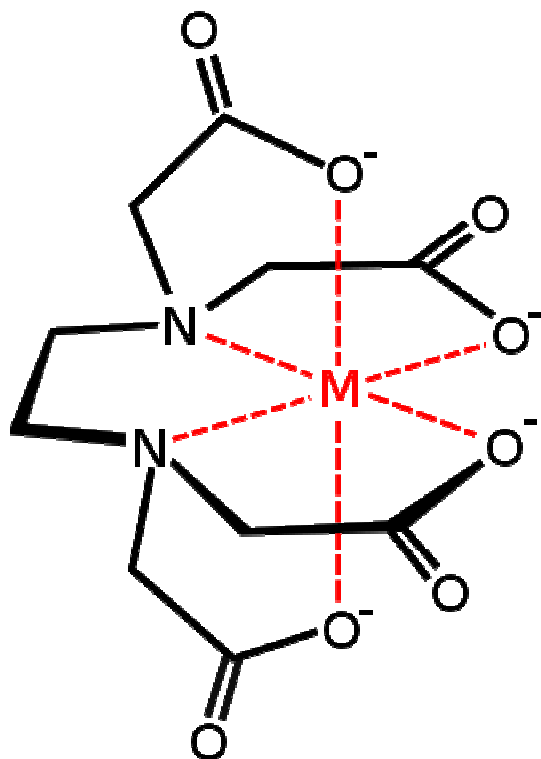
# Acido etilendiamminotetracetico (EDTA)



## L'EDTA fu scoperto nel 1935 da Ferdinand Münz.

- È un amminoacido. È una sostanza esaprotica.
- Formula bruta:  $C_{10}H_{16}N_2O_8$ .
- Massa molecolare (u): 292,25.
- Nome IUPAC:  
N,N,N',N'-tetracarbossimetil-1,2-diamminoetano.

# Acido etilendiamminotetracetico (EDTA)



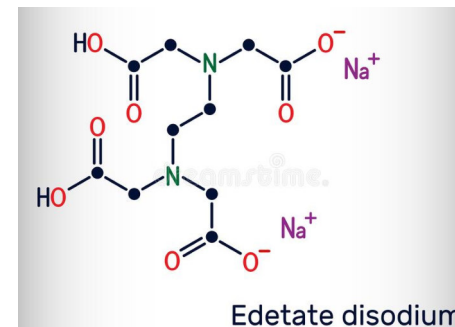
L'EDTA ha 6 potenziali siti di legame: **2 atomi di azoto** e **4 gruppi carbossilici**. Questo significa che ogni molecola di EDTA può formare 6 legami coordinativi con lo stesso catione metallico. Ne risulta un complesso con rapporto M:L pari a 1:1 con un'elevata stabilità e una struttura caratterizzata da vari anelli a 5 termini.



# Acido etilendiamminotetracetico (EDTA)

L'EDTA è oggi utilizzato:

- come additivo alimentare,
- in cosmetologia,
- come agente pulente,
- come farmaco per il trattamento dell'intossicazione da metalli pesanti (es. da ioni di Pb, saturnismo) per le sue elevate capacità chelanti (terapia chelante).



L'elevato valore delle costanti di formazione dei complessi tra EDTA e catione metallico è indice della grande stabilità di questi complessi. Per comodità, le  $K_f$  sono riportate in forma logaritmica a causa dell'ampio campo di valori in cui rientrano. Ad esempio, il complesso  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{EDTA}^{4-}$  ha una  $K_f = 10^{10,65} = 4,47 \cdot 10^{10}$  a 25 °C, mentre la  $K_f$  per il complesso tra  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{EDTA}^{4-}$  è pari a  $10^{25,1} = 1,3 \cdot 10^{25}$  a 25 °C.

# Acido etilendiamminotetracetico (EDTA)

Costanti di formazione per complessi di EDTA e Ioni metallici a 25°C*			
Ione metallico	$\log K_{f, \text{MEDTA}}$	Ione metallico	$\log K_{f, \text{MEDTA}}$
Ag <sup>+</sup>	7.20	Lu <sup>3+</sup>	19.74
Al <sup>3+</sup>	16.4	Mg <sup>2+</sup>	8.79
Ba <sup>2+</sup>	7.88	Mn <sup>2+</sup>	13.89
Ca <sup>2+</sup>	10.65	Na <sup>+</sup>	1.86
Cd <sup>2+</sup>	16.5	Ni <sup>2+</sup>	18.4
Co <sup>2+</sup>	16.45	Pb <sup>2+</sup>	18.0
Cu <sup>2+</sup>	18.78	Sc <sup>3+</sup>	23.1 <sup>a</sup>
Fe <sup>2+</sup>	14.30	Sm <sup>3+</sup>	17.06
Fe <sup>3+</sup>	25.1	Sr <sup>2+</sup>	8.72
Ga <sup>3+</sup>	(21.7)	Th <sup>4+</sup>	23.2
Hg <sup>2+</sup>	21.5	VO <sup>2+</sup>	18.7
In <sup>3+</sup>	25.0	Y <sup>3+</sup>	18.08
La <sup>3+</sup>	15.36	Zn <sup>2+</sup>	16.5

\*Le costanti di formazione riportate sono valide per soluzioni con una forza ionica di 0.10 M e sono state ricavate dal NIST *Standard Reference Database 46 — NIST Critically Selected Stability Constants for Metal Complexes Database, vol. 8.0*, NIST, Gaithersburg, MD, 2004. Altre costanti di formazione per i complessi dell'EDTA e delle sue specie correlate con ioni metallici sono riportate nell'Appendice B. I valori tra parentesi sono indicati nel NIST *Database 46* come dati di discutibile validità.

<sup>a</sup>Il valore per Sc<sup>3+</sup> è stato misurato a 20°C.

# Proprietà acido-base dell'EDTA

Tutti i potenziali siti di legame dell'EDTA possono agire da acidi e da basi deboli. Sia i due atomi di azoto che i quattro gruppi carbossilato possono legare ioni metallici solamente quando si trovano nella loro forma deprotonata (coppie di elettroni disponibili per la formazione dei legami di coordinazione). È per questa ragione che la forma tetrabasica,  $(\text{EDTA})^{4-}$ , è indicata come la forma responsabile del legame con gli ioni metallici. Per determinare la forza con cui l'EDTA sarà in grado di complessare gli ioni metallici di una soluzione è necessario conoscere il pH della soluzione e la frazione di molecola che in quelle condizioni è presente come  $(\text{EDTA})^{4-}$ . Si deve usare lo stesso approccio degli acidi poliprotici ( $\text{H}_n\text{A}$ ) per conoscere la frazione di ciascuna forma di EDTA a diversi valori di pH.



Valori di  $\text{pK}_a$  per l'EDTA\*

Reazione acido-base	$K_a$ (a 25°C)	$\text{pK}_a = -\log(K_a)$
$\text{H}_6\text{EDTA}^{2+} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_5\text{EDTA}^+$	$1.0 \times 10^0$	$\text{pK}_{a1} = 0.0^b$
$\text{H}_5\text{EDTA}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_4\text{EDTA}$	$3.2 \times 10^{-2}$	$\text{pK}_{a2} = 1.5$
$\text{H}_4\text{EDTA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_3\text{EDTA}^-$	$1.02 \times 10^{-2}$	$\text{pK}_{a3} = 1.99$
$\text{H}_3\text{EDTA}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$	$2.14 \times 10^{-3}$	$\text{pK}_{a4} = 2.67$
$\text{H}_2\text{EDTA}^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HEDTA}^{3-}$	$6.92 \times 10^{-7}$	$\text{pK}_{a5} = 6.16$
$\text{HEDTA}^{3-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{EDTA}^{4-}$	$6.46 \times 10^{-11}$	$\text{pK}_{a6} = 10.19^d$

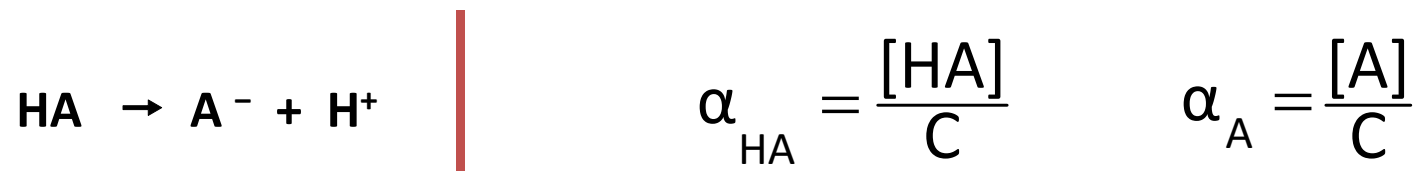
<sup>b</sup>Questo valore di  $\text{pK}_a$  è valido per una soluzione con una forza ionica di 1.0 M. Tutti gli altri valori elencati sono invece validi per una forza ionica di 0.10 M.

<sup>d</sup>Questo valore è stato determinato utilizzando  $\text{K}^+$  come elettrolita di supporto. È stato riportato anche un valore di  $\text{pK}_{a6}$  pari a 9.52 utilizzando come elettrolita di supporto  $\text{Na}^+$ .



## Frazioni acide: funzioni e diagramma di distribuzione

Si consideri un acido debole monoprotico HA, di concentrazione analitica  $C_{HA}$  con costante di dissociazione  $K_a$ , per il quale *si definiscono* le due funzioni di distribuzione (cariche omesse):

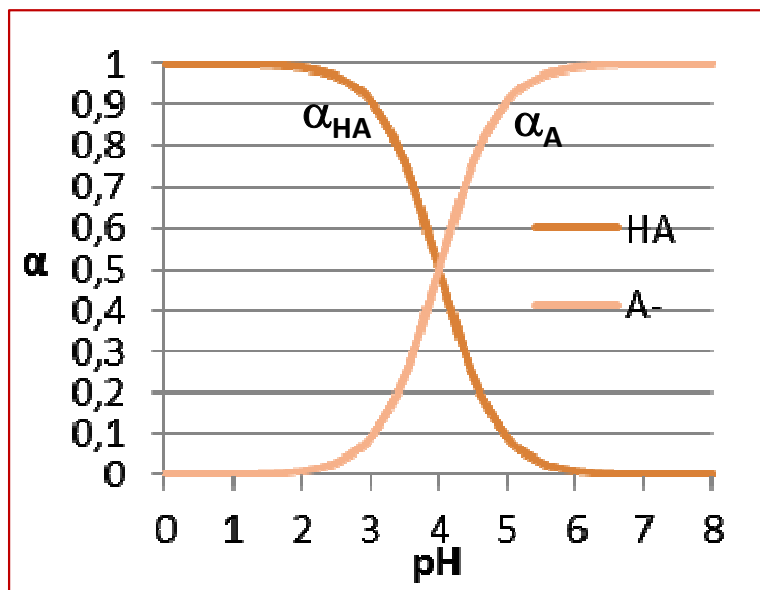


Considerando il bilancio di massa  $C_{HA} = [HA] + [A]$  (cariche omesse), si può facilmente dimostrare che  $\alpha_{HA} + \alpha_A = 1$ . Usando l'espressione della costante d'equilibrio si dimostra, inoltre, che:

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \quad \left| \quad \alpha_{HA} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \quad \alpha_A = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} \right.$$

Si dimostra facilmente che per  $pH = pK_a$  vale  $\alpha_{HA} = \alpha_A = \frac{1}{2}$ . Il diagramma della funzione  $\alpha = f(pH)$  si denomina *distribuzione delle specie*.

# Frazioni acide: funzioni e diagramma di distribuzione

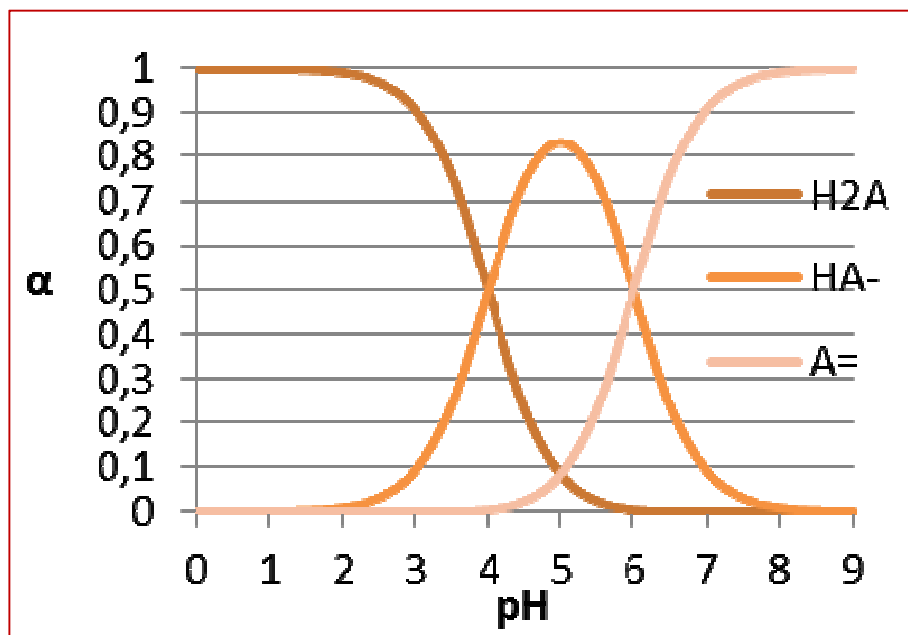


## Distribuzione delle specie di HA

$$\alpha_{HA} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a}$$

$$\alpha_{A^-} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}$$

**Distribuzione delle specie:**  
 $\Sigma \alpha_i = 1$

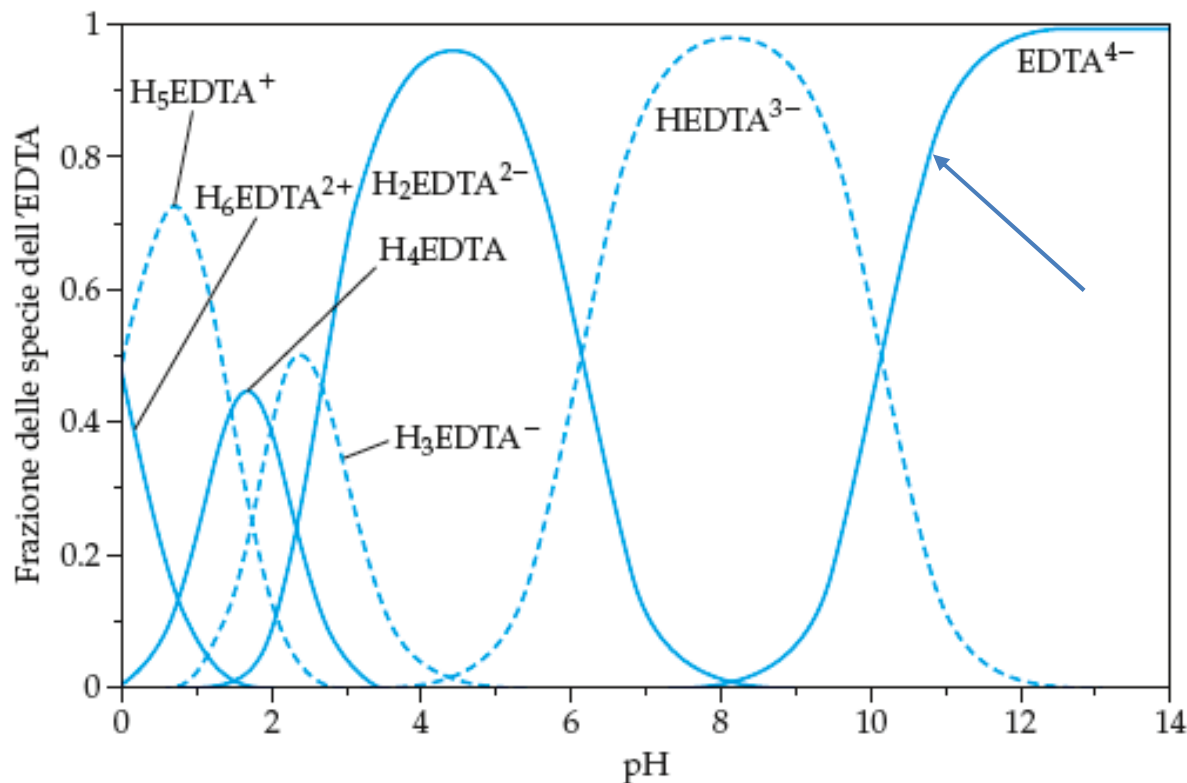


## Distribuzione delle specie di H<sub>2</sub>A

$$\alpha_{H_2A} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$\alpha_{HA^-} = \frac{K_{a1}[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$\alpha_{A^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$



Distribuzione delle frazioni delle diverse forme acido-basiche dell'EDTA in funzione del pH.

Come si può vedere dal grafico, la forma EDTA<sup>4-</sup> è presente solo a elevati valori di pH.

La frazione di EDTA che sarà presente all'equilibrio come anione EDTA<sup>4-</sup> può essere calcolata nel seguente modo (acidi poliprotici):

$$\alpha_{\text{EDTA}^{4-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}K_{a5}K_{a6}}{([H^+]^6 + K_{a1}[H^+]^5 + K_{a1}K_{a2}[H^+]^4 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}[H^+]^3 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}K_{a5}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}K_{a5}K_{a6})}$$

Questa equazione può essere utilizzata anche per calcolare direttamente la frazione di anione EDTA<sup>4-</sup> ad un determinato valore di pH.

Frazioni calcolate di EDTA<sup>4-</sup> in funzione del  
pH a 25°C\*

pH	Frazione di EDTA in forma di EDTA <sup>4-</sup> ( $\alpha_{Y^{4-}}$ ) <sup>a</sup>
0	1.54 x 10 <sup>-23</sup>
1	2.15 x 10 <sup>-18</sup>
2	3.82 x 10 <sup>-14</sup>
3	2.95 x 10 <sup>-11</sup>
4	4.24 x 10 <sup>-9</sup>
5	4.16 x 10 <sup>-7</sup>
6	2.64 x 10 <sup>-5</sup>
7	5.64 x 10 <sup>-4</sup>
8	6.33 x 10 <sup>-3</sup>
9	6.06 x 10 <sup>-2</sup>
10	0.392
11	0.866
12	0.985
13	0.998
14	1.00

\*Questi risultati sono stati calcolati utilizzando i valori di  $K_a$  riportati in Tabella 9.9

<sup>a</sup>I numeri sottolineati rappresentano le cifre di guardia. Quando nei calcoli si utilizzano i valori di queste frazioni, bisognerebbe sempre considerare due cifre significative per ciascuno di essi.

## Effetto del pH sull'EDTA

Una nota bibita analcolica contiene EDTA come agente chelante. **Il suo pH è 3,22.** Quale sarà la frazione di EDTA presente all'equilibrio sotto forma di EDTA<sup>4-</sup>? Quale sarà la forma chimica prevalente di EDTA a questo valore di pH?

### Sostituendo nell'equazione:

$$\alpha_{\text{EDTA}^{4-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}K_{a5}K_{a6}}{[H^+]^6 + K_{a1}[H^+]^5 + K_{a1}K_{a2}[H^+]^4 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}[H^+]^3 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}K_{a5}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}K_{a5}K_{a6}}$$

i valori di  $K_{ai}$  della tabella apposita e

$$[H^+] = 10^{-3,22} = 6,03 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{si ricava } \alpha_{\text{EDTA}^{4-}} = 9,5 \cdot 10^{-11}$$

Questo risultato indica che a pH = 3,22 meno di 0,1 parti per miliardo di EDTA è presente nella forma tetrabasica.

**La forma prevalente è quella dibasica H<sub>2</sub>EDTA<sup>2-</sup>, che rappresenta circa il 77% dell'EDTA al valore di pH pari a circa 3,22 (si veda la figura della distribuzione).**

# Costanti di stabilità condizionali

La costante di formazione o di stabilità condizionale ( $K_f'$ ) è una costante di equilibrio che descrive la formazione di un complesso in determinate condizioni sperimentali di particolare interesse operativo. Per esempio, serve per studiare l'effetto del pH sulla capacità dell'EDTA (e di altri leganti con proprietà acido-base) di complessare uno ione metallico.

Finora abbiamo trascurato che nelle soluzioni reali che si possono presentare nell'ambito di una procedura analitica, l'equilibrio di formazione del complesso con il legante deprotonato potrebbe non essere l'unico equilibrio presente. Le costanti di stabilità condizionali hanno una VALENZA OPERAZIONALE, servono a tenere conto di EQUILIBRI MULTIPLI COESISTENTI in determinate condizioni e, in particolare, di equilibri competitivi rispetto a quello d'interesse (che di solito è:  $M + nL \rightleftharpoons ML_n$ , cariche omesse).

Per esempio, il legante si protona, il catione idrolizza (forma idrossocomplessi, per esempio:  $Ca^{2+} + OH^- \rightleftharpoons CaOH^+$ ) e potrebbero essere presenti in soluzione leganti ausiliari o altre specie che influenzano le condizioni d'equilibrio.

# **APPLICAZIONI IN CHIMICA ANALITICA**

# Applicazioni dei complessi all'analisi chimica

In genere, i leganti – in definiti scenari sperimentali – formano complessi in modo **SELETTIVO**, ovvero per un numero limitato di specie chimiche. In alcuni (rari) casi, possono addirittura essere **SPECIFICI**, ovvero formare un determinato complesso con **UNA SOLA** specie chimica. **Selettività e specificità sono alla base delle applicazioni dei complessi nell'analisi chimica. Inoltre, per un impiego analitico, le reazioni di formazione di complessi devono essere:**

- **QUANTITATIVE, STECHIOMETRICHE e RAPIDE.**
- **TITOLAZIONI COMPLESSOMETRICHE.**
- **DETERMINAZIONI FOTOMETRICHE.**
- **MASCHERAMENTO DI SPECIE CHIMICHE INTERFERENTI.**
- **ESTRAZIONE DI SPECIE CHIMICHE PER ANALISI DI SPECIAZIONE.**