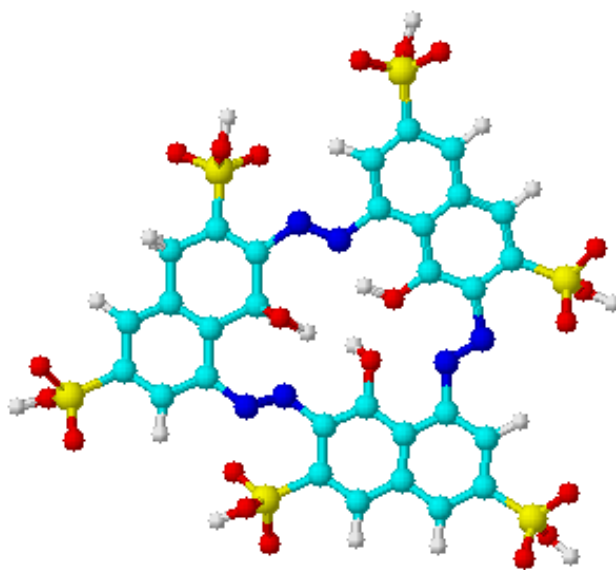


CHIMICA INORGANICA

*Principali caratteristiche degli elementi
dei primi cinque Gruppi Analitici, del magnesio,
dei più importanti anioni e cenni sui complessi.*



Struttura 3D del calcicromo, un complessante per il calcio.

Edizioni Peridròro

pslavi@interplanet.it

Indice

1	INTRODUZIONE	1
2	PRIMO GRUPPO ANALITICO	3
2.1	Piombo	3
2.2	Argento	5
2.3	Mercurio	7
3	SECONDO GRUPPO ANALITICO	9
3.1	Bismuto	10
3.2	Rame	11
3.3	Cadmio	12
3.4	Arsenico	13
3.5	Antimonio	15
3.6	Stagno	16
4	TERZO GRUPPO ANALITICO	18
4.1	Alluminio	18
4.2	Ferro	19
4.3	Cromo	21
5	QUARTO GRUPPO ANALITICO	23
5.1	Zinco	23
5.2	Cobalto	24
5.3	Nichel	25
5.4	Manganese	26
6	QUINTO GRUPPO ANALITICO	28
6.1	Calcio, stronzio e bario	28
7	MAGNESIO	31
8	ANIONI	33
8.1	Anioni del boro	33
8.2	Anioni del carbonio	34

8.2.1	Ossalati	34
8.2.2	Acetati	35
8.2.3	Carbonati	35
8.3	Anioni dell'azoto	35
8.3.1	Nitriti	36
8.3.2	Nitrati	37
8.4	Altri anioni del quinto gruppo	38
8.4.1	Anioni del fosforo	38
8.4.2	Anioni dell'arsenico	39
8.5	Anioni dello Zolfo	40
8.5.1	Solfuri	41
8.5.2	Solfiti	42
8.5.3	Solfati	43
8.5.4	Tiosolfati	43
8.6	Alogenuri	44
8.6.1	Fluoruri	44
8.6.2	Cloruri, bromuri e ioduri	45
9	I COMPOSTI DI COORDINAZIONE	47
9.1	Introduzione	47
9.2	Elemento centrale o accettore	47
9.3	Gruppo donatore o datore	48
9.4	Nomenclatura dei leganti e dell'atomo centrale	48
9.5	Nomenclatura dei complessi	49
9.5.1	Complessi cationici	49
9.5.2	Complessi anionici	50
9.5.3	Complessi neutri	50
9.6	Stabilità e inerzia dei complessi	50
9.7	Leganti bi- e polidentati	51
A	NOMENCLATURA DI COMPOSTI INORGANICI	52
A.1	Composti binari	52
A.1.1	Caso in cui l'atomo "N" sia l'ossigeno	52
A.1.2	Idracidi	53
A.1.3	Regola aggiuntiva	53
A.2	Composti ternari	54
A.2.1	Idrossidi	54
A.2.2	Ossiacidi	54
A.2.3	Sali	55

Elenco delle tabelle

2.1	Caratteristiche degli elementi del Primo Gruppo Analitico	3
3.1	Caratteristiche dei solfossidi del Secondo Gruppo Analitico	9
3.2	Caratteristiche delle solfoanidridi del Secondo Gruppo Analitico	10
4.1	Caratteristiche degli elementi del Terzo Gruppo Analitico	18
5.1	Caratteristiche degli elementi del Quarto Gruppo Analitico	23
6.1	Caratteristiche degli elementi del Quinto Gruppo Analitico	28
7.1	Caratteristiche del magnesio	31
8.1	Semireazioni redox di alcuni composti dell'azoto	36
8.2	Semireazioni redox di alcuni anioni del fosforo	38
8.3	Semireazioni redox di alcuni anioni dell'arsenico	40
8.4	Alcuni sistemi redox dello zolfo	41
8.5	Sistemi redox di alogeni	44

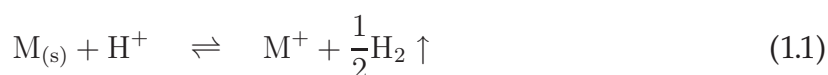
Capitolo 1

INTRODUZIONE

Lo scopo di questa dispensa è quello di raccogliere le principali caratteristiche dei metalli studiati nei primi cinque Gruppi Analitici, del magnesio e degli anioni che di solito si ricercano nell'analisi qualitativa.

Verranno prese in considerazione alcune caratteristiche degli elementi allo stato fondamentale e alcune delle reazioni analiticamente più significative, che dovrebbero comunque essere già note dopo la pratica di Laboratorio, che riguardano gli ioni più stabili e importanti che questi metalli formano. Non si citeranno invece reazioni con reattivi organici.

Inoltre, per ogni metallo si considererà il potenziale normale di riduzione di Nernst (E^0) che, rispetto a quello dell'idrogeno, potrà essere positivo o negativo. Questo dato è utile per conoscere a priori se un metallo può o meno essere attaccato, ovvero ossidato, dai normali acidi minerali, almeno in via teorica. Infatti, un potenziale normale *negativo* significa che l'equilibrio



è spostato verso *destra*, e quindi che il metallo M è effettivamente ossidato dagli ioni H^+ provenienti dall'acido. È, ad esempio, il caso dello zinco ($E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0.76$ V) che si scioglie in acido cloridrico.

Per altri metalli più *nobili*, come ad esempio l'argento, che ha un $E_{Ag^+/Ag}^0 = +0.80$ V, non basta l'azione dell'acido cloridrico, ma occorre usare un acido che sia anche ossidante, come l'acido nitrico.

Infine va ricordato che, in generale, i cationi liberi in soluzione possono esistere solo se la carica dello ione è al massimo +2 e, molto raramente, +3.

Per quanto riguarda gli anioni, si esamineranno per ognuno di essi alcune caratteristiche chimico-fisiche, come la possibilità di formare complessi, sali poco solubili, sali di particolare interesse analitico, nonché le proprietà ossidanti o riducenti.

NOTA: questo lavoro è stato scritto tra il 1991 e il 1992. Con l'avvento delle nuove norme sulla sicurezza negli ambienti di lavoro, e nel caso particolare nei laboratori

scolastici, buona parte della sistematica citata è stata abbandonata, soprattutto quella che prevedeva l'uso della tioacetammide come precursore dell'acido solfidrico per la precipitazione dei solfuri dei cationi metallici del secondo e quarto gruppo.

Questo ha fatto sì che, almeno in alcune scuole, i docenti si siano attivati per studiare nuove procedure didatticamente valide e accettabili sia chimicamente che dal punto di vista della salute. Anche se chi scrive oramai da tempo ha abbandonato il mondo dell'insegnamento, è comunque in atto una collaborazione con alcuni insegnanti di chimica ed è in fase di stesura un manuale pratico di laboratorio che sarà completato nell'estate del 2000 e che verrà divulgato liberamente una volta concluso.

*La personalità non si forma con quello
che si sente e si dice,
ma con l'applicazione e l'azione.
Il metodo di educazione più importante, quindi,
si è sempre fondato su ciò che l'allunno
era spronato a eseguire effettivamente.
A. Einstein*

Capitolo 2

PRIMO GRUPPO ANALITICO

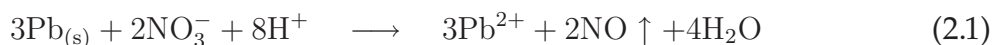
I valori delle principali grandezze chimico-fisiche di questi elementi sono riportati nella seguente tabella:

Elementi del Primo Gruppo Analitico				
Elemento	Conf. Elettr.	Gruppo	N. di O.	Potenziale Standard
Piombo	[Hg]6p ²	IV A	+2 e +4	$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0.126 \text{ V}$ $E_{\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}}^0 = +1.69 \text{ V}$
Argento	[Kr]4d ¹⁰ 5s	I B	+1	$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0.8 \text{ V}$
Mercurio	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	II B	+1 e +2	$E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 = +0.85 \text{ V}$ $E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^0 = +0.79 \text{ V}$ $E_{2\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}}^0 = +0.91 \text{ V}$

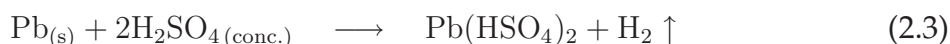
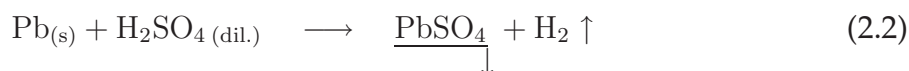
Tabella 2.1: Caratteristiche degli elementi del Primo Gruppo Analitico

2.1 Piombo

Presenta i numeri di ossidazione +2 e +4. Per la coppia Pb^{2+}/Pb si ha $E^0 = -0.126 \text{ V}$, mentre per la coppia $\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}$ il potenziale standard vale $E^0 = +1.69 \text{ V}$. Nonostante il potenziale della coppia Pb^{2+}/Pb sia negativo, il piombo metallico viene scarsamente attaccato dagli acidi ossidanti, perchè esso forma spesso sali poco solubili che generano sulla superficie del metallo un leggero strato protettivo. Il metallo viene attaccato dall'acido nitrico con reazioni del tipo:



Attaccandolo con acido solforico non molto concentrato si ha l'ossidazione del metallo e la formazione di PbSO_4 , bianco e insolubile; con acido solforico concentrato, invece, si forma $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$, solubile:

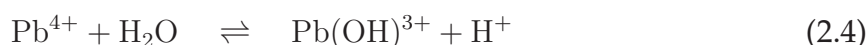


Nello stato di ossidazione inferiore precipita a $\text{pH} \simeq 7$ come $\text{Pb}(\text{OH})_2$ che si ridiscioglie a $\text{pH} \simeq 13$ per formazione di complessi piombosi.

La maggior parte dei sali è insolubile o poco solubile: PbSO_4 , PbCl_2 , PbBr_2 , PbI_2 , PbCrO_4 , PbS . Non forma molti complessi. I più stabili sono quelli che hanno come leganti lo ione acetato o altri anioni organici. Molto meno stabili sono quelli con gli alogenuri.

I complessi con lo ione acetato sono del tipo $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})]^+$ e $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2-}$ e sono molto importanti ai fini analitici. La loro formazione viene infatti sfruttata per portare in soluzione composti poco solubili come ad esempio PbSO_4 .

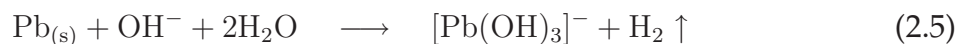
Nello stato di ossidazione +4 non esiste come ione libero in soluzione. Il catione, infatti, è molto acido per cui in acqua sarà quasi completamente idrolizzato secondo reazioni del tipo:



nelle quali l'equilibrio è quasi del tutto spostato a destra. I composti più stabili risultano il PbO_2 e i complessi.

Il metallo viene attaccato dall'acido nitrico e solforico concentrati, nonché dall'acido cloridrico e iodidrico, sempre comunque molto lentamente.

Il piombo si scioglie anche in soluzioni di idrossidi alcalini a caldo, con formazione dello ione complesso *piombito*:



Le reazioni analitiche principali riguardano lo ione piomboso, e sono:

- con H_2SO_4 o comunque con SO_4^{2-} : precipita PbSO_4 , bianco, insolubile in quasi tutti i reattivi non complessanti;
- con I^- : precipita PbI_2 , giallo, che può ridisciogliersi in eccesso di ioni I^- per formazione di $[\text{PbI}_4]^{2-}$;

- con CrO_4^{2-} in ambiente non troppo acido: precipita PbCrO_4 , giallo;
- con H_2S : precipita PbS , nero, che è uno dei solfossidi del secondo gruppo analitico.

Un composto molto noto del piombo è il piombotetraetile, usato come additivo antidetonante nella benzina, che si prepara facendo reagire una lega sodio-piombo con cloruro di etile:

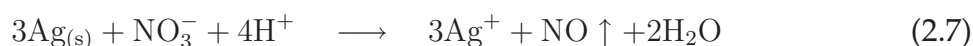


Un altro composto di largo impiego è il *minio*, che ha formula Pb_3O_4 e che è in sostanza un ossido misto: $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$. È di color arancione e viene usato come ricoprente antiruggine per i metalli. Il suo impiego maggiore consiste nella fabbricazione di batterie di accumulatori.

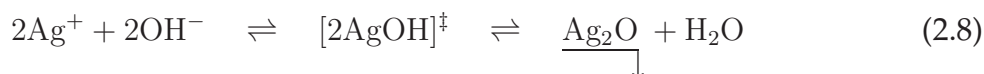
Il piombo trova altre importanti applicazioni nella fabbricazione di pigmenti, di tubazioni e come rivestimento per speciali apparecchiature per l'industria chimica.

2.2 Argento

Lo stato di ossidazione più comune è +1. Il potenziale standard vale $E^0 = +0.80 \text{ V}$. L'argento metallico quindi può venire ossidato solo con ossidanti energici, come l' HNO_3 :



Lo ione Ag^+ precipita come idrossido a $\text{pH} \simeq 8.5$ e si decompone quasi istantaneamente per formare l'ossido secondo la reazione:



Può venire ossidato superficialmente anche dall'ossigeno atmosferico quando l'aria contiene tracce di H_2S , con formazione di Ag_2S , nero:



Questo è uno dei motivi per cui gli oggetti di argento anneriscono nel tempo.

È un metallo di transizione e nello stato di ossidazione +1 ha 10 elettroni nell'orbitale 4d. Questa situazione potrebbe suggerire la formazione di complessi tetracoordinati, ovvero con quattro leganti e quindi otto elettroni; esso raggiungerebbe così il Numero Atomico Effettivo di 54, che è quello dello xenon. In base al postulato di Sidwick la

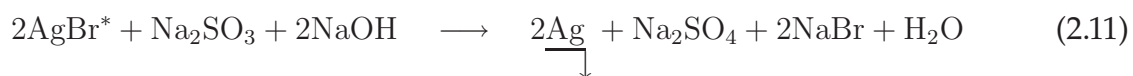
situazione sarebbe la più favorevole. In realtà, l' Ag^+ forma preferibilmente complessi bicoordinati, come i celebri diamminoargento(I) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ e dicianoargentato(I) $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Quest'ultimo è molto usato nell'industria galvanica.

Un esempio di complesso tetracoordinato si ha nell'anione tetratiocianoargentato(I) $[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$. I sali di argento sono quasi tutti insolubili: alogenuri, Ag_2CrO_4 , Ag_2SO_4 , Ag_2S e così via. Tra i pochi solubili ci sono AgNO_3 , AgClO_4 , AgF e $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$.

Le reazioni analitiche principali sono:

- con I^- : precipita AgI , giallo, insolubile in $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ e in ammoniaca acquosa, anche in soluzione concentrata;
- con Br^- : precipita AgBr , giallo pallido, solubile solo in ammoniaca 6 N;
- con Cl^- : precipita AgCl , bianco, solubile anche in $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.
- con AsO_4^{3-} : precipita Ag_3AsO_4 , color rosso mattone.

Gli alogenuri di argento, e specialmente il bromuro, trovano largo impiego in fotografia. Il bromuro di argento infatti viene rapidamente convertito dalla luce in bromuro di argento "attivato". Questo, in presenza di un riducente (ad esempio Na_2SO_3 in ambiente basico), reagisce più velocemente di quello non attivato per dare argento metallico, scuro. A seconda della quantità di luce ricevuta, quindi, l' AgBr sarà più o meno attivato e reagirà in modo "differenziato" dando così origine ai vari toni di grigio e nero del negativo. Una serie di reazioni possibili è la seguente, in cui AgBr^* è il sale "attivato":

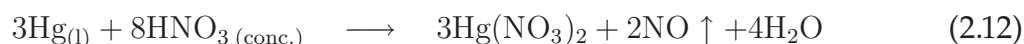


In pratica, più l'immagine è luminosa e più AgBr^* si forma nella reazione (2.10); di conseguenza si formerà in quella zona della pellicola più argento metallico, nero, che in altre zone, secondo la reazione (2.11). Questo avviene nel negativo. Nella foto vera e propria le intensità dei grigi e neri vengono ribaltate, per cui quello che nel negativo era scuro ritorna chiaro.

Il metallo viene usato inoltre per la fabbricazione di specchi ed in lega con altri metalli nella produzione di argenteria, di apparecchiature dell'industria chimica, ecc.

2.3 Mercurio

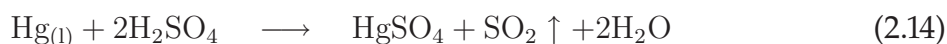
Presenta gli stati di ossidazione +1 e +2. Il potenziale standard per la coppia Hg^{2+}/Hg vale $E^0 = +0.85 \text{ V}$; quello per la coppia $\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}$ è $E^0 = +0.79 \text{ V}$ e quello per la coppia $2\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ è $E^0 = +0.91 \text{ V}$. Il fatto che tutti questi potenziali siano positivi qualifica il mercurio come metallo nobile. I suoi solventi sono quindi gli acidi ossidanti come HNO_3 che reagisce in modo diverso a seconda che sia presente in eccesso o in difetto. Infatti, con l'acido in eccesso e concentrato la reazione è:



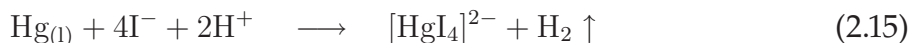
mentre con l'acido in difetto e diluito la reazione diventa:



Anche con acido solforico concentrato si ha reazione secondo lo schema:



Con acido iodidrico è possibile ossidare il mercurio a mercurio(II) perchè nella reazione si forma il complesso $[\text{HgI}_4]^{2-}$ che è molto stabile:

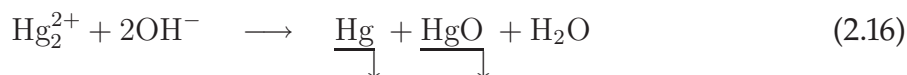


Questo complesso è la sostanza di base per la preparazione del *reattivo di Nessler*, che viene usato per la ricerca dell'ammoniaca.

Il metallo puro è liquido a temperatura ambiente, e per questa sua particolare caratteristica trova impiego nell'industria elettrotecnica e nella galvanica. Ha un elevato coefficiente di dilatazione, per cui è molto usato come liquido termometrico. Ha un elevato peso specifico ($\simeq 13.5 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$). È molto tossico, soprattutto come sale.

Nello stato di ossidazione inferiore esiste solo come dimero, Hg_2^{2+} che ha struttura lineare $[\text{Hg} - \text{Hg}]^{2+}$.

In soluzione può esistere come catione libero Hg_2^{2+} stabile solo a pH molto acidi. All'aumentare dell'acidità si idrolizza a Hg_2OH^+ prima e successivamente, a $\text{pH} \simeq 3$ dismuta a mercurio metallico, nero, e HgO , giallo:



I sali mercuriosi sono poco solubili. Tra questi ricordiamo Hg_2Cl_2 (calomelano) che costituisce parte del primo gruppo analitico. Tra i sali solubili abbiamo $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ e $\text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

I sali mercuriciMercurio!sali mercurici poco solubili sono quasi tutti solubili, tranne HgI_2 , $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ e HgS , che è uno dei sali meno solubili in assoluto.

Il catione mercurico, come l' Ag^+ , ha dieci elettroni nell'orbitale d più esterno, per cui forma con facilità complessi tetraedrici. Ricordiamo il tetraiodomercurato(II), $[\text{HgI}_4]^{2-}$.

Le principali reazioni analitiche dello ione mercurico sono:

- con Sn^{2+} : si ha la riduzione del mercurio(II) a mercurio(I) e successivamente a mercurio metallico;
- con I^- : precipita HgI_2 , arancione, che si ridiscioglie con un eccesso di ioni ioduro per la formazione di $[\text{HgI}_4]^{2-}$;
- con NaOH : precipita HgO , giallo;
- con H_2S : precipita HgS , nero, insolubile anche in acido nitrico diluito e solubile in acqua regia.

Il mercurio metallico scioglie molti metalli formando particolari leghe dette amalgame, dalle quali viene recuperato per riscaldamento. Non riesce a sciogliere alcuni metalli di transizione come il ferro, che viene perciò usato per costruire contenitori per il mercurio. Gli amalgame vengono utilizzati ad esempio nella preparazione del cloro e dell'idrossido di sodio per elettrolisi del cloruro di sodio, col metodo delle celle ad amalgama. In odontotecnica l'amalgama viene usato per le otturazioni.

Sali di mercurio vengono usati per la fabbricazione di elettrodi, che sono molto importanti nell'analisi chimica.

Capitolo 3

SECONDO GRUPPO ANALITICO

Anche per questi elementi si raccolgono in una tabella le principali caratteristiche chimico-fisiche, iniziando dai solfossidi¹:

Solfossidi del Secondo Gruppo Analitico				
Elemento	Conf. Elettr.	Gruppo	N. di O.	Potenziale Standard
Bismuto	[Hg]6p ³	V A	+3 e +5	$E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^0 = +0.200 \text{ V}$ $E_{\text{BiO}^+/\text{Bi}}^0 = +0.32 \text{ V}$
Rame	[Ar]3d ¹⁰ 4s	I B	+1 e +2	$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0.34 \text{ V}$ $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = +0.167 \text{ V}$ $E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 = +0.5 \text{ V}$
Cadmio	[Kr]4d ¹⁰ 5s ²	II B	+2	$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0.40 \text{ V}$

Tabella 3.1: Caratteristiche dei solfossidi del Secondo Gruppo Analitico

¹Mercurio e piombo sono già stati trattati nel precedente capitolo

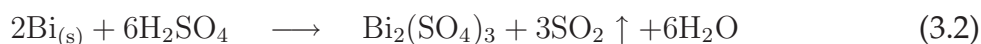
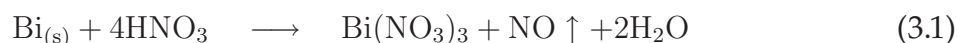
Si prendono quindi in considerazione le solfoanidridi:

Solfioanidridi del Secondo Gruppo Analitico				
Elemento	Conf. Elettr.	Gruppo	N. di O.	Potenziale Standard
Arsenico	[Zn]4p ³	V A	-3, +3 e +5	$E_{As^{3+}/As}^0 = +0.30 \text{ V}$
Antimonio	[Cd]5p ³	V A	-3, +3 e +5	$E_{Sb^{3+}/Sb}^0 = +0.10 \text{ V}$
Stagno	[Cd]5p ²	IVA	+2 e +4	$E_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0.136 \text{ V}$ $E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 = +0.150 \text{ V}$

Tabella 3.2: Caratteristiche delle solfoanidridi del Secondo Gruppo Analitico

3.1 Bismuto

Nei composti il suo stato di ossidazione più comune è +3. La coppia Bi^{3+}/Bi ha $E^0 = +0.2 \text{ V}$. È quindi insolubile in acidi non ossidanti, mentre reagisce con HNO_3 sia diluito che concentrato e con H_2SO_4 concentrato:



Come catione libero in soluzione è presente solo in soluzioni molto acide ($pH < 1$). Per valori di pH maggiori si idrolizza formando specie del tipo $BiOH^{2+}$, BiO^+ e $Bi(OH)_2^+$, che danno i sali di *bismutite*, poco solubili. A $pH \simeq 6 \div 8$ precipita come $Bi(OH)_3$, che ha carattere basico e che si ridiscioglie solo in soluzioni basiche molto concentrate. Tra i sali poco solubili ricordiamo Bi_2S_3 , bruno, che è uno dei solfosidi, $Bi_2(CrO_4)_3$, BiI_3 che si ridiscioglie in eccesso di ioni ioduro. Il metallo e i suoi sali sono molto tossici

Le principali reazioni analitiche sono:

- con I^- : precipita BiI_3 , nero, che si ridiscioglie con un eccesso di ioduro per la formazione di $[BiI_4]^-$, arancione;
- con SnO_2^{2-} : precipita bismuto metallico, nero;

- con H_2S : precipita Bi_2S_3 , color bruno;
- con ammoniaca: precipita una serie di sali basici bianchi, con composizione variabile, del tipo $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$.

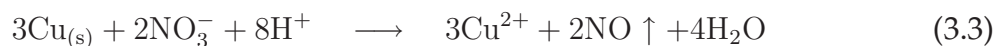
Esistono anche pochi composti di bismuto(V), detti *bismutati*, del tipo NaBiO_3 , che è stabile in soluzione alcalina concentrata e diventa un energico ossidante in soluzione acida. Basti pensare che il potenziale della coppia $\text{Bi(V)}/\text{Bi(III)}$ vale $E^0 = +2.07 \text{ V}$.

Il principale uso del bismuto si ha nella fabbricazione di leghe bassofondenti, molte delle quali hanno un punto di fusione inferiore a 100°C , usate nei dispositivi antincendio e di sicurezza, nonché per saldature speciali. Altre leghe sono usate per i caratteri da stampa.

Il bismuto viene anche usato in alcuni processi catalitici, per esempio nella sintesi dell'acrilonitrile. I composti di bismuto sono meno tossici di quelli dell'arsenico e dell'antimonio.

3.2 Rame

I principali stati di ossidazione sono +1 e +2. I potenziali standard sono positivi per tutte le coppie seguenti: Cu^{2+}/Cu ($E^0 = +0.34 \text{ V}$); $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ($E^0 = +0.167 \text{ V}$); Cu^+/Cu ($E^0 = +0.5 \text{ V}$). Il rame metallico è ossidato solo da energici ossidanti, come l'acido nitrico, e anche dall'acido solforico concentrato a caldo:

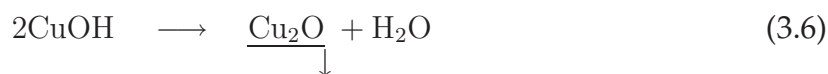


I sali rameosi sono generalmente instabili. In soluzione il rame(I) è in grado di esistere solo a basse concentrazioni, altrimenti si trasforma a rame(0) e rame(II):



Per questo motivo esso è stabile solo in composti poco solubili o in complessi stabili, in molecole cioè che realizzano una bassa concentrazione di Cu^+ in soluzione.

I sali rameosi sono quasi tutti insolubili: CuCN , CuCl , CuI (tutti bianchi) CuBr , giallo chiaro e Cu_2S , nero. A $\text{pH} \simeq 3$ precipita l'idrossido CuOH , giallo, che si trasforma rapidamente in Cu_2O , giallo:



Forma molti complessi, soprattutto con ammoniaca, cianuri e cloruri.

Il catione rameico esiste libero in soluzione a $\text{pH} < 5$. È di color azzurro tenue e precipita come $\text{Cu}(\text{OH})_2$ che si ridiscioglie solo a pH molto elevati con formazione di anioni di color blu del tipo $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ o con strutture più complesse. I sali sono quasi tutti molto solubili. Tra i più insolubili si ricordano CuS , un altro solfossido, nero, e il complesso $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, rosso scuro. Da ricordare anche il tetraamminorame(II), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, di color blu intenso.

Le più importanti reazioni analitiche si hanno:

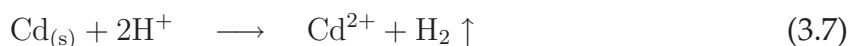
- con H_2S : precipita CuS , nero, solubile in acido nitrico 6 N;
- con ammoniaca: si ottiene una soluzione intensamente colorata in blu per la formazione di $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$;
- con $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: precipita $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, rosso scuro.

Data la sua alta conducibilità elettrica il rame metallico trova un vastissimo uso come conduttore elettrico.

Importanti sue leghe sono i bronzi e gli ottoni. La Lega di Devarda, costituita dal 50% di rame, dal 45% di alluminio e dal 5% di zinco è facilmente polverizzabile e si usa nell'analisi qualitativa per la ricerca dei nitriti e dei nitrati, i quali vengono da essa ridotti ad ammoniaca in soluzione alcalina.

3.3 Cadmio

Il suo stato di ossidazione più importante è il +2 ed è molto simile al Cu^{2+} e allo Zn^{2+} . La coppia Cd^{2+}/Cd ha un $E^0 = -0.4 \text{ V}$ e il metallo quindi può venire ossidato anche da acidi non ossidanti:



In soluzione può esistere come catione libero sia in ambiente acido che neutro. Precipita a $\text{pH} \simeq 8 \div 9$ come idrossido a carattere esclusivamente basico, cioè si scioglie solo negli acidi e non anche nella basi come, ad esempio, $\text{Al}(\text{OH})_3$. Questo composto si può in realtà sciogliere anche in ammoniaca per formazione di complessi ammoniacali che contengono fino a sei leganti, come nel $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

Il cadmio forma molti sali insolubili: CdS , giallo, che ha carattere di solfossido, solubile in acido nitrico diluito; CdCO_3 , $\text{Cd}(\text{CN})_2$, bianchi.

Si complessa con facilità con ammoniaca, come visto sopra e con cianuri. Viene usato per la produzione di leghe e per la protezione galvanica del ferro, al quale conferisce tipici riflessi giallognoli.

Le sue principali reazioni analitiche sono:

- con H_2S : precipita CdS , giallo; tra i solfuri poco solubili è uno dei più solubili;
- con OH^- : precipita $\text{Cd}(\text{OH})_2$, bianco (cfr. sopra per le caratteristiche di questo idrossido)

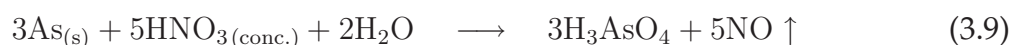
Il cadmio e i suoi composti sono estremamente tossici. La maggior parte del cadmio viene utilizzata industrialmente per la cadmiatura, per proteggere cioè materiali metallici, in genere ferrosi, dalla corrosione, per mezzo di un sottile deposito superficiale di cadmio.

È utilizzato per la fabbricazione di molte leghe, ad esempio col rame nella produzione di fili telefonici e per le reti aeree dei tram e dei filobus. Serve anche per preparare leghe bassofondenti, usate nei fusibili di sicurezza in impianti telefonici, nei sistemi di allarme antincendio, ecc. Ancora, viene utilizzato in batterie di accumulatori al Ni–Cd, in alcuni pigmenti, ecc.

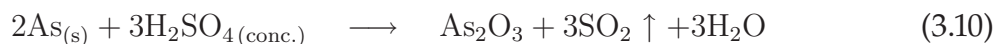
3.4 Arsenico

Può avere i numeri di ossidazione -3, +3 e +5. Il potenziale della coppia As^{3+}/As vale $E^0 = +0.3$ V. Esistono vari altri potenziali per coppie elettrochimiche più complesse e che coinvolgono anche gli ioni H^+ , e sono tutte positive.

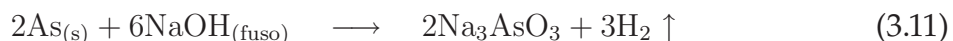
A temperatura ambiente non viene attaccato dall'acqua, dagli acidi non ossidanti o da soluzioni di idrossidi. Reagisce invece con acido nitrico diluito con formazione di H_3AsO_3 , e da quello concentrato con formazione di H_3AsO_4 :



Reagisce anche con acido solforico concentrato a caldo:



e con NaOH fuso:



Nello stato di ossidazione -3, l'arsenico forma composti detti *arsine*, del tipo AsH_3 , nelle quali l'idrogeno può essere sostituito da molecole più complesse. L'arsina è un gas molto velenoso, che si sviluppa per riduzione di tutti i composti di arsenico ad opera di idrogeno *nascente*, idrogeno generato cioè dalla reazione di zinco e acido solforico o cloridrico:



Su questo tipo di reazione si basano alcuni metodi analitici di ricerca di tracce di arsenico.

Per quanto riguarda lo stato di ossidazione +3, in soluzione il catione libero non esiste. Al massimo si può trovare la specie AsO^+ , *arsenile* a pH molto acidi, che si trasforma comunque in H_3AsO_3 e quindi in AsO_3^{3-} . Da notare che questo anione non ha il corrispondente nella chimica del fosforo. Non esiste, cioè, l'anione PO_3^{3-} in quanto l'acido H_3PO_3 , che esiste, è un acido biprotico e può quindi dare origine, al massimo, all'anione HPO_3^{2-} . Per questo ossiacido sono generalmente solubili i sali con i metalli alcalini. Tra i sali di arsenico(III) insolubili va ricordato As_2S_3 , una solfoanidride.

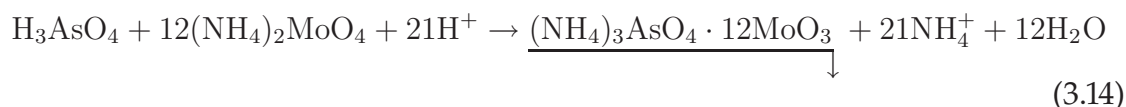
Anche per il numero di ossidazione più elevato si può dire che As^{5+} libero in soluzione non esiste, perchè è molto acido e quindi è completamente idrolizzato. Esiste come H_3AsO_4 , che si può trovare più o meno dissociato a seconda del pH. Tra i sali poco solubili da ricordare As_2S_5 che ha carattere di solfoanidride, e Ag_3AsO_4 .

Le principali reazioni analitiche per l'arsenico(III) o (V) sono:

- con H_2S : precipitano As_2S_3 e As_2S_5 , gialli, solubili in acido nitrico concentrato e in solfuro ammonico giallo;
- con Ag^+ : precipitano Ag_3AsO_3 , giallo e Ag_3AsO_4 , color rosso-bruno.

Per il solo As(V) abbiamo inoltre reazioni:

- con molibdato ammonico a caldo: si ottiene un precipitato giallo cristallino di arsenomolibdato di ammonio, secondo la reazione:



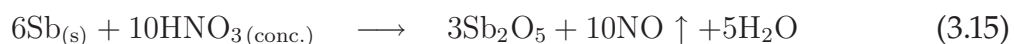
- con miscela magnesiaca ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ in ammoniaca): precipita $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$, bianco cristallino.

L'elemento si usa principalmente come costituente delle leghe con piombo, rame e altri metalli. La maggior parte dell'arsenico è consumata sotto forma dei suoi composti inorganici e in piccola parte sotto forma di composti organici.

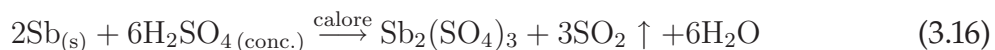
L'anidride arseniosa, assai tossica, si usa nella fabbricazione di insetticidi, diserbanti, veleni per topi, mordenti da tintoria e come sbiancante per certi tipi di vetro.

3.5 Antimonio

Ha un comportamento chimico del tutto simile a quello dell'arsenico. Presenta gli stati di ossidazione -3, +3 e +5 e ha una serie di potenziali standard positivi che dipendono dal pH. Per la coppia Sb^{3+}/Sb , $E^0 = +0.1 \text{ V}$. Non reagisce con gli acidi diluiti non ossidanti, mentre con quelli ossidanti concentrati si ossida rapidamente a Sb_2O_5 , che passiva il metallo:



La reazione può avvenire anche con acido solforico concentrato a caldo:



Ancora, si può avere reazione anche usando acqua regia:



Anche l'antimonio nel suo stato di ossidazione -3 forma composti del tipo SbH_3 , detti *stibine*, molto velenose.

Il catione Sb^{3+} non esiste libero in soluzione a causa della sua elevata acidità. Non esiste neppure in ambiente nettamente acido, dove si trova prevalentemente sotto forma di ossoione *antimonile*, SbO^+ . Tra i composti poco solubili c'è Sb_2S_3 con carattere di solfoanidride.

Anche il catione Sb^{5+} non esiste libero in soluzione. Il suo sale insolubile più noto è Sb_2S_5 , anch'esso con carattere di solfoanidride.

Le reazioni analiticamente interessanti sono:

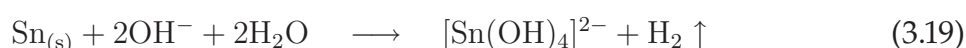
- con H_2S : precipitano Sb_2S_3 e Sb_2S_5 di color arancione, solubili in acido nitrico diluito e in solfuro ammonico giallo;
- con metalli meno nobili (Cu): si ha la riduzione a Sb metallico.

Viene usato prevalentemente per la preparazione di leghe, specialmente con piombo e stagno, impiegate per i caratteri di stampa, per metalli antifrizione, come leghe da saldatura e per gli accumulatori.

Alcuni composti dell'antimonio si usano come mordenti in tintoria, nella vulcanizzazione, nelle industrie ceramiche.

3.6 Stagno

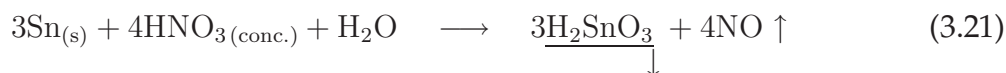
I principali stati di ossidazione sono +2 e +4. La coppia Sn^{2+}/Sn ha $E^0 = -0.136$ V mentre la coppia $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ ha $E^0 = +0.15$ V. È poco elettropositivo e viene facilmente attaccato dagli acidi e anche dalle basi. In questo modo lo stagno dimostra il suo carattere *anfotero*:



Con gli acidi ossidanti la reazione è del tipo:



L'acido nitrico concentrato non riesce a scioglierlo poichè lo trasforma in acido metastannico, insolubile:



Questo non significa che lo stagno non viene ossidato dall'acido nitrico concentrato, ma che il prodotto di ossidazione non è solubile in acqua. La questione è importante in tutti i casi nei quali si ha la necessità di portare in soluzione lo stagno o una lega che lo contiene, ad esempio per farne l'analisi.

Le reazioni con acido solforico sono diverse a seconda che questo sia diluito o concentrato:



Nello stato di ossidazione inferiore esiste come catione libero a $\text{pH} < 1$ e precipita come $\text{Sn}(\text{OH})_2$, bianco, a $\text{pH} 1.5 \div 2$. L'idrossido può venire scritto anche come ossido idrato, $\text{SnO}_{(\text{aq})}$. Questo si ridiscioglie a $\text{pH} \simeq 13$ per formare lo ione stannito $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Forma complessi con gli alogenuri e con lo ione ossalato. Tra i composti poco solubili è da ricordare SnS , bruno, che *non* ha carattere di solfoanidride ed è quindi insolubile in solfuro ammonico, mentre si scioglie in polisolfuro di ammonio per l'azione ossidante che questo ha sullo stagno(II) che diventa stagno(IV) secondo la reazione:



I composti di stagno(II) vengono ossidati all'aria e il metallo diventa stagno(IV).

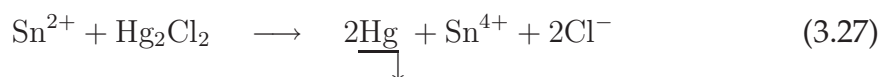
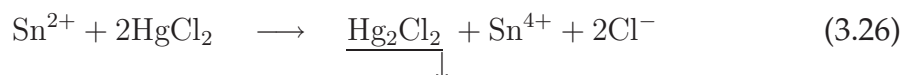
Lo stagno(IV) è stabile come catione libero solo a pH molto acidi. A $\text{pH} \simeq 0.5$ precipita $\text{Sn}(\text{OH})_4$, scritto anche come $\text{SnO}_{2(\text{aq})}$. Questo ossido ha carattere essenzialmente acido e si scioglie in ambiente basico:



Il sale poco solubile più importante è SnS_2 , una solfoanidride. Si complessa con cloruri, ossalati e tartrati.

Le reazioni analitiche coinvolgono lo stagno(II); va ricordato che al secondo gruppo lo stagno(II) viene ossidato secondo la reazione (3.24), per cui prima di eseguire i saggi di conferma occorre ripassare a stagno(II) per riduzione operata ad esempio con ferro. Le principali sono:

- con HgCl_2 : si ha la riduzione del mercurio(II) a Hg_2Cl_2 che precipita bianco e successivamente a Hg, nero; nel complesso si ottiene una colorazione più o meno grigia. Avvengono le reazioni:



Fra gli usi più importanti di questo metallo vi è quello della produzione della banda stagnata (latta) usata nella fabbricazione dello scatolame. Altre applicazioni sono quelle nelle leghe per saldatura costituite da piombo e stagno, nella preparazione di metalli antifrizione, nei bronzi, nei fogli sottili per condensatori elettrici, nei peltri, ecc.

Capitolo 4

TERZO GRUPPO ANALITICO

Di seguito sono riportati i valori delle più significative grandezze chimico-fisiche:

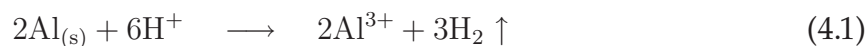
Elementi del Terzo Gruppo Analitico				
Elemento	Conf. Elettr.	Gruppo	N. di O.	Potenziale Standard
Alluminio	[Ne]3s ² 3p	IIIA	+3	$E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1.67 \text{ V}$
Ferro	[Ar]3d ⁶ 4s ²	VIIIB	+2 e +3	$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0.44 \text{ V}$ $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0.77 \text{ V}$
Cromo	[Ar]3d ⁵ 4s	VIB	+3 e +6	$E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 = -0.71 \text{ V}$ $E_{\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 = +1.36 \text{ V}$

Tabella 4.1: Caratteristiche degli elementi del Terzo Gruppo Analitico

4.1 Alluminio

Il numero di ossidazione più comune per l'alluminio è +3. Per la coppia Al^{3+}/Al il potenziale normale vale $E^0 = -1.67 \text{ V}$. Questo valore di potenziale abbastanza negativo suggerisce che l'alluminio non potrebbe esistere come metallo puro, mentre l'esperienza quotidiana ci dimostra il contrario. L'esistenza dell'alluminio metallico è resa possibile dalla sua *passivazione*, cioè dalla formazione di un sottilissimo strato protettivo di Al_2O_3 sulla sua superficie. L'ossido di alluminio è inerte, per cui il metallo non viene ulteriormente attaccato.

Di conseguenza non reagisce nè con l'ossigeno dell'aria nè con l'acqua, neppure a caldo. Viene invece ossidato dall'acido cloridrico con sviluppo di idrogeno:



Non reagisce con l'acido nitrico concentrato perchè viene da questo passivato.

Anche gli idrossidi alcalini lo attaccano, con sviluppo di idrogeno e formazione dell'anione complesso tetraidrossialuminato(III):



In soluzione il catione Al^{3+} esiste libero a pH acidi. A $\text{pH} \simeq 5$ inizia a precipitare $\text{Al}(\text{OH})_3$, anfotero, il quale si ridiscioglie a $\text{pH} \simeq 10$ con formazione di $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

Il catione forma molti complessi, soprattutto con fluoruri e leganti chelanti. Non ci sono molti composti poco solubili: Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, AlPO_4 .

Dal punto di vista analitico le reazioni più importanti si hanno:

- con OH^- a $\text{pH} < 10$: precipita l'idrossido, bianco, che si ridiscioglie in ambiente più basico;
- con fosfati alcalini: precipita AlPO_4 , bianco gelatinoso, secondo la reazione:



L'alluminio è il metallo dagli impieghi più diffusi: lo troviamo in tutti i campi della tecnica, dall'imballaggio ai velivoli, dai conduttori elettrici ai serramenti, dalle apparecchiature chimiche alle monete. Questo perchè il metallo e le sue leghe presentano caratteristiche assai ampie.

Viene molto impiegato nella confezione di contenitori per uso alimentare (lattine, pentole, ecc.) e nella preparazione di particolari leghe, molto resistenti e leggere, come il *duralluminio* usato nell'industria aeronautica.

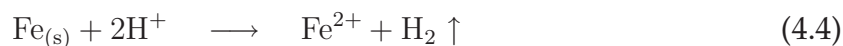
Di particolare interesse sono gli idruri misti tipo LiAlH_4 , nei quali viene assegnato all'idrogeno il numero di ossidazione -1. Questi composti vengono usati come riducenti selettivi in sintesi organiche e l'agente riducente è l'idruro H^- .

4.2 Ferro

Ha i numeri di ossidazione +2 e +3. Il potenziale della coppia Fe^{2+}/Fe vale $E^0 = -0.44 \text{ V}$ mentre quello della coppia $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ è positivo e vale $E^0 = +0.77 \text{ V}$.

È un elemento elettropositivo e si ossida rapidamente all'aria umida formando un ossido idrato che non è in grado di proteggere la superficie del metallo (ruggine).

Si scioglie facilmente negli acidi diluiti non ossidanti sviluppando idrogeno e ossidandosi a ferro(II) se l'attacco viene condotto in assenza di aria:



Dagli acidi ossidanti diluiti viene invece ossidato a ferro(III):



L'acido nitrico concentrato lo passiva, per cui la reazione non procede.

Nello stato di ossidazione +2 esiste libero in soluzione ed è di color verde pallido. Inizia a precipitare intorno a $\text{pH} = 8$ come $\text{Fe}(\text{OH})_2$, ma questo idrossido non fa parte del terzo gruppo analitico. Questo sale si ossida rapidamente all'aria assumendo colorazioni sempre più scure per formazione di idrossidi misti di ferro(II) e ferro(III) diventando alla fine $\text{Fe}(\text{OH})_3$, rosso mattone. È un elemento di transizione che forma molti complessi, soprattutto con ammoniaca, tartrati, ossalati e cianuri, che però resistono poco all'aria per l'ossidazione a ferro(III) dell'atomo centrale.

Tra i composti ferrosi poco solubili, da ricordare: FeCO_3 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, FeS .

Lo ione ferrico è di gran lunga lo stato più stabile per questo metallo. In acqua esiste libero solo in ambiente reso nettamente acido con HClO_4 , perchè con altri acidi diversi è presente in forma più o meno complessata, come ad esempio $[\text{FeCl}]^{2+}$ o $[\text{FeCl}_2]^+$. A $\text{pH} \simeq 2$ precipita come $\text{Fe}(\text{OH})_3$ che si ridiscioglie negli acidi. Quando viene calcinato forma l'ossido anidro Fe_2O_3 , rosso-bruno, insolubile sia negli acidi che nelle basi.

Forma complessi con quasi tutti i leganti conosciuti; questi complessi normalmente sono colorati. Pochi invece i composti poco solubili: il già citato $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_2S_3 . In realtà, per trattamento di soluzioni acide di ferro(II) e ferro(III) non precipitano i due solfuri, ma solo FeS , in quanto lo ione ferrico viene semplicemente ridotto a ione ferroso. Per ottenere i due solfuri è necessario operare in ambiente neutro e usare $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Dei due cationi che il ferro può dare, quello analiticamente più interessante è il più ossidato. Le sue reazioni di maggior interesse sono:

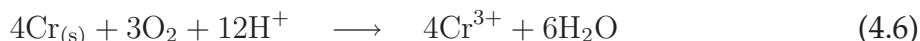
- con OH^- : precipita l'idrossido, rosso mattone, gelatinoso;
- con CNS^- : precipita $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, rosso sangue;
- con $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: si ha un precipitato blu intenso di $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

L'uso di gran lunga più diffuso del ferro e delle sue leghe è nell'industria siderurgica. Viene usato principalmente per la fabbricazione degli acciai (leghe a basso tenore di carbonio) e delle ghise (elevato tenore di carbonio).

Complessi del ferro(II) con lo ione cianuro, detti *ferrocianuri* sono usati per la preparazione di pigmenti minerali come il Blu di Prussia. I complessi del ferro(III), detti *ferricianuri*, si usano come ossidanti e come reagenti analitici.

4.3 Cromo

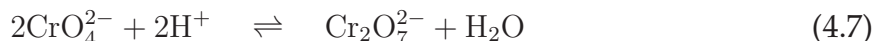
I suoi stati di ossidazione più comuni sono +3 e +6. La coppia Cr^{3+}/Cr ha $E^0 = -0.71$ V. Questo potenziale lo qualifica come metallo abbastanza elettropositivo, e si scioglie con una certa facilità in acido cloridrico e solforico diluiti, formando in presenza di ossigeno lo ione Cr^{3+} :



Viene però facilmente passivato, per cui di norma è molto resistente agli ordinari agenti corrosivi. Questi fenomeni di passivazione lo rendono inattaccabile dall'acido nitrico, dall'acido solforico concentrato e dall'acqua regia.

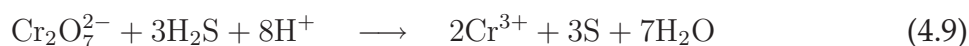
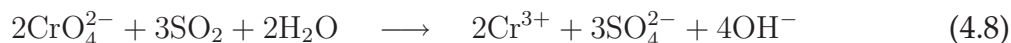
Nello stato di ossidazione +3 può esistere libero in acqua in soluzioni acide. La precipitazione di $\text{Cr}(\text{OH})_3$, grigio-verde, inizia a $\text{pH} \simeq 5$. Forma molti complessi, i più stabili dei quali si hanno con cianuro, ammoniaca, acetato e tiocianato.

Il cromo(VI) non esiste libero. In realtà si possono avere in soluzione due specie chimiche contenenti il cromo nello stato di ossidazione +6: il cromato, CrO_4^{2-} , e il bicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Sebbene allo stato solido esistano i sali di ciascuno di tali anioni, in soluzione acquosa le due forme coesistono e sono in equilibrio tra loro secondo la reazione:



dalla quale si nota come la posizione dell'equilibrio, e quindi le concentrazioni relative dei due anioni, sia influenzata dal valore del pH. Precisamente, a pH acidi prevale il bicromato, mentre a valori di pH basici si ha la predominanza del cromato. Molti sono i cromati poco solubili: Ag_2CrO_4 , PbCrO_4 , BaCrO_4 , e così via. Questo fatto fa dell'anione cromato un interessante reattivo nell'analisi chimica qualitativa.

Va inoltre ricordato che sia il cromato che il bicromato sono dei buoni ossidanti e vengono ridotti a cromo(III) da riducenti anche blandi, come SO_2 , I_2 , NO_2^- , H_2S , ecc:



Da ricordare che i composti di cromo(VI) sono molto più tossici di quelli di cromo(III).

Le reazioni più importanti del cromo(III) sono:

- con OH^- : precipita $\text{Cr}(\text{OH})_3$, grigio-verde;
- con ossidanti tipo PbO_2 in ambiente fortemente basico o KNO_3 a fusione: si ha l'ossidazione del cromo(III) a cromato, colorato di giallo.

Un uso diffuso del cromo è nell'industria galvanica per la cromatura dei metalli e degli oggetti in plastica. Viene pure largamente usato in metallurgia per preparare acciai inossidabili (con circa il 18% di cromo), acciai speciali molto resistenti e resistenze elettriche.

I sali di cromo(III) e i cromati si impiegano in tintoria come mordenti e per la concia al cromo. I sali di cromo(II), per il loro energetico potere riducente, trovano impiego nella preparazione dei coloranti al tino. I cromati e i bicromati sono usati come energici ossidanti, per esempio nell'industria dei coloranti. Numerosi composti del cromo sono usati come pigmenti.

Capitolo 5

QUARTO GRUPPO ANALITICO

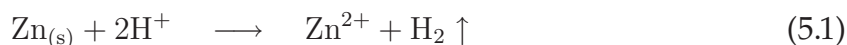
Nella tabella seguente sono raccolte le più importanti grandezze chimico-fisiche di questi elementi:

Elementi del Quarto Gruppo Analitico				
Elemento	Conf. Elettr.	Gruppo	N. di O.	Potenziale Standard
Zinco	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$	IIA	+2	$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.76 \text{ V}$
Cobalto	$[\text{Ar}]3d^74s^2$	VIIIB	+2 e +3	$E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^0 = -0.277 \text{ V}$ $E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0 = +1.84 \text{ V}$
Nichel	$[\text{Ar}]3d^84s^2$	VIIIB	+2	$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0.25 \text{ V}$
Manganese	$[\text{Ar}]3d^54s^2$	VIB	+2, +4, +6 e +7	$E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -1.05 \text{ V}$

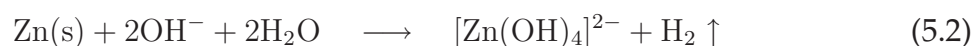
Tabella 5.1: Caratteristiche degli elementi del Quarto Gruppo Analitico

5.1 Zinco

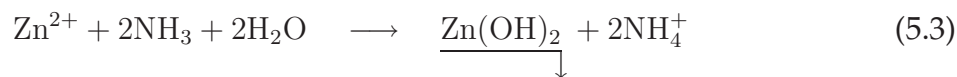
L'unico stato di ossidazione per lo zinco è +2; il metallo assomiglia molto al Cd^{2+} . La coppia Zn^{2+}/Zn ha un potenziale redox $E^0 = -0.76 \text{ V}$. Lo zinco non subisce apprezzabile passivazione, per cui viene effettivamente attaccato anche da acidi non ossidanti diluiti:



Viene attaccato anche da soluzioni di idrossidi con i quali forma l'anione complesso tetraidrossizincato(II):



Lo zinco(II) può esistere come catione libero in soluzioni acide o debolmente acide. A $\text{pH} \simeq 6$ inizia a precipitare come $\text{Zn}(\text{OH})_2$, e a $\text{pH} \simeq 12 \div 14$ si ha il ridiscioglimento con formazione di ZnO_2^{2-} o di $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ in quanto ha carattere anfotero. Tuttavia, l'idrossido di zinco non fa parte del terzo gruppo analitico in quanto, in ambiente ammoniacale, lo Zn^{2+} inizialmente precipita come $\text{Zn}(\text{OH})_2$ che si ridiscoglie in eccesso di tampone ammonico per la formazione di amminocomplessi:



Sono possibili complessi molto stabili anche con cianuri, ossalati, cloruri, ioduri e tiocianati.

Tra i composti poco solubili da ricordare: ZnS , $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ e il sale complesso $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$.

Per questo ione le reazioni analitiche di rilievo si hanno:

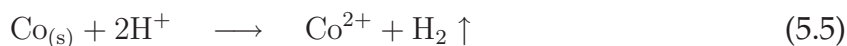
- con OH^- : precipita l'idrossido, bianco, che si ridiscoglie a pH molto basici;
- con H_2S in ambiente basico: precipita ZnS , bianco, solubile in acido cloridrico diluito.

Lo zinco trova largo impiego come metallo protettivo del ferro nelle cosiddette "lamiere zincate" in quanto all'aria si passiva. Viene utilizzato per tetti, grondaie, canali di scolo, nella produzione degli ottoni, per preparare lamine e fogli, nelle pile a secco e come agente riducente.

5.2 Cobalto

Lo stato di ossidazione analiticamente più importante per questo metallo è +2, mentre lo stato di ossidazione +3 è possibile solo quando il cobalto è complessato. È simile a Fe^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . La coppia Co^{2+}/Co ha $E^0 = -0.277 \text{ V}$. Questo potenziale è abbastanza vicino a quello dell'idrogeno, per cui il metallo è relativamente poco reattivo e a

temperatura ambiente è stabile all'aria. Viene ossidato lentamente con i normali acidi minerali:



La reazione diventa veloce con gli acidi ossidanti, ma il metallo è alquanto inerte se trattato con acido nitrico concentrato perchè viene da questo passivato.

In soluzione il Co^{2+} esiste come ione libero a pH acidi e neutri ed è di colore rosa. All'aumentare del pH, e precisamente a $\text{pH} \simeq 7.5 \div 8.5$, precipita l'idrossido, $\text{Co}(\text{OH})_2$. Questo composto è di fatto anfotero e si scioglie sia negli acidi che nelle soluzioni concentrate di idrossidi alcalini.

Se l'ambiente basico viene realizzato con ammoniaca, come al terzo gruppo analitico, l'idrossido non precipita per la formazione di complessi ammoniacali molto stabili, del tipo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

In presenza di ossigeno il cobalto(II) di questi complessi può essere ossidato a cobalto(III). Così, dal complesso precedente si ottiene $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Altri complessi particolarmente stabili si hanno con i cianuri.

I sali poco solubili sono formalmente simili a quelli dello ione zinco: CoS , $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e $\text{Co}(\text{OH})_2$.

Tra le reazioni analitiche di rilievo sono da citare:

- con H_2S in ambiente basico: precipita CoS , nero, insolubile in acido cloridrico concentrato, in acido nitrico diluito e solubile in acqua regia; lasciando il precipitato a *invecchiare* per qualche tempo si ha un considerevole abbassamento della solubilità del CoS , perchè si forma $\text{Co}(\text{OH})\text{S}$ per azione dell'ossigeno dell'aria, e questo solfuro basico è meno solubile del solfuro;
- con KNO_2 in ambiente acetico: precipita $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, giallo.

Il cobalto si usa per la fabbricazione di acciai speciali. Quasi l'80% viene utilizzato per la produzione di leghe per magneti permanenti, di superleghe refrattarie, di alcuni acciai speciali per utensili, per leghe resistenti all'usura e alla corrosione.

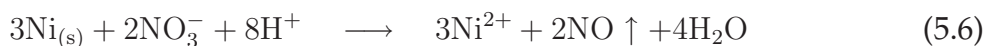
Ossidi di cobalto vengono usati nelle industrie ceramiche, del vetro e nei rivestimenti a smalto sull'acciaio. Linoleati, naftenati e resinati di cobalto sono eccellenti essiccanti per pitture e vernici.

Viene anche usato come catalizzatore e come oligoelemento in agricoltura e nell'allevamento del bestiame.

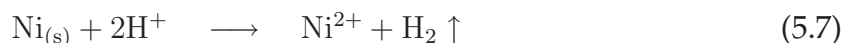
5.3 Nichel

In soluzione acquosa si trova solo con il numero di ossidazione +2 ed è molto simile a Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+} . La coppia Ni^{2+}/Ni ha $E^0 = -0.25 \text{ V}$. È moderatamente

elettropositivo, ma a temperatura ambiente è resistente sia all'attacco dell'acqua che dell'aria. Viene invece attaccato rapidamente dall'acido nitrico diluito:



e anche, seppur più lentamente, dagli acidi cloridrico e solforico diluiti:



Non si scioglie invece in acido nitrico concentrato, dal quale viene passivato.

In soluzione lo ione libero esiste ed ha colore verdino. Precipita a $\text{pH} \simeq 7$ come $\text{Ni}(\text{OH})_2$, insolubile nelle basi; non precipita però al terzo gruppo per la formazione di complessi ammoniacali. Altri importanti complessi si hanno con cloruri, ossalati, tiocianati, cianuri e, più famoso di tutti, con dimetilgliossima.

Tra i sali poco solubili, da ricordare: NiS , $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. Per quanto riguarda le reazioni analitiche sono da ricordare:

- con H_2S in ambiente basico: precipita NiS , nero, solubile solo in acqua regia; in analogia con il cobalto, l'invecchiamento del precipitato comporta l'ossidazione del solfuro di nichel a $\text{Ni}(\text{OH})\text{S}$ da parte dell'ossigeno atmosferico e quindi una diminuzione della solubilità;
- con dimetilgliossima: si forma un complesso tra il nichel(II) e il reattivo organico in rapporto 2 : 1 di color rosso che precipita; questa reazione viene sfruttata anche nell'analisi quantitativa del nichel.

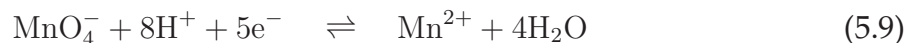
Il nichel viene impiegato soprattutto nella preparazione di leghe e in galvanotecnica per la nichelatura di oggetti vari. Si usa come metallo da conio e negli impianti industriali. Importante è poi l'uso del nichel e dei suoi sali come catalizzatore nell'idrogenazione degli olii vegetali, nel cracking del petrolio, nella purificazione del gas di carbone. Viene inoltre impiegato per la produzione di accumulatori al $\text{Ni} - \text{Cd}$ e al $\text{Fe} - \text{Ni}$.

5.4 Manganese

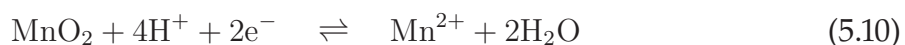
Per le sue proprietà chimiche e fisiche assomiglia molto al ferro. Il manganese può avere molti stati di ossidazione, ma in soluzione i più importanti sono: +2 anche come ione libero, +6 come anione MnO_4^{2-} che però è poco stabile, e +7 come anione MnO_4^- . Il potenziale per la coppia Mn^{2+}/Mn è $E^0 = -1.05 \text{ V}$. È quindi molto elettropositivo, e viene attaccato da tutti gli acidi diluiti, con sviluppo di idrogeno, e anche dall'acqua:



Interessante anche il potenziale che coinvolge la coppia $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, che vale $E^0 = +1.52$ V. Questo potenziale positivo fa dello ione permanganato un energico ossidante. Il potenziale dipende fortemente dal pH come si comprende dalla seguente semireazione:



Il dato riportato si riferisce a $\text{pH} = 0$. Lo stesso discorso vale anche per MnO_2 , unica molecola nella quale il manganese ha numero di ossidazione +4. Infatti, $E^0 = +1.33$ V per la coppia $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ per la semireazione:



In soluzione acquosa il manganese è presente come catione libero Mn^{2+} di color rosa pallido in un largo intervallo di pH. In ambiente basico però, a $\text{pH} \simeq 8 \div 8.5$, precipita come $\text{Mn}(\text{OH})_2$, bianco, di natura essenzialmente basica e instabile all'ossigeno dell'aria, dal quale viene rapidamente ossidato.

Pochissimi i sali poco solubili del Mn^{2+} : tra questi MnS che si ossida lentamente all'aria a solfato di manganese, $\text{Mn}(\text{HPO}_4)$, rosa, e $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, bianco-verdognolo.

Le reazioni di questo catione sono:

- con H_2S in ambiente basico: precipita MnS , color rosato, solubile in acido cloridrico diluito;
- con PbO_2 e acido nitrico concentrato: dopo prolungata ebollizione e decantazione del residuo solido si ottiene nella soluzione una colorazione violetta di MnO_4^- ; l'ossidazione può essere effettuata anche da altri energici ossidanti, quali NaBiO_3 in acido nitrico o solforico diluiti o con KIO_4 in soluzioni molto concentrate di acido solforico o nitrico:



- con KNO_3 a fusione: la massa solida diventa verde oliva per formazione di MnO_4^{2-} .

La maggior parte del manganese viene usata per preparare leghe ferrose di elevate caratteristiche. È inoltre impiegato in molte leghe non ferrose a base di rame, come ottoni e bronzi speciali, leghe leggere e superleggere e anche in altre leghe usate in elettrotecnica per la fabbricazione di resistenze, magneti, ecc.

Tra gli ossidi è importante MnO_2 , largamente usato come ossidante e come depolarizzante nella fabbricazione delle pile a secco.

Capitolo 6

QUINTO GRUPPO ANALITICO

Vengono di seguito riassunte le principali grandezze chimico-fisiche di questi elementi:

Elementi del Quinto Gruppo Analitico				
Elemento	Conf. Elettr.	Gruppo	N. di O.	Potenziale Standard
Calcio	[Ar]4s ²	IIA	+2	$E_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}}^0 = -2.866 \text{ V}$
Stronzio	[Kr]5s ²	IIA	+2	$E_{\text{Sr}^{2+}/\text{Sr}}^0 = -2.89 \text{ V}$
Bario	[Xe]6s ²	IIA	+2	$E_{\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}}^0 = -2.90 \text{ V}$

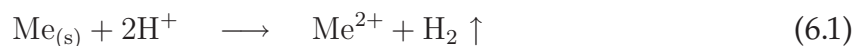
Tabella 6.1: Caratteristiche degli elementi del Quinto Gruppo Analitico

Gli elementi del quinto Gruppo Analitico hanno molte caratteristiche in comune. Appartengono infatti al secondo gruppo della Tavola Periodica per cui molte proprietà chimiche sono uguali per tutti loro. Per questo motivo verranno trattati insieme, mettendo in evidenza le loro proprietà simili, mentre le caratteristiche particolari di alcuni loro composti si esamineranno a parte.

6.1 Calcio, stronzio e bario

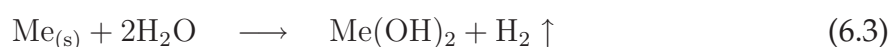
Per questi elementi il numero di ossidazione stabile è +2. Sono tutti metalli molto elettropositivi: infatti la coppia Ca^{2+}/Ca ha $E^0 = -2.866 \text{ V}$, la coppia Sr^{2+}/Sr ha $E^0 = -2.89 \text{ V}$ e la coppia Ba^{2+}/Ba ha $E^0 = -2.905 \text{ V}$. Vengono ossidati lentamente

dall'ossigeno atmosferico, mentre vengono aggrediti facilmente dall'acqua, che viene decomposta con sviluppo di idrogeno:



dove con Me si è indicato qui e altrove nel paragrafo uno dei tre metalli indistintamente. La stessa reazione avviene più velocemente con gli acidi.

Reagiscono anche con l'aria: se questa è secca si forma l'ossido, altrimenti l'idrossido:



Inoltre, si possono formare anche i *perossidi*, nei quali l'ossigeno ha numero di ossidazione -1:



In soluzione esistono come cationi liberi senza alcun carattere acido. Gli idrossidi di stronzio e di bario non precipitano, a differenza di quello di calcio che però precipita solo in ambiente nettamente basico, a $\text{pH} \simeq 12 \div 14$, bianco non anfotero.

Molti i sali poco solubili in acqua per i tre cationi. Questi sali hanno sia affinità che analogie, e le loro caratteristiche vengono sfruttate nell'analisi qualitativa. Ad esempio, la solubilità dei solfati diminuisce al crescere del peso atomico del catione. Tutti e tre i solfati sono bianchi.

Lo stesso vale, e anzi è più evidente, per i cromati: CaCrO_4 è abbastanza solubile, SrCrO_4 precipita ma è solubile in acido acetico, mentre BaCrO_4 è solubile solo in acidi forti perchè si forma l'anione bicromato come illustrato nella reazione (4.7). Tutti i cromati citati sono gialli.

Esistono molti altri sali poco solubili. Tra di essi, da ricordare i carbonati, MeCO_3 , bianchi, che precipitano in ambiente non troppo acido e che sono solubili in acido acetico e negli acidi minerali; gli ossalati, MeC_2O_4 , bianchi, dei quali il meno solubile è quello di calcio che è insolubile anche in acido acetico a differenza degli altri due; i fosfati, $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$, bianchi, che si formano in ambiente basico, mentre a pH neutro si formano i fosfati monoacidi, MeHPO_4 ; infine, da ricordare i fluoruri, MeF_2 , soprattutto quello di calcio. Nell'analisi qualitativa è importante, per il solo calcio, un sale doppio complesso di calcio e ammonio con l'anione esacianoferrato(II): $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, bianco cristallino.

Un complesso molto importante nella chimica analitica quantitativa si ha tra il calcio e l'E.D.T.A., un legante chelante polidentato.

Tra le reazioni analitiche, da ricordare:

- con H_2SO_4 : precipitano i solfati MeSO_4 , bianchi;

- con $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$: precipitano gli ossalati MeC_2O_4 , bianchi;
- con HPO_4^{2-} se in soluzione neutra o con PO_4^{3-} se in soluzione ammoniacale: precipitano rispettivamente i fosfati monoacidi MeHPO_4 e i fosfati $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$, bianchi;
- con fluoruri alcalini in soluzione neutra o debolmente acida: precipitano i fluoruri, soprattutto CaF_2 , bianco gelatinoso.

Oltre che con questi saggi analitici, questi elementi si possono riconoscere anche con il saggio alla fiamma. Essi infatti, colorano la fiamma in modo caratteristico: di rosso mattone a sprazzi il calcio, di rosso scarlatto lo stronzio e di verde pallido il bario.

Capitolo 7

MAGNESIO

Si riporta di seguito la tabella relativa ai valori delle principali grandezze chimico-fisiche di questo metallo:

Magnesio				
Elemento	Conf. Elettr.	Gruppo	N. di O.	Potenziale Standard
Magnesio	[Ne]3s ²	IIA	+2	$E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2.363 \text{ V}$

Tabella 7.1: Caratteristiche del magnesio

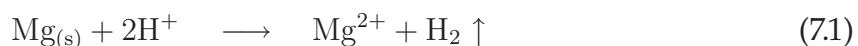
Vista l'importanza e soprattutto la diffusione del magnesio in natura (nella clorofilla, nelle rocce, ecc.) si è ritenuto opportuno dedicare a questo metallo un capitolo a parte. Chimicamente fa parte, come i tre precedenti elementi, del secondo gruppo della Tavola Periodica, e analiticamente si ricerca al Sesto Gruppo Analitico, assieme a sodio, litio e potassio.

Il magnesio possiede alcune delle caratteristiche dei tre metalli del Quinto Gruppo Analitico, mentre per altri versi da essi differisce.

Il suo stato di ossidazione è +2, è un metallo elettropositivo in quanto la coppia Mg^{2+}/Mg ha $E^0 = -2.363 \text{ V}$.

A differenza degli altri metalli alcalino-terrosi è poco reattivo nei confronti dell'aria e dell'acqua, perchè sulla sua superficie si forma uno strato di ossido inerte: per avere un'idea dell'inerzia dell'MgO basti pensare che con questo materiale si fabbricano i mattoni refrattari usati nei forni ad alta temperatura.

Negli acidi diluiti si scioglie invece facilmente:



In acqua è presente come catione libero fino a pH moderatamente basici. A $\text{pH} \simeq 9.5$ precipita l'idrossido, bianco non anfotero.

Differisce dagli altri metalli del Secondo Gruppo anche nel fatto di non dare cromati e solfati poco solubili. Tra i sali poco solubili analoghi agli altri elementi visti, troviamo il carbonato, il fluoruro, l'ossalato e il fosfato sia monoacido che neutro.

In più, vi sono l'arseniato sia semplice, $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$ che doppio con l'ammonio, $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4$. Analogo a questo ultimo sale troviamo anche il fosfato doppio di magnesio e ammonio, $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$. Tutti questi sali insolubili sono bianchi.

Anche il magnesio come il calcio forma un importante complesso con l'E.D.T.A..

Citiamo una sola reazione analitica:

- con fosfato sodico in tampone ammoniacale: precipita $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$, bianco.

A differenza degli altri metalli alcalino-terrosi, il magnesio non è identificabile con il saggio alla fiamma.

Capitolo 8

ANIONI

In questo capitolo verranno trattati i principali anioni di alcuni elementi del terzo, quarto, quinto, sesto e settimo gruppo. Più precisamente si esamineranno le caratteristiche di borati, ossalati, acetati, carbonati, nitriti, nitrati, solfuri, solfiti, solfati e dei quattro alogenuri.

8.1 Anioni del boro

La chimica del boro in acqua è essenzialmente quella del boro(III) in forma anionica. Esistono numerosi anioni di questo elemento, che sono più o meno polimerizzati: l'ortoborato, BO_3^{3-} , il metaborato, BO_2^- che è un trimero, e il tetraborato, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ che è un tetramero.

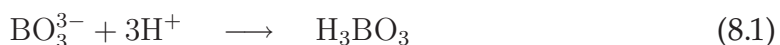
Tutti questi anioni partecipano in soluzione a svariati equilibri, nessuno dei quali è nettamente predominante, per cui l'analisi è più che altro una conferma della presenza dei borati, senza specificare di quale ione si tratti.

L'acido ortoborico, H_3BO_3 , è un acido debolissimo. Basti pensare che le sue soluzioni venivano usate per lavare gli occhi. Per riscaldamento questo acido perde acqua, dando dapprima l'acido metaborico, HBO_2 e quindi l'anidride borica, B_2O_3 .

I borati sono, per la maggior parte, sali poco solubili, tranne quelli con i metalli alcalini.

Da ricordare una sola tra le reazioni analitiche:

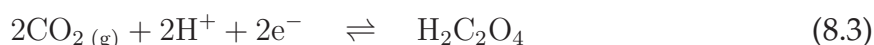
- con acido solforico concentrato ed etanolo o metanolo all'ebollizione: i vapori che si liberano, se incendiati, danno una caratteristica fiamma orlata di verde. Il colore è dovuto alla formazione di borati alchilici secondo le reazioni:



8.2 Anioni del carbonio

I più importanti anioni del carbonio ai fini dell'analisi qualitativa sono gli ossalati, gli acetati e i carbonati. Accanto a questi abbiamo anche citrati, tartrati e altri anioni di acidi organici poliossidrilati.

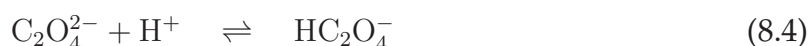
Negli ossalati il carbonio ha numero di ossidazione +3, mentre nei carbonati il carbonio è +4. Questi due anioni partecipano alla seguente semireazione redox:



che ha un potenziale standard $E^0 = -0.49 \text{ V}$. Questa reazione viene usata sia nell'analisi qualitativa che in quella quantitativa.

8.2.1 Ossalati

L'anione ossalato è una base abbastanza forte, e partecipa ai seguenti equilibri acido-base:



Il valore negativo di E^0 relativo alla semireazione 8.3 suggerisce che lo ione ossalato possa reagire con i più comuni ossidanti, ad esempio con permanganato:



Questa reazione viene di fatto sfruttata per la ricerca sia qualitativa che quantitativa degli ossalati e anche per la loro eliminazione.

Gli ossalati dei metalli alcalini sono solubili, mentre con gli altri metalli si hanno sali poco solubili che però passano in soluzione in ambiente acido.

I complessi anioni del carbonio ossalati come complessanti stabili formati dagli ossalati sono numerosi. I più importanti sono quelli tra ossalato e stagno(IV), ferro(III), alluminio(III) e cromo(III). Questo fatto può costituire sia un ostacolo analitico sia un metodo per impedire la precipitazione di un catione in ambiente opportuno. È il caso ad esempio dello stagno al secondo gruppo.

Per quanto riguarda le reazioni analitiche, oltre alla già citata reazione anioni del carbonio ossalati reazioni analitiche redox con permanganato in ambiente acido da ricordare la seguente:

- con CaCl_2 : precipita ossalato di calcio, bianco, insolubile in acido acetico e solubile in acido cloridrico e in acido nitrico. La prova viene disturbata dalla presenza di solfati.

8.2.2 Acetati

Anche gli acetati hanno in acqua comportamento basico. La miscela acido acetico/ione acetato costituisce uno dei tamponi di pH più noti ed usati.

Gli acetati sono quasi tutti solubili, tranne quello di argento. Meno solubili risultano anche alcuni acetati basici.

Lo ione acetato forma complessi con metalli pesanti. Il più significativo per l'analisi qualitativa è quello con il piombo(II).

Per quanto riguarda le reazioni analitiche di questo anione da ricordarne una in particolare:

- con KHSO_4 : si ha sviluppo di acido acetico per reazione di spostamento di questo da parte dell'anione bisolfato che si comporta da acido più forte:



8.2.3 Carbonati

I carbonati danno in acqua reazione nettamente basica, mentre i bicarbonati (o carbonati acidi) sono sali anfoteri. L'acido carbonico da cui essi derivano non è stabile, e si decompone in CO_2 e acqua. L'anidride carbonica è parzialmente solubile in acqua ($\simeq 0.03 \text{ mol l}^{-1}$ a 1 atm).

Essendo l'acido carbonico un acido debole, l'anione carbonato viene spostato dai suoi sali da acidi anche relativamente deboli, come l'acido acetico. Quando si tratta un carbonato con acido, si sviluppa anidride carbonica:



Questa reazione viene sfruttata nell'analisi qualitativa.

I carbonati sono in genere poco solubili, tranne quelli formati con i metalli alcalini. Quelli poco solubili si possono tuttavia sciogliere per acidificazione.

Dal punto di vista delle reazioni analitiche ne va citata una in particolare:

- per trattamento con acido acetico o cloridrico di un carbonato si sviluppa CO_2 come visto sopra. La CO_2 viene fatta gorgogliare in una soluzione di $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ottenendo un precipitato bianco di BaCO_3 , solubile in acido acetico.

8.3 Anioni dell'azoto

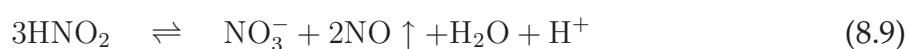
L'azoto possiede tutti i Numeri di Ossidazione da -3 a +5. I più importanti ai fini analitici sono comunque -3 relativo all'ammoniaca, +3 e +5. Di seguito vengono riportate alcune semireazioni redox con i relativi valori di E^0 :

Principali coppie redox dell'azoto(III) e (V)	
Semireazione	E^0
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.957 V
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0.983 V
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0.940 V

Tabella 8.1: Semireazioni redox di alcuni composti dell'azoto

8.3.1 Nitriti

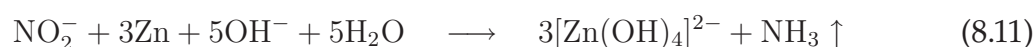
L'azoto(III) è stabile come ione nitrito a pH quindi non eccessivamente bassi. In soluzione acida, invece, l'acido nitroso è instabile perchè dismuta a ione nitrato e ossido di azoto secondo la reazione:



I nitriti sono buoni agenti ossidanti in ambiente acido, anche nei confronti di blandi riducenti:

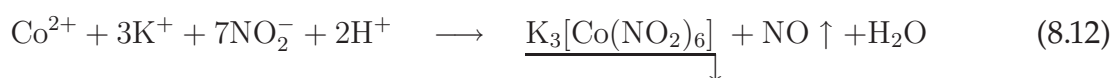


Una diversa reazione si ha con l'uso di riducenti più energici come, ad esempio, i metalli elettropositivi:



Questa reazione viene sfruttata per l'analisi qualitativa. In questo caso lo zinco proviene dalla "Lega di Devarda".

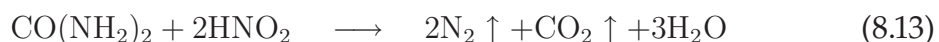
I nitriti sono quasi tutti solubili; fa eccezione AgNO_2 . Inoltre danno diversi complessi, il più importante dei quali, dal punto di vista dell'analisi, è quello con il cobalto(III), che però si ottiene dal cobalto(II):



Il complesso è insolubile in acqua e forma un precipitato giallo.

Tra le reazioni analitiche dei nitriti da ricordare:

- con “*Lega di Devarda*” in ambiente alcalino all’ebollizione: si libera ammoniaca per riduzione dei nitriti;
- con FeSO_4 in soluzione satura e acido solforico diluito: si forma il complesso $x\text{FeSO}_4 \cdot y\text{NO}$ color bruno;
- con il “*Reattivo di Griess*” in ambiente acetico: si forma un colorante di tipo azoico, rosso. Questa reazione è molto sensibile, tanto da essere usata anche nell’analisi quantitativa. Inoltre è una tipica reazione dei nitriti, che si ha con le ammine;
- con urea in ambiente acido e a caldo: si ha la distruzione dei nitriti secondo la reazione:



Questa reazione viene usata proprio per eliminare i nitriti.

8.3.2 Nitrati

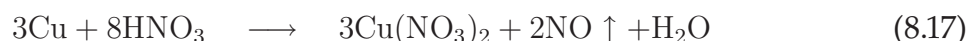
I nitrati sono basi molto deboli, che derivano dall’acido nitrico. Questo acido è un liquido incolore, ma col tempo e alla luce imbrunisce per decomposizione fotochimica, che porta alla formazione di NO_2 :



I nitrati in acqua sono stabili e non hanno carattere ossidante. Vengono però ridotti dai metalli elettropositivi con una reazione simile a quella dei nitriti. Il prodotto di riduzione varia a seconda dell’ambiente nel quale si conduce la reazione:



L’acido nitrico invece è un forte ossidante e riesce ad attaccare anche metalli abbastanza nobili:



I nitrati sono pressochè tutti solubili e, al contrario dei nitriti, non hanno tendenza a formare complessi.

Tra le reazioni analitiche sono da citare:

- con “Lega di Devarda” in ambiente alcalino all’ebollizione: i nitrati vengono ridotti ad ammoniaca che evapora dalla soluzione;
- con FeSO_4 in soluzione satura e acido solforico concentrato: si forma il complesso $x\text{FeSO}_4 \cdot y\text{NO}$ di color bruno.

8.4 Altri anioni del quinto gruppo

Oltre all’azoto anche il fosforo e l’arsenico, tra gli elementi del quinto gruppo della Tavola Periodica, danno una chimica anionica interessante dal punto di vista dell’analisi qualitativa. Si prenderanno in considerazione, per questi due elementi, le caratteristiche dei più importanti ossoanioni.

8.4.1 Anioni del fosforo

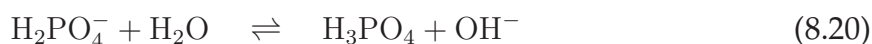
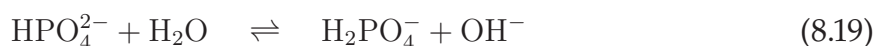
Il fosforo presenta gli stati di ossidazione +3 e +5, nei quali forma molti ossiacidi, variamente idrolizzati e polimerizzati. Come già ricordato in precedenza (vedi la sezione dell’arsenico), l’acido fosforoso, H_3PO_3 , non è un acido triprotico, come può apparire a prima vista. Si tratta in realtà di un acido biprotico, che quindi andrebbe scritto più correttamente nella forma $\text{H}_2[\text{HPO}_3]$, dove l’anione $[\text{HPO}_3]^{2-}$ rappresenta la base più carica negativamente possibile. Gli anioni derivanti dall’acido fosforoso vengono comunque ossidati a fosfati da molte specie chimiche con facilità, per cui in realtà nell’analisi chimica solo questi ultimi vengono ricercati. Alcuni dati redox sono riportati nella tabella seguente:

Principali coppie redox del fosforo(III) e (V)	
Semireazione	E^0
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0.280 V
$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^-$	-1.120 V

Tabella 8.2: Semireazioni redox di alcuni anioni del fosforo

Per quanto riguarda gli ossiacidi contenenti fosforo(V), questi esistono in numerose specie, che derivano dalla più semplice H_3PO_4 , detto *acido ortofosforico*. Per polimerizzazione dell'anione ortofosfato si ottiene una vastissima gamma di altri anioni più complessi.

L'ortofosfato (che chiameremo per semplicità *fosfato*) è una base molto forte, e sono possibili tutti e tre gli equilibri di idrolisi se un fosfato viene posto in acqua:

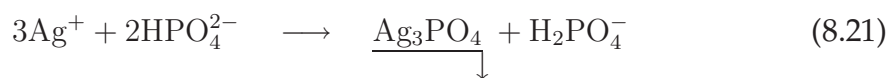


L'esistenza di questi equilibri suggerisce che miscele di fosfati più o meno neutralizzati possano costituire dei sistemi tampone, come di fatto è. Ad esempio, la coppia $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ è un tampone largamente usato.

Di solito i fosfati sono poco solubili, tranne quelli dei metalli alcalini. Per quelli poco solubili è possibile intervenire sul pH per spostare gli equilibri di idrolisi visti, riuscendo a solubilizzarli. Tra questi da ricordare il fosfato di calcio, che costituisce le ossa dello scheletro.

Le reazioni analitiche sono in gran parte identiche a quelle date dall'anione arseniato (vedi reazioni dell'arsenico); vale la pena di ricordare le seguenti:

- con molibdato ammonico: precipita il fosfomolibdato di ammonio, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$, giallo, secondo la reazione già vista per l'arsenico (in quel caso precipitava l'*arsenomolibdato* ammonico, reazione 3.14, pagina 15);
- con miscela magnesiacca: anche in questo caso la reazione è del tutto simile a quella data dall'anione arseniato. In questo caso si ottiene fosfato di ammonio e magnesio, MgNH_4PO_4 , bianco;
- con nitrato di argento in ambiente neutro: precipita Ag_3PO_4 secondo la reazione:



8.4.2 Anioni dell'arsenico

La chimica anionica dell'arsenico ricalca molto quelle del fosforo. Infatti, anche per questo elemento sono possibili gli stati di ossidazione +3 e +5. Di seguito si riportano alcuni dati redox:

Principali coppie redox dell'arsenico(III) e (V)	
Semireazione	E^0
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0.560 V
$\text{AsO}_4^{3-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+0.977 V

Tabella 8.3: Semireazioni redox di alcuni anioni dell'arsenico

L'acido arsenioso è effettivamente un acido triprotico, debole anche nella prima dissociazione. I suoi sali sono quindi variamente idrolizzati in soluzione. Gli arseniti sono di norma poco solubili, ma si possono portare in soluzione per acidificazione dell'ambiente e conseguente protonazione dell'anione. Al contrario dell'acido fosforoso, che viene ossidato con facilità, l'acido arsenioso necessita di ossidanti energici per poter reagire, come si comprende anche dai diversi valori di potenziale redox. Inoltre, sia l'acido arsenioso che i suoi sali sono moderati agenti riducenti, che vengono ossidati per esempio anche dall'ossigeno dell'aria. Per questo la chimica anionica dell'arsenico è prevalentemente quella dell'arsenico(V).

L'acido ortoarsenico, H_3AsO_4 è simile al corrispondente acido ortofosforico, essendo anch'esso debole, triprotico e avendo la capacità di polimerizzare. Molti sono gli arseniati insolubili. Comunque, è possibile portarli in soluzione acidificando l'ambiente. Le reazioni analitiche per questo anione sono sostanzialmente quelle di conferma dell'arsenico al secondo Gruppo Analitico, a cui si rimanda.

Una reazione tipica dei composti sia arseniosi che arsenici è quella con idrogeno *nascente*, idrogeno ottenuto cioè in soluzione per reazione di zinco con acido solforico. Il prodotto di riduzione è sempre arsina, AsH_3 , un gas molto velenoso:



8.5 Anioni dello Zolfo

Lo zolfo presenta parecchi Numeri di Ossidazione, che vanno da -2 a +6 e non dà una chimica cationica. Molti, invece, sono gli anioni di questo elemento, e il loro numero è elevato anche in conseguenza del fatto che lo zolfo può trovarsi nello stesso ione molecolare con più Numeri di Ossidazione diversi. Vengono riportate di seguito alcune delle principali semireazioni redox con i relativi valori di E^0 :

Semireazioni redox dello zolfo	
Semireazione	E^0
$S + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S \uparrow$	+ 0.141 V
$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	+ 0.090 V
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + 2OH^-$	- 0.930 V

Tabella 8.4: Alcuni sistemi redox dello zolfo

Verranno comunque presi in considerazione gli anioni solfuro, solfito, solfato e, vista la loro importanza nell'analisi quantitativa, anche i tiosolfati.

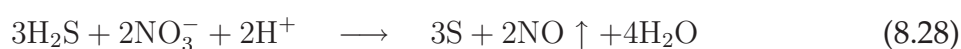
8.5.1 Solfuri

Il solfuro è una base forte e quindi in acqua è notevolmente idrolizzato; sono presenti due equilibri di idrolisi:



A seconda quindi del valore del pH imposto in soluzione avremo la prevalenza di una specie rispetto alle altre. Questo fatto viene sfruttato nella tecnica analitica di separazione dei solfuri del secondo gruppo da quelli del quarto.

Il solfuro viene facilmente ossidato anche dall'ossigeno dell'aria, nonché dagli ossidanti più energici, i quali quindi diventano ostacoli analitici se abbiamo bisogno di ioni solfuro in soluzione:



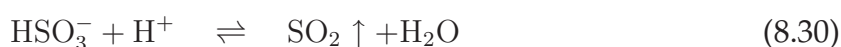
I solfuri insolubili sono parecchi, e molti di essi costituiscono il precipitato di gruppi analitici. Alcuni dei solfuri poco solubili si sciolgono in ambiente acido (CuS , Bi_2S_3 , ecc.), per altri serve l'attacco con acqua regia (HgS) e altri ancora sono solubili in solfuro di ammonio (le solfoanidridi).

Per quanto riguarda le reazioni analitiche di questo anione, in pratica si sfrutta il fatto che l'acido solfidrico è un gas con la capacità che ha lo ione solfuro di formare sali poco solubili. In altre parole, una delle reazioni analitiche può essere:

- con acido cloridrico diluito all'ebollizione: si sposta l' H_2S , riconoscibile dall'odore o con una cartina all'acetato di piombo che, esposta ai vapori, si colora di nero per la formazione di PbS .

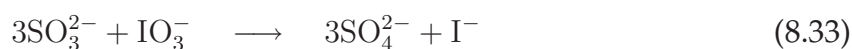
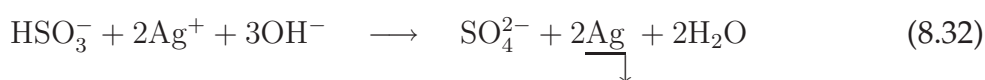
8.5.2 Solfiti

Anche i solfiti si comportano in acqua come basi abbastanza forti; in più, l'acido solforoso che si forma in ambiente acido non è stabile e si decompone in SO_2 e acqua:



Questa è una delle analogie che i solfiti hanno con i carbonati.

Tutte le specie chimiche nelle quali sia presente lo zolfo(IV) sono buoni riducenti:



La seconda di queste reazioni viene sfruttata nei processi di sviluppo fotografico. Inoltre, il trattamento del campione con speci ossidanti come il permanganato in ambiente acido serve per eliminare i solfiti quando questo si renda necessario.

Normalmente i solfiti dei metalli alcalini sono solubili, e gli altri sono poco solubili. Si sciolgono però negli acidi per protonazione dell'anione e successiva decomposizione dell'acido, e questa è un'altra analogia con il comportamento dei carbonati.

Per quanto riguarda le reazioni analitiche, da ricordare le seguenti:

- con acido cloridrico: si sviluppa dal campione SO_2 che, fatta gorgogliare in una soluzione di $\text{Ba}(\text{OH})_2$, forma un precipitato bianco di BaSO_3 , insolubile in acido acetico a differenza del corrispondente carbonato;
- facendo invece gorgogliare l' SO_2 in una soluzione acida di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ si ottiene il cambiamento di colore di questa da arancio a verde per la riduzione del cromo(VI) a cromo(III); una soluzione acida di permanganato, invece, si decolora per la formazione di Mn^{2+} .

8.5.3 Solfati

A differenza dei due anioni dello zolfo già visti, i solfati non hanno spiccato carattere basico. L'acido solforico da cui derivano è uno dei reagenti più usati nell'industria chimica. Quando è concentrato è un energico disidratante e può dimostrare carattere ossidante nei confronti anche di metalli più nobili dell'idrogeno, come rame e mercurio (vedi Capitoli precedenti). In soluzione diluita, invece, non è più ossidante.

Di norma i solfati sono insolubili, tranne quelli dei metalli alcalino-terrosi, di piombo(II) e di mercurio(I).

Sono noti anche parecchi sali dell'anione bisolfato, o solfato acido. Uno di questi, usato nell'analisi qualitativa, è quello di potassio.

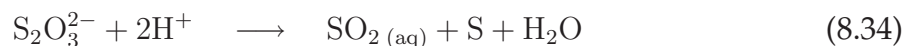
Da citare una sola reazione analitica:

- con BaCl_2 : precipita BaSO_4 , bianco, insolubile in quasi tutti i reattivi non fortemente complessanti.

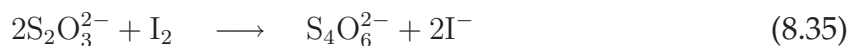
8.5.4 Tiosolfati

I tiosolfati hanno formula $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ e, formalmente, derivano dai solfati per sostituzione di un atomo di ossigeno con uno di zolfo. In realtà, in questo anione un atomo di zolfo ha Numero di Ossidazione +5 e l'altro -1; in sostanza è presente un ponte “-S-S-”.

L'acido corrispondente non esiste, perchè in ambiente acido si decompone immediatamente:

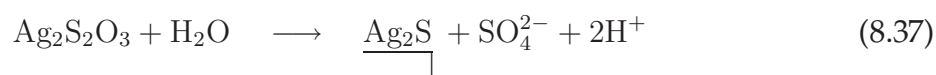


La somiglianza con i solfati citata prima è solo formale, in quanti i tiosolfati sono buoni riducenti e complessanti. Come riducenti, si comportano in modo diverso a seconda che l'ossidante sia blando o energico. Nel primo caso il prodotto di ossidazione è l'anione *tetrionato*, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, mentre nel secondo caso si arriva a solfati:



Per questa sua caratteristica il tiosolfato viene largamente impiegato nell'analisi quantitativa.

I tiosolfati sono in genere insolubili, tranne quelli dei metalli alcalini. Danno anche una particolare reazione: se il metallo che forma il sale può dare un solfuro insolubile, il tiosolfato dismuta secondo la reazione:



Il tiosolfato è infine un ottimo complessante, soprattutto con piombo(II) e con argento(I).

8.6 Alogenuri

Gli alogeni hanno svariati Numeri di Ossidazione; tutti posseggono il -1, mentre i valori positivi +1, +3, +5 e +7 non si hanno per il fluoro. Di seguito vengono riassunti alcuni dati redox:

Principali coppie redox di alogeni				
Semireazione di riduzione	Alogeno (E^0 in Volt)			
	F	Cl	Br	I
$\text{XO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons 1/2\text{X}_2 + \text{H}_2\text{O}^a$	-	1.47	1.52	1.20
$\text{XO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{X}^- + 6\text{OH}^-$	-	0.63	0.61	0.26
$\text{HXO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{X}^- + \text{H}_2\text{O}$	-	1.49	1.33	0.99
$\text{XO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{X}^- + 2\text{OH}^-$	-	0.90	0.76	0.49
$\text{X}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{X}^-^a$	2.87	1.36	1.06	0.54

^a Cl_2 (g); Br_2 (l); I_2 (s)

Tabella 8.5: Sistemi redox di alogeni

8.6.1 Fluoruri

A differenza degli altri tre alogenuri, il fluoruro è una discreta base in acqua. L'acido fluoridrico è molto tossico e corrosivo, ed è l'unico acido che riesca ad intaccare il vetro:



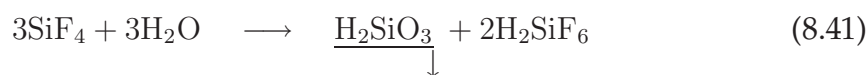
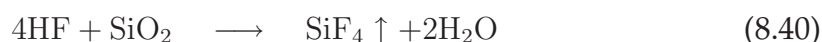
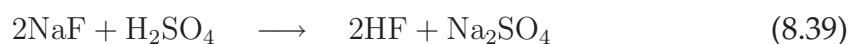
Questa reazione si usa per la ricerca dei fluoruri e anche dei silicati.

I fluoruri non sono ossidati da alcun reagente conosciuto e sono sali di solito solubili. Tra quelli poco solubili da ricordare quelli con alcuni metalli alcalino-terrosi, come calcio, stronzio e bario. Normalmente però i sali poco solubili si sciolgono negli acidi.

Il fluoruro è un buon complessante e forma anioni complessi come $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$ e $[\text{BF}_4]^-$.

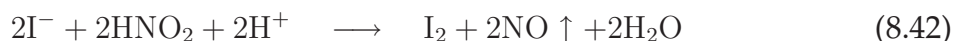
Le reazioni analitiche di qualche rilievo coinvolgono l'acido fluoridrico liberato per trattamento di fluoruri con acidi concentrati. Abbiamo in pratica le seguenti reazioni:

- con acido solforico concentrato a caldo: si libera HF che, se viene in contatto con una superficie di vetro, la rende opaca;
- oppure si può introdurre nel campione della silice e acido solforico concentrato: riscaldando all'ebollizione ed esponendo ai vapori una bacchetta con una goccia di acqua appesa si nota l'intorbidamento della goccia per formazione di H_2SiO_3 , bianco gelatinoso. Le reazioni possono essere le seguenti:

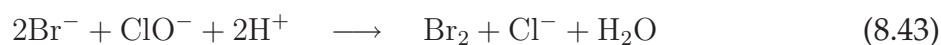


8.6.2 Cloruri, bromuri e ioduri

Come già detto, questi tre alogenuri non danno reazione basica in soluzione, essendo i tre idracidi corrispondenti elettroliti forti. Sono stabili in soluzione, avendo tuttavia tendenza a venire ossidati nell'ordine $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$, come si può dedurre anche dalla Tabella precedente. Così, lo ioduro viene ossidato anche da blandi ossidanti:



il bromuro necessita di un trattamento più energetico:

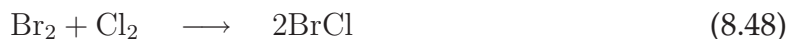
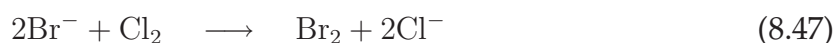
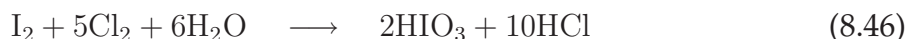


e il cloruro di agenti ancora più forti:



Il ragionamento si può anche capovolgere: a parità di agente ossidante, reagiscono prima gli ioduri, poi i bromuri e infine i cloruri. Questa proprietà si sfrutta nell'analisi qualitativa per la ricerca simultanea di ioduri e bromuri, usando come ossidante l'*acqua di cloro*. Ecco le reazioni che si hanno, nell'ordine nel quale avvengono:





I sali di questi anioni sono di solito solubili. Tra quelli poco solubili da ricordare quelli del Primo Gruppo Analitico e qualche ossoalogenuro di struttura generale (MO)X. Sono insolubili anche HgI_2 , arancione, e BiI_3 , nero. La solubilità di tutti questi sali varia nell'ordine $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$.

Gli alogenuri formano molti complessi, soprattutto con i metalli pesanti.

Ricordiamo infine alcune reazioni analitiche:

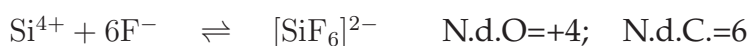
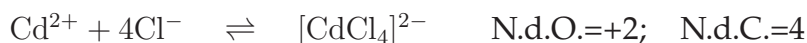
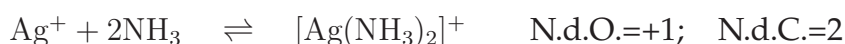
- con AgNO_3 in ambiente acido: precipitano tutti e tre gli alogenuri di argento. AgCl è bianco, solubile in carbonato di ammonio; AgBr è giallo pallido, solubile solo in ammoniaca 6 M; AgI , giallo paglierino, insolubile anche in ammoniaca concentrata. Questa differente solubilità dei tre alogenuri in ambiente ammoniacale si sfrutta per la loro ricerca contemporanea;
- con acqua di cloro: la prova si applica a ioduri e bromuri, che reagiscono come già visto. Se la prova viene condotta aggiungendo cloroformio, questo dapprima si colora di viola per la formazione di I_2 , poi diventa incolore perchè si forma l'acido iodico, quindi assume una colorazione brunastra di Br_2 e infine diventa giallo-vinoso per la formazione di BrCl .

Capitolo 9

I COMPOSTI DI COORDINAZIONE

9.1 Introduzione

Definizione di *CHATT*: un composto di coordinazione è una molecola o uno ione in cui ad un atomo centrale o ione "A" sono legate altre specie (atomi, ioni o molecole) in numero superiore al numero di ossidazione (N.d.O.) di "A". Il numero di queste specie è detto *Numero di Coordinazione* (N.d.C.) dell'elemento A. Vediamo qualche esempio:



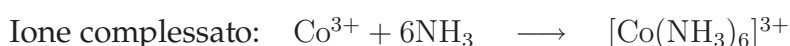
In generale, non esistono regole fisse che permettano di stabilire a priori il Numero di Coordinazione di un atomo.

9.2 Elemento centrale o accettore

Quando si forma il complesso, il metallo centrale, detto anche *accettore*, assume una configurazione elettronica più stabile di quella che ha come atomo o ione libero. Questa nuova configurazione elettronica deriva dal fatto che nella formazione del complesso l'atomo centrale acquista gli elettroni dei legami covalenti e dativi che si vengono a creare. È più corretto quindi parlare di una configurazione elettronica *formale*, o meglio di Numero Atomico Effettivo (N.A.E.). Consideriamo i seguenti esempi:

Atomo neutro: Co Z=27, cioè 27 elettroni;

Ione libero: Co^{3+} : lo ione ha invece 24 elettroni;



Lo ione complessato ha 24+12 elettroni (questi ultimi provengono dai 6 doppietti dell'azoto), cioè in tutto 36 elettroni. Questa particolare situazione corrisponde alla

configurazione elettronica del Kr¹ che è più stabile dello ione libero. Nel caso del Co³⁺ il N.A.E. vale quindi 36. Altro esempio:

Atomo neutro: Zn Z=30, e ho 30 elettroni;

Ione libero: Zn²⁺: 28 elettroni;

Ione complessato: Zn²⁺ + 4H₂O → [Zn(H₂O)₄]²⁺

In questo caso lo ione zinco ha i suoi 28 elettroni più un doppietto donato da ciascun ossigeno dell'acqua, cioè anche in questo caso N.A.E.=36. Questo concetto è noto come Postulato di Sidwick.

9.3 Gruppo donatore o datore

È quello che forma con l'atomo centrale i cosiddetti *legami coordinativi*, che sono di tipo covalente o dativo. Il gruppo donatore deve avere almeno un doppietto libero. I più comuni sono:

- gli alogenuri (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻);
- l'ossigeno e lo zolfo, sia come ioni (OH⁻, O²⁻, S²⁻) che come molecole neutre (H₂O, ROH cioè alcoli, R₂O, ovvero eteri, H₂S, RSH, R₂S);
- azoto, fosforo e arsenico (NH₃, PH₃, AsH₃, ...)
- il carbonio, soprattutto come CO e come CN⁻.

9.4 Nomenclatura dei leganti e dell'atomo centrale

Prima di vedere le regole di nomenclatura dei complessi veri e propri è necessario imparare a dare il corretto nome ai gruppi leganti. Talvolta infatti il nome della molecola o dello ione legante libero è diverso da quello della stessa specie chimica legata nel complesso:

- gli alogenuri conservano il nome dell'alogeno che li ha generati. Così, l'anione libero F⁻ si chiama fluoruro, mentre nel composto di coordinazione si chiama *fluoro-*. Lo stesso vale per gli altri tre alogenuri e anche per alcuni pseudo-alogenuri, come il CN⁻ che si chiama *-ciano* e l'SCN⁻ che si chiama *-tiociano*;
- l'acqua prende il nome di *-acqua*;

¹Si usa dire che lo ione è *iso-elettronico* con il Kr.

- l'ammoniaca si chiama *-ammino*, mentre l' NH_2 è detta *-ammido*; il gruppo NO_2^- è detto *-nitro* e la molecola NO si chiama *-nitrosile*;
- l'ossido di carbonio (CO), uno dei leganti più importanti, il cui nome è *-carbonile*;
- per quanto riguarda il metallo, esso conserva sempre il suo nome originale e il suo stato di ossidazione, zero compreso. Lo stato di ossidazione viene scritto tra parentesi in numeri romani e letto come numero ordinale. Così, il Cr^{3+} si scrive Cromo(III) e si legge "cromo terzo".

9.5 Nomenclatura dei complessi

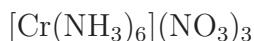
Si possono dividere i complessi in tre grandi famiglie, a seconda che il composto di coordinazione sia una specie cationica, anionica o neutra.

9.5.1 Complessi cationici

Si deve scrivere nell'ordine:

(numero e nome dei leganti) (nome e N.d.O. del metallo)(anione)

Per esempio:



si chiamerà:

(*esa*-ammino)(cromo(III))(nitrato)

o, più correttamente,

esaamminocromo(III) nitrato

Altro esempio: $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ si chiamerà tetraacquoberillio(II) cloruro. Come si nota, non è necessario specificare il numero degli ioni cloruro, cioè non serve specificare *di*-cloruro, perchè il numero dei controioni è automaticamente determinato una volta noto lo stato di ossidazione del metallo e il numero e tipo dei leganti.

Molti complessi hanno più di un legante. In questo caso, si inizia a dare il nome al legante chimicamente più semplice. Per esempio, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ si chiamerà dicloro-tetraamminocromo(III) cloruro. Da notare in questo caso specifico come il cloruro sia presente sia come complessante che come controione.

9.5.2 Complessi anionici

Si deve sempre scrivere il nome del catione seguito da quello dell'anione, essendo in questo l'anione la specie chimica complessa. Le regole viste per i complessi cationici valgono anche in questo caso, solo che all'anione complesso si deve aggiungere la desinenza *-ato*. Così avremo:

$K_4[Fe(CN)_6]$ potassio esacianoferrato(II);

$(NH_4)_2[CdBr_4]$ ammonio tetrabromocadmato(II);

$Na_3[Co(NO_2)_6]$ sodio esanitrocobaltato(III);

e così via. Da notare come anche in questo caso non sia necessario specificare il numero dei controioni (che ovviamente saranno cationi).

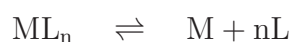
9.5.3 Complessi neutri

Si usa un solo termine, mettendo alla fine il metallo con il suo stato di ossidazione:

$[Ag(PH_3)_2Cl]$ clorodifosfinacadmio(II).

9.6 Stabilità e inerzia dei complessi

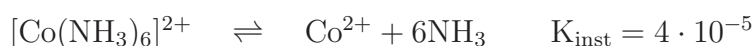
Per complesso *stabile* si intende una specie chimica che, posta in soluzione, si dissocia molto poco, cioè nella soluzione la concentrazione dell'atomo centrale (o ione) libero e dei leganti liberi è molto piccola. Non si fa riferimento a reazioni chimiche con altre sostanze, ma si considera il valore della K_{eq} per la reazione di dissociazione del complesso:

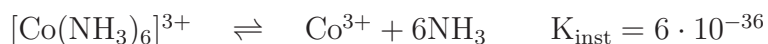


dove si è indicato in modo del tutto generico con M l'atomo centrale e con L i leganti (n per la precisione). Non è necessario precisare la carica di M e di L , vista la generalità del ragionamento. Per l'equilibrio considerato,

$$K_{inst} = \frac{[M] \cdot [L]^n}{[ML_n]}$$

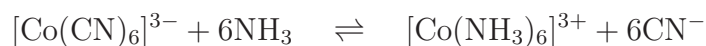
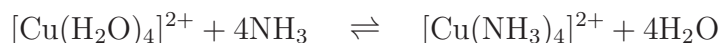
dove l'indice *inst.* sta a significare "di instabilità". È evidente che tanto maggiore è il valore di K_{inst} tanto meno stabile è il complesso, perchè questo significherebbe che l'equilibrio di dissociazione è molto spostato verso destra, ovvero che il complesso in soluzione è molto dissociato. A questo proposito e ricordando il postulato di Sidwick è interessante paragonare i valori delle K_{inst} per due complessi molto simili del cobalto:





Ora, nel primo caso il N.A.E. del cobalto è 37 mentre nel secondo vale 36. Confrontando le due costanti si vede che esse differiscono per circa trentun ordini di grandezza, che è veramente molto!

Per complesso *inerte* si intende invece una specie chimica che, posta a reagire con un'altra molecola, dà con questa una reazione molto lenta. Generalmente, come reagente si usa un legante diverso da quello già presente. Ad esempio consideriamo le seguenti due reazioni:



La prima reazione raggiunge l'equilibrio in pochi secondi, mentre per la seconda sono necessarie ore. Questo significa che il secondo complesso, l'esacianocobaltato(III) è più inerte del primo, il tetraacquorame(II).

9.7 Leganti bi- e polidentati

Tutta una serie di molecole, specie organiche, ha la capacità di legarsi all'atomo centrale con più di un legame, in virtù del fatto che in queste molecole è presente più di un atomo con un doppietto libero. I complessi che si formano sono molto stabili, e prendono il nome di *Chelati* (dal greco $\chi\eta\lambda\eta$ =*chela*, *tenaglia*, per ricordare la struttura di questi composti di coordinazione). Un esempio per tutti: l'emoglobina del sangue umano è un complesso chelato. Si veda anche la molecola in copertina che per la particolare struttura dei gruppi *-azo* e fenolici complessa solo il clacio, mentre bario, stronzio e magnesio non reagiscono.

Dal punto di vista analitico, uno dei complessi chelati più famosi e sfruttati sia nella chimica qualitativa che in quella quantitativa è quello che il Ni^{2+} forma con due molecole di dimetilgliossima. Il complesso in acqua forma una lacca rosso ciliegia, facilmente identificabile e separabile dalla soluzione.

Appendice A

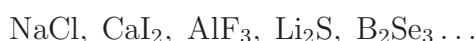
NOMENCLATURA DI COMPOSTI INORGANICI

A.1 Composti binari

I composti binari sono quelli aventi formula generale:



dove “M” è l’atomo meno elettronegativo e “N” quello più elettronegativo. I numeri x e y rappresentano i coefficienti stechiometrici del composto in esame. Ad esempio:



All’interno di questa famiglia di composti esistono alcuni sottogruppi.

A.1.1 Caso in cui l’atomo “N” sia l’ossigeno

A seconda del tipo di atomo rappresentato da “M” si possono avere gli OSSIDI, nel caso di M=METALLO oppure le ANIDRIDIDI se M=NON METALLO. Le anidridi vengono dette anche *ossidi acidi*. Vediamo qualche esempio:

Na_2O è l’ossido di sodio;

BeO è l’ossido di berillio;

Al_2O_3 è l’ossido di alluminio;

CO_2 è l’anidride carbonica;

N_2O_5 è l’anidride nitrica.

Si può presentare il caso in cui l'atomo M abbia più di un Numero di Ossidazione possibile. Ad esempio, il ferro può essere sia Fe^{+2} che Fe^{+3} , per dare con l'ossigeno rispettivamente i composti FeO e Fe_2O_3 . In questo caso, si aggiunge al nome del metallo la desinenza *-OSO* nel composto in cui ha Numero di Ossidazione *minore* o la desinenza *-ICO* nel caso del N.d.O. maggiore. Per l'esempio citato avremo quindi:

FeO : ossido *ferroso*;

Fe_2O_3 :ossido *ferrico*.

Naturalmente tutto questo vale anche per le anidridi, per cui avremo:

SO_2 : anidride *solforosa*, in quanto lo zolfo ha il minore dei due possibili N.d.O. (+4);

SO_3 : anidride *solforica* perchè lo zolfo ha N.d.O. +6, cioè il maggiore dei due.

A.1.2 Idracidi

Gli idracidi sono composti binari di formula generale:



in cui l'atomo "X" è un elemento del settimo Gruppo (cioè un Alogeno) oppure lo zolfo¹. I nomi di questi acidi termina sempre con la desinenza *IDRICO*, per cui avremo:

HF : acido *fluoridrico*;

HCl : acido *cloridrico*;

HBr : acido *bromidrico*;

HI : acido *iodidrico*;

H_2S : acido *solfidrico*.

Non essendoci regole particolari per assegnare i loro nomi, gli acidi alogenidrici si imparano a memoria².

A.1.3 Regola aggiuntiva

Qualche elemento può avere anche quattro N.d.O. possibili, come ad esempio il cloro che può essere $\text{Cl}^{(+1)}$, $\text{Cl}^{(+3)}$, $\text{Cl}^{(+5)}$ e $\text{Cl}^{(+7)}$. In questi casi il nome del composto con il più basso N.D.O. ha il prefisso *IPO-* e la desinenza *-OSO*; quello subito dopo ha solo la desinenza *-OSO*; il successivo solo la desinenza *-ICO* e l'ultimo, a N.d.O. più elevato, il prefisso *PER-* e la desinenza *-ICO*. Chiariamo il tutto con un esempio:

¹In realtà si possono avere anche altri atomi o gruppi di atomi, tipo CN^- , SCN^- , ecc.

²Tanto sono pochi!!!

Cl_2O è l'anidride *ipoclorosa* (Cl : +1);

Cl_2O_3 è l'anidride *clorosa* (Cl : +3);

Cl_2O_5 è l'anidride *clorica* (Cl : +5);

Cl_2O_7 è l'anidride *perclorica* (Cl : +7).

A.2 Composti ternari

ß Anche in questo caso si possono avere più sottogruppi.

A.2.1 Idrossidi

Gli idrossidi hanno formula generale:



dove “M” è un metallo e il numero intero “n” coincide con la carica di M. Ad esempio, sono idrossidi i seguenti composti:

KOH , *idrossido* di potassio;

$\text{Mg}(\text{OH})_2$, *idrossido* di magnesio;

$\text{Al}(\text{OH})_3$, *idrossido* di alluminio.

Come nel caso dei composti binari, se il metallo M può presentare due valori del N.d.O. si aggiunge la desinenza *-OSO* al composto a N.d.O. minore e *-ICO* a quello con più elevato N.d.O. Ad esempio:

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ si chiama idrossido *ferroso* (il ferro è +2);

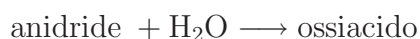
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ è l'idrossido *ferrico* (perchè il ferro ha N.d.O. +3).

A.2.2 Ossiacidi

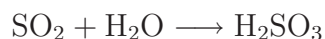
Gli ossiacidi hanno tutti la medesima struttura:



nella quale con “A” si indica il non-metallo. Tipici e famosi ossiacidi sono l' H_2SO_4 , l' HNO_3 , l' H_3PO_4 e così via. Dalla Chimica Inorganica sappiamo che uno dei modi per ottenere un ossiacido è mediante la reazione:



In pratica, gli ossiacidi conservano il nome dell'anidride da cui provengono. Ad esempio:



ossia:



Ovviamente, se l'anidride possiede anche un prefisso questo rimane anche nel nome dell'acido. Per esempio:

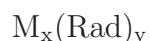


che scritto più chimicamente diventa:

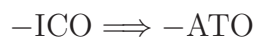
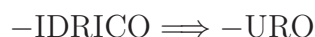


A.2.3 Sali

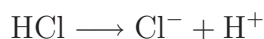
I sali sono la classe di composti ternari la cui nomenclatura è un po' più complessa che negli altri casi. Hanno formula generale:



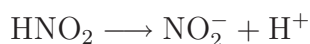
nella quale come la solito "M" è un metallo e "Rad" rappresenta quello che si definisce il *Radicale Acido*. Questo altro non è che quello che rimane di un acido (idracido o ossiacido) quando gli vengono tolti uno o più ioni idrogeno (H^+). Il problema si riduce in realtà ad assegnare il corretto nome al radicale acido. Per fare questo basta cambiare la desinenza dell'acido con un'altra pensata proprio per il sale. Riassumendo in uno schema questo concetto si ottiene che le desinenze cambiano come segue:



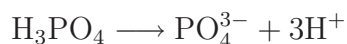
Chiariamo il tutto con degli esempi. Se consideriamo l'acido cloridrico (HCl), questo genererà il radicale acido³ cloruro (Cl^-), cioè:



Dall'acido nitroso si otterrà l'anione nitrito:



Allo stesso modo, dall'acido fosforico si ottiene l'anione fosfato:



É anche sempre vero il concetto che l'anidride, quindi l'acido, e quindi il sale, conservano inalterati i *prefissi*. Così, dall'acido *perclorico* viene generato l'anione *perclorato*.

Può presentarsi un ultimo caso, che è quello di un acido con più di un protone disponibile. Ora, se l'acido li perde tutti non ci sono variazioni nelle regole già viste. Se invece nel radicale acido vi sono ancora idrogeni, al radicale si aggiunge l'aggettivo *acido*. Per esempio, dall'acido solforico posso ottenere sia l'anione *solfato* SO_4^{2-} che l'anione solfato *acido* HSO_4^- .

³E quindi il sale

Indice analitico

- Alluminio, 18
 - attacco con alcali, 19
 - carattere anfotero, 19
 - complessi, 19
 - comportamento redox, 18
 - idruri misti, 19
 - passivazione, 18
 - reazioni analitiche, 19
 - sali poco solubili, 19
 - usi, 19
- Alogenuri, 44
 - come complessanti, 46
 - comportamento redox, 44
 - fluoruri, 44
 - come basi, 44
 - come complessanti, 45
 - reazioni analitiche, 45
 - sali poco solubili, 44
 - ossidazione con acqua di cloro, 45
 - ossidazione progressiva degli, 45
 - reazioni analitiche, 46
 - sali poco solubili, 46
- Anioni del boro, 33
 - ossiacidi del boro, 33
 - reazioni analitiche, 33
- Anioni del carbonio, 34
 - acetati, 35
 - come basi, 35
 - come complessanti, 35
 - reazioni analitiche, 35
 - sali poco solubili, 35
 - carbonati, 35
 - come basi, 35
 - comportamento in acidi, 35
 - reazioni analitiche, 35
 - sali poco solubili, 35
 - comportamento redox, 34
 - ossalati, 34
 - come basi, 34
 - come riducenti, 34
 - sali poco solubili, 34
- Anioni del fosforo, 38
 - come basi, 39
 - comportamento redox, 38
 - ossiacidi del fosforo, 38
 - ossiacidi polimeri, 39
 - reazioni analitiche, 39
 - sali poco solubili, 39
- Anioni dell'arsenico, 39
 - comportamento redox, 39
 - ossiacidi dell'arsenico, 40
 - reazione con idrogeno nascente, 40
 - sali poco solubili, 40
- Anioni dell'azoto, 35
 - comportamento redox, 35
 - nitriti, 37
 - carattere ossidante, 37
 - come complessanti, 37
 - poco solubili, 37
 - reazioni analitiche, 37
 - nitriti, 36
 - come ossidanti, 36
 - complessi, 36
 - eliminazione dei, 37
 - poco solubili, 36
 - reazioni analitiche, 36
 - stabilità, 36
- Anioni dello zolfo, 40
 - comportamento redox, 40
 - solforati, 43
 - reazioni analitiche, 43
 - sali poco solubili, 43
 - solfiti, 42
 - come basi, 42
 - come riducenti, 42
 - eliminazione dei, 42
 - reazioni analitiche, 42
 - sali poco solubili, 42
 - solubilità negli acidi, 42
 - solfori, 41
 - come basi, 41
 - come riducenti, 41
 - reazioni analitiche, 41
 - sali poco solubili, 41
 - tiosolforati, 43
 - acido corrispondente, 43

- come complessanti, 44
- come riducenti, 43
- dismutazione dei, 43
- sali poco solubili, 43
- struttura, 43
- Antimonio, 15
 - a valenza +3, 15
 - a valenza +5, 15
 - comportamento redox, 15
 - reazioni analitiche, 15
 - sali poco solubili di Sb(III), 15
 - sali poco solubili di Sb(V), 15
 - stibine, 15
 - usi, 15
- Argento, 5
 - caratteristiche dell'idrossido, 5
 - comportamento redox, 5
 - formazione di complessi, 5
 - ossidazione all'aria, 5
 - reazioni analitiche, 6
 - usi, 6
 - in fotografia, 6
- Arsenico, 13
 - arsine, 13
 - catione arsenile, 14
 - comportamento redox, 13
 - nello stato di ossidazione +3, 14
 - nello stato di ossidazione +5, 14
 - ossiacidi di As(III), 14
 - ossiacidi di As(V), 14
 - reazioni analitiche per As(III) e As(V), 14
 - reazioni analitiche per As(V), 14
 - sali poco solubili di As(III), 14
 - sali poco solubili di As(V), 14
 - usi, 14
- Bismuto, 10
 - caratteristiche degli idrossidi, 10
 - comportamento redox, 10
 - composti di Bi(V), 11
 - reazioni analitiche, 10
 - usi, 11
- Cadmio, 12
 - caratteristiche degli idrossidi, 12
 - comportamento redox, 12
 - formazione di complessi, 12
 - reazioni analitiche, 12
 - sali poco solubili, 12
 - usi, 13
- Cobalto, 24
 - comportamento degli idrossidi, 25
 - comportamento redox, 24
- formazione di complessi, 25
- passivazione, 25
- reazioni analitiche, 25
- sali poco solubili, 25
- usi, 25
- Complessi
 - atomo accettore, 47
 - definizione di Chatt, 47
 - gruppo donatore, 48
 - inerzia, 51
 - leganti polidentati, 51
 - nomenclatura, 49
 - atomo centrale, 49
 - complessi anionici, 50
 - complessi cationici, 49
 - complessi neutri, 50
 - dei leganti, 48
 - numero atomico effettivo, 47
 - numero di coordinazione, 47
 - stabilità, 50
- Cromo, 21
 - caratteristiche di Cr(VI), 21
 - complessi di Cr(III), 21
 - comportamento redox, 21
 - cromati e bicromati come ossidanti, 21
 - cromati poco solubili, 21
 - equilibrio cromato-bicromato, 21
 - ione bicromato, 21
 - ione cromato, 21
 - nello stato di ossidazione +3, 21
 - passivazione, 21
 - reazioni analitiche del Cr(III), 21
 - usi, 22
- Ferro, 19
 - a valenza +2, 20
 - a valenza +3, 20
 - caratteristiche di Fe(OH)₂, 20
 - caratteristiche di Fe(OH)₃, 20
 - caratteristiche di Fe₂O₃, 20
 - caratteristiche di FeS e Fe₂S₃, 20
 - complessi ferrici, 20
 - complessi ferrosi, 20
 - comportamento redox, 19
 - passivazione, 20
 - reazioni analitiche di Fe(III), 20
 - ruggine, 19
 - sali ferrici poco solubili, 20
 - sali ferrosi poco solubili, 20
 - usi, 20
- Magnesio, 31
 - caratteristiche, 31

- comportamento degli idrossidi, 32
- comportamento redox, 31
- formazione di complessi, 32
- reazioni analitiche, 32
- sali poco solubili, 32
- Manganese, 26
 - Mn(IV), 27
 - comportamento degli idrossidi, 27
 - comportamento redox, 26
 - ione permanganato, 27
 - reazioni analitiche, 27
 - sali poco solubili, 27
 - usi, 27
- Mercurio, 7
 - a valenza +1, 7
 - attacco con acidi, 7
 - complessi mercurici, 8
 - comportamento redox, 7
 - reazioni analitiche di Hg^{2+} , 8
 - sali mercuriosi poco solubili, 7
 - usi, 8
 - per formare amalgame, 8
- Nichel, 25
 - comportamento degli idrossidi, 26
 - comportamento redox, 25
 - formazione di complessi, 26
 - passivazione, 26
 - reazioni analitiche, 26
 - sali poco solubili, 26
 - usi, 26
- Nomenclatura
 - composti binari, 52
 - con ossigeno, 52
 - idracidi, 53
 - composti ternari, 54
 - idrossidi, 54
 - ossiacidi, 54
 - sali, 55
- Nomenclatura composti inorganici, 52
- Piombo, 3
 - a valenza +2, 4
 - a valenza +4, 4
 - attacco con acidi ed alcali, 4
 - caratteristiche degli idrossidi, 4
 - comportamento redox, 3
 - formazione di complessi, 4
 - reazioni analitiche, 4
 - sali poco solubili, 4
 - usi, 5
 - come antidetonante, 5
- Postulato di Sidwick, 48
- Potenziale normale di riduzione
 - definizione, 1
 - dei metalli del primi gruppo analitico, 3
 - negativo, 1
 - positivo, 1
- Primo gruppo analitico, 3
 - caratteristiche dei metalli, 3
- Quarto gruppo analitico, 23
 - caratteristiche dei metalli, 23
- Quinto gruppo analitico, 28
 - caratteristiche dei metalli, 28
 - comportamento degli idrossidi, 29
 - comportamento redox, 28
 - formazione di complessi, 29
 - formazione di perossidi, 29
 - reazioni analitiche, 29
 - sali poco solubili, 29
- Rame, 11
 - complessi rameosi, 12
 - comportamento di CuOH , 11
 - comportamento redox, 11
 - idrossidi rameici, 12
 - reazioni analitiche di Cu^{2+} , 12
 - sali rameici poco solubili, 12
 - sali rameosi poco solubili, 11
 - stabilità di Cu^+ , 11
 - usi, 12
- Secondo gruppo analitico, 9
 - caratteristiche dei solfossidi, 9
 - caratteristiche delle solfoanidridi, 10
- Stagno, 16
 - a valenza +2, 16
 - a valenza +4, 17
 - acido metastannico, 16
 - carattere anfotero, 16
 - caratteristiche degli idrossidi stannici, 17
 - caratteristiche degli idrossidi stannosi, 16
 - caratteristiche di SnS , 16
 - complessi stannici, 17
 - complessi stannosi, 16
 - comportamento redox, 16
 - reazioni analitiche di Sn(II) , 17
 - sali poco solubili di Sn(IV) , 17
 - sali poco solubili di Sn(II) , 16
 - usi, 17
- Terzo gruppo analitico, 18
 - caratteristiche dei metalli, 18
- Zinco, 23

attacco con alcali, 24
carattere anfotero, 24
comportamento degli idrossidi, 24
comportamento redox, 23
formazione di complessi, 24
reazioni analitiche, 24
sali poco solubili, 24
usi, 24