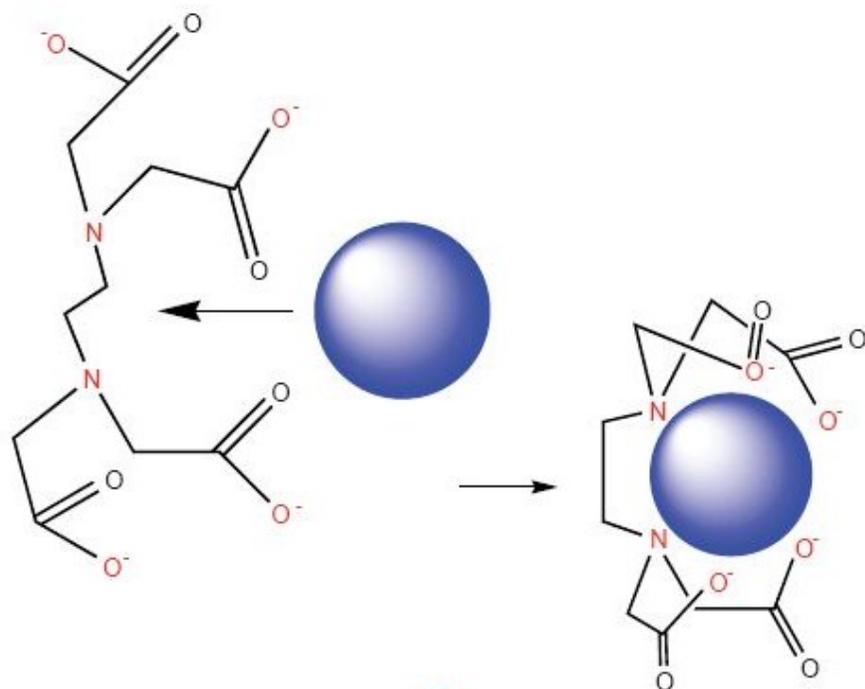


Francesco Salvatore

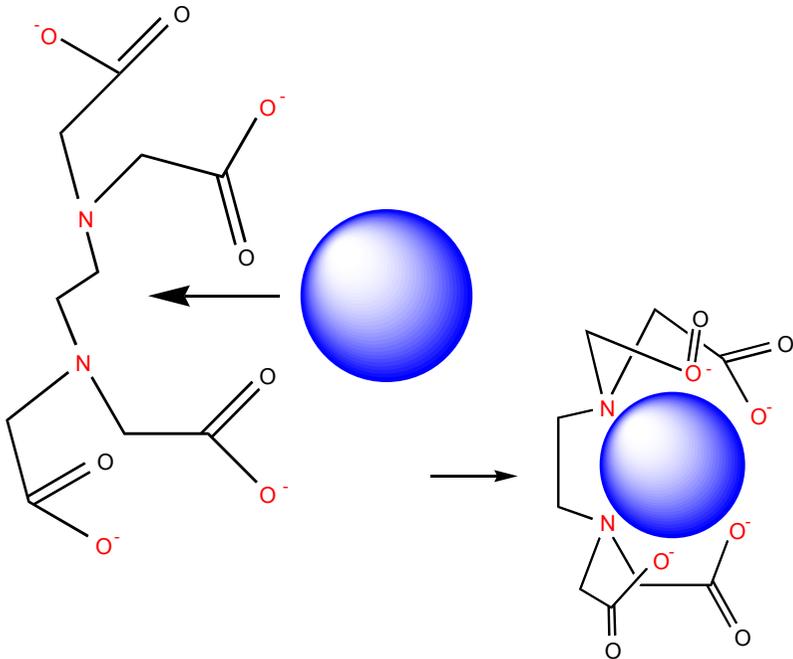
Introduzione all'Uso Analitico delle Reazioni di Formazione di Complessi



CUES

Francesco SALVATORE

Introduzione all'Uso Analitico delle Reazioni di Formazione di Complessi



Sommario

1	Complessi	9
1.1	Cationi metallici, leganti e composti di coordinazione	9
1.2	Modi di Coordinazione	14
2	Reazioni di Formazione di Complessi in Acqua	23
2.1	Specie e componenti	23
2.2	Idrossocomplessi	25
2.3	<Scans di pH> di soluzioni di cationi metallici	35
2.4	Complessi con leganti diversi da OH ⁻	43
2.4.1	Reazioni di protonazione del legante	43
2.4.2	Reazioni di formazione di complessi fra un catione metallico, M, e un legante esterno, L	48
2.4.3	Effetto chelante	55
2.4.4	Chelanti naturali e sintetici	59
3	Le Conseguenze Chimiche del Meccanismo di Formazione di Complessi fra un Catione Metallico e un Legante Esterno	69
3.1	Grafici di distribuzione dei complessi	69
3.2	<Scans di pL>	75
3.3	Legante primario, leganti ausiliari e gruppi di specie	77
3.4	<Scans di pL a pH costante>	93
4	Reazioni fra Gruppi di Specie e Costanti Condizionali di Formazione di Complessi	101
4.1	Reazioni fra gruppi di specie	101
4.2	Costanti condizionali di formazione di complessi	104
4.3	Calcolo delle concentrazioni di gruppo	110
4.4	Calcolo delle costanti condizionali	119
4.5	Calcolo delle concentrazioni di gruppo con <Risolutore> di MS Excel	122
5	Miscele di Cationi	139
5.1	Perché considerare miscele di cationi?	139
5.2	Calcolo delle concentrazioni di gruppo in soluzioni con più cationi	141
5.3	Mascheramento delle reazioni di formazione di complessi	151
5.3.1	Mascheramento per controllo del pH	153
5.3.2	Mascheramento per aggiunta di agenti mascheranti	157
6	Titolazioni Complessometriche	163
6.1	Concetti di base	163
6.2	Acidi PoliAmminoCarbossilici	173

6.2.1	Proprietà AcidoBase degli acidi poliamminocarbossilici	177
6.2.2	Complessi acidi e basici degli acidi poliamminocarbossilici	183
6.2.3	Effetto delle reazioni di idrolisi dei cationi metallici sulle reazioni di formazione di complessi con acidi poliamminocarbossilici	187
6.2.4	Effetto combinato di α_L , α_{ML} e α_M sulle reazioni di formazione di complessi degli acidi poliamminocarbossilici	191
6.2.5	Effetto dei leganti ausiliari sulle reazioni di formazione di complessi degli acidi poliamminocarbossilici	197
6.3	Tipi di titolazione con leganti PoliamminoCarbossilici	201
7	Curve di Titolazione	205
7.1	Titolazioni dirette di cationi metallici con leganti PoliamminoCarbossilici	205
7.1.1	Calcolo della curva di titolazione	205
7.1.2	Titolazioni complessometriche visuali	213
7.1.3	Uso degli indicatori metallocromici	221
7.1.4	Pendenza della curva di titolazione ed errore sistematico di titolazione	231
7.2	Retrotitolazioni	239
7.3	Titolazioni per sostituzione	249
7.4	Determinazioni volumetriche indirette	251
8	Selettività delle Titolazioni con Leganti PoliamminoCarbossilici	255
8.1	Titolazione simultanea di più cationi metallici	255
8.2	Risoluzione di miscele di cationi metallici	263
8.2.1	Mascheramento e demascheramento attraverso modifiche del pH	265
8.2.2	Mascheramento e demascheramento attraverso agenti mascheranti e demascheranti	268
9	Aspetti Pratici delle Titolazioni Complessometriche	273
9.1	Considerazioni generali	273
9.2	Reagenti per titolazioni con leganti PoliamminoCarbossilici	277
9.2.1	Soluzioni standard di EDTA, CDTA, DTPA ed EGTA	277
9.2.2	Tamponi per l'aggiustamento del pH	279
9.3	Procedure di titolazione diretta	281
9.4	Procedure di retrotitolazione	282
9.5	Procedure di titolazione per sostituzione	284
	Appendici	287
1	Strutture di comuni indicatori metallocromici	288
2	miniDataBase	291
3	Manuale WinComplex	315
	Indice Analitico	351

Prefazione

Questo testo non è inteso come un manuale di metodi raccomandati per specifici tipi di analisi che dipendono da reazioni di formazione di complessi. Piuttosto, esso è rivolto agli studenti dei corsi di Chimica che sono interessati ad acquisire e sviluppare concetti e idee che possono essere utili per comprendere e manipolare in maniera conscia la chimica su cui sono basate molte procedure dell'analisi inorganica, in cui le reazioni di formazione di complessi hanno spesso un ruolo importante. La complessità delle soluzioni in cui hanno luogo reazioni di formazione di complessi è continuamente sottolineata attraverso tutto il testo. Cionondimeno, sono forniti mezzi e strategie per districare tale complessità e per ottenere risposte a problemi pratici. Fra questi mezzi è l'applicazione Windows *WinComplex*, allegata al testo, che può essere usata per simulare e razionalizzare molti esperimenti di laboratorio.

Le argomentazioni sono fortemente orientate al problema, di grande importanza per il chimico, specialmente analitico, di prevedere la resa delle numerose reazioni che hanno luogo in una soluzione di laboratorio, in cui siano presenti uno o più cationi metallici insieme a uno o più leganti che possono reagire per formare complessi. Le valutazioni necessarie richiedono una notevole quantità di dati termodinamici (i.e., costanti di equilibrio) in cui è sintetizzata la reattività dei componenti presenti nella soluzione, che è presentata facendo ampio uso di grafici.

L'esposizione della chimica che si svolge in una soluzione può essere fatta in maniera più efficace e conveniente sostituendo, alle specie singole, gruppi di specie chimiche formati riunendo, secondo uno schema predefinito, le singole specie presenti in una soluzione. Ciò per il semplice fatto che il numero di gruppi di specie da considerare e valutare è di gran lunga inferiore al numero delle specie.

Perciò, il perno di tutta l'esposizione e delle valutazioni è un modello concettuale delle soluzioni che è stato chiamato *strategia dei gruppi di specie e delle reazioni fra gruppi di specie* e che è basato sui concetti di *legante primario* e *leganti ausiliari*, e di *catione primario* e *cationi interferenti*. Il modello include il noto concetto di *costante condizionale di formazione di complesso*, che assume il significato della costante di equilibrio di una reazione fra gruppi di specie.

Ovviamente, tutte le valutazioni ed elaborazioni sono basate sulla Legge di Azione di Massa (LAM), che è espressa usando le concentrazioni di equilibrio al posto delle attività. Le attività, i coefficienti di attività e gli effetti della forza ionica sulle costanti di equilibrio non sono mai menzionati nel testo, e sono considerati raffinementamenti non adatti al livello della presente trattazione.

Nei capitoli da uno a cinque sono esposti e sviluppati concetti generali che si applicano a qualsiasi tipo di legante, ma nei capitoli successivi la discussione via via si restringe alle reazioni di formazione di complessi degli acidi poliamminocarbossilici, che costituiscono il caso analiticamente più importante.

Complessivamente, l'intento del testo è di fornire le basi per l'interpretazione e l'uso conscio delle innumerevoli procedure dell'analisi chimica inorganica, che, in un modo o nell'altro, coinvolgono reazioni di formazione di complessi.

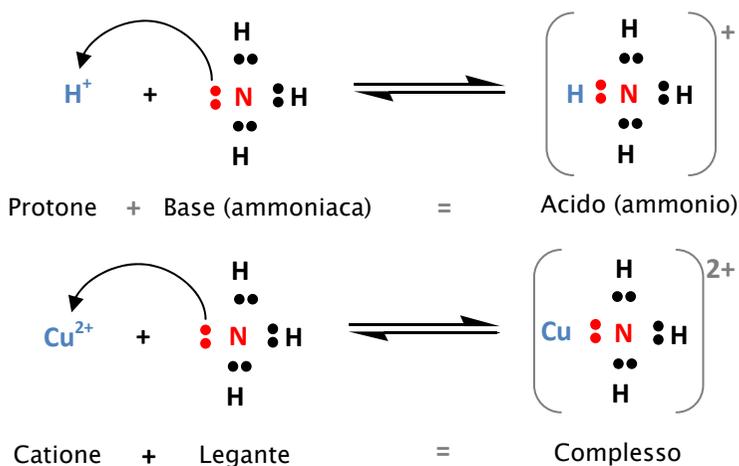


Figura 1.1 - Interazione di una base (ammoniaca) con il centro di carica positivo del protone e di un catione metallico.

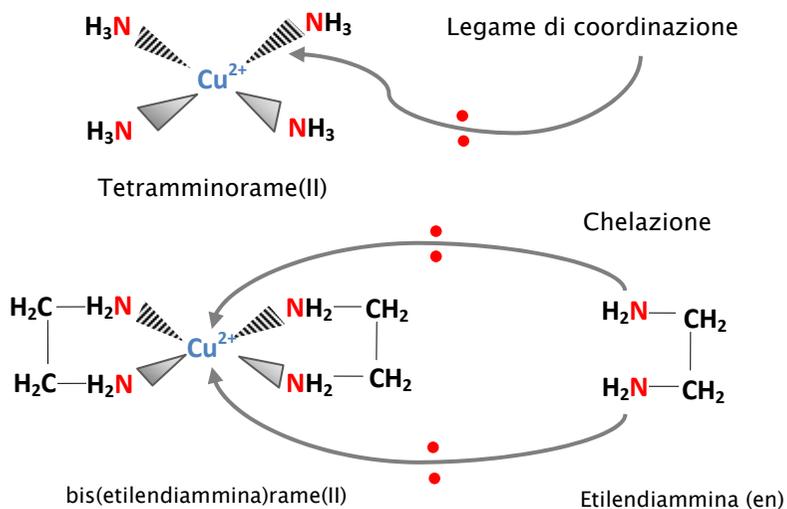


Figura 1.2 - Coordinazione del catione Cu^{2+} con ammoniaca ed etilendiammina (Numero di coordinazione quattro: $N = 4$)

Capitolo 1

Complessi

1.1 Cationi metallici, leganti e composti di coordinazione

Dalla trattazione delle reazioni AcidoBase, le basi emergono come ioni o molecole ricche di elettroni, in grado di dissipare l'energia della loro carica elettronica sulla carica positiva del protone, formando gli acidi. La caratteristica comune a tutte le basi è la presenza di un atomo (ossigeno, azoto, zolfo, etc.) che reca una coppia di *elettroni solitari*, i quali sono impiegati per stabilire un legame covalente, base – H⁺ (vedi Figura1.1).

La formazione di legami base – protone è, tuttavia, solo uno dei vari modi in cui le basi manifestano la loro *attività nucleofilica* (cioè la loro tendenza a stabilire legami con centri di carica positiva). In generale, una base è capace di stabilire legami con un vasto numero di *elettrofili* (cioè, di molecole o ioni dotati di centri di carica positiva, che attraggono gli elettroni). I cationi dei metalli, nei loro vari stati di ossidazione, sono, evidentemente, centri di elevata densità di carica positiva e, quindi, suscettibili all'attacco da parte delle basi, come si può vedere in Figura1.1 e Figura1.2.

A seguito della reazione di una base con un catione metallico, si forma un *composto di coordinazione* (o *complesso metallico*, o, brevemente, *complesso*) in cui è stabilito, fra la base e il catione, un *legame covalente di coordinazione*. Quando riguardate sotto questo profilo generale, le basi sono chiamate *leganti*. L'atomo che reca il doppietto elettronico impiegato nel legame di coordinazione è detto *atomo donatore*, ed è l'atomo che, in effetti, è legato al catione metallico coordinato.

Il legame di coordinazione legante – metallo è formalmente costituito, in generale, dalla condivisione di una *coppia di elettroni solitari* provenienti dal legante, che sono collocati in un orbitale di legame, formato dalla sovrapposizione di un orbitale del legante con un orbitale vuoto del catione.

Quindi, i leganti sono *basi di Lewis*, perché possiedono sempre almeno un doppietto elettronico in grado di formare un legame. I cationi metallici e il protone sono *acidi di Lewis*, in quanto possono accettare il doppietto di elettroni della base. Un complesso può allora essere anche pensato come il prodotto di una *reazione AcidoBase secondo Lewis*. In questo contesto, gli acidi

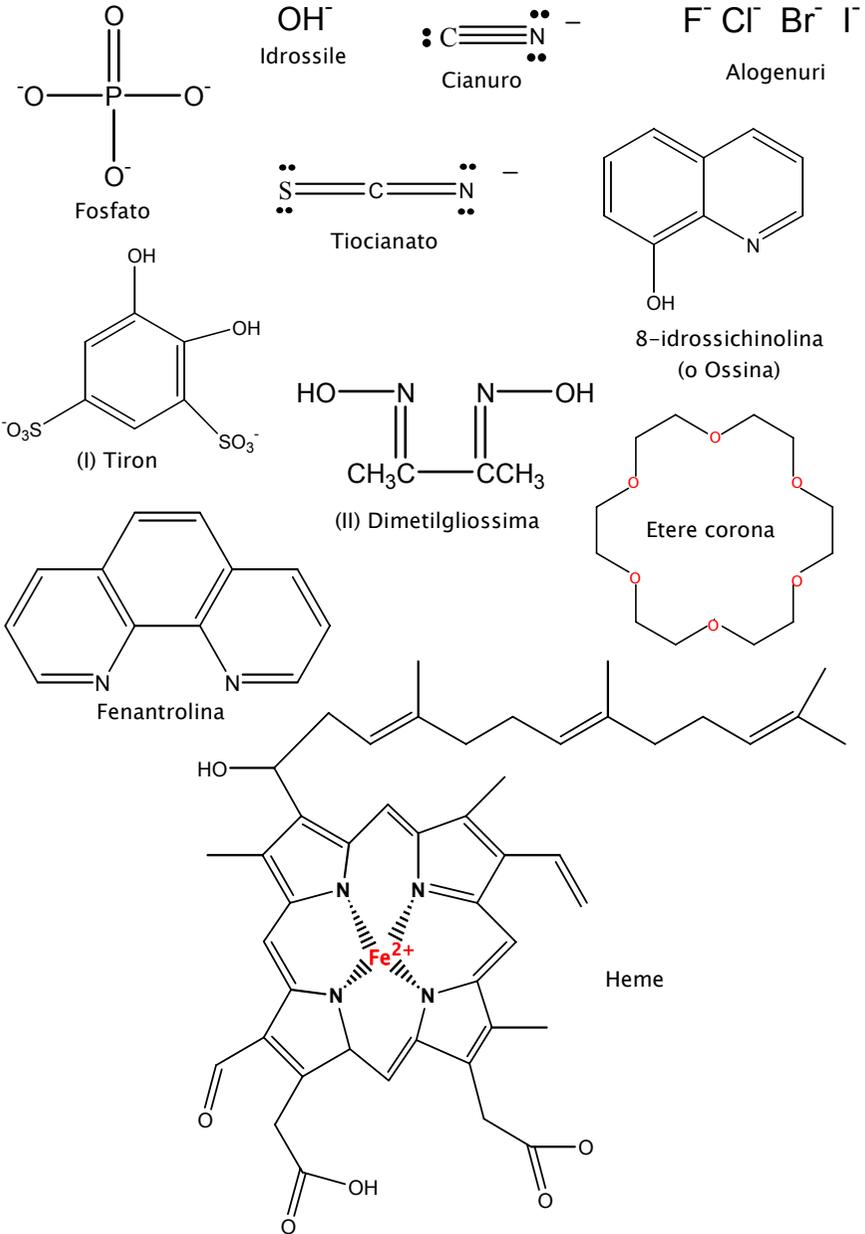


Figura 1.3 - Strutture di alcuni comuni leganti.

di Brönsted sono considerati complessi dei leganti con il protone.

Il numero di molecole, che si possono classificare come leganti, è molto grande, e include molecole e ioni inorganici di basso peso molecolare insieme a ioni e molecole organiche funzionalizzate, come acidi carbossilici, ammine, amminoacidi, proteine, acidi nucleici, etc. (vedi Figura 1.3). Ciò perché, a un potenziale legante, è richiesto soltanto di avere almeno un atomo dotato della fondamentale caratteristica di recare una coppia di elettroni solitari.

I complessi di coordinazione, che risultano dall'assemblaggio di leganti intorno a un catione metallico centrale, possono essere cationi, anioni o molecole neutre. Per esempio, il ferricianuro, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, è un complesso anionico, mentre il complesso HgCl_2 è neutro e contiene due ioni cloruro legati al catione Hg^{2+} .

I legami covalenti coordinati sono più deboli dei legami covalenti rinvenuti nei comuni composti chimici; ciò conferisce ai composti di coordinazione un'estrema flessibilità, nel senso che, in generale, essi si formano e si decompongono attraverso reazioni che si possono condurre sotto condizioni blande, analogamente alle reazioni AcidoBase.

I complessi svolgono un ruolo fondamentale nella chimica dei metalli, e sono molto diffusi in natura e nei sistemi biologici. Per esempio, l'emoglobina, che trasporta l'ossigeno alle cellule animali, contiene un complesso di Fe^{2+} (che è chiamato *heme*) a cui viene legato l'ossigeno, che quindi è distribuito ai tessuti (vedi Figura 1.3).

Per lungo tempo l'esistenza dei complessi in chimica è stata ignorata, e la loro formazione scarsamente compresa (è a questo stato di cose che si allude con il termine *complesso*). Ciò è sorprendente se si pensa che la formazione di complessi in soluzione è spesso accompagnata, fra l'altro, da spettacolari cambiamenti di colore delle soluzioni. Per esempio, se si aggiunge tiocianato di potassio (KSCN) a una soluzione acida di un sale di Fe^{3+} , si sviluppa un'intensa colorazione rossa dovuta a una serie di reazioni di formazione di complesso fra Fe^{3+} e SCN^- , in cui sono stabiliti fino a sei legami di coordinazione $\text{Fe}^{3+} - \text{SCN}^-$. Del resto, il colore scompare immediatamente se si aggiunge alla soluzione un eccesso di fluoruro, poiché i legami di coordinazione $\text{Fe}^{3+} - \text{SCN}^-$ sono sostituiti da legami di coordinazione $\text{Fe}^{3+} - \text{F}^-$ (i.e., i complessi di Fe^{3+} con il fluoruro non sono colorati). In molti casi si possono provocare spettacolari cambiamenti di colore semplicemente modificando il pH di una soluzione che contiene un catione metallico e un legante. Per esempio, il Tiron, che corrisponde alla struttura (I) di Figura 1.3, è un compo-

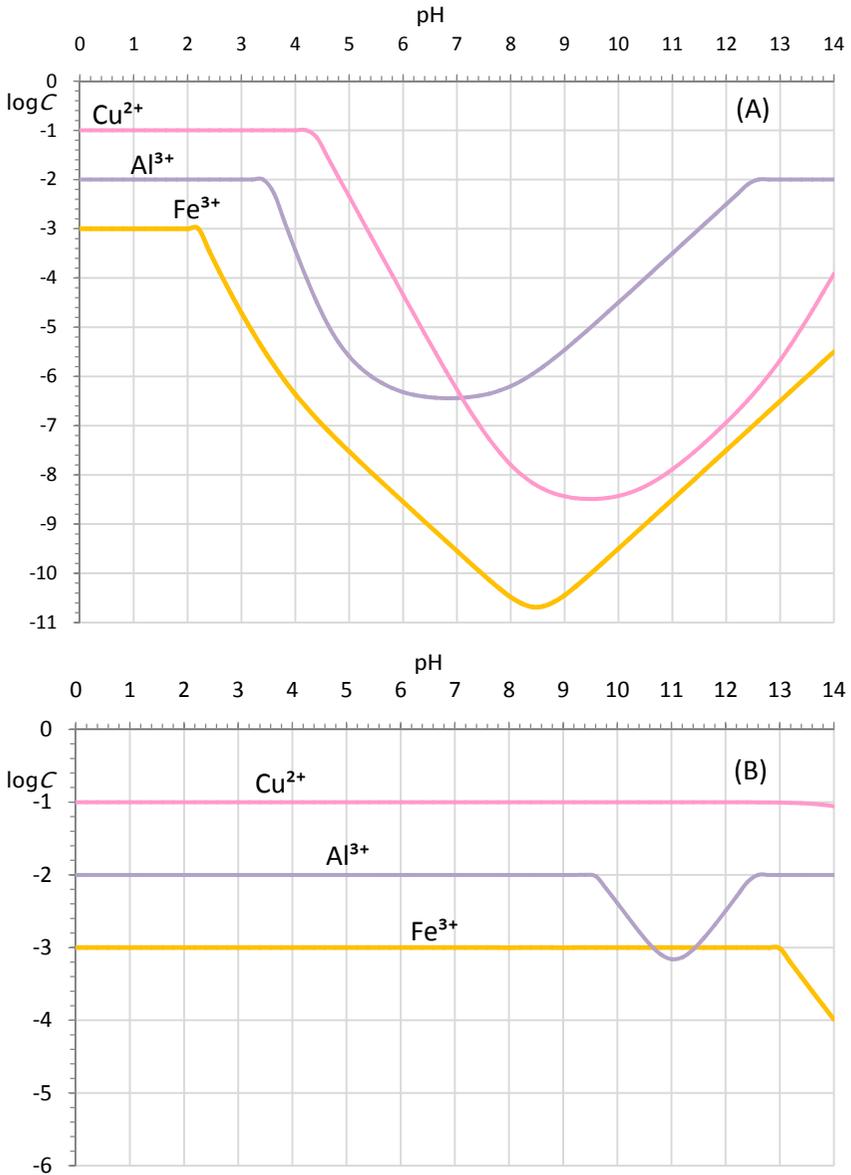


Figura 1.4 - Confronto fra la solubilità a vari pH degli idrossidi di rame, alluminio e ferro(III) in assenza (A) e in presenza (B) del legante EDTA.

sto incolore solubile in acqua, che forma complessi con il Fe^{3+} . Una soluzione che contiene Fe^{3+} e Tiron è di colore verde-blu a pH 2–3. Aumentando il pH fino a 6–8, la soluzione assume un colore viola e, infine, un profondo colore rosso a pH nettamente alcalini.

Altrettanto vistosi sono gli effetti della formazione di complessi sulla solubilità dei precipitati. L'argento cloruro, $\text{AgCl}(s)$, è praticamente insolubile in acqua. Tuttavia, esso è prontamente dissolto, se si aggiunge all'acqua potassio cianuro, KCN, o ammoniacca, NH_3 , a causa della formazione dei complessi solubili $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ e $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

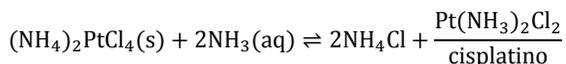
Secondo un collaudato schema, se il pH di una soluzione acida, che contiene un catione metallico, è aumentato, aggiungendo una base forte (e.g., NaOH), si osserverà, a pH sufficientemente alti, un precipitato costituito dall'idrossido del metallo. La precipitazione dell'idrossido, naturalmente, diminuisce la concentrazione totale del metallo nella soluzione, che segue una *curva di solubilità* caratteristica del catione. Ciò è mostrato per tre tipici cationi di transizione in Figura 1.4A. La situazione appare affatto diversa nella Figura 1.4B, in cui, prima dell'alcalinizzazione, alla soluzione dei metalli, è stato aggiunto solo un leggero eccesso di acido etilediamminotetraacetico (EDTA). Ciò impedisce del tutto la precipitazione dell'idrossido di rame, che resta in soluzione a qualunque pH. Solo una piccola frazione dell'alluminio è precipitata, a pH fra ≈ 10 –11, mentre occorre raggiungere $\text{pH} \cong 13$ per osservare la comparsa di un precipitato di idrossido di ferro (III), che in assenza del legante precipita già da soluzioni acide.

Si può osservare anche il contrario, cioè, si può precipitare un catione metallico da una sua soluzione aggiungendo un legante che forma un complesso insolubile. Un classico esempio è costituito dalla precipitazione del nickel (Ni^{2+}), da una sua soluzione, per aggiunta di dimetilgliossima, che è un legante corrispondente alla struttura (II) di Figura 1.3, e che forma con il nichel (Ni^{2+}) un precipitato di colore rosso porpora.

Del resto, molte procedure dell'*analisi chimica gravimetrica classica* dipendono dalla precipitazione di cationi metallici da loro soluzione per aggiunta del legante 8-idrossichinolina (vedi Figura 1.3).

Le reazioni di formazione di complessi sono, ora, ben comprese, al punto che è possibile consciamente sintetizzare nuovi leganti al fine di preparare complessi che abbiano proprietà desiderate. Infatti, i complessi sono entità chimiche che possono avere proprietà affatto diverse da quelle dei cationi metallici e dei leganti impiegati per il loro assemblaggio, e possono modificare

drammaticamente l'evoluzione di un sistema chimico. Per esempio, un complesso di alluminio e titanio è il catalizzatore della polimerizzazione, a bassa pressione, dell'etilene, che ha condotto l'umanità nell'*era del polietilene*. Del resto, il cisplatino, che è un complesso del platino con cloruro e ammoniaca, preparato dalla reazione seguente, è un attivo agente anticancro:



1.2 Modi di coordinazione

Benché le reazioni di formazione di complessi siano pur sempre complesse, molto può essere compreso sulla base di un semplice modello concettuale, che evita i complicati dettagli attinenti alla struttura elettronica dei complessi.

Tale modello è fondamentalmente basato sull'idea, già stabilita nel precedente paragrafo, che la condizione necessaria, per la formazione di un legame di coordinazione, sia la disponibilità di una coppia di elettroni solitari su un atomo donatore, il quale possa venire a contatto con un catione metallico. Tuttavia, considerando la questione su un piano astratto, sarà subito evidente, che, in generale, vi saranno diversi possibili modi in cui un legante può creare legami di coordinazione con un catione metallico.

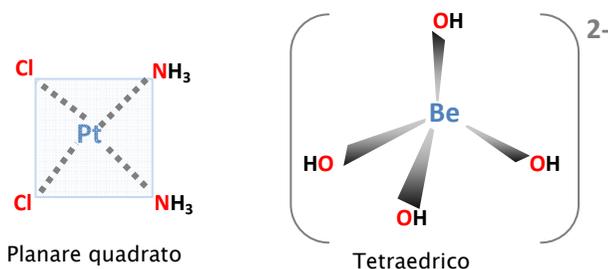
In un caso semplice, un legante può possedere una singola coppia di elettroni solitari, e, in tal caso, il modo di legame è facilmente prevedibile.

Per esempio, l'ammoniaca si può legare a un catione metallico, M, donando la sua unica coppia di elettroni solitari, formando un legame M - NH₃. Ciò soddisfa completamente le esigenze dell'ammoniaca, che non ha altri elettroni liberi da impiegare, eccetto che non si ricorra alla creazione di una seconda coppia di elettroni solitari, dissociando un protone da NH₃, il che non corrisponde al comportamento usuale dell'ammoniaca.

Tuttavia, un singolo legame di coordinazione non soddisfa, in generale, le capacità del catione metallico che, a differenza del protone, sarà in grado di formare più di un legame di coordinazione. Quindi, una seconda idea è necessaria al nostro modello, se esso deve correttamente interpretare i fatti. Un dato catione metallico sarà, in generale, in grado di formare un numero *N* di legami di coordinazione. *N* è un numero intero, che per ovvie ragioni, è detto *numero di coordinazione*. *N* è pensato come un numero caratteristico di un particolare catione metallico, e si può osservare che esso è di norma compre-

so fra 2 e 9, essendo 4 e 6 i valori più frequenti. Se così stanno le cose, il metallo M, dopo la formazione di un primo legame di coordinazione, ne formerà altri con lo stesso legante o con leganti diversi, fino al completamento della sua *sfera di coordinazione*. Un catione metallico verrà sempre osservato, nelle condizioni usuali, con una sfera di coordinazione completa.

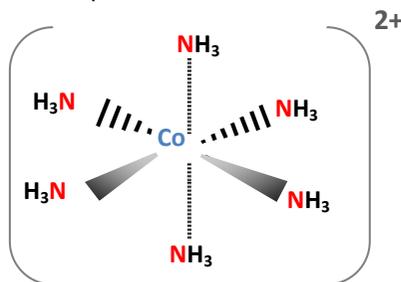
I N legami di coordinazione saranno orientati nello spazio secondo una geometria fissa, che dipende dalla struttura elettronica del metallo. Per esempio, un catione metallico con un numero di coordinazione quattro orienta spesso i legami di coordinazione lungo i vertici di un quadrato o di un tetraedro:



← complessi a geometrie quadrata e tetraedrica: numero di coordinazione quattro ($N = 4$) →

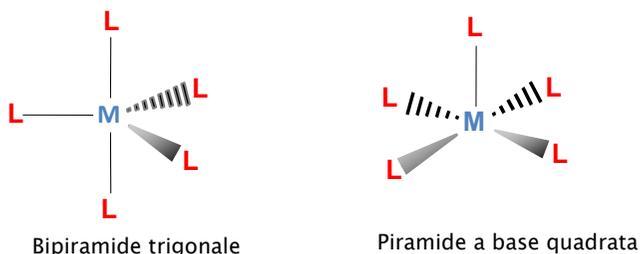
Questa capacità di un metallo di orientare i leganti lungo direzioni geometricamente fisse nello spazio è, spesso, alla base della funzione dei metalli in molti sistemi chimici e biologici.

Del resto, un numero di coordinazione sei è generalmente associato con una geometria ottaedrica dei complessi:



← complesso a geometria ottaedrica associata a un numero di coordinazione sei ($N = 6$) →

Nel caso di un numero di coordinazione cinque, le geometrie più frequenti sono la bipiramide trigonale e la piramide a base quadrata:



← complessi a geometrie piramidali ($N = 5$) →

È persino superfluo menzionare che un numero di coordinazione di due produce complessi lineari:

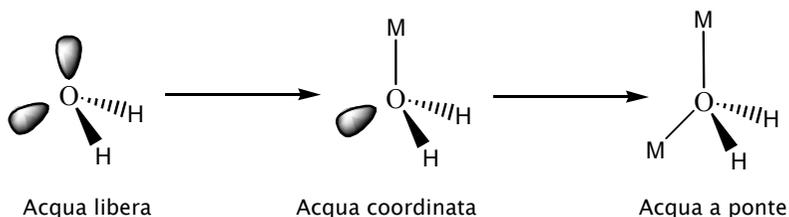


← complessi a geometria lineare associata a un numero di coordinazione due ($N = 2$) →

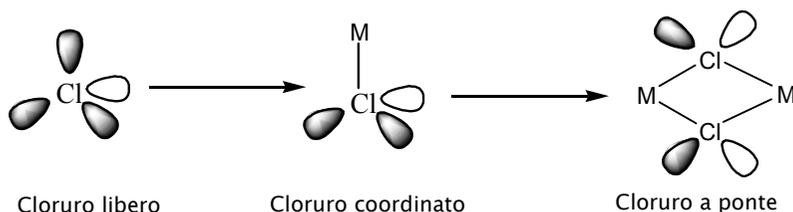
Infatti, un utile criterio per razionalizzare la geometria di un complesso è di pensare che i leganti siano orientati lungo direzioni che massimizzano la distanza fra i singoli leganti, in modo da minimizzare le interazioni fra di essi. Ovviamente, il numero di coordinazione non cresce indefinitamente, sia perché sistemare un numero elevato di leganti intorno a un catione centrale crea ben presto ingombro sterico, sia perché un dato catione metallico ha un numero limitato di orbitali di bassa energia che possono essere impiegati per creare legami covalenti stabili. Numeri di coordinazione fra sette e nove sono osservati solo sporadicamente.

In opposizione all'ammoniaca, molti leganti possiedono più coppie di elettroni solitari, e, in tal caso il numero di possibilità, per formare legami di coordinazione, si moltiplica. Il legante più comune è l'acqua, in cui l'atomo donatore, i.e., l'ossigeno, reca due coppie di elettroni solitari orientate verso i vertici di un tetraedro. In astratto, l'acqua può, quindi, formare due legami di coordinazione. Per ragioni steriche, tuttavia, l'acqua non può formare due legami di coordinazione con lo stesso metallo, in quanto, una volta formato il primo legame, la seconda coppia di elettroni viene necessariamente a trovarsi in una posizione, rispetto al catione centrale, geometricamente sfavorevole per stabilire un secondo legame di coordinazione. Quindi, l'acqua è per molti aspetti non diversa dall'ammoniaca, e tali risultano essere tutti i leganti che recano più coppie di elettroni solitari sullo stesso atomo donatore. Tuttavia,

per l'acqua esiste la possibilità di donare le due coppie di elettroni solitari a due cationi diversi:



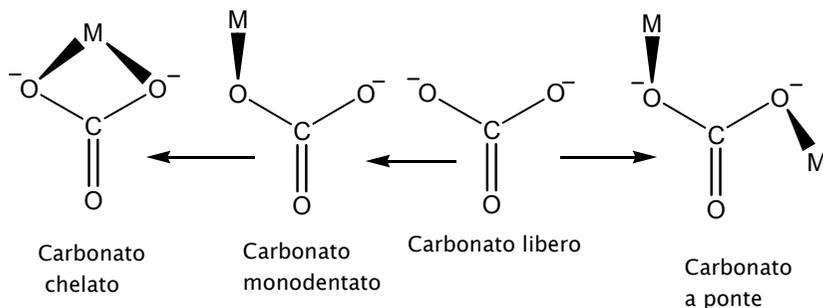
In questo caso, l'acqua funziona come una sorta di ponte fra due cationi metallici e il complesso che si forma contiene più di un catione. Tali complessi sono detti *polinucleari*. Gli alogenuri, Cl^- , Br^- e I^- , possiedono ben quattro coppie di elettroni solitari sullo stesso atomo. Per le stesse ragioni steriche, solo una coppia di elettroni può essere donata a un dato catione metallico. Ma gli alogenuri, come l'acqua, possono creare ponti fra più cationi metallici portando alla formazione di complessi polinucleari:



Si può, quindi, concludere che i leganti che recano elettroni solitari su un singolo atomo donatore formeranno un singolo legame di coordinazione con lo stesso catione (esattamente come l'ammoniaca) e sono detti *leganti monodentati*.

La situazione cambia drammaticamente, se un legante ha coppie di elettroni solitari su atomi diversi. Il carbonato, CO_3^{2-} , ha un'abbondanza di coppie di elettroni solitari su atomi di ossigeno diversi, situati tutti nello stesso piano (vedi Schema 1). Vi sono, ora, in astratto, almeno tre modi possibili di coordinazione. Un atomo di ossigeno può formare un singolo legame con un dato catione (carbonato come legante monodentato; vedi Schema 1). Tuttavia, ciò non esaurisce le possibilità del carbonato. Infatti, il secondo atomo di ossigeno non coordinato può formare un legame di coordinazione con un secondo catione (carbonato a ponte). Ma, dopo la creazione del primo legame di

coordinazione, gli elettroni dell'atomo di ossigeno non legato si trovano, rispetto al metallo, in una posizione sufficientemente favorevole per poter stabilire un secondo legame di coordinazione con lo stesso catione (anche se ciò possa richiedere una leggera distorsione dell'angolo O-C-O dell'anione carbonato; vedi Schema1).

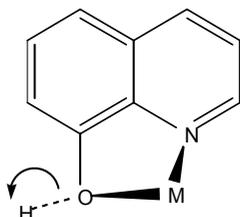


Schema 1: modi di coordinazione del carbonato

Quindi, è appropriato denotare i leganti che, come il carbonato, sono in grado di stabilire due legami di coordinazione con lo stesso catione, utilizzando coppie di elettroni solitari su atomi donatori diversi, come *leganti bidentati*. Quando un legante bidentato impiega coppie di elettroni su atomi donatori diversi per stabilire legami di coordinazione con un singolo catione metallico, si crea un complesso che è detto *chelato*. In un complesso chelato viene formato un ciclo, che inizia sul metallo e, passando attraverso gli atomi donatori, si chiude sul catione metallico, comprendendo tutti gli atomi che sono legati fra di loro da legami covalenti. Quando il carbonato forma un complesso chelato, l'anello formato è a *quattro termini*, in quanto include anche l'atomo di carbonio a cui sono legati covalentemente gli atomi di ossigeno donatori. La capacità di un legante bidentato di formare complessi chelati dipende fondamentalmente dal grado di distorsione che è necessario introdurre nella struttura nativa del legante, per portare le coppie di elettroni solitari nelle posizioni geometricamente fisse intorno al catione metallico, utili per stabilire i legami di coordinazione. Quando ciò può essere fatto, senza eccessiva distorsione del legante, la chelazione produce complessi che sono più stabili di quelli prodotti dagli altri modi di coordinazione.

Per esempio, nel caso dell'ossina menzionata in precedenza, vi sono coppie solitarie di elettroni situate su un atomo di ossigeno e di azoto. L'ossina è quindi, in astratto, un legante bidentato che può dare origine a complessi

chelati, se gli elettroni dell'azoto e dell'ossigeno possono essere legati allo stesso catione. Ciò produrrebbe il seguente complesso chelato:

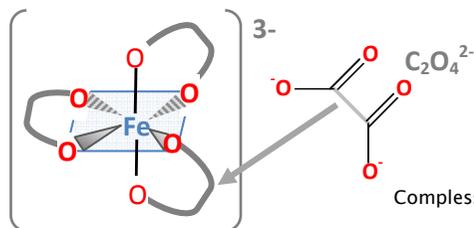


Complesso chelato dell'ossina

In questo complesso è formato un anello a cinque termini, che sono contati partendo dal catione M attraverso la sequenza: M-N-C-C-O (-M).

Vi è una forte correlazione fra le dimensioni dell'anello, formato nella creazione di un complesso chelato, e la stabilità del chelato, poiché la distorsione della struttura del legante, necessaria per creare l'anello, dipende dalle sue dimensioni. Come guida generale, anelli a cinque o sei termini producono, per i comuni leganti e cationi metallici, chelati più stabili, rispetto ai casi in cui la formazione del chelato richiedesse la creazione di un ciclo con un numero di termini maggiore o minore. Ciò è, per esempio, consistente con il fatto che l'ossina (anello a cinque termini) forma complessi chelati molto stabili con un gran numero di cationi.

Esempi della stabilità degli anelli chelati a cinque termini sono molto numerosi. Si può, per esempio, menzionare il complesso di Fe^{3+} con l'ossalato, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, in cui sono formati tre anelli a cinque termini Fe-O-C-C-O(-Fe):

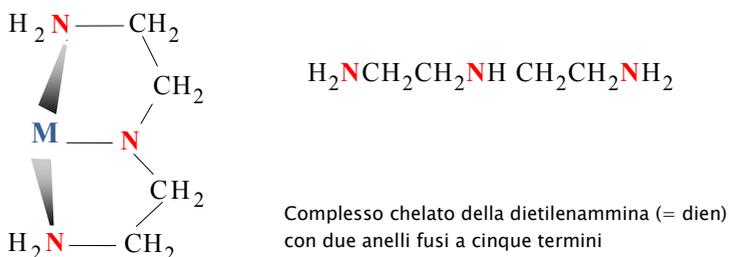


Complesso chelato di Fe^{3+} con ossalato

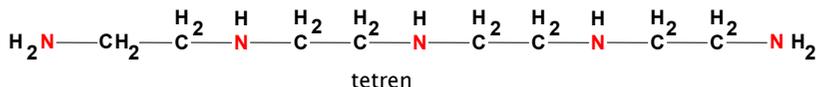
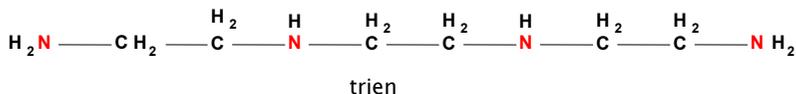
Anche l'efficacia dell'etilendiammina, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (= en), come chelante per numerosi cationi di transizione (e.g., Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , etc.), dipende fondamentalmente dal fatto che la formazione dei complessi chelati dell'etilendiammina richiede la chiusura di anelli a cinque termini (vedi Figura 1.2). In astratto, non vi è limite al numero di gruppi donatori che è possibile dislocare lungo una struttura molecolare, ed è possibile immaginare le-

ganti dotati di tre, quattro, etc., gruppi donatori ricchi di elettroni. Infine, un legante può possedere un numero sufficiente di atomi donatori da saturare completamente la sfera di coordinazione di un dato catione metallico. Si possono quindi avere complessi che espongono leganti tridentati, tetradentati, etc...

La dietilentriammina (dien), $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, che formalmente si può pensare costituita da due molecole di etilendiammina che condividono un atomo di azoto, ha tre atomi di azoto donatori e può, in astratto, legare uno o più cationi in uno dei modi descritti sopra o attraverso una combinazione di questi modi. Tuttavia, la dien può agire come legante tridentato, poiché la flessibilità della sua struttura consente di creare tre legami di coordinazione con lo stesso atomo. Infatti, molti cationi metallici reagiscono con la dien formando complessi del tipo:

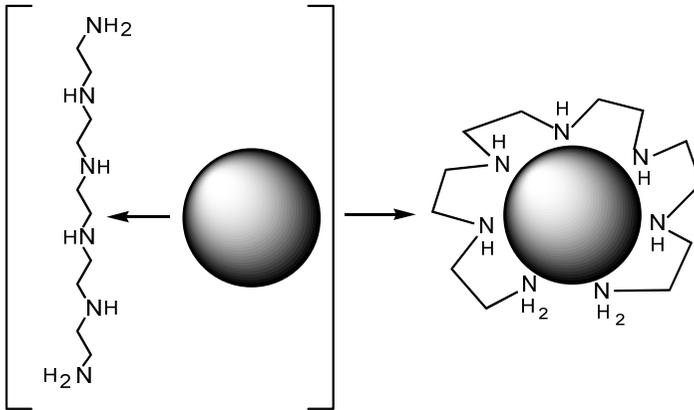


Evidentemente quando la dien funziona da legante tridentato è ripetuto due volte il motivo strutturale dell'etilendiammina e vengono formati due anelli chelati a cinque termini fusi insieme. Si può ulteriormente estendere il motivo strutturale dell'etilendiammina legando insieme tre o quattro unità in che condividono atomi di azoto. Ciò produce la trietilentetraammina (trien) e la tetraetilenpentammina (tetren) che corrispondono alle seguenti strutture:



La trien può evidentemente agire da legante tetradentato e la tetren da legante pentadentato. Ciò richiede naturalmente una notevole modifica della struttura nativa del legante libero che deve avvolgersi intorno al catione me-

tallico per portare gli atomi donatori nelle posizioni di coordinazione geometricamente efficaci. In pratica, ciò richiede la creazione di una situazione che riproduce a livello molecolare l'azione di avvolgere una corda intorno ad una sfera e che qualitativamente potrebbe apparire come nello Schema2.



Schema 2: Rappresentazione concettuale del processo di formazione del complesso chelato di una poliammina multidentata

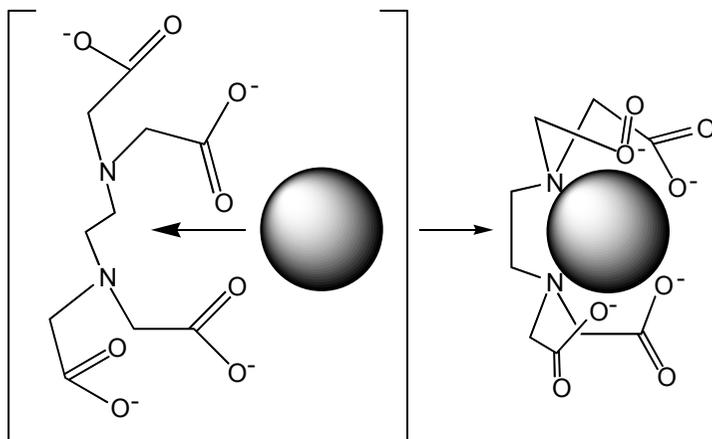
Le polietilenpoliammine sono tipici rappresentanti dei leganti polidentati detti lineari. Sono anche ben noti leganti polidentati ramificati, come pure leganti ciclici. In questi casi gli atomi donatori sono collocati lungo ramificazioni della catena principale della molecola, o confinati in modo da formare un anello, come nel caso della porfirina dell'heme di Figura1.3.

I leganti polidentati a struttura ramificata possono essere molto più efficienti dei leganti polidentati lineari, nell'assolvere al fondamentale compito di collocare gli atomi donatori nelle posizioni utili per la creazione di legami di coordinazione stabili, con minime distorsioni della struttura nativa del legante. Ciò si può intuire dallo Schema3, che è una rappresentazione concettuale del processo di formazione di un complesso chelato dell'EDTA (i.e., acido etilendiamminotetraacetico) con un catione metallico.

In questo caso, il processo di formazione del complesso riproduce da vicino a livello molecolare l'atto di afferrare una sfera con le dita della mano.

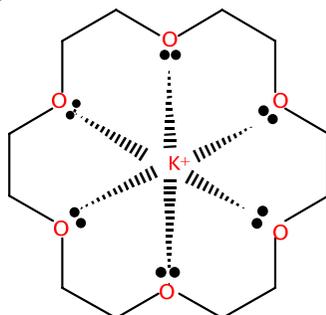
Si può vedere che l'EDTA è formato introducendo sulla struttura lineare dell'etilendiammina ramificazioni contenenti gruppi donatori carbossilici. Il complesso chelato di un catione con l'EDTA è formato probabilmente attraverso una sequenza di eventi integrati, che iniziano con la formazione di un chelato che coinvolge i due atomi di azoto, che sono funzionalmente simili a

quelli presenti nell'etilendiammina. Questo evento iniziale è quindi seguito dalla chiusura delle ramificazioni che contengono i gruppi carbossilici, come si può intuire dallo Schema3.



Schema 3: Rappresentazione concettuale del processo di formazione di complessi chelati da parte dell'acido etilendiamminotetraacetico (EDTA)

I leganti ciclici sono di norma rigidi ed esibiscono gli atomi donatori in posizioni spazialmente fisse, che non possono essere modificate senza la rottura di legami covalenti. In pratica, questi leganti complessano efficacemente solo i cationi che, per struttura elettronica e dimensioni, si adattano al sito di coordinazione non modificabile del legante. Un caso rappresentativo di questo stato di cose è costituito dagli eteri ciclici, chiamati *eteri corona* (*crown ethers*), che sono una classe molto vasta di leganti ciclici di sintesi recanti atomi donatori di ossigeno:



Coordinazione del potassio da parte di un etere corona:
18-crown-6

Capitolo 2

Reazioni di Formazione di Complessi in Acqua

2.1 Specie e componenti

In quel che segue, saranno considerate soluzioni acquose che contengono cationi metallici e leganti di varia natura, fra cui possono avvenire reazioni di formazione di complessi. Si può immaginare che, nella pratica, queste soluzioni siano preparate dissolvendo appropriate sostanze e sali di cationi metallici, in modo da ottenere una soluzione con una specificata *composizione analitica*. Facendo astrazione dalle sostanze impiegate nella preparazione della soluzione, all'equilibrio si potranno individuare nella soluzione un numero più o meno grande di entità chimiche distinte, aventi una precisa stechiometria e concentrazione di equilibrio, i.e., [...]. Queste entità sono le specie. *Speciazione* è il termine applicato al processo in cui vengono determinate o calcolate le concentrazioni di equilibrio delle specie presenti in una soluzione.

Ai fini della speciazione, ciascuna specie è considerata come risultante dalla combinazione di *componenti*, che sono, in pratica, i reagenti di reazioni che hanno come prodotti le specie. Tuttavia, in generale, i componenti saranno essi stessi delle specie. La speciazione è un'analisi che è intrapresa per svelare la chimica che ha luogo nella soluzione tra i componenti. Infatti, dalla descrizione della composizione di equilibrio della soluzione si possono dedurre le reazioni che hanno luogo fra i componenti e la loro resa.

In ciascuna soluzione, vi è un numero minimo di specie che devono essere assunte come componenti per poter generare da essi, attraverso assunte reazioni, tutte le specie presenti nella soluzione. Per eseguire un calcolo di speciazione sarà necessario assegnare a ciascun componente una precisa concentrazione analitica, che è derivata dalla quantità delle sostanze impiegate nella preparazione. Sostanze introdotte nella soluzione per necessità pratica, ma che non hanno alcun ruolo diretto nella chimica che si svolge nella soluzione, possono essere ignorate.

Per esempio, una soluzione del catione Zn^{2+} può, nella pratica, essere preparata dissolvendo un sale di zinco come $Zn(NO_3)_2$. Ciò introduce nella soluzione Zn^{2+} e NO_3^- , ciascuno a una precisata concentrazione analitica, C_{Zn} e $C_{NO_3^-}$

molare. Se si riconosce che il nitrato, in un particolare caso, non ha alcuna funzione diretta, se non quella di bilanciare la carica dello zinco, la presenza del nitrato può essere ignorata, e la soluzione preparata è semplicemente descritta come una soluzione C_{Zn} molare del catione Zn^{2+} .

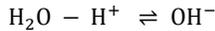
Per semplificare la discussione, in quel che segue, si assumerà che i componenti vengano sempre scelti nel modo seguente.

H_2O e H^+ sono sempre assunti come componenti. La concentrazione di H_2O è assunta costante. La concentrazione del componente H^+ è indicata con H (leggi acca grande) ed è detta *eccesso analitico dei protoni*. Per definizione l'eccesso analitico dei protoni dell'*acqua infinitamente pura* è assunto uguale a zero.

Il catione idratato di ciascun metallo nella soluzione sarà sempre assunto come componente. Il generico catione metallico sarà indicato con M^{Z+} e la sua concentrazione analitica molare con \bar{C}_M . La carica sul catione metallico verrà, per semplicità di scrittura, spesso sottintesa e M^{Z+} verrà scritto semplicemente M . M sarà un reagente in tutte le reazioni che producono specie che contengono il metallo.

Un legante è invariabilmente una sostanza con proprietà AcidoBase che può esistere sotto forma di specie che differiscono per il grado di protonazione. Si può convenire, senza perdita di generalità, di scegliere come componente la forma completamente deprotonata (i.e. la base) del sistema AcidoBase a cui un legante appartiene. Un legante generico sarà indicato con L e la sua concentrazione analitica molare con \bar{C}_L . Da L , per protonazione, si possono formare specie protonate che saranno indicate in generale con H_nL . Per esempio, CO_3^{2-} , sarà considerato il componente in una soluzione che contiene il sistema AcidoBase $H_2CO_3|HCO_3^-|CO_3^{2-}$. Ciò implica che sia HCO_3^- che H_2CO_3 sono specie formate per reazione del componente CO_3^{2-} con il componente H^+ (e.g., $CO_3^{2-} + 2 H^+ \rightleftharpoons H_2CO_3$). Tale scelta ha un riflesso sul valore di H da attribuire a una data soluzione. Infatti, se la soluzione viene preparata dissolvendo HCO_3^- , occorrerà considerare che ciò introduce il componente CO_3^{2-} e una uguale concentrazione del componente H^+ , che aumenta H . Naturalmente, H aumenta anche a seguito dell'aggiunta di un acido forte, come HCl , o di un acido debole come HF . Aggiungendo a una soluzione una concentrazione C molare di HCl o di HF , s'introduce una concentrazione C molare del legante Cl^- o F^- e, contestualmente, si aumenta H in misura pari a C molare. Infatti, l'unico modo di aggiungere il componente H^+ a una soluzione è di veicolarlo con un acido. H può essere diminuito aggiungendo OH^- . Infat-

ti, con la scelta eseguita dei componenti, OH^- è considerata una specie che formalmente è prodotta dalla seguente reazione fra i componenti H_2O e H^+ :



Poiché il componente H^+ appare con un coefficiente negativo nella reazione che produce OH^- , l'introduzione di OH^- in una soluzione è considerata introdurre un uguale concentrazione negativa di protoni. H può, quindi, assumere valori negativi. Un valore negativo dell'eccesso analitico dei protoni significa semplicemente che la soluzione contiene un eccesso di OH^- , rispetto all'acqua infinitamente pura. Per esempio, una soluzione 0.1 molare di NaOH ha $H = -0.1$ molare, e una soluzione con uguali concentrazioni analitiche di HCl e NaOH ha $H = 0$ molare, poiché l'introduzione di un ugual numero di moli di H^+ e OH^- , corrisponde, dal punto di vista della composizione analitica della soluzione, ad aggiungere acqua.

In deroga alla sopra enunciata convenzione circa la scelta dei componenti, in quel che segue, per aumentarne la comprensibilità, molte reazioni verranno scritte e discusse usando OH^- come un componente (al posto di $-\text{H}^+$). Ciò non crea alcuna difficoltà, poiché tutte le reazioni, che espongono OH^- come componente, possono facilmente essere trasformate in equivalenti reazioni, che espongono H^+ come componente, semplicemente combinandole con il prodotto ionico dell'acqua.

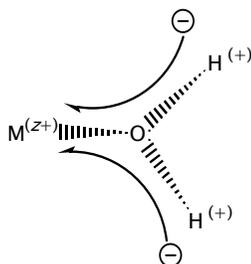
Una volta definiti i componenti, le loro concentrazioni analitiche e le reazioni (con le corrispondenti costanti di equilibrio) che possono avvenire fra i componenti, il calcolo della concentrazione di equilibrio di ciascuna specie nella soluzione è un preciso problema matematico che può essere affrontato in vari modi, dipendentemente dalla sua complessità. In generale, problemi complessi con molte specie e componenti richiederanno l'uso di un appropriato software, come, per esempio, il programma *WinComplex*, allegato alla presente trattazione (vedi Manuale *WinComplex*, Appendice3).

2.2 Idrossocomplessi

L'acqua è senza dubbio il legante più comune. La capacità dell'acqua di dissolvere un gran numero di solidi ionici formando soluzioni elettrolitiche, dipende fondamentalmente dalla sua efficienza come legante per un gran numero di cationi metallici. Quindi, i cationi metallici in acqua esistono come acquocomplessi (per esempio: $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2^+$, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, etc.). Cioè,

in acqua un dato catione metallico stabilisce con gli atomi donatori di ossigeno dell'acqua un numero di legami di coordinazione pari al suo numero di coordinazione, N . Infatti, si può definire il numero di coordinazione come il numero di molecole di acqua legate al catione idratato.

I cationi metallici idratati non sono chimicamente inerti. Infatti, essi sono acidi di Brönsted, poiché possono dissociare protoni dall'acqua coordinata. Ciò perché l'acqua coordinata è, di norma, notevolmente più acida dell'acqua libera, in quanto la formazione del legame di coordinazione metallo - ossigeno provoca uno spostamento di carica negativa dall'acqua al catione metallico, indebolendo i legami O - H dell'acqua coordinata (vedi Schema1).



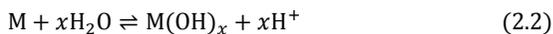
Schema 1: Spostamento della carica elettronica dell'acqua coordinata verso il catione M^{z+}

Lo spostamento di carica negativa è più accentuato per i piccoli cationi con un'elevata carica, che comparativamente sono acidi più forti. In aggiunta, data l'abbondanza di protoni dell'acqua coordinata, i cationi metallici idratati sono di norma acidi poliprotici o poliacidi.

La dissociazione di protoni da un catione idratato, $M(H_2O)_N$, ha luogo tipicamente attraverso una reazione del tipo:



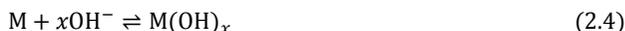
L'acqua di coordinazione del catione può essere sottintesa, quando ciò non crea equivoci, e la reazione (2.1) è correntemente scritta nella forma abbreviata:



in cui x è un intero che corrisponde al numero di protoni dissociati nella reazione. In generale, per un dato catione metallico, saranno osservate diverse reazioni di dissociazione acida del tipo (2.2), ciascuna con un diverso valore di x .

Se ora noi consideriamo la specie chimica generica $M(OH)_x$, prodotta da una

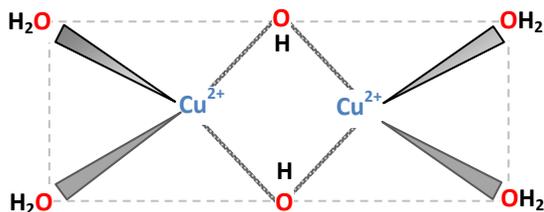
delle reazioni di dissociazione acida del catione, difficilmente possiamo sfuggire all'idea che tale specie sia essa stessa un complesso, che è ottenuto dal catione metallico idratato per sostituzione di x molecole di acqua con il legante OH^- . Infatti, combinando la reazione (2.2) con il prodotto ionico dell'acqua secondo il seguente schema si ha:



Reazioni del tipo (2.4) sono *reazioni di formazione di complessi*, in cui x molecole di acqua, coordinata al catione metallico, sono sostituite dal legante OH^- . Tali reazioni sono dette *reazioni di idrolisi* del catione metallico. Le specie $\text{M}(\text{OH})_x$ formate attraverso reazioni d'idrolisi sono dette *idrossocomplessi*. Poiché, evidentemente, le reazioni (2.2) e (2.4) non sono indipendenti, ma sono connesse dal prodotto ionico dell'acqua, sarà del tutto equivalente riguardare gli idrossocomplessi come prodotti di reazioni di dissociazione acida di Brönsted o come prodotti di reazioni d'idrolisi. In quel che segue, per descrivere la formazione d'idrossocomplessi, sarà usato l'uno o l'altro punto di vista, secondo la convenienza.

Prego nota che, per semplicità, in tutte le reazioni scritte è stata sottintesa la carica, benché il catione metallico rechi una carica positiva, e il generico idrossocomplesso, $\text{M}(\text{OH})_x$, possa recare una carica, positiva, negativa o nulla, dipendentemente dal valore di x e dalla carica, z^+ , del catione M^{z+} .

OH^- è un legante che occupa una posizione privilegiata in acqua poiché esso è sempre presente e, in tal modo, le reazioni d'idrolisi del catione metallico sono ubiquitarie ed hanno luogo in tutte le soluzioni acquose che contengono il catione. Per molti cationi metallici, sono osservati idrossocomplessi polinucleari, dovuti alla speciale capacità di OH^- di porsi a ponte fra due cationi metallici. Per esempio, il catione Cu^{2+} forma un idrossocomplesso di stechiometria $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ a cui è attribuita la seguente struttura:



Ponti OH nel complesso dinucleare $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$

Tabella 2.1 – Correlazione della costante di formazione del primo idrossocomplesso, MOH, di alcuni cationi metallici con il rapporto carica/raggio del catione.

M^{z+}	Raggio ionico, Å	Rapporto carica/raggio	β_1 $M^{z+} + OH^- \rightleftharpoons MOH^{(z-1)+}$
Li ⁺	0.60	1.7	$10^{0.36}$
Hg ²⁺	1.11	1.8	$10^{10.6}$
Ca ²⁺	0.99	2.0	$10^{1.3}$
Ni ²⁺	0.69	2.9	$10^{4.1}$
Y ³⁺	0.93	3.2	$10^{6.3}$
Th ⁴⁺	1.02	4.0	$10^{10.8}$
Al ³⁺	0.50	6.0	$10^{9.0}$
Be ²⁺	0.31	6.5	$10^{8.6}$

La generica reazione d'idrolisi (2.4) può essere facilmente generalizzata per includere la formazione di idrossocomplessi polinucleari. Essa assume allora la forma (2.5):



← reazione generale di formazione di idrossocomplesso del catione M^{z+} →

Per esempio, il complesso $Cu_2(OH)_2^{2+}$ descritto sopra si forma attraverso la reazione di idrolisi: $2Cu^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Cu_2(OH)_2^{2+}$. Molti cationi metallici producono per idrolisi idrossocomplessi dinucleari M_2OH . Questo è per esempio il caso dello ione Be^{2+} : $2Be^{2+} + OH^- \rightleftharpoons Be_2OH^{3+}$.

A una reazione d'idrolisi, è associata una costante di equilibrio, indicata con β_{mx} , che è detta *costante di formazione* dell'idrossocomplesso $M_m(OH)_x$ o *costante di idrolisi*. β_{mx} è subito derivata applicando la LAM (Legge di Azione di Massa) alla reazione (2.5). Si ha:

$$\beta_{mx} = \frac{[M_m(OH)_x]}{[M]^m [OH^-]^x} \quad (2.6)$$

← costante di formazione β_{mx} dell'idrossocomplesso $M_m(OH)_x$ →

Per brevità, quando non possano sorgere dubbi, la costante di formazione di un idrossocomplesso mononucleare sarà indicata semplicemente con β_x . Per esempio, la costante di formazione dell'idrossocomplesso $Cu_2(OH)_2^{2+}$, sarà β_{22} , mentre la costante di formazione di $Cu(OH)_3^-$, β_{13} , può essere abbreviata a β_3 . Il valore della costante di formazione può essere interpretato come una misura della stabilità del corrispondente idrossocomplesso.

Gli idrossocomplessi dei metalli sono stati intensivamente studiati per oltre mezzo secolo a causa della loro ubiquitarietà nelle soluzioni acquose dei cationi metallici. La stabilità relativa degli idrossocomplessi di cationi diversi è stata parzialmente spiegata in base ad un semplice modello elettrostatico, che considera la formazione degli idrossocomplessi dal punto di vista dell'interazione elettrostatica fra la carica negativa di OH^- e quella positiva del catione metallico. In conformità a questo modello, è facile prevedere che le costanti d'idrolisi aumentino all'aumentare della carica sul catione e al diminuire del suo raggio ionico. L'effetto della carica è apparente quando si paragonano gli idrossocomplessi dello stesso metallo in stati di ossidazione diversi: di norma gli idrossocomplessi nello stato di ossidazione più alto sono più stabili. Così la costante di formazione del primo idrossocomplesso del ferro(II), $FeOH^+$, è $\beta_1 = 10^{4.5}$, mentre il corrispondente idrossocomplesso di ferro(III), $FeOH^{2+}$, ha $\beta_1 = 10^{11.8}$. L'operare dell'effetto carica è anche visibile

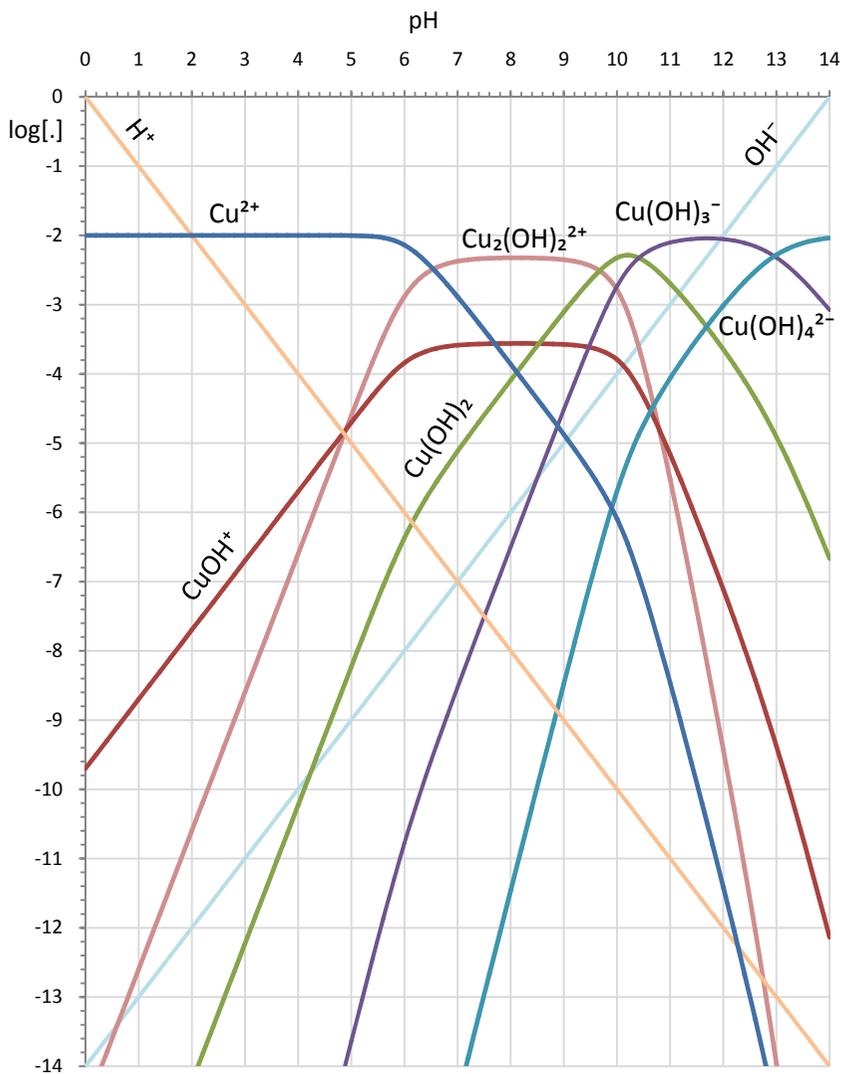


Figura 2.1 - Presentazione grafica dei risultati di uno scan di pH eseguito su una soluzione 0.01 M di Cu^{2+} (senza includere la reazione di precipitazione dell'idrossido).

dal fatto che l'idrossocomplesso UO_2OH^+ (che è il primo complesso di OH^- con l'uranio(VI), che esiste in soluzione sotto forma di ione uranile, UO_2^{2+} , e quindi ha carica +2) è $\beta_1 = 10^{8.1}$, mentre il complesso UOH^{3+} dell'uranio (IV) ha $\beta_1 = 10^{13.3}$.

L'effetto delle dimensioni ioniche è visibile nella sequenza:

- ❖ $\text{Be}(\text{OH})^+ \rightarrow \beta_1 = 10^{8.6}$;
- ❖ $\text{Mg}(\text{OH})^+ \rightarrow \beta_1 = 10^{2.58}$;
- ❖ $\text{Ca}(\text{OH})^+ \rightarrow \beta_1 = 10^{1.3}$;
- ❖ $\text{Sr}(\text{OH})^+ \rightarrow \beta_1 = 10^{0.8}$;
- ❖ $\text{Ba}(\text{OH})^+ \rightarrow \beta_1 = 10^{0.1}$

nella quale si può osservare, a parità di carica, una vistosa diminuzione della costante di formazione di MOH dal piccolo ione berillio all'ingombrante ione Ba^{2+} .

In definitiva, la stabilità degli idrossocomplessi aumenta all'aumentare del rapporto carica : raggio del catione, come mostrato nella Tabella 2.1.

Il grosso ione Hg^{2+} , che, pur avendo un rapporto carica/raggio di solo 1.8 esibisce una costante di formazione del complesso HgOH^+ , $\beta_1 = 10^{10.6}$, dimostra che tutte le generalizzazioni, concernenti la chimica di coordinazione dei metalli, vanno interpretate prudentemente senza eccessiva rigidità.

Da quanto detto, si deve immancabilmente derivare l'idea che nella soluzione di un catione metallico, anche in assenza di leganti, vi possono essere all'equilibrio numerosi idrossocomplessi la cui concentrazione relativa dipende dal pH della soluzione (che regola la concentrazione di equilibrio, $[\text{OH}^-]$, del legante OH^- , coinvolto nelle reazioni di formazione di idrossocomplessi).

Per un dato catione metallico, l'insieme di tutte le reazioni di formazione d'idrossocomplessi osservate, e delle corrispondenti costanti di equilibrio, costituisce il *meccanismo di formazione di idrossocomplessi* o *meccanismo di idrolisi*. Il meccanismo d'idrolisi di un dato catione metallico rappresenta un'informazione fondamentale per comprendere la chimica di un metallo in acqua poiché, come già detto, le reazioni di formazione d'idrossocomplessi sono ubiquitarie. Inoltre, il meccanismo di formazione d'idrossocomplessi è altamente caratteristico di un particolare catione e generalizzazioni sono alquanto difficili. Il meccanismo d'idrolisi di numerosi cationi comuni è presentato nel *miniDataBase* dell'Appendice 2 di questo testo.

Per esempio, il meccanismo di formazione d'idrossocomplessi del catione Cu^{2+} è costituito dalla seguente sequenza di reazioni da (2.7) a (2.12):

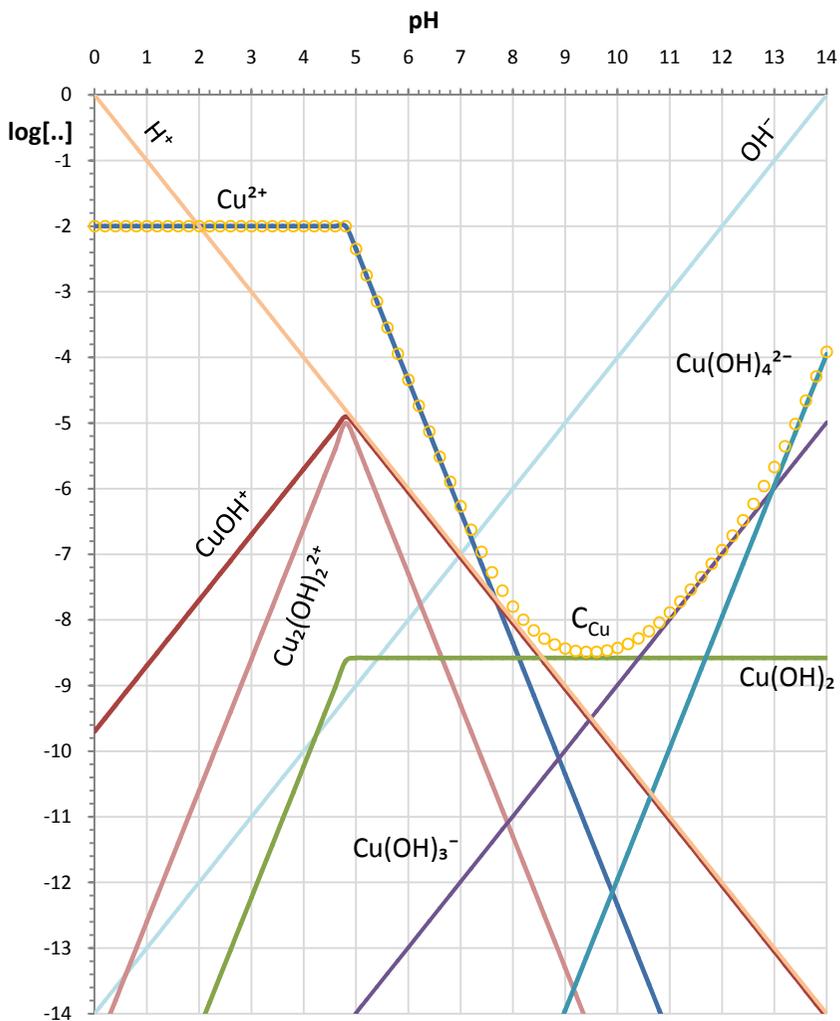
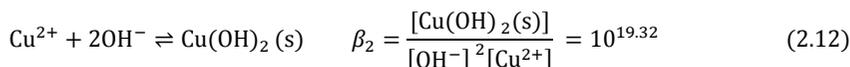
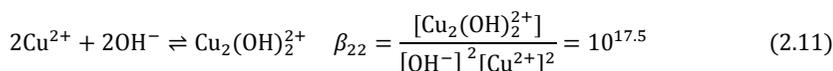
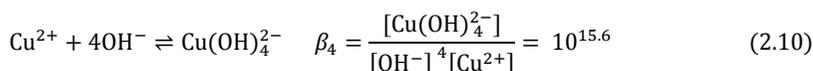
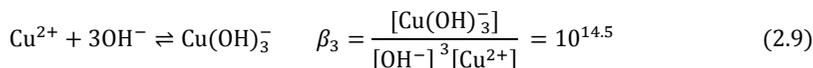
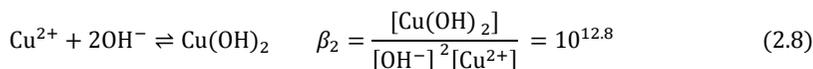
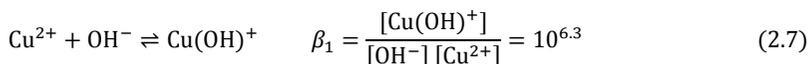
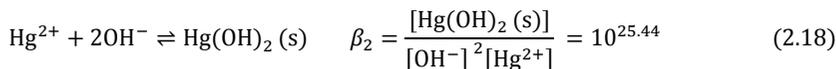
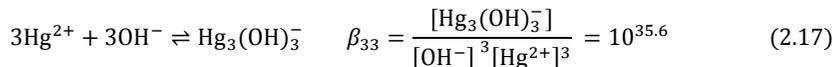
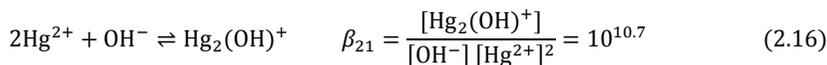
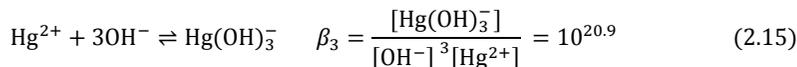
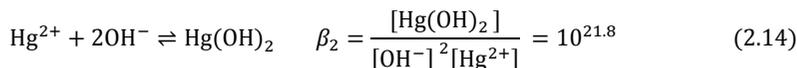
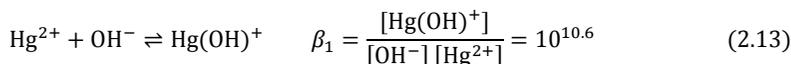


Figura 2.2 – Presentazione grafica dei risultati di uno scan di pH eseguito su una soluzione 0.01 M di Cu^{2+} (incluso la reazione di precipitazione dell'idrossido). La curva con l'indicatore "o" rappresenta la concentrazione totale del rame nella soluzione, C_{Cu} , dopo la precipitazione dell'idrossido.



← meccanismo di formazione di idrossocomplessi di Cu^{2+} (i.e., idrolisi di Cu^{2+}) →

Il meccanismo di formazione d'idrossocomplessi dello ione Hg^{2+} è costituito dalle reazioni da (2.13) a (2.18):



← meccanismo di formazione di idrossocomplessi di Hg^{2+} (i.e., idrolisi di Hg^{2+}) →

Prego nota che è usuale includere nel meccanismo di formazione di idrossocomplessi la reazione di formazione dell'idrossido solido di ciascun

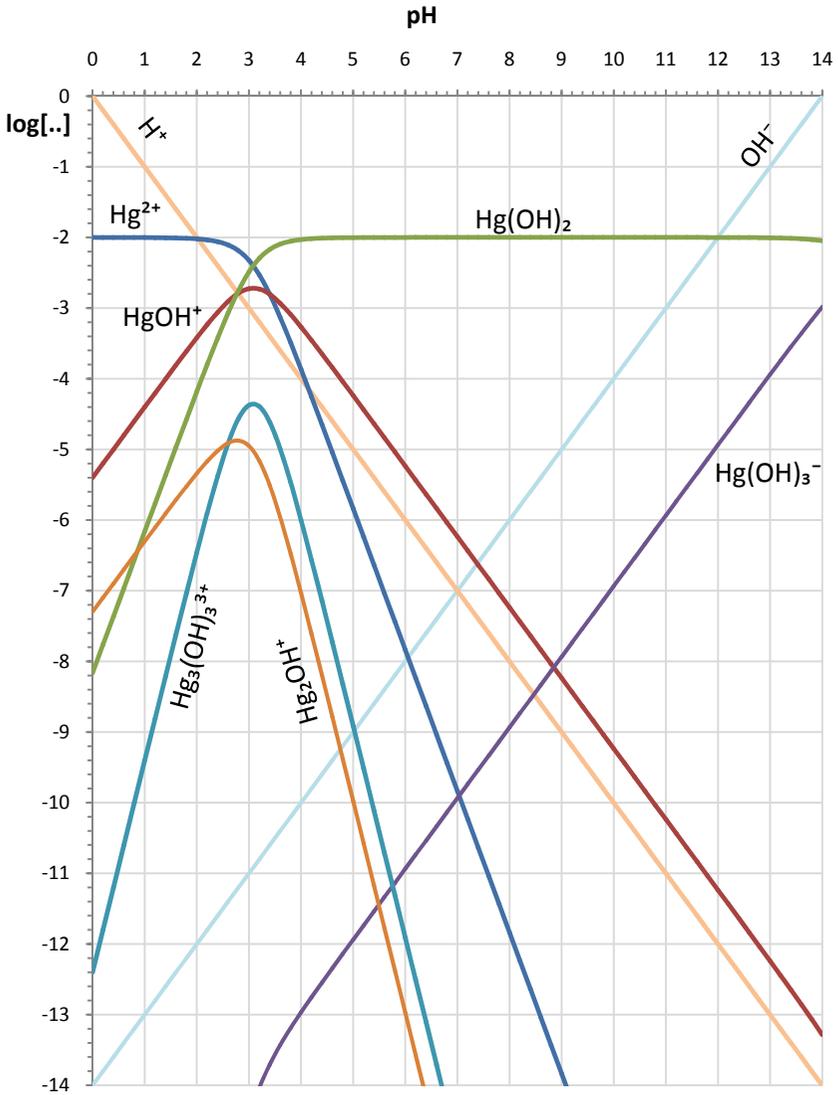


Figura 2.3 – Presentazione grafica dei risultati di uno scan di pH eseguito su una soluzione 0.01 M di Hg^{2+} (senza includere la reazione di precipitazione di $Hg(OH)_2(s)$).

catione. Infatti, la manipolazione delle soluzioni dei cationi metallici non può prescindere dalla possibile precipitazione dell'idrossido. La precipitazione dell'idrossido di un catione metallico da una sua soluzione dipende da molti fattori (*in primis* dal pH), ma è, tuttavia, un evento molto frequente e spesso indesiderato.

2.3 < Scans di pH > di soluzioni di cationi metallici

Estrarre la chimica che si cela dietro il meccanismo d'idrolisi di un catione metallico dalla semplice consultazione di una sequenza di reazioni d'idrolisi e delle corrispondenti costanti di formazione è piuttosto arduo.

Un modo conveniente per svelare la chimica, che si cela dietro un postulato meccanismo di idrolisi (e per fissare le caratteristiche basilari dell'idrolisi di un dato catione e l'importanza relativa delle varie reazioni di idrolisi e dei corrispondenti prodotti), è quello di eseguirne una rappresentazione grafica. A tal fine, il modo più diretto e concreto è di simulare un esperimento in cui il pH di una soluzione, contenente un'assegnata concentrazione del catione in oggetto, viene sistematicamente modificato. Una tale simulazione sarà chiamata <scan di pH>.

A ogni pH, durante uno scan di pH, sono calcolate le concentrazioni di equilibrio degli idrossocomplessi e queste si possono, poi, presentare graficamente in vari modi.

Le Figure da 2.1 a 2.4 sono rappresentazioni grafiche dei risultati di scans di pH eseguiti rispettivamente su soluzioni 0.01 M di Cu^{2+} e di Hg^{2+} . I grafici sono costruiti riportando, per ciascuna specie nella soluzione, il log della concentrazione di equilibrio calcolata, $\log[\dots]$, in funzione del pH.

Le Figure 2.1 e 2.3 sono state calcolate escludendo la reazione di formazione dell'idrossido solido (i.e., $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ e $\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{s})$), che è stata invece inclusa nelle Figure 2.2 e 2.4.

Probabilmente, l'idea generale più importante che si può dedurre dalla interpretazione dei grafici è che l'idrolisi dei metalli è soppressa in soluzioni sufficientemente acide, in cui predomina l'acquoione. Ciò si vede dal fatto che le curve rappresentanti Cu^{2+} e Hg^{2+} giacciono più in alto nei corrispondenti grafici logaritmici. All'aumentare del pH della soluzione, vengono formati gradualmente idrossocomplessi $\text{M}(\text{OH})_x$ con valori crescenti di x .

Secondo quanto già accennato in precedenza, l'alcalinizzazione di una soluzione di un catione metallico produce, in generale, la precipitazione dell'idr-

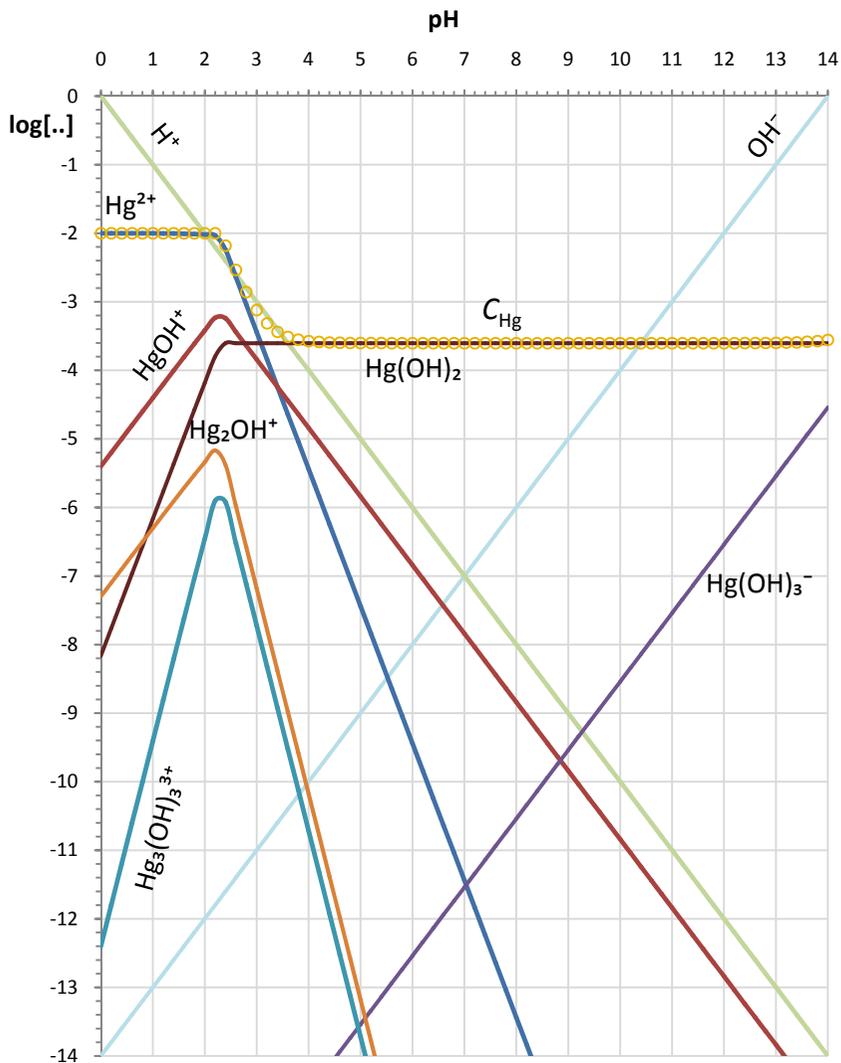


Figura 2.4 – Presentazione grafica dei risultati di uno scan di pH eseguito su una soluzione 0.01 M di Hg^{2+} (incluso la reazione di precipitazione di $Hg(OH)_2(s)$). La curva con l'indicatore "o" rappresenta la concentrazione totale del mercurio nella soluzione, C_{Hg} , dopo la precipitazione dell'idrossido.

ossido, a un pH più o meno alto, con conseguente depauperamento del catione metallico nella soluzione. Lo ione Hg^{2+} precipita già a $\text{pH} \gtrsim 2$ (vedi Figura 2.4) sotto forma di $\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{s})$. Tuttavia, una frazione non trascurabile di mercurio rimane in soluzione sotto forma del complesso $\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{aq})$.

La precipitazione di $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ inizia a pH più alti, ma, praticamente, tutto il rame è precipitato e rimosso dalla soluzione in un ampio intervallo intorno a $\text{pH} \approx 9$ (vedi Figura 2.2). Tuttavia, l'idrossido di rame si ridissolve parzialmente a pH molto alcalini, grazie alla formazione dei complessi $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ e $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$. Per contro, l'idrossocomplesso $\text{Hg}(\text{OH})_3^-$ è una specie secondaria che è presente in concentrazioni appena significative solo nelle soluzioni più alcaline.

Gli idrossocomplessi polinucleari, sia di Hg^{2+} sia di Cu^{2+} , appaiono come specie secondarie, che per molti scopi possono essere ignorati senza grave perdita di accuratezza. Come guida generale, i complessi polinucleari, la cui concentrazione dipende dalla concentrazione di equilibrio del catione metallico elevata alla potenza m , $[\text{M}]^m$, tendono ad essere, rispetto ai complessi mononucleari, sfavoriti in soluzioni in cui $[\text{M}] \ll 1$ molare, a meno che essi non siano dotati di eccezionale stabilità. Ciò si può vedere confrontando la Figura 2.1 con la Figura 2.2. Nella Figura 2.1 il complesso dinucleare $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ appare dominare lo scenario delle soluzioni di rame(II) fra $\text{pH} \approx 7$ e ≈ 9 . Tuttavia, nella Figura 2.2, la precipitazione dell'idrossido, nell'intervallo di pH in cui è prevista la formazione di $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, diminuisce drasticamente il valore di $[\text{Cu}^{2+}]$ nella soluzione e ciò, in pratica, provoca la scomparsa di $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ che è sostituito dall'idrossocomplesso mononucleare $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{aq})$. Grafici del tipo presentato forniscono la massima e più diretta informazione sulle conseguenze chimiche del meccanismo d'idrolisi di un catione, in quanto essi consentono di leggere quale sia la concentrazione di equilibrio di ciascun idrossocomplesso nella soluzione di interesse ad un dato pH. La loro utilità è enormemente aumentata dal fatto che essi possono facilmente essere generati con il programma *WinComplex* allegato a questa trattazione, che contiene anche un database da cui si possono estrarre e visualizzare i meccanismi d'idrolisi di un gran numero di cationi comuni.

ESEMPIO I

Il catione Fe^{3+} , in acqua, è un acido che si dissocia secondo le reazioni da (I) a (VI):

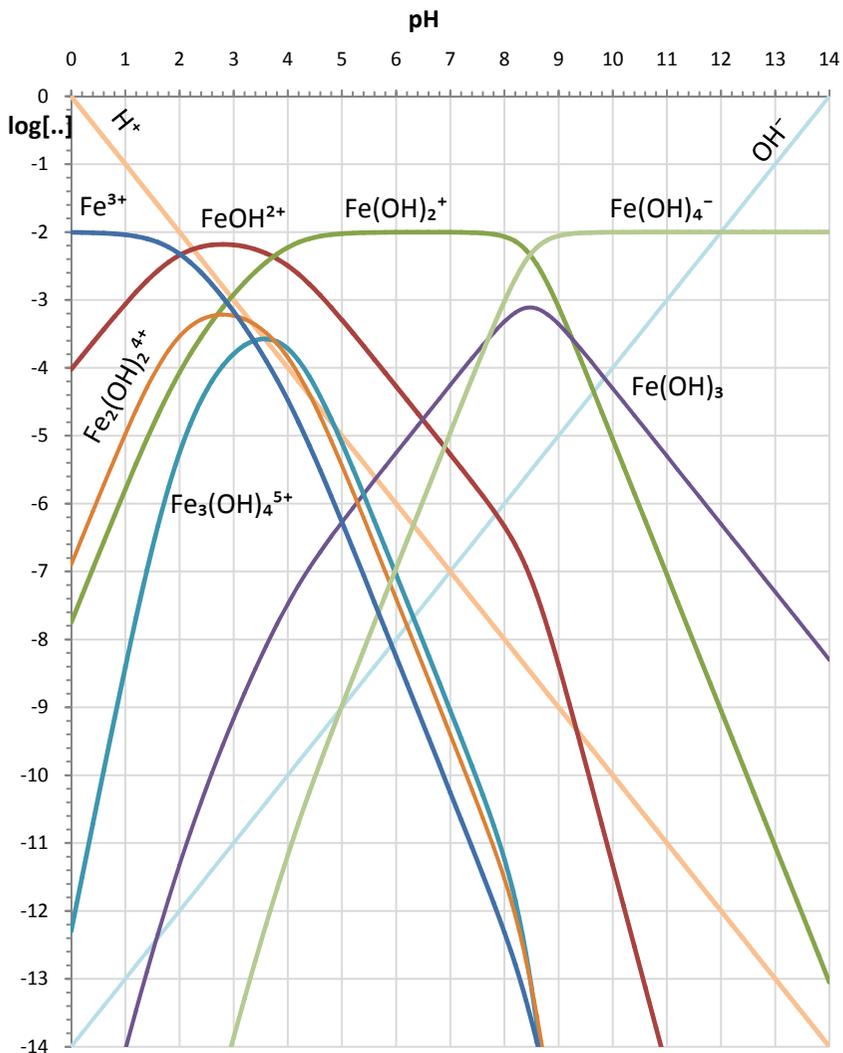
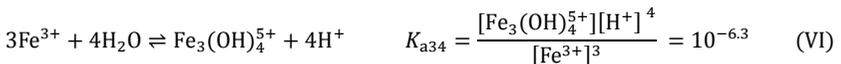
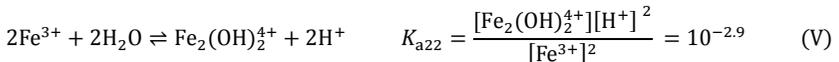
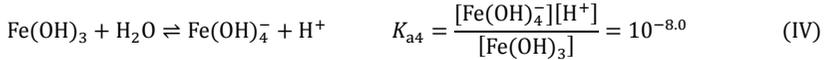
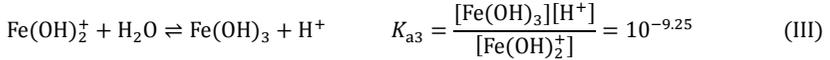
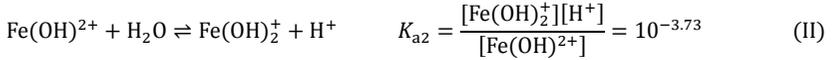
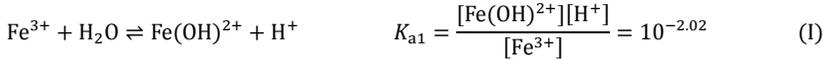
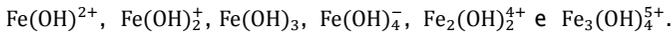


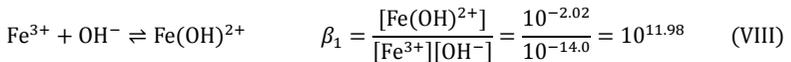
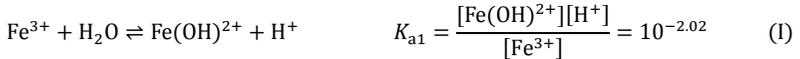
Figura 2.5 – Presentazione grafica dei risultati di uno scan di pH eseguito su una soluzione 0.01 M di Fe^{3+} (senza includere la reazione di precipitazione di $Fe(OH)_3(s)$).



Calcolare le costanti di formazione β_{mx} dei sei idrossocomplessi:



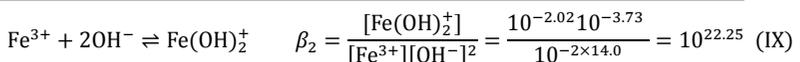
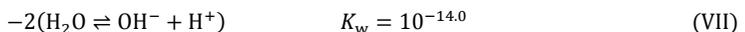
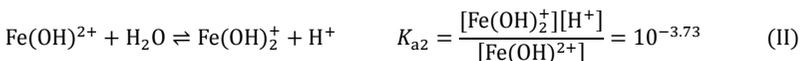
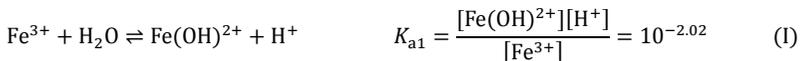
β_1 è la costante di equilibrio della reazione (VIII) che, come si vede dallo schema sotto, si ottiene combinando la reazione di dissociazione acida (I) con il prodotto ionico dell'acqua:



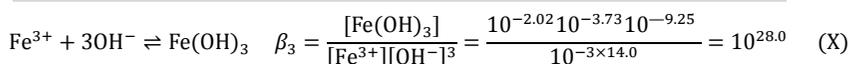
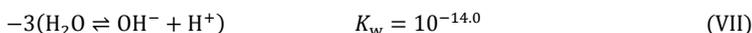
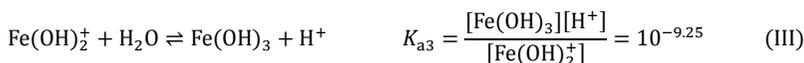
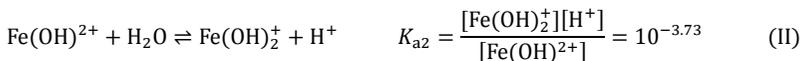
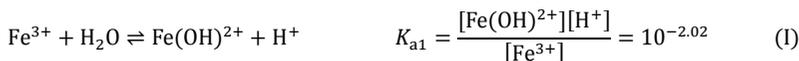
La costante di stabilità del complesso $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ è quindi il rapporto fra K_{a1} e il prodotto ionico dell'acqua, che è quanto si vede nella relazione (VIII).

Facendo le appropriate combinazioni delle costanti di dissociazione K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} e K_{a4} con il prodotto ionico dell'acqua si possono ottenere β_2 , β_3 e β_4 .

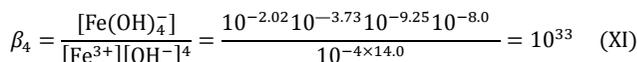
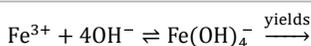
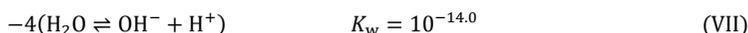
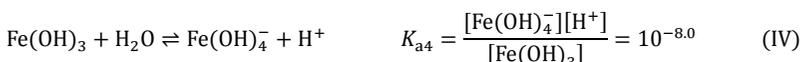
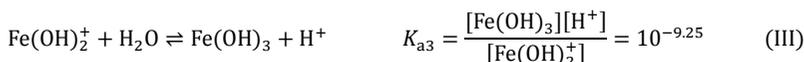
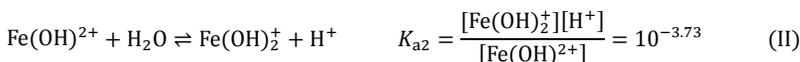
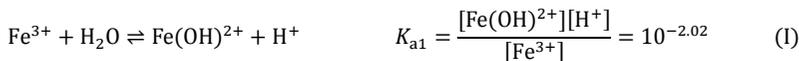
Per β_2 si ha:



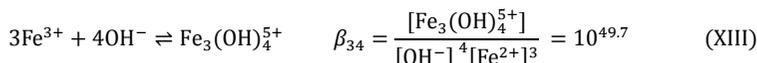
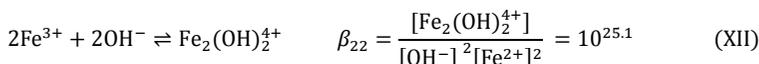
Per β_3 si ha:



Per β_4 si ha:



Analogamente combinando le reazioni (V) e (VI) con il prodotto ionico dell'acqua si ottengono le costanti di formazione dei complessi polinucleari:



Nella Figura 2.5 si può vedere la chimica che è celata dietro le costanti di formazione di idrossocomplessi calcolate sopra. Si può vedere che il catione Fe^{3+} è un acido di forza considerevole e gli idrossocomplessi sono formati già a pH acidi. A

$\text{pH} \geq 2$ prevale già l'idrossocomplesso FeOH^{2+} . Alla concentrazione rappresentata (0.01 M), le specie polinucleari rappresentano una frazione piccola del ferro in soluzione. Il prodotto di solubilità di $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ è solo $\approx 10^{-38}$, e ciò implica che dalla soluzione rappresentata in Figura 2.5 precipiterà ben presto l'idrossido già a pH acidi.

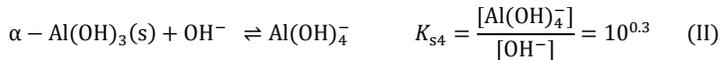
////

ESEMPIO II

L'idrossido di alluminio $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ esiste in due forme cristalline $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ (gibbsite) e $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ (bayerite). La gibbsite è la fase stabile a temperatura ambiente. Il suo prodotto di solubilità è:

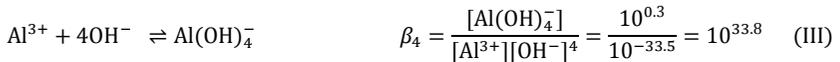
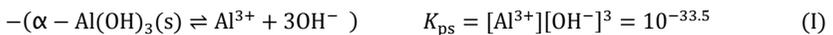
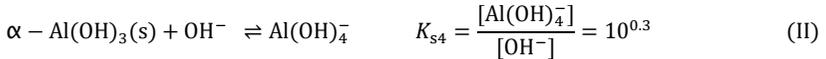


La solubilità dell'alluminio idrossido in soluzioni alcaline è proporzionale alla concentrazione di OH^- poiché la reazione di dissoluzione è:



Valutare la costante di stabilità β_4 dell'idrossocomplesso $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

Sottraendo la reazione (I) dalla (II) si ottiene:



L'idrossido di alluminio è un *idrossido anfotero*, cioè esso, oltre ad essere solubile in acidi, ha anche una cospicua solubilità in alcali. Si può vedere che il comportamento anfotero dell'alluminio è dovuto alla formazione dell'idrossocomplesso anionico $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (alluminato). Ciò si può anche dedurre dalla Figura 2.6, che rappresenta la precipitazione di $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ durante uno scan di pH di una soluzione 0.01 molare di alluminio. Si vede che a $\text{pH} \cong 7$, restano nella soluzione solo tracce di alluminio, sotto forma dell'idrossocomplesso neutro $\text{Al}(\text{OH})_3$. Da $\text{pH} = 7$ in poi, la solubilità aumenta a causa della formazione dell'alluminato, ed ha raggiunto valori superiori a 0.01 M a pH intorno a tredici.

////

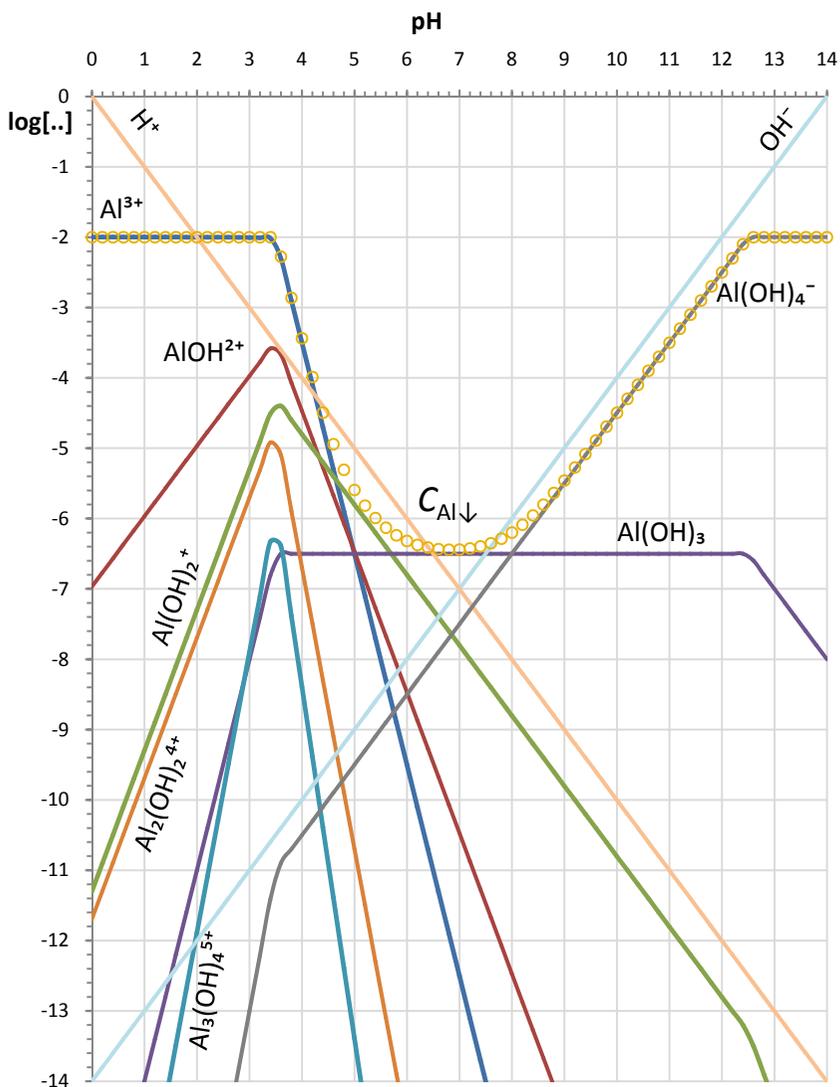


Figura 2.6 – Precipitazione della gibbsite durante lo scan di pH di una soluzione 0.01 M di Al^{3+} . La curva con l'indicatore "o" rappresenta la concentrazione totale di alluminio nella soluzione, C_{Al} . L'idrolisi dell'alluminio è particolarmente complessa e nelle soluzioni idrolizzate di alluminio sono presenti numerosi idrossocomplessi polinucleari, alcuni dei quali contengono fino a tredici ioni Al^{3+} ($Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$).

2.4 Complessi con leganti diversi da OH⁻.

2.4.1 Reazioni di protonazione del legante

Per trasformare l'acquione in un complesso con un generico legante sarà, in generale, necessario aggiungere alla soluzione del catione il legante, o viceversa. Questo generico legante sarà indicato con L. Il legante, L, è, in generale, una base e, quindi, prima di considerare l'eventuale formazione di complessi con il catione, occorre prendere atto del fatto che esso può essere protonato. Si può pensare che le reazioni di protonazione del legante siano reazioni di formazione di complessi con il catione H⁺. Una reazione di protonazione del legante è della forma generale (2.19):



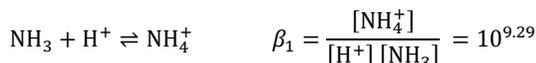
← reazione generale di protonazione del legante, L. Il coefficiente h è un intero. →

La costante di equilibrio della generale reazione di protonazione di un legante sarà indicata con β_h ed è espressa dalla relazione (2.20):

$$\beta_h = \frac{[H_hL]}{[H^+]^h [L]} \quad (2.20)$$

← costante di protonazione β_h del legante, L →

Il numero di reazioni di protonazione del legante, che occorrerà considerare, dipende dalla natura del legante. Per un legante dotato di un singolo atomo donatore vi è un'unica reazione di protonazione possibile. Questo è, per esempio, il caso dell'ammoniaca per cui l'unica reazione di protonazione da considerare è la seguente:



Si può vedere che la costante di protonazione dell'ammoniaca è uguale al reciproco della costante di dissociazione acida dello ione ammonio. Il caso più semplice è quello di un legante che è la base coniugata di un acido forte. In tal caso nessuna reazione di protonazione è, evidentemente, possibile. Sotto questo caso sono compresi, tra l'altro, gli alogenuri (Cl⁻, Br⁻ e I⁻).

All'aumentare del numero di atomi donatori del legante, aumenta anche il numero di reazioni di protonazione, poiché ciascuna coppia di elettroni di ciascun atomo donatore può essere sia impiegata per formare un legame di coordinazione con il metallo sia per formare un legame con il protone.

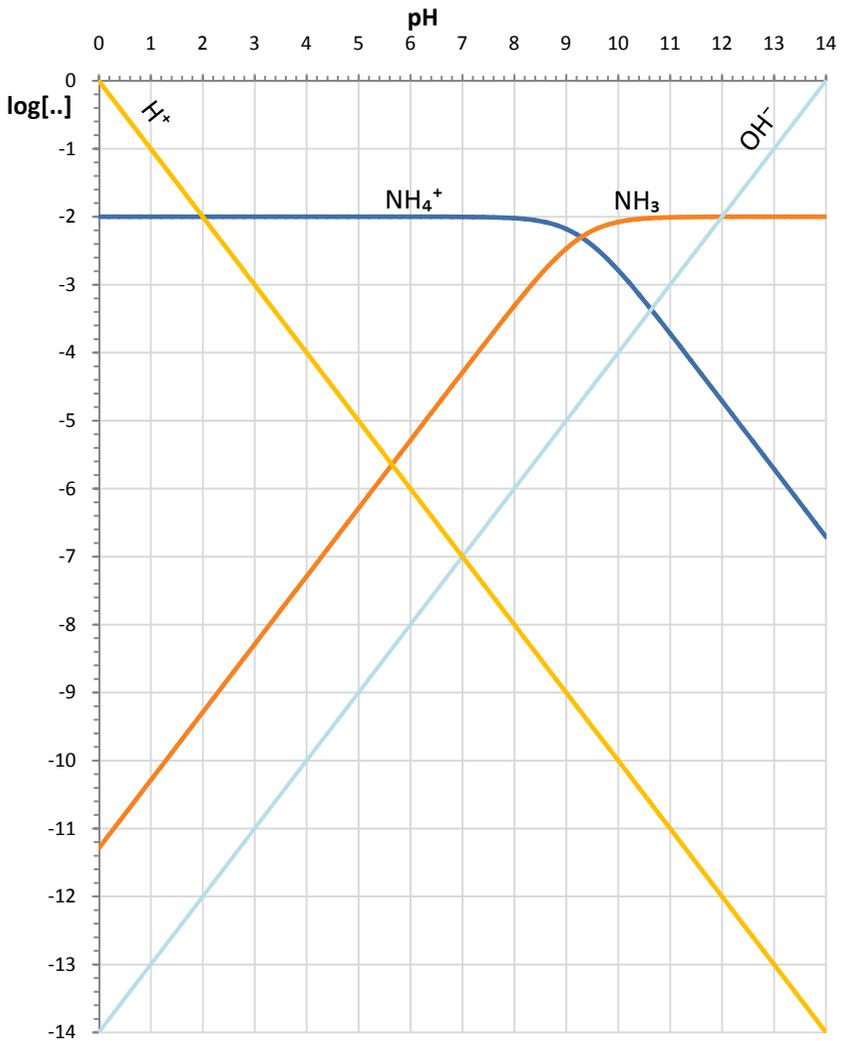


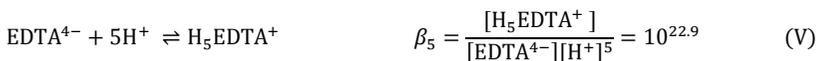
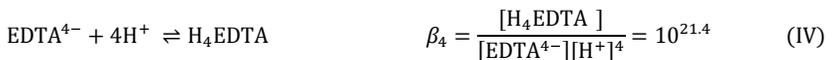
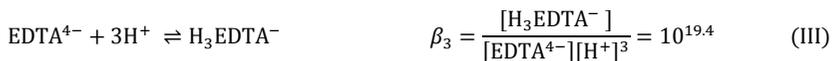
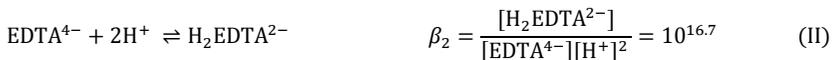
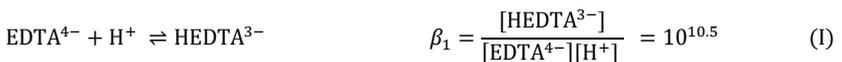
Figura 2.7 – Rappresentazione di uno scan di pH eseguito su una soluzione 0.01 M del legante monodentato NH_3 per presentare le sue proprietà AcidoBase.

Le proprietà AcidoBase di un legante possono essere convenientemente presentate simulando uno scan di pH di una soluzione che contiene un'assegnata concentrazione analitica del legante. Durante lo scan, è calcolata la concentrazione di equilibrio, [...], di ciascuna delle specie presenti nella soluzione, derivate dalla protonazione del legante. I risultati di uno scan di pH possono essere presentati in vario modo. Tuttavia, il modo più diretto è quello di costruire un *grafico logaritmico AcidoBase* del legante. In un grafico logaritmico AcidoBase il log della concentrazione calcolata, di ciascuna specie all'equilibrio, $\log[\dots]$, è riportato in funzione del pH. Nella Figura 2.7 e nella Figura 2.8 sono presentati i grafici logaritmici AcidoBase di soluzioni 0.01 molare, rispettivamente di NH_3 e EDTA^{4-} .

Dal confronto di questi due grafici, si può facilmente dedurre che un legante multidentato è, come facilmente prevedibile, da un punto di vista AcidoBase, un'entità molto più complessa di un legante monodentato. Nelle Figure 2.7 si può vedere che, diminuendo il pH al di sotto di ≈ 9.3 , l'ammoniaca è trasformata nel suo acido coniugato, NH_4^+ , che è praticamente l'unica specie presente in soluzioni acide. Il comportamento di EDTA^{4-} in Figura 2.8 è più complesso. Infatti, per $\text{pH} \lesssim 10$, EDTA^{4-} è trasformato in specie protonate secondo la sequenza: $\text{EDTA}^{4-} \rightarrow \text{HEDTA}^{3-} \rightarrow \text{H}_2\text{EDTA}^{2-} \rightarrow \text{H}_3\text{EDTA}^- \rightarrow \text{H}_4\text{EDTA} \rightarrow \text{H}_5\text{EDTA}^+ \rightarrow \text{H}_6\text{EDTA}^{2+}$. Tuttavia, le specie con carica positiva esistono in concentrazioni apprezzabili solo ai pH più bassi e possono, in generale, essere ignorate.

ESEMPIO I

L' EDTA^{4-} è una base che può essere protonata con le seguenti costanti di protonazione, β_n :



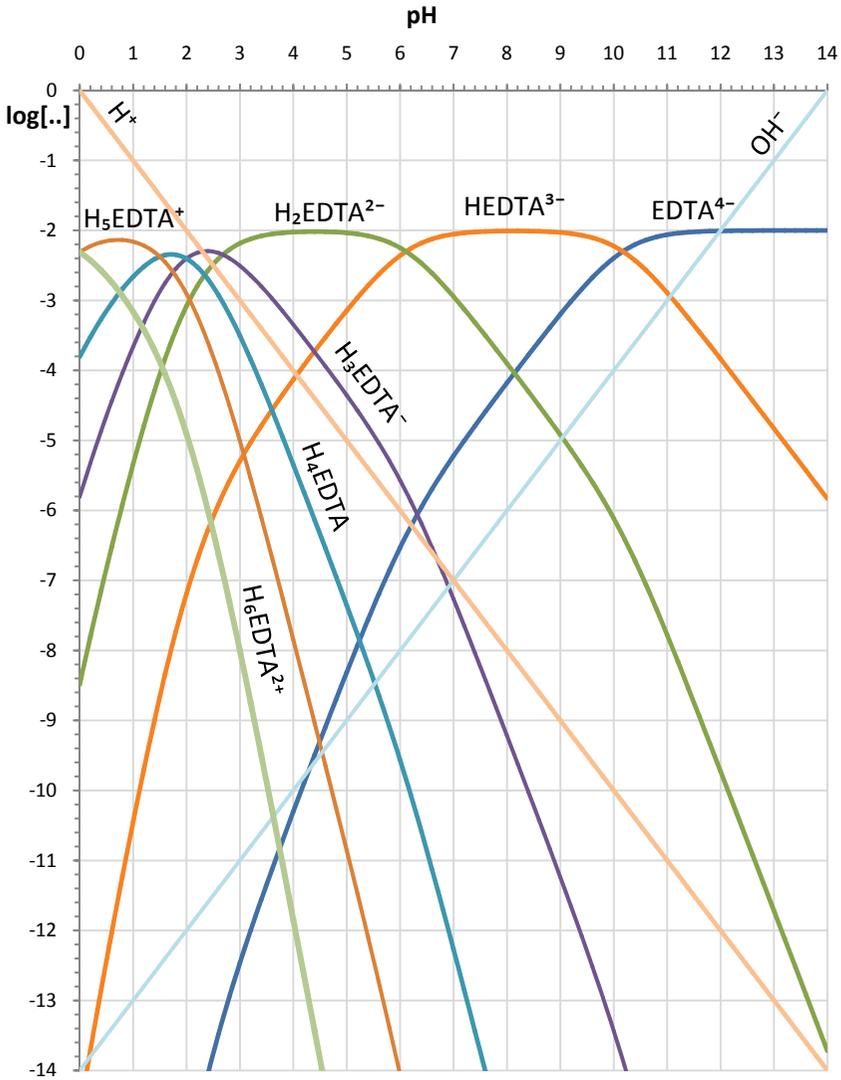
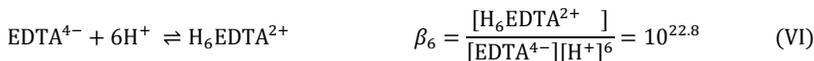


Figura 2.8 - Rappresentazione grafica di uno scan di pH eseguito su una soluzione 0.01 M del legante multidentato $EDTA^{4-}$ per presentare le sue proprietà AcidoBase.



Calcolare le costanti di dissociazione acida di $\text{H}_6\text{EDTA}^{2+}$ (i.e., K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} , K_{a4} , K_{a5} , K_{a6}).

La prima costante di dissociazione acida di $\text{H}_6\text{EDTA}^{2+}$, K_{a1} , è data dal rapporto fra β_5 e β_6 . Infatti, la reazione di dissociazione acida di $\text{H}_6\text{EDTA}^{2+}$, si ottiene sottraendo dalla reazione (V) la reazione (VI). In tal modo si ha:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_5\text{EDTA}^+][\text{H}^+]}{[\text{H}_6\text{EDTA}^{2+}]} = \frac{10^{22.9}}{10^{22.8}} = 10^{0.1} \quad (\text{VII})$$

Analogamente la seconda costante di dissociazione, K_{a2} , è il rapporto fra β_4 e β_5 . Si ha:

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_4\text{EDTA}][\text{H}^+]}{[\text{H}_5\text{EDTA}^+]} = \frac{10^{21.4}}{10^{22.9}} = 10^{-1.5} \quad (\text{VIII})$$

La terza costante di dissociazione, K_{a3} , è il rapporto fra β_3 e β_4 . Si ha:

$$K_{a3} = \frac{[\text{H}_3\text{EDTA}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_4\text{EDTA}]} = \frac{10^{19.4}}{10^{21.4}} = 10^{-2.0} \quad (\text{IX})$$

La quarta costante di dissociazione, K_{a4} , è il rapporto fra β_2 e β_3 . Si ha:

$$K_{a4} = \frac{[\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{EDTA}^-]} = \frac{10^{16.7}}{10^{19.4}} = 10^{-2.7} \quad (\text{X})$$

La quinta costante di dissociazione, K_{a5} , è il rapporto fra β_1 e β_2 . Si ha:

$$K_{a5} = \frac{[\text{HEDTA}^{3-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}]} = \frac{10^{10.5}}{10^{16.7}} = 10^{-6.2} \quad (\text{XI})$$

Infine, si vede immediatamente che la sesta e ultima dissociazione dell'acido $\text{H}_6\text{EDTA}^{2+}$, corrisponde alla reazione inversa della reazione (I). Quindi, si ha:

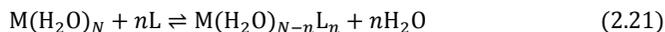
$$K_{a6} = \frac{[\text{EDTA}^{4-}][\text{H}^+]}{[\text{HEDTA}^{3-}]} = \frac{1}{10^{10.5}} = 10^{-10.5} \quad (\text{XII})$$

L'acido $\text{H}_6\text{EDTA}^{2+}$ ha allora: $pK_{a1} = -0.1$, $pK_{a2} = 1.5$, $pK_{a3} = 2.0$, $pK_{a4} = 2.7$, $pK_{a5} = 6.2$, $pK_{a6} = 10.5$. I valori di pK_a si possono facilmente leggere dal grafico logaritmico AcidoBase dell'EDTA di Figura2.8: il valore di un dato pK_{a_i} coincide con l'ascissa del punto di incontro delle curve delle due specie coniugate connesse dalla reazione di dissociazione acida.

////

2.4.2 Reazioni di formazione di complessi fra un catione metallico, M, e un legante esterno, L

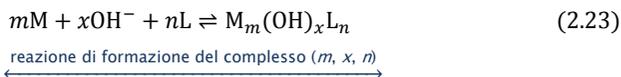
A causa del decorso contestuale delle reazioni di formazione di idrossocomplessi del catione e di protonazione del legante, la semplice aggiunta di un legante ad una soluzione di un catione metallico non è, in sé e per sé, una condizione sufficiente per creare nuovi complessi (infatti, come si vedrà, ciò dipende da molti fattori). Il generico legante, L, sarà chiamato *legante esterno*. Il legante esterno può essere una molecola neutra o un anione ma per semplicità di scrittura, in quel che segue, la carica verrà in generale sottintesa. Tuttavia, in astratto, se nuovi complessi sono formati, essi saranno i prodotti di *reazioni di formazione di complessi*, nel corso delle quali una o più molecole di acqua di coordinazione dell'acquocatione sono sostituite da altrettanti legami di coordinazione con atomi donatori del legante esterno. Infatti, le reazioni di formazione di complessi in acqua sono *reazioni di sostituzione* dell'acqua coordinata da parte del legante esterno (analogamente alle reazioni di sostituzione dell'acqua da parte dell'idrossile per formare idrossocomplessi). Quindi, la generale reazione di formazione di complesso del catione con il legante esterno sarà del tipo:



Anche la scrittura delle reazioni di formazione di complessi fra un catione e un legante esterno può essere abbreviata sottintendendo l'acqua. Reazioni del tipo (2.21) sono correntemente scritte nel seguente modo abbreviato:



La reazione (2.22) non è la forma più generale di reazione di formazione di complesso, e non può rendere conto della varietà di complessi che si possono talvolta osservare, per due ordini di ragioni. Da un lato, i complessi di un catione metallico con un dato legante esterno possono essere polinucleari. Dall'altro, è completamente possibile che si formino specie in cui alcune delle molecole di acqua dell'acquocatione sono sostituite dal legante esterno, L, e altre dallo ione idrossile, OH⁻. Ciò conduce a *specie miste* che hanno la composizione generale $M_m(OH)_xL_n$ e che sono formate attraverso la reazione generale (2.23):



Applicando la Legge di Azione di massa alla generale reazione (2.23) di formazione di complesso fra un catione e il legante esterno si ha:

$$\beta_{mxcn} = \frac{[M_m(OH)_xL_n]}{[M]^m[OH^-]^x[L]^n} \quad (2.24)$$

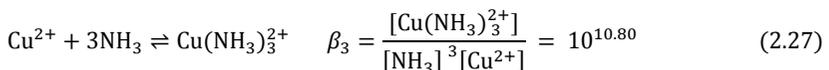
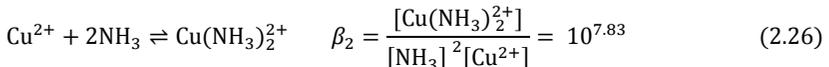
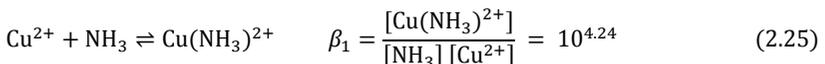
definizione della costante di formazione del complesso (m, x, n)
 \longleftrightarrow

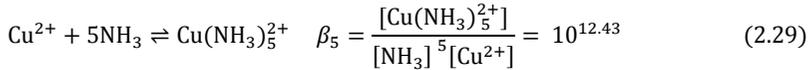
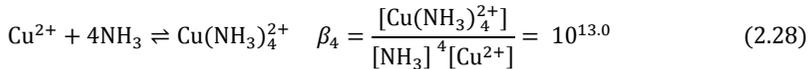
La specie $M_m(OH)_xL_n$ può essere univocamente identificata attraverso la tripletta di interi (m, x, n), cosicché ci si può riferire ad essa come la specie (m, x, n). La costante di equilibrio, β_{mxcn} della reazione (2.23), definita dalla relazione (2.24), è detta *costante di formazione del complesso* (m, x, n). Specie mononucleari, che contengono solo il legante esterno, saranno rappresentate da triplette del tipo ($1, 0, n$) e saranno formate attraverso reazioni del tipo (2.22). La costante di formazione di una tale specie mononucleare pura può essere rappresentata semplicemente con il simbolo β_n , qualora ciò non crei equivoci. Si può anche considerare che la generale reazione di formazione di idrossocomplesso (2.5) sia un caso particolare della reazione (2.23), che si ottiene ponendo $n = 0$. In tal modo, si possono specificare gli idrossocomplessi con triplette del tipo ($m, x, 0$).

In generale, le reazioni di formazione di complessi, fra un dato catione e un dato legante, saranno numerose poiché è facilmente prevedibile, ed è anche normalmente osservato, che una, due ... o tutte le molecole di acqua dell'acquocazione siano sostituite dal legante esterno per formare complessi mononucleari puri, ML_n . Inoltre, la formazione di complessi polinucleari, M_mL_n e di specie miste $M_m(OH)_xL_n$ sono eventi tutt'altro che rari.

In ogni caso, l'elenco di tutte le reazioni di formazione di complessi osservate fra un dato catione e il legante esterno, e delle corrispondenti costanti di formazione, costituisce il *meccanismo di formazione di complessi*.

In casi semplici, un meccanismo di formazione di complessi può esporre solo reazioni di formazione di complessi puri mononucleari. Questo è, per esempio, il caso del meccanismo di formazione di complessi fra Cu^{2+} e NH_3 presentato sotto:

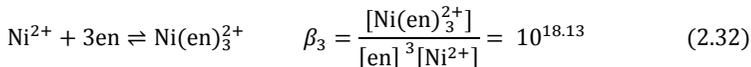
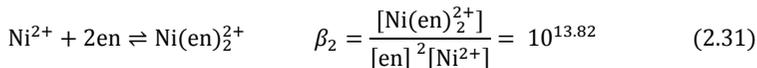
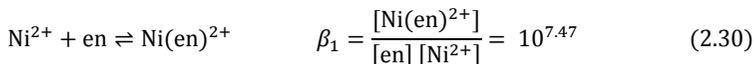




← meccanismo di formazione di complessi fra Cu^{2+} e NH_3 →

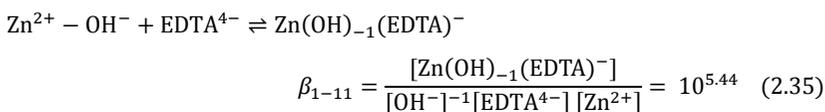
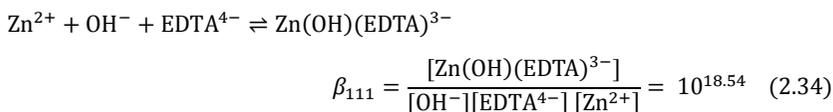
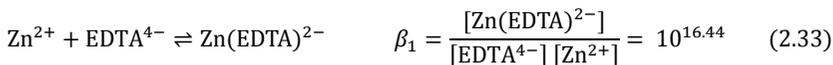
Meccanismi di formazione di complessi analoghi con l'ammoniaca sono anche esibiti da vari altri cationi di transizione fra cui Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pd^{2+} , Fe^{2+} , etc.. Ciò è in verità facilmente prevedibile, in quanto l'ammoniaca dispone di una sola coppia di elettroni solitari e può formare un singolo legame di coordinazione.

Anche l'etilediammina, en (= $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), reagisce con numerosi cationi formando esclusivamente complessi mononucleari. Per esempio, il meccanismo di formazione di complessi fra Ni^{2+} ed etilediammina è il seguente:



← meccanismo di formazione di complessi fra Ni^{2+} e etilediammina →

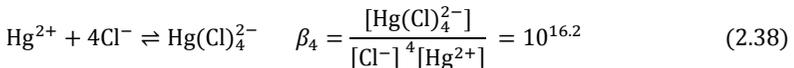
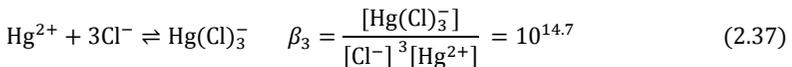
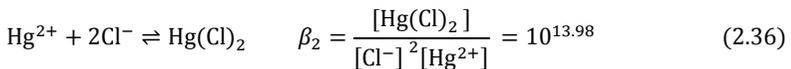
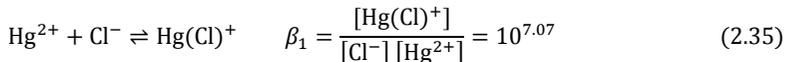
Analogamente, il meccanismo di formazione di complessi fra Zn^{2+} e EDTA^{4-} espone solo specie mononucleari:



← meccanismo di formazione di complessi fra Zn^{2+} e EDTA^{4-} →

Un gran numero di cationi metallici reagisce con l'EDTA seguendo un meccanismo di formazione di complessi qualitativamente molto simile a quello fra Zn^{2+} e EDTA, benché, naturalmente, il valore delle costanti di formazione dipenda dal particolare catione.

Le costanti di formazione dei complessi del catione con il legante esterno si possono interpretare in termini della stabilità del corrispondente complesso. La stabilità del complesso aumenta all'aumentare del valore della sua costante di formazione. Un'enorme mole di lavoro è stata necessaria per chiarire i meccanismi di formazione di complessi dei cationi metallici con una sterminata schiera di leganti, e lo studio comparato dei dati ha, in parte, chiarito i fattori che regolano la stabilità dei complessi metallici. Nel miniDataBase dell'Appendice2 sono presentati i meccanismi di formazione di complessi di un certo numero di leganti con comuni cationi che sono d'interesse per la presente trattazione. Si può giudicare, dal valore delle costanti di formazione esposte nei meccanismi presentati sopra e nell'appendice, che l'ammoniaca, l'etilendiammina e l'EDTA sono buoni leganti per molti cationi. Ciò è facile da spiegare poiché l'efficacia di un legante è spesso correlata alla sua forza come base (che esprime la sua capacità di legare il protone). Come guida generale, un legante che è una base forte sarà anche in grado di stabilire forti legami di coordinazione con i cationi metallici, specialmente con quelli più piccoli che sono più simili al protone. Per esempio, il cloruro è una base molto più debole dell'ammoniaca, e ciò lascia intuire che anche i legami di coordinazione fra il cloruro e i cationi metallici debbano essere più deboli di quelli dell'ammoniaca. Tuttavia, questo tipo di inferenza va usato con molta cautela poiché vi sono molte eccezioni. Per esempio, a dispetto del fatto che il cloruro è una base estremamente debole ed un legante blando per molti cationi, i complessi di Hg^{2+} con il cloruro hanno una considerevole stabilità, come si può dedurre dal seguente meccanismo di formazione di complessi:



Quando si esamina il meccanismo di reazione di un dato metallo con un dato legante, si trova, pressoché invariabilmente, che le costanti di stabilità, β_n , aumentano all'aumentare di n . E' facile riscontrare un tale andamento confrontando i valori delle costanti di formazione dei complessi di Cu^{2+} , Ni^{2+} e Hg^{2+} con NH_3 , etilendiammina, Cl^- e OH^- riportati sopra. Ciò si può comprendere se si tiene conto del fatto che la costante di equilibrio di una reazione riflette la variazione standard di energia libera di Gibbs, ΔG^0 , che si verifica nel trasformare i reagenti in prodotti sotto condizioni standard.

Sia ΔG^0_1 la variazione standard di energia libera per la formazione del complesso 1:1 del metallo M con il legante esterno L secondo la reazione (2.39):



La variazione di energia libera standard della reazione (2.40), di formazione del complesso 1: n potrebbe, in astratto, essere $n \times \Delta G^0_1$:



Infatti, la reazione (2.40) ripete n volte il processo della reazione (2.39), cioè la sostituzione di una molecola di acqua di coordinazione con il legante L. Se tale ipotesi è completamente verificata, allora, a causa della relazione logaritmica fra la costante di equilibrio di una reazione e la sua variazione standard di energia libera, si dovrebbe avere:

$$\Delta G^0_n = n \times \Delta G^0_1 \quad \xrightarrow{\text{yields}} \quad \beta_n = (\beta_1)^n \quad (2.41)$$

Secondo la relazione (2.41), la reazione di formazione del complesso 1: n , di un dato catione metallico con un dato legante, dovrebbe avere una costante di formazione pari alla costante di formazione del primo complesso elevata alla n -esima potenza. In virtù del fatto che le costanti di stabilità hanno di norma valori $\gg 1$, ciò implica un rapido aumento della costante β_n al crescere di n . Si può costatare facilmente, dai meccanismi di formazione di complessi riportati sopra e in appendice, che le cose non stanno esattamente come previsto dalla relazione (2.41), specialmente per i valori alti di n . Tuttavia, ciò è comprensibile, poiché l'ipotesi che la reazione (2.40) produca una diminuzione di energia libera standard pari a n volte la diminuzione osservata nella reazione (2.39), non può essere vera in assoluto, a causa, principalmente, dell'operare di due fattori. Il primo è di natura puramente statistica (o *entropica*), e attiene al fatto che la formazione del primo legame di coordinazione, del catione metallico con il legante L, è molto più probabile che non la formazione dei legami successivi. Il primo legante ha N posizioni disponibili per

formare un legame di coordinazione M-L, mentre i successivi ne hanno solo $N - n + 1$. Anzi, il legame del n -esimo legante avviene su una sfera di coordinazione che contiene già $n - 1$ leganti, i quali possono essere persino dissociati. In definitiva, l'entrata del n -esimo legante è statisticamente (i.e., *entropicamente*) sfavorita rispetto al primo, sia perché vi sono solo $N - n + 1$ posizioni disponibili, sia perché la formazione di un nuovo legame può essere accompagnata dalla dissociazione contestuale di un legante legato da una delle $n - 1$ posizioni occupate. Quindi, già da questo onnipresente effetto entropico noi dobbiamo dedurre che in generale si avrà più verosimilmente:

$$\beta_n < (\beta_1)^n \quad (2.42)$$

Accanto all'effetto entropico, lungo un meccanismo di formazione di complessi di solito operano effetti *entalpici*, che portano a un'ulteriore diminuzione del rapporto fra costanti di formazione successive. Se il legante è un anione (i leganti cationici sono rari), la sostituzione dell'acqua di coordinazione con l'anione porta gradualmente a un accumulo di carica negativa sul complesso, che, naturalmente, ostacola il legame di ulteriori leganti all'aumentare di n . Un analogo effetto entalpico è prodotto se il legante è una molecola ingombrante, poiché per alti valori di n vi è repulsione sterica fra i leganti legati. Tenendo conto degli sfavorevoli effetti entropici ed entalpici, che modificano sostanzialmente le previsioni della relazione (2.41), e con possibili variazioni da caso a caso, le costanti di formazione consecutive seguono spesso una sequenza del tipo:

$$\beta_1 \ll \beta_2 \ll \beta_3 < \beta_4 \cong \beta_5 \cong \beta_6 \quad (2.43)$$

I meccanismi di formazione di complessi dei cationi metallici con leganti multidentati sono invariabilmente più semplice ed espongono un minor numero di reazioni. Ciò è confermato dai meccanismi di formazione di complessi di Ni^{2+} con etilendiammina e di Zn^{2+} con EDTA^{4-} riportati sopra.

In pratica EDTA^{4-} forma un singolo complesso mononucleare con la stragrande maggioranza dei cationi. Tuttavia, uno dei legami di coordinazione fra il catione metallico e l'EDTA può essere sostituito con un legame di coordinazione con OH^- , formando il *complesso basico* $\text{M}(\text{OH})(\text{EDTA})$. O il legante può essere protonato a uno dei siti di coordinazione formando il *complesso acido* $\text{M}(\text{OH})_{-1}(\text{EDTA})$.

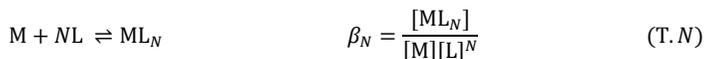
Prego nota che, poiché formalmente il reagente OH^- equivale a $-\text{H}^+$ (ricorda che OH^- è una specie formata dalla reazione $\text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{OH}^-$) il complesso $\text{M}(\text{OH})_{-1}(\text{EDTA})$ si ottiene per protonazione di MEDTA e si può equivalente-

mente scrivere MHEDTA (infatti, $M(OH)_{-1}(EDTA)$ e MHEDTA differiscono solo per una molecola di H_2O , il che è irrilevante dal punto di vista stechiometrico). Tuttavia, le costanti di formazione di $M(OH)_{-1}(EDTA)$ e MHEDTA differiscono per il fattore K_w (i.e., prodotto ionico dell'acqua).

ESEMPIO I

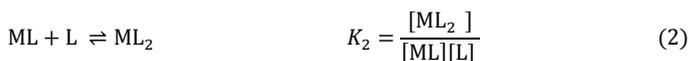
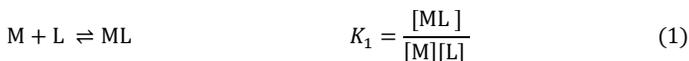
La formazione di complessi in acqua può essere riguardata come un processo graduale, in cui l'acqua coordinata al catione metallico è gradualmente sostituita dal legante esterno. Infatti, un tale processo graduale è molto più probabile della cattura contemporanea di tutti i leganti.

Per esempio, la reazione di formazione di complessi in cui tutta l'acqua di coordinazione è sostituita dal legante esterno si scriverà:

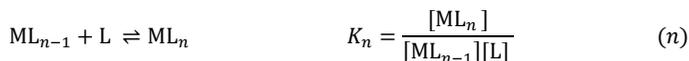


in cui N è il numero di coordinazione del catione. La reazione di formazione di complesso (T.N) può essere pensata come la somma di N reazioni parziali, in cui, in ogni step, una singola molecola di acqua di coordinazione è sostituita con un legame di coordinazione con il legante esterno.

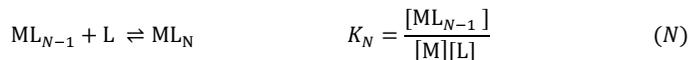
Decomponendo la reazione (T.N) in N steps successivi si ha:



.....

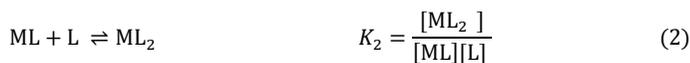
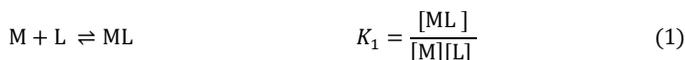


.....

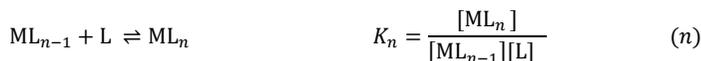


Le reazioni di formazione graduale di complessi da (1) a (N) sono un modo alternativo di scrivere il meccanismo di formazione di complessi del catione M con il legante L. Le costanti di equilibrio K_n che compaiono in questo meccanismo sono dette *costanti graduali di formazione di complesso*. Qual è la relazione fra le costanti graduali K_n e le costanti globali di formazione, β_n ?

Se si sommano n reazioni graduali di formazione di complessi, si ha:



.....



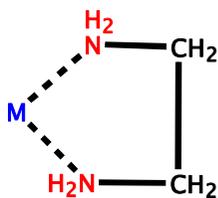
La costante di equilibrio della reazione (T.n), che è la somma di n processi di sostituzione successiva di un legante, è, per definizione la costante di stabilità β_n . Quindi, β_n è il prodotto delle prime n costanti di formazione graduali, che è ciò che si vede nella relazione (T.n). In particolare: se $n=1$, si ha $\beta_1 = K_1$; se $n=2$, $\beta_2 = K_1 \times K_2$; se $n=3$, $\beta_3 = K_1 \times K_2 \times K_3$; etc...

Si deve capire che la formazione di complessi fra un catione e un legante esterno può essere descritta equivalentemente attraverso le costanti globali o graduali di formazione, poiché esse non sono fra loro indipendenti. ////

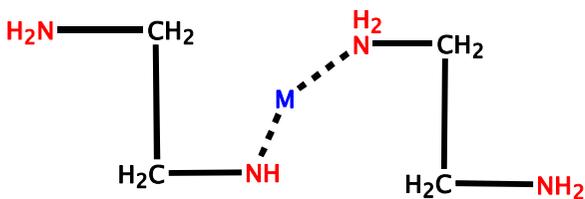
2.4.3 Effetto chelante

Un *legante polidentato* è un agente chimico che dispone, in una singola molecola, di due o più centri ricchi di elettroni in grado di formare legami di coordinazione con un singolo catione. I centri di legame dei leganti polidentati sono atomi di ossigeno, azoto, zolfo, etc..., della stessa natura di quelli dei leganti monodentati. Un legante polidentato è anche chiamato *chelante* a causa della caratteristica struttura “a tenaglia” dei risultanti complessi, che sono detti *chelati*. Grazie all’operare di un preciso principio termodinamico (che è noto come *effetto chelante*), un chelante impiega preferenzialmente i suoi siti di coordinazione per occupare le posizioni di coordinazione intorno ad un singolo catione metallico. Le alternative possibili, e cioè che il chelante impieghi i suoi centri di legame indipendentemente per coordinare cationi diversi (con la conseguente formazione di complessi polinucleari), o che due molecole del chelante coordinino lo stesso catione, sono *entropicamente* (statisticamente) sfavorite.

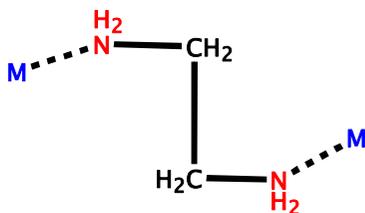
Per esempio, una molecola di etilendiammina, $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ (= en), può, in astratto, utilizzare le due coppie di elettroni basiche dei due atomi di azoto in differenti modi, come mostrato nella Figura 2.9. Tutti e tre i com-



(A) Etilendiammina in funzione chelante



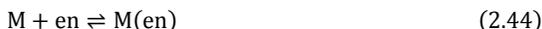
(B) Etilendiammina a ponte fra due cationi



(C) Etilendiammina come legante monodentato

Figura 2.9 – Possibili stechiometrie e strutture dei complessi del catione metallico, M, con il legante bidentato etilediammina.

plexi (A), (B) e (C) realizzano due legami di coordinazione M–NH₂ di energia paragonabile, e perciò ci si aspetterebbe che le soluzioni del catione metallico, M, e di etilendiammina contenessero una miscela dei complessi (A), (B) e (C). Tuttavia, il complesso (A) è largamente favorito poiché la reazione:



← una molecola di en che forma due legami con lo stesso catione (complesso (A)) →

comporta una variazione di *entropia* più positiva delle reazioni (2.45) e (2.46):



← due molecole di en che formano un singolo legame con il metallo (complesso (B)) →



← una molecole di en a ponte fra due cationi (complesso polinucleare (C)) →

Il complesso chelato M(en) è formato per cattura da parte del metallo, dal disordine prevalente nella soluzione, di una singola molecola di en, la quale stabilisce due legami di coordinazione. Per formare gli stessi due legami di coordinazione attraverso il complesso (B), M(en)(en), il metallo deve ripetere due volte il processo di cattura di una molecola di en, e ciò è statisticamente un processo meno probabile. Quindi, rispetto alla reazione (2.44), la reazione (2.45) è sfavorita. Analogamente, la reazione (2.44) è statisticamente più semplice da eseguire rispetto alla reazione (2.46). Secondo la reazione (2.46), il metallo, dopo aver catturato una molecola di en, deve poi, per stabilire gli stessi due legami di coordinazione presenti nel complesso chelato M(en), catturare, dal disordine della soluzione, un secondo catione metallico. Questa sequenza di due eventi ha una probabilità più bassa del semplice evento di cattura di una molecola di en da parte di un singolo ione metallico, i.e., la reazione (2.44). Il risultato netto è che le reazioni (2.45) e (2.46) sono sostanzialmente proibite, e il chelato M(en) largamente prevale sui complessi M(en)(en) e M₂(en).

Un complesso chelato inevitabilmente espone una struttura ciclica, ed è ben stipulato che gli anelli a cinque e a sei termini sono i più stabili. Ciò presuppone che gli atomi donatori nella struttura del chelante siano separati da tre o quattro legami covalenti. I leganti inorganici, di solito, non hanno dimensioni tali da soddisfare questa richiesta, e solo le molecole o ioni organici possono

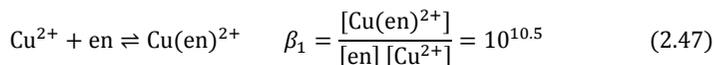
avere le dimensioni minime richieste per un'efficace chelazione del metallo. Naturalmente, è possibile immaginare strutture di leganti polidentati con diversi gruppi donatori, appropriatamente distanziati nella molecola, in grado di formare tre, quattro, cinque, etc..., legami di coordinazione con lo stesso catione metallico. Tali complessi esibiscono strutture contenenti diversi anelli a cinque o a sei termini fusi (o *interlocked*).

Benché, a un'attenta analisi, i singoli legami di coordinazione presenti in un complesso chelato policiclico siano della stessa natura, e di energia paragonabile ai legami dei semplici leganti monodentati inorganici, con lo stesso atomo donatore, i meccanismi di formazione di complessi che coinvolgono chelanti esibiscono due aspetti preminenti.

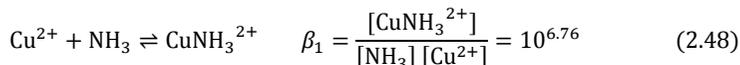
Il primo è che il numero di complessi prodotti all'equilibrio diminuisce via via che aumenta il numero di gruppi donatori sul chelante. Così, un chelante bidentato di norma forma al massimo $N/2$ differenti complessi, e un chelante tridentato solo $N/3$, etc... Per esempio, il nickel forma sei complessi con l'ammoniaca (i.e., $\text{Ni}(\text{NH}_3)_n^{2+}$, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6.$) ma solo tre complessi con l'etilendiammina (i.e., $\text{Ni}(\text{en})_n^{2+}$, $n = 1, 2, 3$). Al limite, un chelante potrebbe essere in grado di occupare tutte le posizioni di coordinazione intorno al metallo, e, in tal caso, verrebbe presumibilmente formata una sola specie di stechiometria 1:1.

Il secondo aspetto è che, poiché nella reazione di formazione del chelato più legami di coordinazione sono formati contemporaneamente, è possibile osservare valori delle costanti di formazione molto più elevati che non durante la formazione di complessi con leganti unidentati della stessa stechiometria. In aggiunta, l'*effetto chelante* anche opera nella direzione di un ulteriore aumento della stabilità dei complessi formati da un agente chelante.

Per esempio, se si considera la reazione:

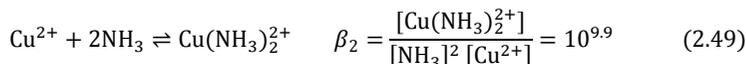


si trova che la costante di formazione del complesso $\text{Cu}(\text{en})^{2+}$ è $\beta_1 = 10^{10.5}$. Questa costante di formazione è ovviamente enormemente più grande della costante di formazione del complesso $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$:



con la stessa stechiometria e con lo stesso atomo donatore, per via del fatto che in $\text{Cu}(\text{en})^{2+}$ sono presenti due legami di coordinazione Cu-N, mentre in

CuNH_3^{2+} ve ne è uno solo. Ma, anche se si considera la diminuzione di energia libera standard della reazione:



in cui sono formati due legami Cu–N, come nella reazione di formazione di $\text{Cu}(\text{en})^{2+}$, si riscontrerà una diminuzione di energia libera standard maggiore nel caso della formazione di $\text{Cu}(\text{en})^{2+}$, che non nel caso di $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ (come si può dedurre dalle costanti di equilibrio delle reazioni (2.47) e (2.49)). Analogamente, il complesso $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$, che contiene tre anelli chelati a cinque termini di etilendiammina e sei legami di coordinazione azoto–nickel, ha una costante di formazione di 2×10^{18} , mentre il complesso $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, che ha ancora sei legami di coordinazione azoto–nickel, ma non contiene anelli chelati, ha una costante di formazione di 5.5×10^8 .

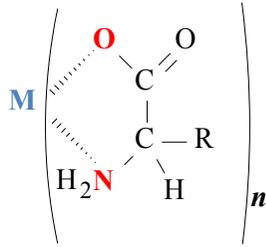
Questa diminuzione extra di energia libera (aumento della costante di stabilità), che si verifica per la formazione di un complesso chelato, rispetto ad un analogo complesso in cui lo stesso numero di legami di coordinazione è stabilito con un legante monodentato, recante lo stesso centro di coordinazione, è l'effetto chelante.

In sintesi, vi è un esteso sinergismo fra la semplificazione del meccanismo di formazione di complessi e l'aumento di stabilità dei complessi formati. Cioè, i meccanismi di formazione di complessi di metalli con i chelanti espongono un numero inferiore di reazioni e costanti di formazioni più elevate, dei meccanismi di formazione di complessi con leganti monodentati. Tale caratteristica è, come si vedrà più avanti, di fondamentale importanza per i metodi analitici che dipendono da una reazione di formazione di complesso.

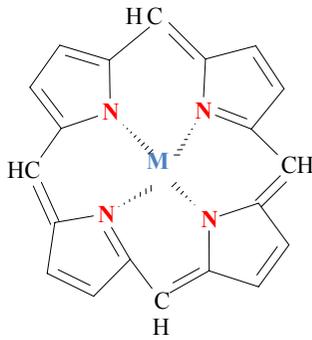
2.4.4 Chelanti naturali e sintetici

Un generico chelante ha una struttura aperta e flessibile che gli consente di formare complessi, stabilizzati dall'effetto chelante, in pratica indipendentemente dalla natura del catione metallico e dalla geometria di coordinazione di quest'ultimo. Ne consegue che in genere i chelanti sono agenti complessanti scarsamente selettivi.

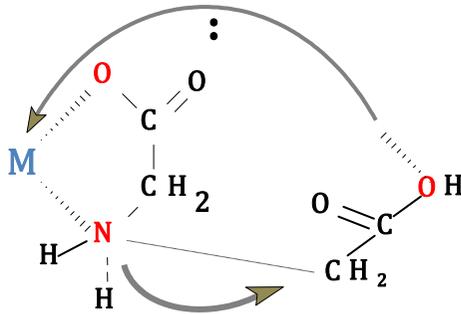
Per contro, molti leganti naturali, e specialmente biologici, sono chelanti specializzati, e, quasi sempre, esibiscono un'elevata, e talvolta estrema, selettività verso un particolare catione o gruppo di cationi. A un esame approfondi-



(A) Struttura dei complessi chelati degli amminoacidi



(B) Struttura dei complessi chelati dei metalli con il chelante ciclico porfirina



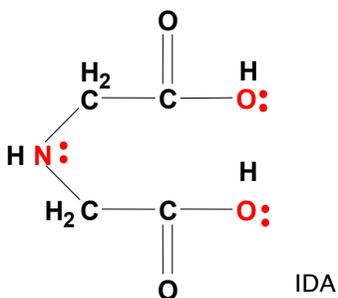
(C) Estensione del motivo strutturale della glicina

to, si trova che tali leganti invariabilmente esibiscono strutture rigide, con gli atomi donatori che occupano posizioni geometricamente fisse. I cationi metallici sono così discriminati in prima istanza sulla base della loro geometria di legame, che deve essere complementare a quella del sito indeformabile di coordinazione del chelante, e poi, eventualmente, sulla base delle dimensioni. I cationi troppo voluminosi saranno incapaci di penetrare il sito di coordinazione, e quelli troppo piccoli non saranno legati stabilmente, poiché i legami di coordinazione avranno lunghezze maggiori di quelle corrispondenti al minimo di energia. L'ingombro sterico nell'immediato intorno del sito di legame può produrre elementi complementari di selettività regolando l'accesso del catione al sito di legame. La rigidità e la geometria del sito di coordinazione sono riconosciute come importanti elementi di reale e generale selettività di un chelante. In astratto, sembra possibile progettare chelanti che esibiscano qualunque desiderato grado di selettività, e questo rappresenta un importante settore di ricerca della chimica di coordinazione.

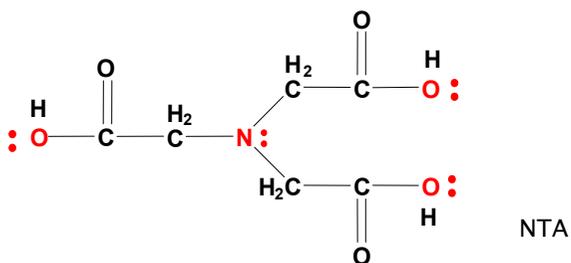
Gli amminoacidi, $\text{NH}_2\text{CHR}\text{COOH}$, che sono fra i più comuni chelanti incontrati nei sistemi naturali, sono leganti bidentati, che formano anelli eterociclici a cinque termini, e che sono in grado di complessare un gran numero di cationi (Figura 2.9A). La maggior parte dei meccanismi di reazione degli amminoacidi con vari metalli espongono due o tre specie di stechiometria ML , ML_2 e ML_3 (vedi l'amminoacido glicina nel miniDataBase dell'appendice).

Per contro, la porfirina, e i suoi derivati, offrono un esempio di chelante specializzato, capace di complessare solo un ristretto numero di cationi che siano in grado di adattarsi al suo indeformabile sito di coordinazione (Figura 2.9B). I leganti porfirinici costituiscono un gruppo di grande importanza nei sistemi biologici, dove fungono da trasportatori di ioni specifici (ionofori). Il motivo di base dei complessi della porfirina, con quattro anelli a sei termini interlocked, può essere variamente modulato attraverso opportune sostituzioni sugli anelli pirrolici, o addirittura inglobato nella struttura di una proteina, originando un gran numero di chelanti dotati di eccellente selettività. Può essere una fertile strategia cercare ispirazione dalla struttura e dalla funzione dei chelanti naturali per progettare *ex novo* strutture di leganti che realizzano un desiderato obiettivo.

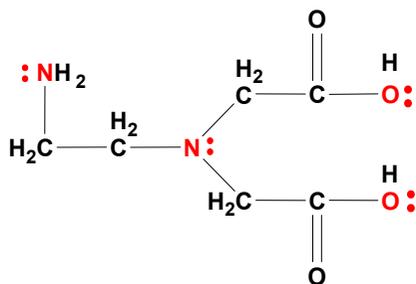
Infatti, un gruppo di chelanti sintetici di grande interesse si ottiene estendendo il motivo strutturale presente nell'amminoacido glicina. Chelanti, in grado di formare più anelli eterociclici a cinque termini fusi, si possono sintetizzare sostituendo gli atomi di idrogeno sull'azoto con radicali acetile,



(A) Struttura e siti di coordinazione dell'acido imminodiacetico (IDA)



(B) Struttura e siti di coordinazione dell'acido nitrilotriacetico



C) Struttura e siti di coordinazione dell'acido N-(2-amminoetil) imminodiacetico

Figura 2.10 – Strutture di alcuni chelanti sintetici

($-\text{CH}_2\text{COOH}$; Figura2.9C). Il primo rappresentante di questa strategia è l'acido imminodiacetico (IDA), che è un legante tridentato (Figura2.10A). L'IDA è una base trivalente, con costanti di protonazione $\beta_1 = 10^{9.8}$, $\beta_2 = 10^{12.6}$, $\beta_3 = 10^{14.5}$. L'IDA è un chelante in grado di complessare un vasto numero di cationi, dai voluminosi cationi dei metalli alcalino terrosi fino ai piccoli e fortemente acidi cationi tripositivi dei metalli di transizione. I gruppi carbossilato sono solo debolmente basici e in tal modo i complessi sono formati anche in soluzioni acide.

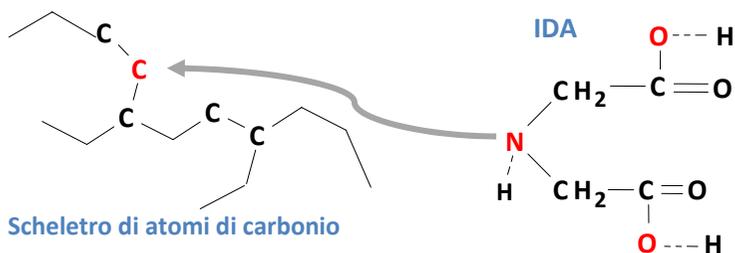
L'acido nitrilotriacetico (NTA) presenta tre radicali acetile, $-\text{CH}_2\text{COOH}$, sull'atomo di azoto della glicina (Figura2.10B). Il NTA estende il motivo strutturale dell'IDA. È un chelante tetradentato, molto efficace, in grado di complessare in pratica tutti i cationi metallici.

Un chelante, che dovrebbe presentare sia le capacità coordinanti dell'IDA che dell'etilendiammina, è l'acido N-(2-amminoetil)imminodiacetico, che corrisponde alla struttura di Figura2.10C. Tuttavia, esso non sembra presentare particolari capacità rispetto alle polietilenammine.

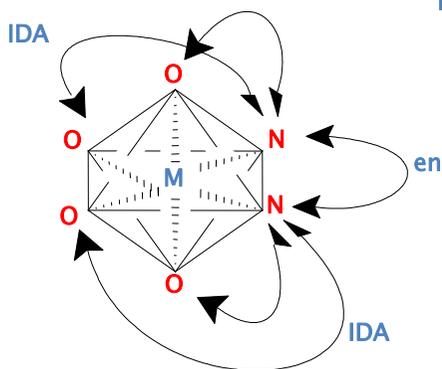
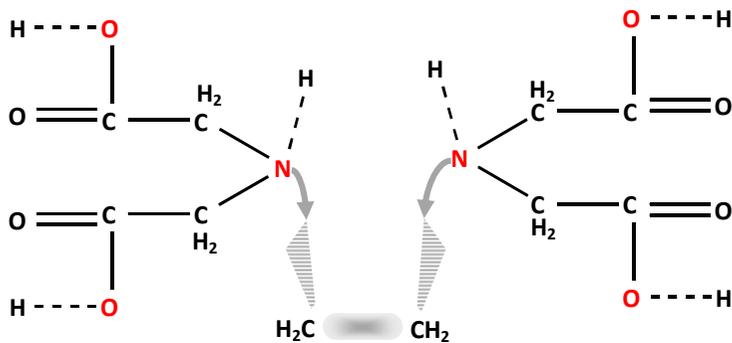
Una strategia, che si è rivelata di successo, consiste nel sintetizzare derivati dell'acido imminodiacetico (IDA), trasferendo i siti di legame dell'IDA in consciamente selezionate posizioni dello scheletro di atomi di carbonio di un gran numero di composti organici (Figura2.11A). Si possono sostituire uno, due o più gruppi imminodiacetici producendo leganti con molti atomi donatori che sono potenti agenti chelanti. La struttura recante i gruppi imminodiacetici può essere progettata per conferire al legante che ne risulta le proprietà desiderate.

Il gruppo imminodiacetico è un chelante tridentato, e due gruppi imminodiacetici, opportunamente distanziati e orientati l'uno rispetto all'altro, danno origine ad un legante esadentato, che, in astratto, può essere in grado di occupare fino a sei posizioni di coordinazione intorno al metallo, e di sostenere meccanismi di reazione che presentano un solo complesso di stechiometria 1:1. Il più semplice ed anche il più fortunato legante ottenuto da questa strategia è l'acido etilendiamminotetraacetico (EDTA), che è costituito da due gruppi imminodiacetici separati da due atomi di carbonio metilenici (vedi Figura2.11B).

La ragione della grande efficienza dell'EDTA risiede nella circostanza che esso riunisce il motivo strutturale dell'IDA con quello dell'etilendiammina, come si può vedere dal fatto che gli atomi di azoto dell'EDTA sono situati, l'uno rispetto all'altro, come nell'etilendiammina. I complessi dell'EDTA sono co-



(A) Sostituzione di gruppi imminodiacetici su una catena di atomi di carbonio.



(B) Sintesi dell'EDTA, per sostituzione di due gruppi imminodiacetici sull'etilene e struttura tridimensionale dei chelati dell'EDTA.

Figura 2.11 - Rappresentazione della logica strutturale dell'EDTA e degli acidi poliammino-carbossilici.

stituiti da due gruppi di due anelli a cinque termini, che rappresentano il motivo strutturale dell'IDA. I quattro anelli sono quindi fusi in una singola struttura da un altro anello a cinque termini, che coinvolge i due atomi di azoto, secondo il motivo strutturale presente nell'etilendiammina:

Aumentando la lunghezza della catena metilenica che separa i due gruppi imminodiacetici, si può produrre una serie di leganti analoghi dell'EDTA (vedi Figura2.12A). Il primo membro di questa serie, l'acido trimetilendinitrilotetracetico (TMDTA, $\gamma = 1$), è molto simile all'EDTA, con la sola differenza che nella struttura dei complessi di questo legante l'anello a cinque membri dell'en, presente nell'EDTA, è sostituito dall'anello a sei membri della trimetilendiammina. Come facilmente prevedibile si osserva una graduale caduta della stabilità dei complessi per $\gamma \geq 2$, poiché ciò richiede la chiusura di anelli con più di sei termini.

L'acido (1,2-cicloesilene)dinitrilotetraacetico (CDTA o DCTA) ha due gruppi imminodiacetici sull'anello del cicloesano, e produce una situazione che è molto simile a quella dell'EDTA, benché una certa rigidità ed ingombro strutturale siano introdotti dalla presenza dell'anello idrocarburico (vedi Figura2.12B). E' stata studiata sia la forma *cis* sia la forma *trans* del CDTA. Il *trans*-CDTA è uno dei più forti complessanti noti, mentre la forma *cis* è molto meno efficace, probabilmente a causa di una sfavorevole orientazione dei due gruppi imminodiacetici l'uno rispetto all'altro. Sono anche stati studiati gli analoghi del *trans*-CDTA, ottenuti dal ciclobutano e dal ciclopentano (CPDTA).

Nella Figura2.12 sono anche presentate le strutture di EEDTA e di EGTA. Di questi, l'EGTA è quello più impiegato nella pratica analitica. Sono anche stati studiati i tioanaloghi di EEDTA e di EGTA, ma non sono d'impiego comune.

Infine, tra gli innumerevoli derivati dell'acido imminodiacetico è d'obbligo menzionare il DTPA, il TTHA e HEDTA che sono agenti complessanti di grande potenza (vedi Figura2.13).

Di gran lunga il più noto e largamente usato, dei derivati dell'acido imminodiacetico, è l'EDTA, ma *trans*-CDTA, EGTA e DTPA sono valide alternative. Tutti questi leganti sono acidi multiprotonici, H_hL , con h variabile fra quattro e sei, e, quindi, in soluzione, essi sono variamente protonati dipendentemente dal pH.

I meccanismi di reazione di EDTA, CDTA, EGTA e DTPA con un gran numero di metalli sono molto semplici riducendosi, in ampi intervalli di pH, alla reazione: $M + L \rightleftharpoons ML$. Nel complesso ML, il chelante occupa completamente la

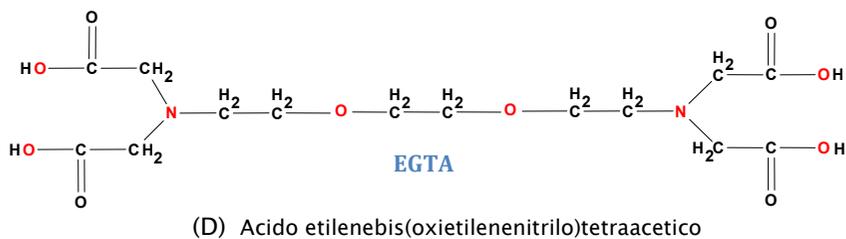
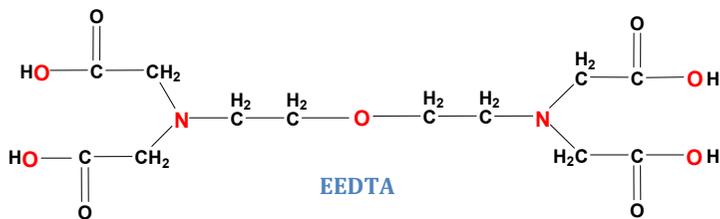
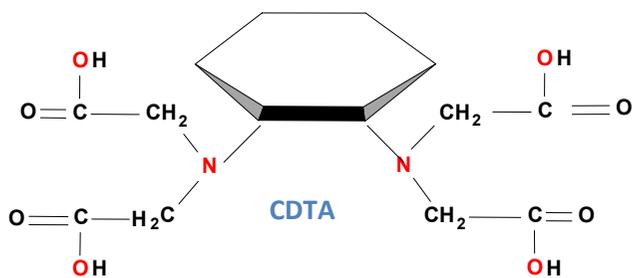
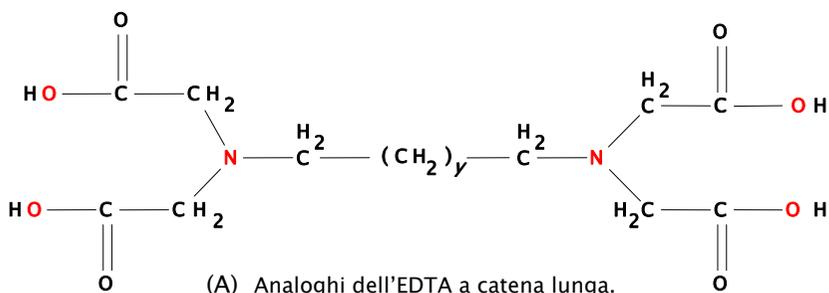


Figura 2.12 - Strutture di acidi poliamminocarbossilici analoghi dell'EDTA

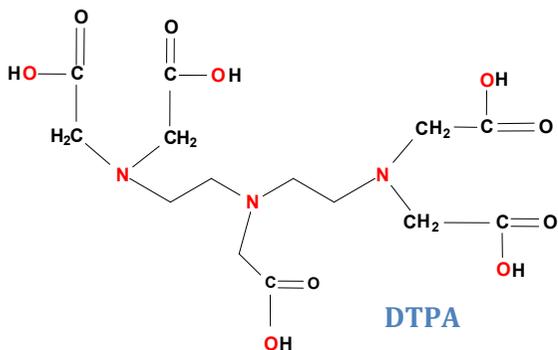
sfera di coordinazione del metallo. Tuttavia, i singoli legami di coordinazione M-L sono gradualmente scissi all'aumentare dell'acidità della soluzione, con formazione di complessi protonati di stechiometria MHL, MH₂L, etc... In soluzioni molto basiche, OH⁻ è anche in grado di scindere uno o più legami M-L con formazione di specie basiche miste, MOHL, M(OH)₂L, etc... Solo nel caso di DTPA, EGTA e TTHA, che chiaramente hanno un numero di siti di coordinazione in eccesso rispetto alle esigenze della maggior parte dei cationi, sono formate specie polinucleari di stechiometria M₂L.

EDTA, *trans*-CDTA, EGTA e DTPA, che sono i chelanti più interessanti di questo vasto gruppo, formano complessi stabili con praticamente tutti i cationi metallici, e la stabilità generalmente aumenta, *in primis*, all'aumentare della carica sul catione, e *in secundis* al diminuire del suo raggio ionico, secondo uno schema ben collaudato (vedi l'Appendice2 per le costanti di stabilità di EDTA, *trans*-CDTA, EGTA e DTPA con numerosi comuni cationi).

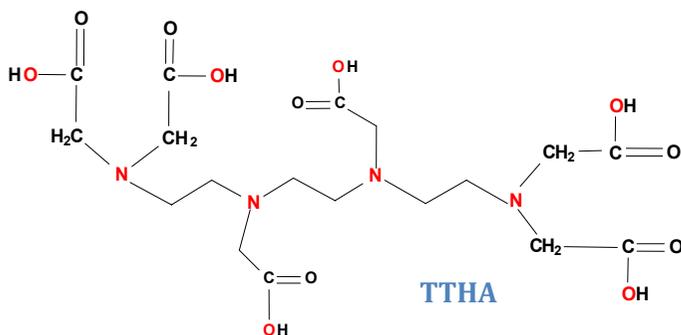
L'abilità dei leganti qui in discussione di complessare in maniera scarsamente selettiva quasi tutti i metalli è, da un lato, un fatto desiderabile in quanto è in linea di principio possibile complessare tutti i cationi con un singolo agente chelante. L'aspetto negativo di questa diffusa capacità di complessazione è la scarsa selettività verso i metalli, che, può creare difficoltà quando sia richiesto al legante di discriminare fra cationi diversi.

Per esempio, ognuno di questi leganti è perfettamente adatto per la determinazione di Ca²⁺ o Mg²⁺ in un campione, mediante una titolazione complessometrica, se presenti da soli. In una miscela di Ca e Mg sarà solo possibile determinare la somma di questi due metalli, a meno che uno dei due non venga preventivamente separato. Ciò dipende dal fatto che, benché i complessi di Mg²⁺ con i leganti poliamminocarbossilici siano invariabilmente meno stabili di quelli di Ca²⁺, il gap fra le costanti di formazione non è sufficiente a consentire la determinazione separata dell'uno in presenza dell'altro. Da questo punto di vista il legante più promettente, nel particolare caso di calcio e magnesio, è l'EGTA, che esibisce un'inusuale caduta della costante di formazione nel passare da Ca²⁺ a Mg²⁺.

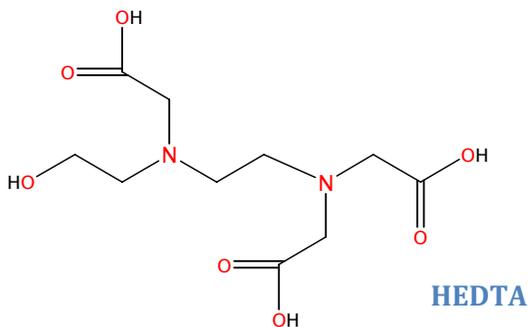
È utile aggiungere che l'uso analitico dei leganti poliamminocarbossilici è strettamente legato con lo sviluppo e l'uso di appropriati *indicatori metallocromici*. Alcuni indicatori metallocromici comuni, come per esempio l'arancio xilenolo (vedi struttura nell'Appendice1), sono stati creati attraverso una strategia analoga a quella di sintesi degli acidi poliamminocarbossilici, sostituendo gruppi IDA sulle strutture di indicatori AcidoBase e di coloranti.



(A) Acido dietilenetrinitrilopentaacetico



(B) Acido trietilenetetranitrioloesaacetico



(C) Acido N-(2-Ildrossietil)etilenediammino-N,N',N'-triacetico

Figura 2.13 - Strutture di acidi poliamminocarbossilici analoghi dell'EDTA: DTPA, TTHA e HEDTA.

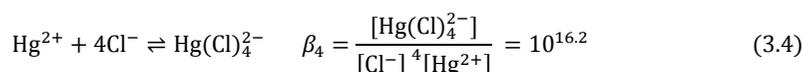
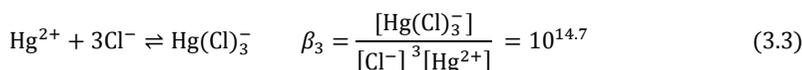
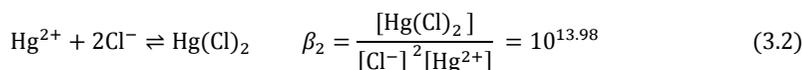
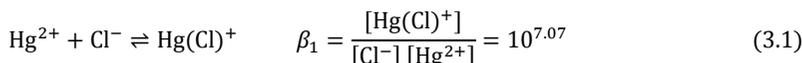
Capitolo 3

Le Conseguenze Chimiche del Meccanismo di Formazione di Complessi fra un Catione Metallico e un Legante Esterno

3.1 Grafici di distribuzione dei complessi

Per trasmettere i fatti chimici che si celano dietro un postulato meccanismo di formazione di complessi fra un catione metallico e un legante esterno, sono usate un gran numero di rappresentazioni grafiche. Sono molto comuni *Grafici di distribuzione dei complessi*, in cui è rappresentata la frazione di metallo, presente nella soluzione sotto forma di ciascun complesso, in funzione del log della concentrazione del legante. Se sono formate solo specie mononucleari, questo tipo di grafico può essere facilmente calcolato e non dipende dalla concentrazione totale del metallo nella soluzione.

Considera, per esempio, la formazione di complessi fra il catione Hg^{2+} e il legante esterno Cl^- secondo il seguente meccanismo:



← meccanismo di formazione di clorocomplessi di Hg^{2+} →

Se si assume che le reazioni di formazione di complessi da (3.1) a (3.4) siano le uniche reazioni in cui è coinvolto lo ione Hg^{2+} , il calcolo delle concentrazioni delle sei differenti specie presenti in una soluzione di assegnate concentrazioni analitiche di Hg^{2+} e Cl^- (i.e., $[\text{Hg}^{2+}]$, $[\text{Cl}^-]$, $[\text{HgCl}^+]$, $[\text{HgCl}_2]$, $[\text{HgCl}_3^-]$ e $[\text{HgCl}_4^{2-}]$) è sempre riducibile alla soluzione di un sistema di sei equazioni



← Espressioni delle costanti di formazione dei clorocomplessi di Hg^{2+} →



← Bilancio di massa del mercurio →



← Bilancio di massa del cloruro →

Figura 3.1 - Sistema di sei equazioni in sei incognite per il calcolo delle sei concentrazioni di equilibrio delle specie presenti in una soluzione che contiene una concentrazione analitica C_{Hg} molare di Hg^{2+} e C_{Cl^-} molare di cloruro. Il sistema è costituito dalle espressioni delle quattro costanti di formazione dei clorocomplessi di Hg^{2+} , dal bilancio di massa del mercurio e dal bilancio di massa del cloruro. È implicitamente assunto che le reazioni di formazione di clorocomplessi da (3.1) a (3.4) siano le uniche in cui siano coinvolti il catione Hg^{2+} e il legante Cl^- .

nelle sei concentrazioni di equilibrio incognite. Tale sistema è costituito dalle quattro relazioni derivate dall'applicazione della LAM alle quattro reazioni di formazione di clorocomplessi da (3.1) a (3.4), da un bilancio di massa del mercurio e da un bilancio di massa del cloruro (vedi Figura3.1).

Per ciascuna delle specie HgCl_n ($n = 0, 1, 2, \dots$) nella soluzione, si può definire, una frazione f_{HgCl_n} , che rappresenta il rapporto fra la concentrazione di equilibrio di HgCl_n , i.e., $[\text{HgCl}_n]$, e la concentrazione totale del metallo nella soluzione, i.e., C_{Hg} . Per definizione, si ha:

$$f_{\text{HgCl}_n} = \frac{[\text{HgCl}_n]}{C_{\text{Hg}}} \quad (3.5)$$

← Definizione della frazione f_{HgCl_n} di mercurio presente sotto forma della specie HgCl_n →

Nel caso dei clorocomplessi di Hg^{2+} sono quindi definite cinque frazioni, rispettivamente:

$$f_{\text{Hg}^{2+}}, f_{\text{HgCl}^+}, f_{\text{HgCl}_2}, f_{\text{HgCl}_3^-}, f_{\text{HgCl}_4^{2-}}$$

Sotto le assunzioni fatte, le frazioni f_{HgCl_n} , dipendono esclusivamente dalla concentrazione del legante libero, $[\text{Cl}^-]$, nella soluzione.

Per esempio, secondo la definizione, $f_{\text{Hg}^{2+}}$ è data da:

$$\begin{aligned} f_{\text{Hg}^{2+}} &= \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{C_{\text{Hg}}} = \\ &= \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}] + [\text{Hg}(\text{Cl})^+] + [\text{Hg}(\text{Cl})_2] + [\text{Hg}(\text{Cl})_3^-] + [\text{Hg}(\text{Cl})_4^{2-}]} \quad (3.6) \end{aligned}$$

Per ricavare l'espressione (3.6), è stato usato il bilancio di massa del mercurio (relazione (V) della Figura3.1) al posto di C_{Hg} .

Nell'espressione di $f_{\text{Hg}^{2+}}$ si possono sostituire le concentrazioni dei complessi al denominatore con le relazioni (I), (II), (III) e (IV) della Figura3.1. Si ha:

$$f_{\text{Hg}^{2+}} = \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}] + 10^{7.07}[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-] + 10^{13.98}[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 + 10^{14.7}[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-]^3 + 10^{16.2}[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-]^4}$$

→ yields

$$f_{\text{Hg}^{2+}} = \frac{1}{1 + 10^{7.07}[\text{Cl}^-] + 10^{13.98}[\text{Cl}^-]^2 + 10^{14.7}[\text{Cl}^-]^3 + 10^{16.2}[\text{Cl}^-]^4} \quad (3.7)$$

Procedendo analogamente con le frazioni f_{HgCl^+} , f_{HgCl_2} , $f_{\text{HgCl}_3^-}$, $f_{\text{HgCl}_4^{2-}}$ si ottengono le espressioni della Figura3.2.

$$f_{\text{Hg}^{2+}} = \frac{1}{1 + 10^{7.07}[\text{Cl}^-] + 10^{13.98}[\text{Cl}^-]^2 + 10^{14.7}[\text{Cl}^-]^3 + 10^{16.2}[\text{Cl}^-]^4} \quad (\text{I})$$

$$f_{\text{HgCl}^+} = \frac{10^{7.07}[\text{Cl}^-]}{1 + 10^{7.07}[\text{Cl}^-] + 10^{13.98}[\text{Cl}^-]^2 + 10^{14.7}[\text{Cl}^-]^3 + 10^{16.2}[\text{Cl}^-]^4} \quad (\text{II})$$

$$f_{\text{HgCl}_2} = \frac{10^{13.98}[\text{Cl}^-]^2}{1 + 10^{7.07}[\text{Cl}^-] + 10^{13.98}[\text{Cl}^-]^2 + 10^{14.7}[\text{Cl}^-]^3 + 10^{16.2}[\text{Cl}^-]^4} \quad (\text{III})$$

$$f_{\text{HgCl}_3^-} = \frac{10^{14.7}[\text{Cl}^-]^3}{1 + 10^{7.07}[\text{Cl}^-] + 10^{13.98}[\text{Cl}^-]^2 + 10^{14.7}[\text{Cl}^-]^3 + 10^{16.2}[\text{Cl}^-]^4} \quad (\text{IV})$$

$$f_{\text{HgCl}_4^{2-}} = \frac{10^{16.2}[\text{Cl}^-]^4}{1 + 10^{7.07}[\text{Cl}^-] + 10^{13.98}[\text{Cl}^-]^2 + 10^{14.7}[\text{Cl}^-]^3 + 10^{16.2}[\text{Cl}^-]^4} \quad (\text{V})$$

Figura 3.2 - Espressioni delle frazioni $f_{\text{Hg}^{2+}}$, f_{HgCl^+} , f_{HgCl_2} , $f_{\text{HgCl}_3^-}$, $f_{\text{HgCl}_4^{2-}}$ in una soluzione di Hg^{2+} e Cl^- . Ciascuna frazione rappresenta la frazione del metallo totale nella soluzione che è presente sotto forma della specie indicata. Si può vedere che le frazioni dipendono esclusivamente dalla concentrazione del legante libero, i.e., $[\text{Cl}^-]$, e sono indipendenti dalla concentrazione del metallo.

Si può vedere dalla Figura 3.2 che le frazioni f_{HgCl_n} , sono indipendenti dalla concentrazione del catione e dipendono solo dalla concentrazione del legante libero.

Un grafico che rappresenta le frazioni f_{HgCl_n} , moltiplicate per 100, in funzione di $\text{pCl}^- = -\log[\text{Cl}^-]$, è chiamato *grafico di distribuzione dei complessi*. Il grafico di distribuzione dei clorocomplessi di Hg^{2+} è presentato in Figura 3.3. Nel grafico di distribuzione vi è una curva per ogni complesso presente nella soluzione. Una verticale tracciata nel grafico di distribuzione, a un arbitrario pCl^- , intercetta ciascuna curva in un punto la cui ordinata rappresenta la frazione percentuale di mercurio che è presente sotto forma del complesso indicato sulla curva.

Dal grafico di distribuzione si può, a colpo d'occhio, apprezzare in che modo la composizione di equilibrio della soluzione evolve al variare della concentrazione del legante esterno. Per esempio, dal grafico di distribuzione dei complessi di Hg^{2+} e Cl^- di Figura 3.3, si può vedere che ad alti pCl^- (basse concentrazioni di cloruro) il mercurio non è complessato ed esiste principalmente sotto forma del catione libero Hg^{2+} . Tuttavia, già quando la concentrazione del cloruro libero nella soluzione è solo $\approx 10^{-9}$ M, comincia a formarsi il complesso HgCl^+ . All'aumentare del cloruro nella soluzione, la concentrazione di HgCl^+ aumenta fino a un massimo e poi declina a causa della formazione di HgCl_2 . HgCl_2 appare come un complesso dotato di eccezionale stabilità, che domina lo scenario in un ampio range di concentrazioni di cloruro. Per contro, HgCl_3^- è una specie secondaria che esiste solo in un intervallo ristretto di concentrazioni di cloruro, e rappresenta sempre una frazione piccola ($\leq 20\%$) del metallo totale nella soluzione. In altre parole, sarà impossibile preparare soluzioni di Hg^{2+} e cloruro che contengono HgCl_3^- come specie prevalente. Secondo uno schema ben collaudato, a concentrazioni del legante libero sufficientemente alte si forma e predomina il complesso con il più alto rapporto legante : metallo. Quindi, HgCl_4^{2-} è la specie limite e rappresenta il punto di arrivo delle reazioni di formazione di clorocomplessi. Dal diagramma di distribuzione, si può apprezzare che, per produrre HgCl_4^{2-} come specie prevalente nella soluzione, occorrono concentrazioni di cloruro libero (e quindi anche di cloruro totale) al di sopra di ≈ 0.1 molare.

Prego nota che un grafico di distribuzione dei complessi fornisce una rappresentazione astratta di un meccanismo di formazione di complessi, basata sull'assunzione che il catione metallico e il legante siano coinvolti solo nelle reazioni di formazione di complessi esposte in tale meccanismo.

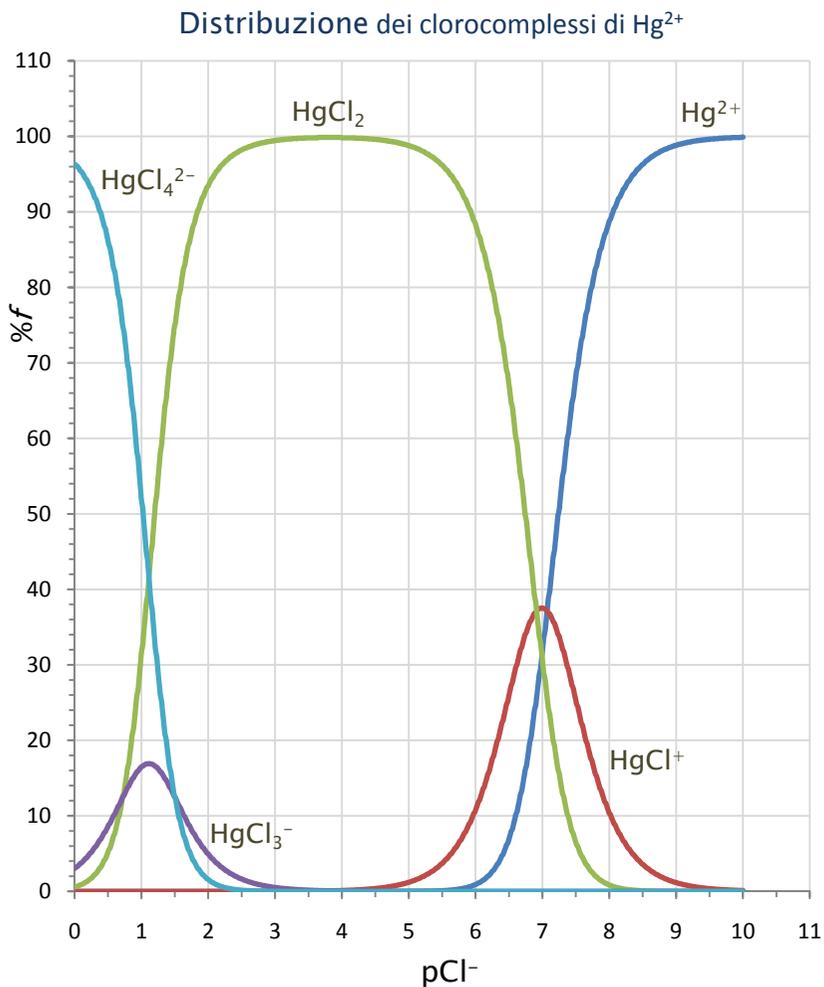


Figura 3.3 - Distribuzione di Hg^{2+} fra i clorocomplessi in funzione di $p\text{Cl}^- = -\log[\text{Cl}^-]$ in una soluzione di Hg^{2+} e cloruro. L'ordinata rappresenta la frazione percentuale di mercurio totale nella soluzione presente sotto forma di ciascun complesso, i.e., $100 \times [\text{HgCl}_i] / C_{\text{Hg}}$.

Nella pratica, una tale situazione si può strettamente realizzare solo quando il legante esterno è la base coniugata di un acido forte e le reazioni di formazione di complessi sono condotte a un pH sufficientemente acido per sopprimere l'idrolisi del catione metallico.

3.2 <Scans di pL>

Un modo più realistico di rappresentare le conseguenze chimiche di un meccanismo di formazione di complessi fra un catione metallico e un legante esterno è quello di far riferimento a una simulazione, in cui è studiato come si modificano le concentrazioni di equilibrio delle specie presenti in un'assegnata soluzione del catione, quando la concentrazione di equilibrio del legante esterno, $[L]$, è sistematicamente variata. Tale simulazione sarà chiamata, in quel che segue, <scan di pL> (prego nota che $pL = -\log[L]$).

Lo scopo di uno scan di pL è di mostrare la chimica che si svolge nella soluzione del catione metallico quando sono aggiunte concentrazioni crescenti del legante esterno.

In pratica, durante uno scan di pL, sono calcolate le concentrazioni di equilibrio di tutte le specie presenti, per ogni valore assunto della concentrazione di equilibrio, $[L]$, del legante esterno nella soluzione. I risultati di uno scan di pL possono, poi, essere rappresentati graficamente in vari modi.

Come nel caso degli scans di pH utilizzati per mostrare la formazione di idrossocomplessi, il modo più diretto di presentare i risultati di uno scan di pL è quello di riportare in grafico il logaritmo delle concentrazioni di equilibrio delle specie presenti nella soluzione, $\log[\dots]$, in funzione di pL.

Tuttavia, vi è una fondamentale differenza fra lo scan di pH usato per presentare la formazione di idrossocomplessi e lo scan di pL usato per presentare la formazione di complessi con un legante esterno.

Per assunto, lo scan di pH è eseguito su una soluzione in cui le uniche reazioni che hanno luogo sono le reazioni di idrolisi (il legante esterno è assente). Ciò implica che la concentrazione delle specie nella soluzione dipendono, una volta fissata la concentrazione del catione metallico, esclusivamente dal pH, che è la variabile modificata durante lo scan. Per contro, durante uno scan di pL, le reazioni di protonazione del legante e quelle di formazione di idrossocomplessi hanno luogo contemporaneamente alle reazioni di formazione di complessi con il legante esterno. Da ciò si deve capire che il numero di specie presenti all'equilibrio, durante uno scan di pL, è molto maggiore, in

generale, di quello delle specie presenti durante lo scan di pH, e comprende, in astratto, le specie esposte dal meccanismo di idrolisi del catione, quelle derivanti dalla protonazione del legante e i complessi del legante esterno con il catione metallico. Quindi, il calcolo e la rappresentazione grafica della composizione di equilibrio della soluzione durante lo scan di pL diventano necessariamente intricate.

Si può, per esempio, considerare che durante uno scan di pNH_3 di una soluzione del catione Cu^{2+} , che è la simulazione intrapresa per mostrare gli effetti dell'aggiunta di ammoniaca a una soluzione di rame, nella soluzione hanno luogo tutte le seguenti reazioni fra i componenti Cu^{2+} , NH_3 e H^+ (o OH^-), ciascuna delle quali produce una specie nella soluzione:

- | | | |
|-----|--|----------------------|
| 1. | $\text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{OH}^-$ | $\log\beta = -14.0$ |
| 2. | $\text{Cu}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CuOH}^+$ | $\log\beta = 6.30$ |
| 3. | $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2$ | $\log\beta = 11.77$ |
| 4. | $\text{Cu}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_3^-$ | $\log\beta = 15.36$ |
| 5. | $\text{Cu}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ | $\log\beta = 16.40$ |
| 6. | $2\text{Cu}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{OH}^{3+}$ | $\log\beta = 7.290$ |
| 7. | $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{OH}_2^{2+}$ | $\log\beta = 17.40$ |
| 8. | $3\text{Cu}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_3\text{OH}_4^{2+}$ | $\log\beta = 35.212$ |
| 9. | $\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CuNH}_3^{2+}$ | $\log\beta = 4.24$ |
| 10. | $\text{Cu}^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ | $\log\beta = 7.83$ |
| 11. | $\text{Cu}^{2+} + 3\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ | $\log\beta = 10.80$ |
| 12. | $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ | $\log\beta = 13.00$ |
| 13. | $\text{Cu}^{2+} + 5\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ | $\log\beta = 12.43$ |
| 14. | $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$ | $\log\beta = 9.29$ |

L'altro problema consiste nel fatto che i risultati di uno scan di pL, di una soluzione di un catione metallico, dipendono non solo dalla concentrazione analitica del catione metallico nella soluzione, ma anche dall'eccesso analitico dei protoni, H. Infatti, durante lo scan di pL, il pH della soluzione aumenta contestualmente al diminuire del pL, poiché il legante esterno è in generale

una base. A ogni pL, il valore di pH della soluzione dipende da H. Ciò ha un effetto sulle concentrazioni di equilibrio calcolate ad un dato valore di pL, in quanto il pH determina la frazione di metallo presente sotto forma di idrosocomplessi. Del resto, le concentrazioni di equilibrio delle specie miste, se presenti, dipendono direttamente dal pH della soluzione. In pratica, ciò significa da una parte che quando si presentano i risultati di uno scan di pL occorre indicare oltre alla concentrazione del metallo anche l'eccesso analitico dei protoni, H. Dall'altra, che la chimica che si svolge nella soluzione fra il catione metallico e il legante esterno, durante lo scan di pL, può modificarsi sostanzialmente al variare di H.

Come si può giudicare dalla Figura 3.4, che è derivata dai risultati di uno scan di pNH_3 su una soluzione 0.01 M di Cu^{2+} e con $\text{H} = 0$ molare, un grafico logaritmico delle concentrazioni delle specie nella soluzione, benché, in astratto, dia una visione completa di ciò che accade nella soluzione quando si aggiungono concentrazioni crescenti del legante esterno, appare assai confuso e difficile da districare a causa del numero di curve (una per ogni specie presente nella soluzione) che è necessario tracciare.

È del tutto evidente che, se si vogliono rappresentare i risultati di uno scan di pL in una maniera comprensibile, è necessaria un'appropriata strategia.

La Figura 3.4 si può interpretare anche come una dimostrazione del fatto che l'aggiunta di un legante esterno alla soluzione di un catione metallico crea una situazione chimica che è difficile da districare e giustifica a pieno il termine "complesso" che è applicato ai composti di coordinazione.

Nel successivo paragrafo è presentata una strategia che può essere utilizzata per sintetizzare gli aspetti rilevanti di uno scan di pL eseguito sulla soluzione di un catione.

3.3 Legante primario, leganti ausiliari e gruppi di specie.

Se si riflette sulla Figura 3.4, si può facilmente dedurre che la causa fondamentale della complessità di questa figura dipende dal fatto che nella soluzione, oltre alle reazioni di formazione di complessi fra Cu^{2+} e NH_3 , hanno luogo un gran numero di altre reazioni che, pur non essendo di interesse diretto, hanno un effetto sulla resa delle reazioni di formazione di complessi fra Cu^{2+} e NH_3 , che sono quelle che si desidera valutare. Per tale ragione, è utile introdurre, in una soluzione in cui hanno luogo reazioni di formazione di complessi fra un catione metallico e un dato legante esterno, L, una fon-

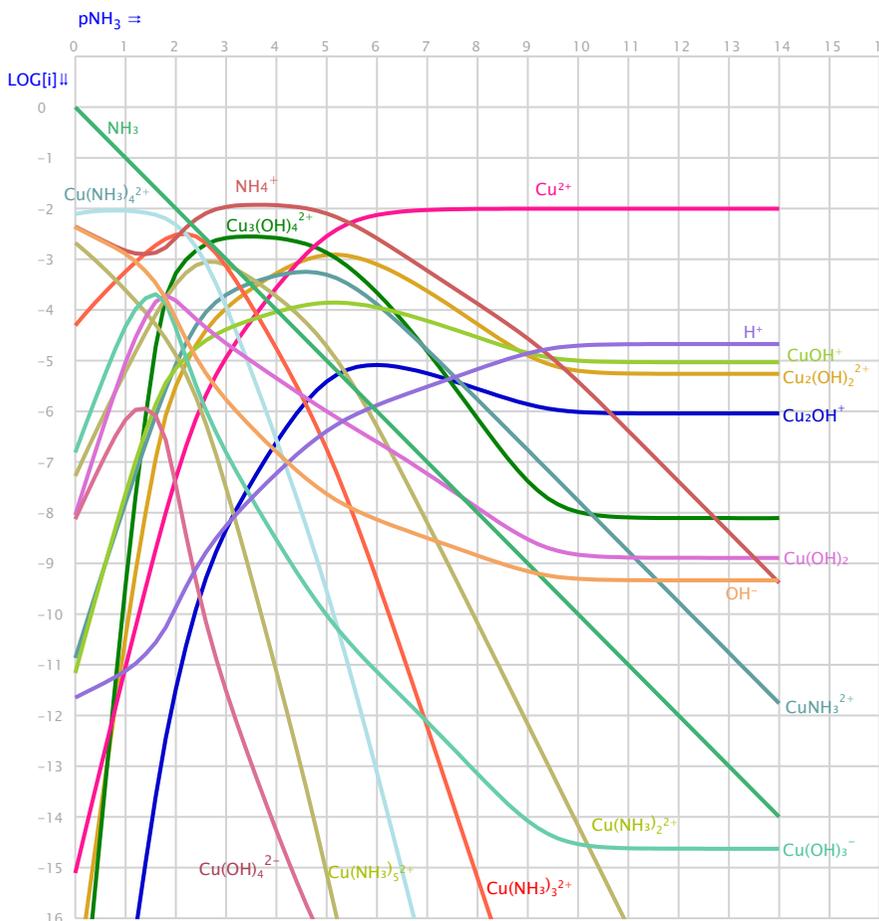


Figura 3.4 - Presentazione grafica dei risultati di uno scan di pNH₃ eseguito su una soluzione 0.01 molare di Cu²⁺ e H = 0 molare (la reazione di precipitazione di Cu(OH)₂(s) non è stata inclusa).

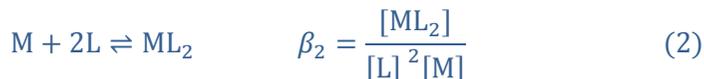
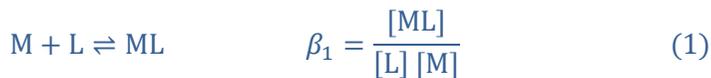
damentale distinzione fra *reazioni di formazione di complessi primarie* e *reazioni collaterali*. Il termine reazioni di formazione di complessi primarie è appropriato poiché sottolinea il fatto che ciò che noi desideriamo osservare, valutare e utilizzare sono appunto i complessi prodotti dalle reazioni primarie. È utile anche introdurre il termine *legante primario* per riferirsi al legante, L, che viene utilizzato in un determinato caso per produrre complessi.

Infatti, nelle soluzioni impiegate nella pratica saranno presenti, in generale, altri leganti che possono svolgere altre funzioni e che, poiché competono con il legante primario per il catione metallico, possono avere un effetto sulla resa delle reazioni primarie. Per esempio, in una soluzione acquosa vi sarà sempre il legante OH^- oltre al legante primario. Tutti i leganti, presenti in una soluzione, diversi da quello primario, saranno chiamati *leganti ausiliari*. Un legante ausiliario, diverso da OH^- , verrà in generale indicato con Q.

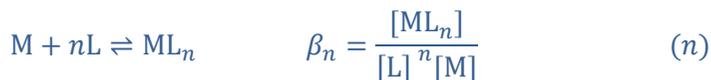
Prego nota che la distinzione fra legante primario e leganti ausiliari è una distinzione suggerita dal contesto e dagli obiettivi dell'osservatore, e un legante che è considerato primario in un certo contesto può essere ausiliario in un altro. Per esempio, nel caso della Figura 3.4, in cui si intende rappresentare la formazione dei complessi fra Cu^{2+} e ammoniaca, il legante primario è NH_3 , e OH^- è considerato un legante ausiliario. In questo caso, le reazioni primarie sono le reazioni di formazione di complessi con l'ammoniaca, cioè le reazioni da 9. a 13. della lista del paragrafo precedente. Se, per contro, noi vogliamo dimostrare gli effetti delle reazioni di formazione di complessi fra Zn^{2+} e EDTA^{4-} , in un ambiente in cui il pH è controllato usando un tampone $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, il legante primario è l'EDTA, e l'ammoniaca è un legante ausiliario che è stato introdotto con l'obiettivo di condurre le reazioni primarie a un pH predeterminato.

In quel che segue, un generico meccanismo di formazione di complessi fra un catione metallico, M, e il legante primario, L, sarà rappresentato con una serie di generali reazioni primarie di formazione di complessi, come mostrato nello schema della Figura 3.5. Cioè, un qualunque meccanismo di formazione di complessi fra un catione metallico e il legante primario sarà considerato un'istanza del generale meccanismo della Figura 3.5. Prego nota che si è supposto che, fra il catione e il legante primario, non siano formati complessi polinucleari, che eventualmente possono essere introdotti successivamente come raffinamento degli argomenti presentati.

La maggior parte delle difficoltà connesse con l'interpretazione e l'uso degli equilibri di formazione di complessi in acqua derivano dalla circostanza che



.....



.....

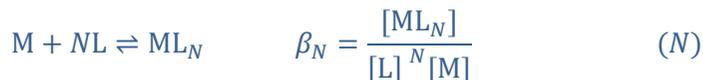


Figura 3.5 - Meccanismo generale di formazione di complessi fra il catione metallico M e il legante primario L. N è il numero di coordinazione del metallo e n è un intero ($n \leq N$). Per semplicità le cariche sul metallo, sul legante e sui complessi non sono rappresentate.

le reazioni di formazione di complessi primarie hanno luogo contestualmente ad altre reazioni indesiderate o equilibri secondari. La Figura 3.6 mostra che ciascuna reazione primaria può essere perturbata da reazioni collaterali, di formazione di idrossocomplessi e di complessi con leganti ausiliari del catione, di formazione di specie miste dei complessi o di protonazione del legante. Questi equilibri, collaterali alle reazioni primarie, spesso non sono d'interesse in sé e per sé, ma creano un rumore di fondo da cui è difficile districare i fatti chimici essenziali relativi alle reazioni primarie.

In quel che segue, sarà mostrato che è possibile districare una tale situazione complessa ricorrendo al concetto di *gruppi di specie chimiche*, che è fondamentalmente basato sulla distinzione introdotta sopra fra legante primario e leganti ausiliari e reazioni primarie e reazioni collaterali. Infatti, le numerose specie presenti all'equilibrio in una soluzione in cui hanno luogo le reazioni primarie del meccanismo di Figura 3.5, fra il catione M e il legante primario, L , contestualmente ad altre reazioni collaterali, si possono raccogliere in $N + 2$ gruppi, secondo il seguente schema.

Gruppo M'

In questo gruppo sono poste tutte le specie che contengono il metallo, eccetto quelle che contengono contemporaneamente il metallo e il legante primario, L . Cioè, in questo gruppo sono posti *in primis* il metallo libero, M , e tutti i suoi idrossocomplessi formati secondo il cammino collaterale 1 di Figura 3.6. Questo gruppo di specie sarà indicato con M' (leggi M segnato). Nel gruppo di specie, M' , sono anche posti tutti i complessi, $M(Q)_n$, del metallo con leganti ausiliari eventualmente presenti nella soluzione.

M' non è una specie chimica reale, ma rappresenta indistintamente il metallo libero, M , e tutti i prodotti di reazioni collaterali alle reazioni primarie di formazione di complessi in cui è coinvolto il catione metallico. Benché M' non sia una specie chimica, si può definire una concentrazione fittizia, $[M']$, stipulando che $[M']$ è una *concentrazione di gruppo*, il cui valore corrisponde alla somma della concentrazione del catione metallico libero, $[M]$, con le concentrazioni di equilibrio di tutte le specie che appartengono al gruppo M' . In altre parole, $[M']$ è la somma delle concentrazioni di tutte le specie che contengono il catione metallico ma non contengono il legante primario L .

$[M']$ si può interpretare come la concentrazione totale del catione che non ha reagito con il legante primario. In un caso in cui le uniche reazioni collaterali del catione fossero quelle di formazione di idrossocomplessi, la concentra-

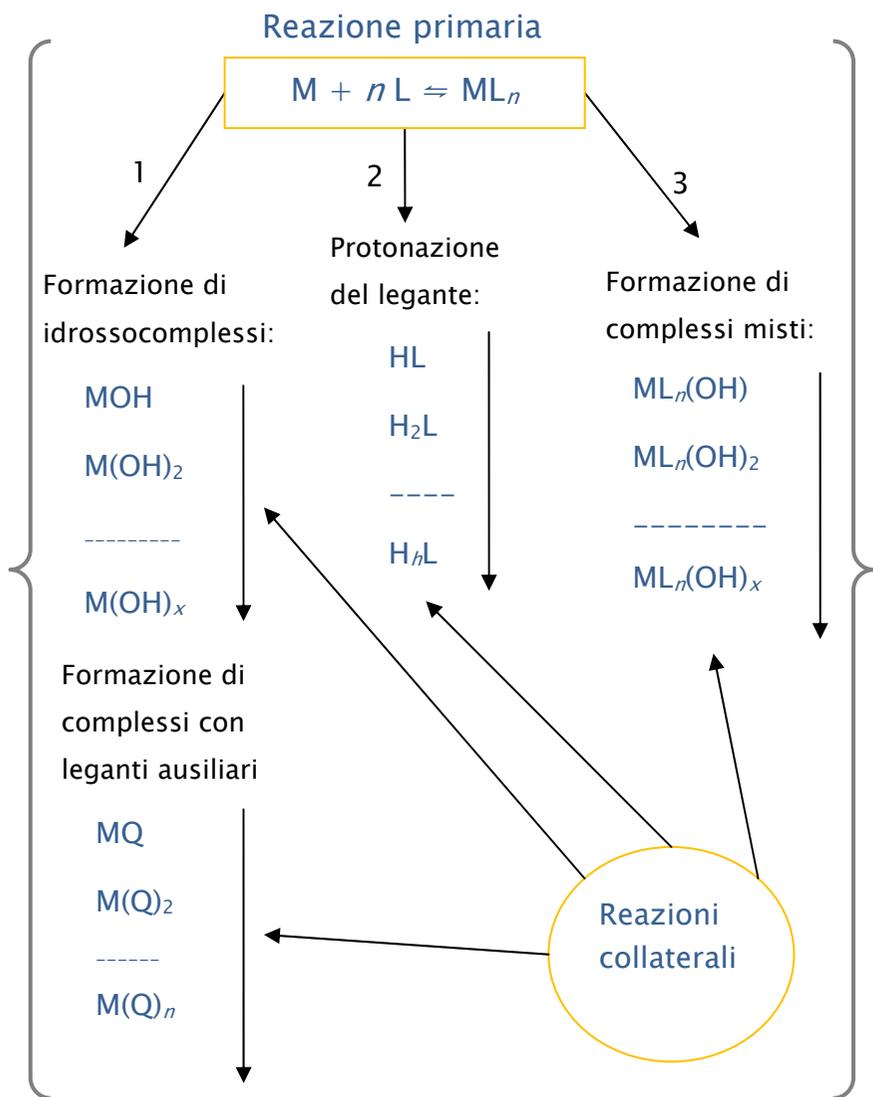


Figura 3.6 - Perturbazione di una reazione di formazione di complesso primaria da parte di reazioni collaterali del metallo, del legante e del complesso.

zione del gruppo $[M']$ è definita dall'equazione (3.8):

$$[M'] = [M] + [MOH] + [M(OH)_2] + \dots [M(OH)_x] + \dots \quad (3.8)$$

Se nella soluzione vi sono anche leganti ausiliari, nella somma al secondo membro della (3.8) compariranno termini, del tipo $[M(Q)_n]$, rappresentativi del contributo a $[M']$ dei complessi del catione metallico con il legante ausiliario. $[M']$ è una variabile estremamente utile poiché il suo valore registra la resa complessiva delle reazioni di formazione dei complessi primari. Se solo una frazione trascurabile del catione ha formato complessi con il legante primario, allora $[M']$ coinciderà con la concentrazione analitica del metallo nella soluzione, C_M . La formazione di complessi primari diminuisce $[M']$, che diverge dalla concentrazione totale del metallo nella soluzione. Quando $[M']$ rappresenta una frazione piccola del metallo nella soluzione (i.e. $[M'] \ll C_M$), allora tutto il metallo avrà formato complessi con il legante primario.

Gruppo L'

In questo gruppo sono raccolte tutte le specie che contengono il legante, L, eccetto le specie che contengono anche il metallo, M. Questo gruppo, indicato con L' (leggi L segnato), contiene il legante libero e tutti i suoi prodotti collaterali di protonazione. Si può attribuire un significato alla concentrazione di gruppo $[L']$, convenendo che essa sia la somma delle concentrazioni di equilibrio delle singole specie che compongono il gruppo L' . Cioè per definizione:

$$[L'] = [L] + [HL] + [H_2L] + \dots [H_hL] + \dots \quad (3.9)$$

Il significato della concentrazione del gruppo L' è che essa rappresenta la concentrazione totale di legante primario presente nella soluzione che non ha reagito con il catione metallico. $[L']$ è sempre minore della concentrazione analitica del legante primario, C_L , ma può essere molto maggiore della sua concentrazione di equilibrio, $[L]$. Quando $[L'] \gg [L]$, significa che il legante primario è disattivato dalle reazioni collaterali di protonazione e sottratto alle reazioni primarie di formazione di complessi (vedi cammino 2 in Figura3.6).

Gruppi ML_n' .

Per ciascun complesso ML_n , prodotto da una reazione fra il metallo e il legante primario, secondo il meccanismo di reazione di Figura3.5, è definito un gruppo indicato ML_n' . I gruppi ML_n' saranno chiamati *gruppi di specie complessi*. Nel gruppo ML_n' sono raccolte tutte le specie che contengono il me-

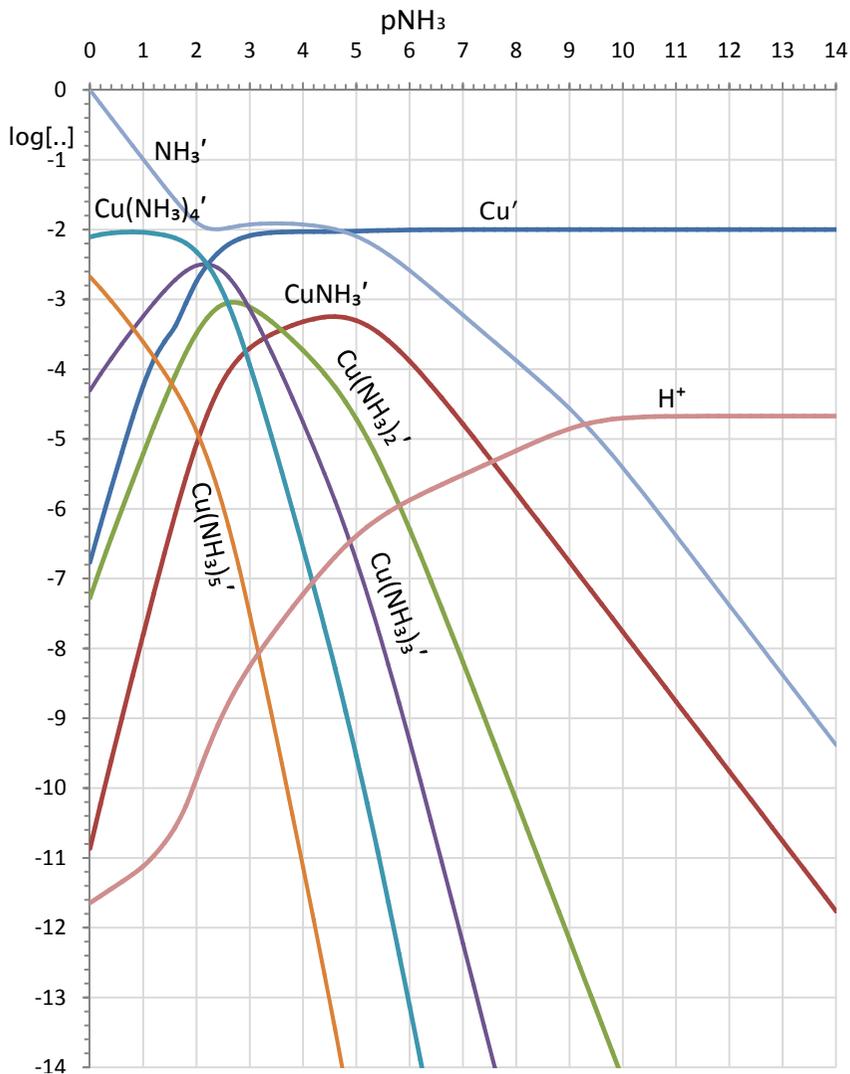


Figura 3.7 - Grafico logaritmico dei gruppi rappresentante uno scan di pNH₃ eseguito su una soluzione 0.01 M di Cu²⁺ e H = 0 M. È anche tracciata la curva rappresentante log[H⁺].

tallo e il legante nel rapporto 1: n , indipendentemente se esse contengono altri leganti, nella fattispecie OH^- , oltre al legante primario, L. Cioè, nel gruppo ML_n' è compreso il complesso puro ML_n e tutte le eventuali specie miste del tipo $\text{M}(\text{OH})_x\text{L}_n$, formate dalle reazioni collaterali del complesso primario ML_n (cammino 3 di Figura 3.6). Analogamente a quanto fatto sopra, si attribuisce un significato alla concentrazione di gruppo $[\text{ML}_n']$, convenendo che essa sia il valore ottenuto sommando le concentrazioni di equilibrio di tutte le specie che compongono il gruppo ML_n' . Per definizione si ha:

$$[\text{ML}_n'] = [\text{ML}_n] + [\text{M}(\text{OH})\text{L}_n] + [\text{M}(\text{OH})_2\text{L}_n] + \dots + [\text{M}(\text{OH})_x\text{L}_n] + \dots \quad (3.10)$$

Si deve capire che ciascuna delle specie presenti nella soluzione (che possono anche essere molto numerose) appartiene o al gruppo M' o al gruppo L' o a uno dei gruppi complessi, e che il numero di gruppi è sempre uguale a $N+2$, indipendentemente dal numero delle specie presenti nella soluzione all'equilibrio. Solo H^+ e OH^- non appartengono ad alcun gruppo.

Per esempio, le specie presenti in una soluzione di Cu^{2+} , cui venisse aggiunta ammoniaca per formare i corrispondenti amminocomplessi (vedi la lista di reazioni da 1. a 14. del paragrafo precedente), possono essere raccolte nei seguenti sette gruppi:

- **Gruppo Cu' :** Cu^{2+} , $\text{Cu}_2\text{OH}^{3+}$, $\text{Cu}_2\text{OH}_2^{2+}$, $\text{Cu}_3\text{OH}_4^{2+}$, CuOH^+ , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$;
- **Gruppo NH_3' :** NH_4^+ , NH_3 ;
- **Gruppo $\text{Cu}(\text{NH}_3)'$:** CuNH_3^{2+} ;
- **Gruppo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2'$:** $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$;
- **Gruppo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3'$:** $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$;
- **Gruppo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4'$:** $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$;
- **Gruppo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5'$:** $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$;

Si può vedere che nel presente caso, poiché non sono descritte specie miste, i gruppi complessi contengono una sola specie e la concentrazione di gruppo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n']$ coincide con $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{2+}]$.

Ora, noi possiamo sintetizzare i risultati di uno scan di pL di una data soluzione, al fine di dimostrare la chimica che si svolge nella soluzione per aggiunta del legante primario, costruendo un *grafico logaritmico dei gruppi*. Poiché il numero dei gruppi è in qualunque situazione sempre $N + 2$, e il num-

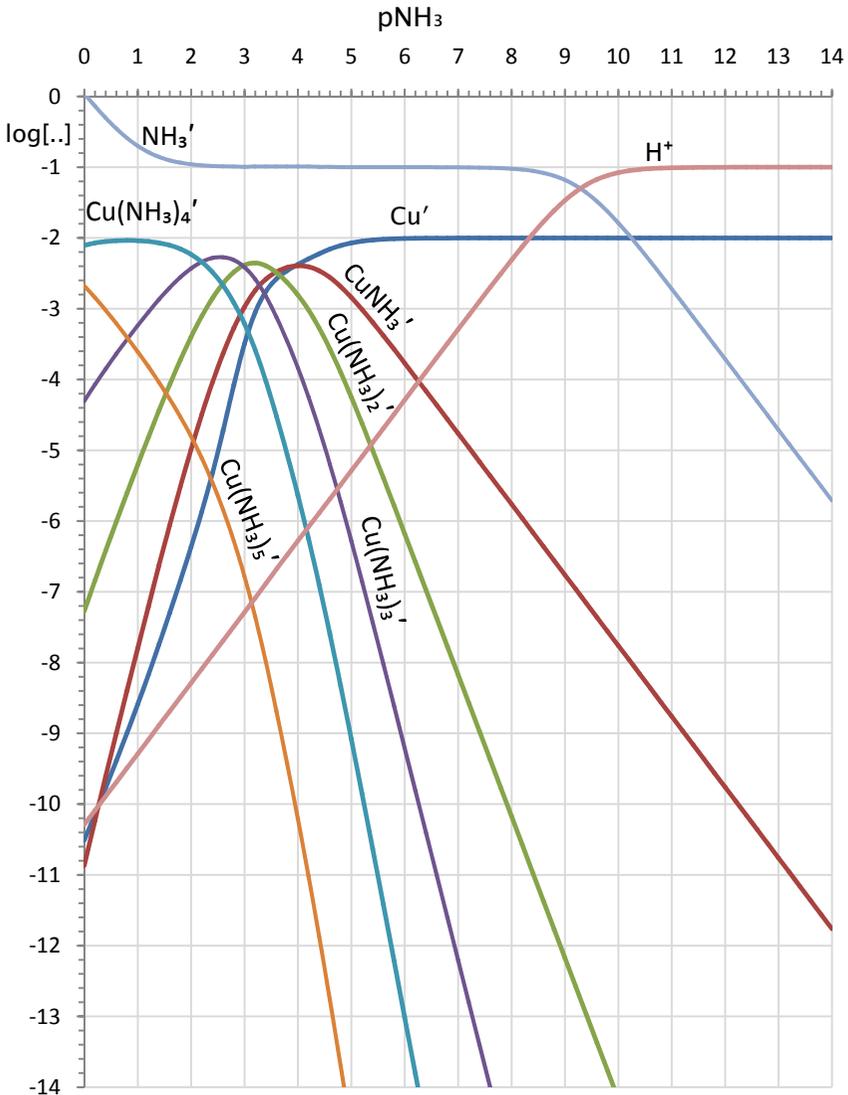


Figura 3.8 - Grafico logaritmico dei gruppi rappresentante uno scan di pNH_3 eseguito su una soluzione 0.01 M di Cu^{2+} e $H = 0.1$ M; è anche tracciata la curva rappresentante $\log[H^+]$.

ero delle specie può essere enormemente più grande del numero di gruppi, un grafico logaritmico dei gruppi è molto più semplice di un grafico logaritmico delle specie. In pratica, ciascuna delle $N + 2$ concentrazioni di gruppo, [...]', è calcolata a ciascun pL durante lo scan di pL, e il corrispondente log è messo in grafico in funzione di pL, esattamente come se le concentrazioni di gruppo fossero concentrazioni di specie singole.

La Figura3.7 è il grafico logaritmico dei gruppi costruito a seguito di uno scan di pNH₃ eseguito su una soluzione 0.01 molare di Cu²⁺ con H = 0 molare. Questa figura mostra chiaramente cosa ci si deve attendere quando si aggiunge ammoniaca a una soluzione di Cu²⁺.

Se si segue la curva del gruppo [Cu'], da alti verso bassi pNH₃, si potrà vedere che [Cu'] comincia a divergere dalla concentrazione analitica di Cu²⁺ (= 0.01 molare) solo quando pNH₃ \cong 5. È a questo pNH₃ che cominciano a formarsi concentrazioni di aminocomplessi che rappresentano frazioni significative del rame totale nella soluzione. A pNH₃ \gtrsim 5 predomina il gruppo di specie Cu'. Ciò significa semplicemente che il rame a tali pNH₃ non è complessato dall'ammoniaca ed è presente nella soluzione sotto forma di ione Cu²⁺ o d'idrossocomplessi, ma il grafico non espone la composizione dettagliata del gruppo di specie Cu', poiché, questa, nel presente contesto non è giudicata di interesse.

Tuttavia, quando la curva rappresentante log[Cu'] cade al di sotto di una delle curve rappresentanti i gruppi complessi, i complessi del catione con il legante primario predominano nella soluzione. Nel caso della Figura3.7 ciò accade a pNH₃ \cong 2.5, quando nella soluzione predomina il gruppo Cu(NH₃)₃'. In pratica dalla Figura3.7 si vede che l'aggiunta di ammoniaca alla soluzione di rame produce quasi direttamente il complesso Cu(NH₃)₃' quando la concentrazione dell'ammoniaca è diventata sufficientemente elevata.

Si può vedere che a pNH₃ \cong 5, quando comincia la formazione di aminocomplessi, la concentrazione del gruppo [NH₃'] è vicina a 0.01 M e quindi molto maggiore di [NH₃]. Ciò implica che la maggior parte dell'ammoniaca aggiunta inizialmente è trasformata in ammonio, il che è anche dimostrato dall'aumento del pH al procedere dello scan (vedi curva rappresentante log[H⁺] nella Figura3.7). La trasformazione dell'ammoniaca in ammonio avviene presumibilmente per opera di H⁺ prodotto da reazioni collaterali di formazione d'idrossocomplessi. Una volta iniziata la formazione di aminocomplessi, questi sono prodotti gradualmente secondo la sequenza CuNH₃' \rightarrow Cu(NH₃)₂' \rightarrow Cu(NH₃)₃' \rightarrow Cu(NH₃)₄' \rightarrow Cu(NH₃)₅' all'aumentare della con-

centrazione di ammoniaca. Complessivamente, la trasformazione di Cu^{2+} in amminocomplessi è dimostrata dalla rapida discesa di $\log[\text{Cu}']$ al di sotto di $\log C_{\text{Cu}}$ ($= -2$) al diminuire di pNH_3 . Un grafico dei gruppi è interpretato, in generale, come se i gruppi di specie fossero specie chimiche reali.

Tuttavia, occorre tener sempre presente che in una soluzione la concentrazione del gruppo $[\text{L}']$ che si può in pratica realizzare è sempre limitata superiormente, e la chimica che si può realmente osservare nella pratica corrisponde a valori di $[\text{L}']$ inferiori a tale limite. Per esempio, è ovvio che, in generale, $[\text{NH}_3']$ sarà inferiore a ≈ 1 M (il che già implica che è stato aggiunto un largo eccesso di ammoniaca) e che non si potranno preparare soluzioni in cui il gruppo prevalente è $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5'$, in quanto ciò corrisponderebbe a valori di $[\text{NH}_3']$ molto al di sopra di 1 molare.

Il fatto che è stato menzionato in precedenza, cioè che gli effetti dell'aggiunta del legante primario a una soluzione del catione metallico dipendono da H della soluzione, si può constatare confrontando la Figura 3.8 con la precedente Figura 3.7. La sola differenza fra gli scan di pNH_3 rappresentati dalla Figura 3.7 e dalla Figura 3.8 è che in quest'ultimo caso $H = 0.1$ molare. Ciò la Figura 3.8 rappresenta ciò che avverrebbe aggiungendo ammoniaca ad una soluzione 0.01 molare di Cu^{2+} a cui è stato preventivamente aggiunta una concentrazione 0.1 molare di un acido forte non complessante, come, per esempio, HClO_4 .

Si può vedere che, piuttosto inaspettatamente, la presenza iniziale di acido forte consente un migliore sviluppo degli amminocomplessi. Infatti, a $\text{pNH}_3 \approx 4$, la curva Cu' cade al di sotto di quella del complesso CuNH_3' che è formato per primo. A questo punto, la soluzione acida iniziale ha raggiunto un pH di poco inferiore a sette. La curva NH_3' sale inizialmente in maniera molto ripida poiché è formato ammonio dall'acido presente nella soluzione all'inizio dello scan. All'aumentare della concentrazione dell'ammoniaca, ciascuna delle specie $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2' \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_3' \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4'$ viene formata in sequenza, la sua concentrazione raggiunge un massimo e quindi declina a causa della formazione della specie successiva. La ragione, per cui la formazione di complessi avviene più regolarmente nella Figura 3.8, è piuttosto complessa, e risiede nel fatto che, lungo lo scan di Figura 3.8, la formazione di idrossocomplessi è depressa poiché, ad ogni pNH_3 , la soluzione ha un pH più basso che non nello scan di Figura 3.7.

Considera, ora, il caso pratico in cui si desidera stabilire se è possibile formare i complessi di Zn^{2+} con EDTA^{4-} , aggiungendo EDTA^{4-} a una soluzione

che contiene una concentrazione analitica 0.01 molare di Zn^{2+} in un tampone 0.05 M NH_3 |0.05 M NH_4^+ . In questo contesto, il legante primario è $EDTA^{4-}$, mentre NH_3 e OH^- svolgono la funzione di leganti ausiliari. Quindi ciò che è necessario simulare e rappresentare è uno scan di $pEDTA^{4-}$ sulla soluzione data. Dal punto di vista delle specie, la situazione prospettata è molto complessa poiché nella soluzione, durante lo scan di $pEDTA^{4-}$, hanno luogo tutte le seguenti reazioni:

1.	$H_2O - H^+ \rightleftharpoons OH^-$	$\log \beta = -14.0$
2.	$Zn^{2+} + OH^- \rightleftharpoons ZnOH^+$	$\log \beta = 5.003$
3.	$Zn^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_2$	$\log \beta = 11.106$
4.	$Zn^{2+} + 3OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_3^-$	$\log \beta = 13.609$
5.	$Zn^{2+} + 4OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}$	$\log \beta = 14.812$
6.	$2Zn^{2+} + OH^- \rightleftharpoons Zn_2OH^{3+}$	$\log \beta = 5.00$
7.	$EDTA^{4-} + H^+ \rightleftharpoons HEDTA^{3-}$	$\log \beta = 10.17$
8.	$EDTA^{4-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2EDTA^{2-}$	$\log \beta = 16.28$
9.	$EDTA^{4-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3EDTA^-$	$\log \beta = 18.96$
10.	$EDTA^{4-} + 4H^+ \rightleftharpoons H_4EDTA$	$\log \beta = 20.96$
11.	$EDTA + 5H^+ \rightleftharpoons H_5EDTA^+$	$\log \beta = 22.46$
12.	$EDTA + 6H^+ \rightleftharpoons H_6EDTA^{2+}$	$\log \beta = 22.46$
13.	$Zn^{2+} + EDTA^{4-} \rightleftharpoons ZnEDTA^{2-}$	$\log \beta = 16.44$
14.	$Zn^{2+} - OH^- + EDTA^{4-} \rightleftharpoons Zn(OH)_{-1}EDTA^-$	$\log \beta = 5.44$
15.	$Zn^{2+} + OH^- + EDTA^{4-} \rightleftharpoons Zn(OH)EDTA^{3-}$	$\log \beta = 18.54$
16.	$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$	$\log \beta = 9.29$
17.	$Zn^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)^{2+}$	$\log \beta = 3.28$
18.	$Zn^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_2^{2+}$	$\log \beta = 4.88$
19.	$Zn^{2+} + 3NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_3$	$\log \beta = 7.43$
20.	$Zn^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+}$	$\log \beta = 9.65$

Cionondimeno, l'EDTA forma un solo complesso con Zn^{2+} di stechiometria $ZnEDTA^{2-}$ (reazione 13. della lista). Quindi, dal punto di vista dei gruppi questa è la situazione più semplice che si possa immaginare. Infatti, sono definiti solo i gruppi Zn' , $EDTA'$ e $ZnEDTA'$. Prego nota che reazioni collaterali del complesso $ZnEDTA^{2-}$ portano alla formazione delle specie miste $Zn(OH)EDTA$

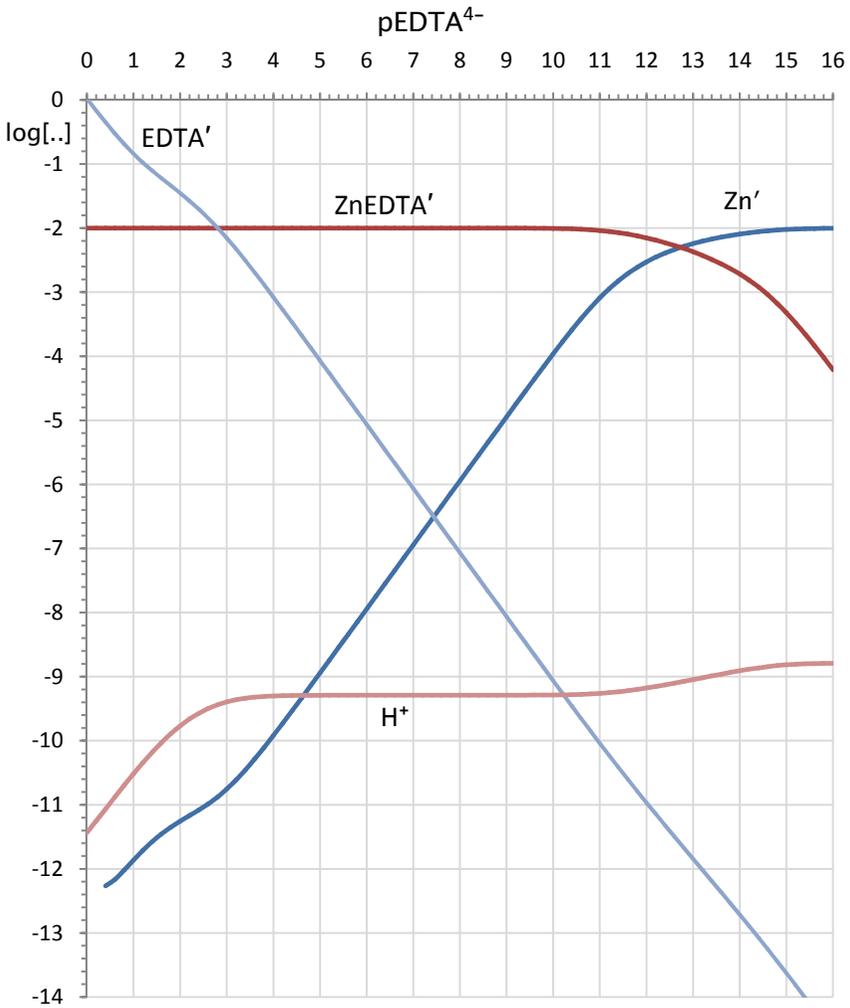


Figura 3.9 - Grafico logaritmico dei gruppi rappresentante uno scan di $pEDTA^{4-}$ eseguito su una soluzione 0.01 M di Zn^{2+} + 0.05 M NH_3 + 0.05 M NH_4^+ . È anche tracciata la curva rappresentante $\log[H^+]$.

e ZnHEDTA. Ciò tuttavia non aumenta il numero dei gruppi ma solo il numero di specie che compongono il gruppo complesso ZnEDTA'. I tre gruppi risultano così composti:

- **Gruppo Zn'**: Zn^{2+} , $ZnOH^+$, $Zn(OH)_2$, $Zn(OH)_3^-$, $Zn(OH)_4^{2-}$, Zn_2OH^{3+} , $Zn(NH_3)^{2+}$, $Zn(NH_3)_2^{2+}$, $Zn(NH_3)_3$, $Zn(NH_3)_4^{2+}$;
- **Gruppo Zn (EDTA)'**: $ZnEDTA^{2-}$, $Zn(OH)_-1EDTA^-$, $Zn(OH)EDTA^{3-}$;
- **Gruppo EDTA'**: $EDTA^{4-}$, $HEDTA^{3-}$, H_2EDTA^{2-} , H_3EDTA^- , H_4EDTA , H_5EDTA^+ , H_6EDTA^{2+} ;

Il grafico logaritmico dei gruppi di uno scan di pEDTA⁴⁻ eseguito su una soluzione 0.01 M Zn²⁺ + 0.05 M NH₃ + 0.05 M NH₄⁺ è presentato in Figura 3.9.

A fronte della complessità della soluzione che rappresenta, la semplicità di questo grafico è sorprendente.

Se si segue la curva rappresentante $\log[Zn']$, si potrà osservare che questa comincia a divergere dalla concentrazione analitica dello zinco a pEDTA⁴⁻ \cong 14, dove comincia la formazione del gruppo ZnEDTA'. La concentrazione del gruppo ZnEDTA' raggiunge un valore prossimo alla concentrazione analitica dello zinco a pEDTA⁴⁻ \cong 11, dove quasi tutto lo zinco è già stato convertito in complessi. Dal grafico non è possibile dire se si formi principalmente il complesso puro o i complessi misti Zn(OH)EDTA e ZnHEDTA, ma questo è irrilevante per molti scopi pratici, che richiedono solo di valutare il grado di conversione di Zn²⁺ in complessi primari. La concentrazione del gruppo EDTA' è, durante tutto lo scan, uguale a circa $10 \times [EDTA^{4-}]$. Ciò implica che una grossa parte dell'EDTA presente all'equilibrio è presente nelle forme protonate. Infatti, grazie alla presenza del tampone, il pH della soluzione resta nell'immediato intorno di nove, durante tutto lo scan, e la specie prevalente dell'EDTA nella soluzione è HEDTA³⁻ (vedi Figura 2.8). Cionondimeno, [EDTA'] resta a valori molto bassi durante la formazione del gruppo complesso ZnEDTA' e da ciò si deve dedurre che praticamente tutto l'EDTA⁴⁻ aggiunto alla soluzione è trasformato in complessi con lo zinco, fintanto che nella soluzione è presente a concentrazioni significative il gruppo Zn'.

Tutto ciò implica che l'EDTA aggiunto alla soluzione durante lo scan è completamente trasformato nei complessi del gruppo ZnEDTA'.

Che l'EDTA sia così efficiente nel complessare il catione Zn²⁺, anche in una situazione sfavorevole in cui vi sono due leganti ausiliari (NH₃ e OH⁻) che competono per il catione, è una prova della superiore stabilità dei complessi degli acidi poliamminocarbossilici rispetto a quelli dei leganti monodentati.

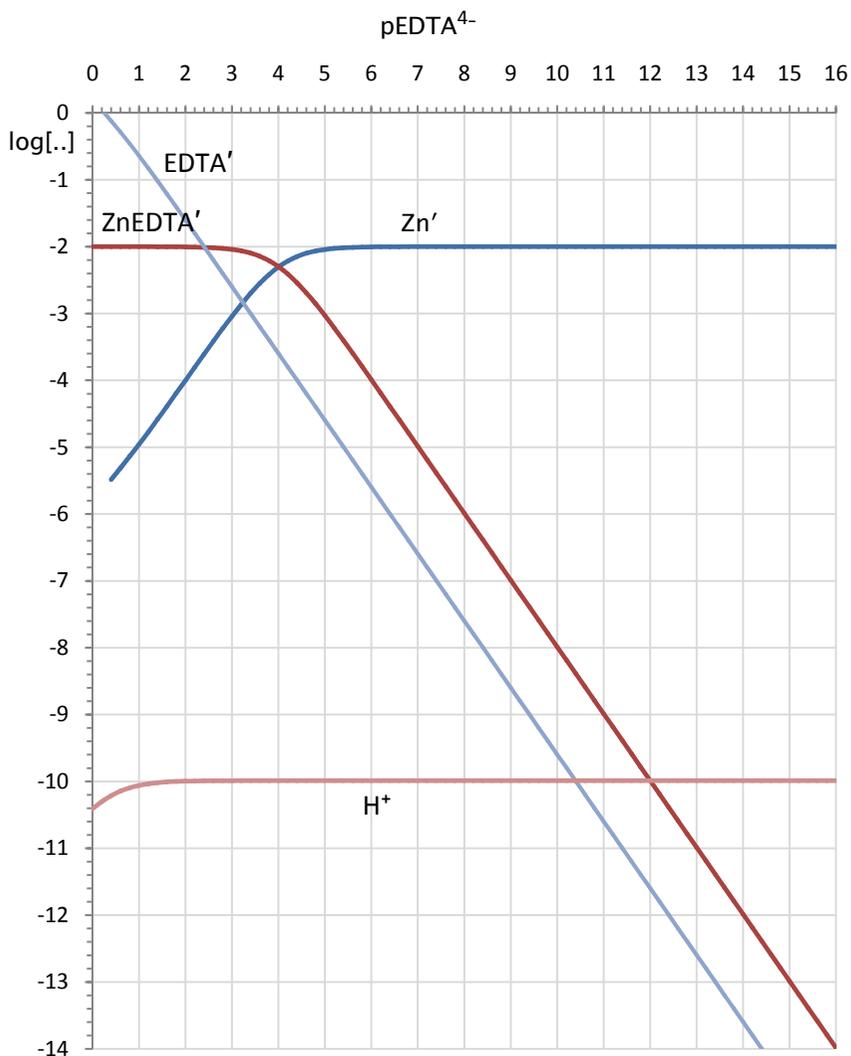


Figura 3.10 - Grafico logaritmico dei gruppi rappresentante uno scan di $pEDTA^{4-}$ eseguito su una soluzione 0.01 M di Zn^{2+} + 5 M NH_3 + 1 M NH_4^+ . È anche tracciata la curva rappresentante $\log[H^+]$.

Tuttavia, confronta la Figura3.9 con la Figura3.10, che rappresenta uno scan di $pEDTA^{4-}$ eseguito sempre su una soluzione 0.01 M di Zn^{2+} , ma a cui è stato aggiunto un tampone di $pH \approx 10$ costituito da 5 M $NH_3 + 1$ M NH_4^+ . Rispetto alla Figura3.9, la formazione di complessi con l'EDTA, durante lo scan di Figura3.10, ha luogo a $pEDTA^{4-}$ molto più bassi. Infatti, il complesso $ZnEDTA'$ comincia a predominare su Zn' solo a $pEDTA^{4-} \lesssim 4$. Per trasformare lo zinco in complessi occorreranno concentrazioni molto più elevate di EDTA. In questo caso il gruppo Zn' resiste all'attacco dell'EDTA poiché esso è costituito essenzialmente dai complessi amminici dello zinco che sono fortemente favoriti dalla presenza di un eccesso di ammoniaca. In pratica, durante lo scan di Figura3.10, la reazione primaria è molto depressa a causa delle reazioni collaterali di formazione di amminocomplessi che sottraggono il catione Zn^{2+} alla reazione con $EDTA^{4-}$. Tale effetto è molto amplificato nella Figura3.10 rispetto alla Figura3.9 a causa dell'eccesso di legante ausiliario.

3.4 <Scans di pL a pH costante>

Da un punto di vista strettamente algebrico, è completamente possibile simulare un esperimento in cui viene eseguito lo scan del pL di un'assegnata soluzione, imponendo che il suo pH abbia un predefinito valore durante tutto lo scan, cioè evitando la deriva verso alti pH dovuta all'aggiunta del legante. In questo tipo di scan, che sarà chiamato <scan di pL a pH costante>, l'eccesso analitico H della soluzione è modificato durante lo scan come richiesto per mantenere il pH imposto. Si può immaginare che uno scan di pL a pH costante simuli un esperimento in cui il legante è aggiunto alla soluzione di un catione metallico, che è fortemente tamponata, al pH predeterminato, con un appropriato tampone di altissima capacità tamponante che non interagisce con il catione metallico.

Uno scan di pL a pH costante è una simulazione alquanto astratta, che, tuttavia, se appropriatamente interpretata, può essere utile per dimostrare alcuni aspetti delle reazioni di formazione di complessi.

Considera, per esempio, uno scan di $p(\text{etilendiammina}) (= p(en))$, a $pH = 3$, di una soluzione che contiene Ni^{2+} ad una concentrazione analitica di 0.01 molare, il cui obiettivo sia quello di simulare cosa accade quando si aggiunge etilendiammina ad una soluzione di nickel il cui pH è mantenuto nell'immediato intorno di tre. In astratto, durante lo scan, hanno luogo le seguenti reazioni:

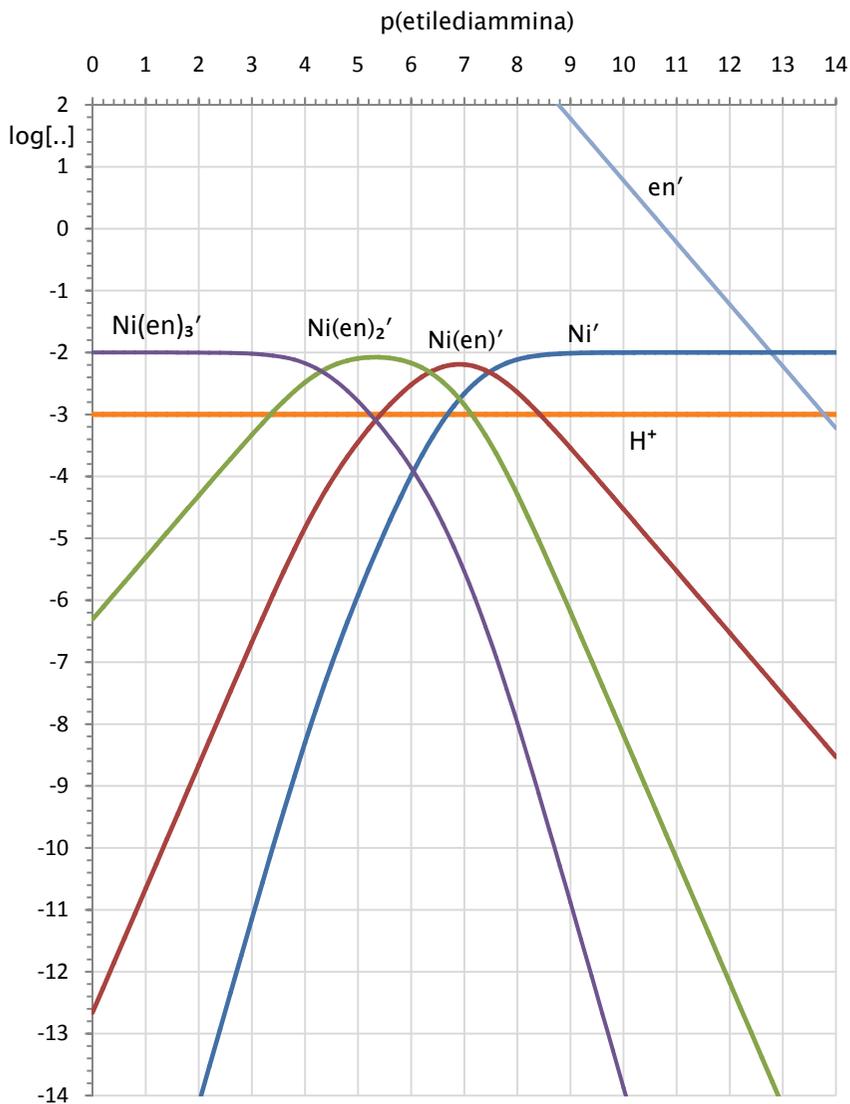


Figura 3.11 - Grafico logaritmico dei gruppi rappresentante uno scan di p(etilenediammina) eseguito su una soluzione 0.01 M di Ni²⁺ a pH = 3. È anche tracciata la curva rappresentante log[H⁺].

1.	$\text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{OH}^-$	$\log \beta = -14.0$
2.	$\text{Ni}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NiOH}^+$	$\log \beta = 4.10$
3.	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2$	$\log \beta = 8.00$
4.	$\text{Ni}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_3^-$	$\log \beta = 11.00$
5.	$2\text{Ni}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}_2\text{OH}^{3+}$	$\log \beta = 3.30$
6.	$4\text{Ni}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$	$\log \beta = 28.30$
7.	$\text{en} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}(\text{en})^+$	$\log \beta = 9.928$
8.	$\text{en} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{en})^{2+}$	$\log \beta = 16.776$
9.	$\text{Ni}^{2+} + \text{en} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{en})^{2+}$	$\log \beta = 7.47$
10.	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{en} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{en})_2^{2+}$	$\log \beta = 13.82$
11.	$\text{Ni}^{2+} + 3\text{en} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$	$\log \beta = 18.13$

I prodotti di queste reazioni possono essere riuniti nei seguenti 5 gruppi:

- **Gruppo Ni'**: Ni^{2+} , NiOH^+ , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$, $\text{Ni}_2\text{OH}^{3+}$, $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$;
- **Gruppo Ni(en)'**: $\text{Ni}(\text{en})^{2+}$;
- **Gruppo Ni(en)₂'**: $\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}$;
- **Gruppo Ni(en)₃'**: $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$;
- **Gruppo en'**: en , $\text{H}(\text{en})^+$, $\text{H}_2(\text{en})^{2+}$;

Il grafico logaritmico dei gruppi, che rappresenta lo scan a $\text{pH} = 3$ in oggetto, è presentato in Figura3.11. Il grafico dei gruppi di Figura3.11 appare molto regolare e sembra mostrare che sia possibile convertire gradualmente il catione Ni^{2+} nei tre complessi $\text{Ni}(\text{en}) \rightarrow \text{Ni}(\text{en})_2 \rightarrow \text{Ni}(\text{en})_3$ per aggiunta di etilendiammina. La rapida discesa della curva rappresentante $\log[\text{Ni}']$, a partire da $p(\text{en}) \cong 8$, al di sotto della curva rappresentante il gruppo complesso $\text{Ni}(\text{en})'$, suggerisce che le reazioni dell'etilendiammina con il nickel possano essere osservate, a $\text{pH} = 3$, senza l'interferenza degli idrossocomplessi. Infatti, in generale, l'idrolisi dei metalli è soppressa in soluzioni sufficientemente acide, data la bassa concentrazione di OH^- . Tuttavia, ciò è lontano dal corrispondere a ciò che si osserverebbe se, in effetti, si aggiungesse etilendiammina a una soluzione di Ni^{2+} e poi si impostasse il pH nell'immediato intorno di tre. Infatti, si può immediatamente dedurre dal grafico di Figura3.11 che è impossibile, a $\text{pH} = 3$, raggiungere i valori di $p(\text{en})$ richiesti per la formazione dei complessi. Ciò si vede dalla rapida salita della concentrazione del gruppo en' , che è enormemente maggiore di $[\text{en}]$. $[\text{en}']$ ha già rag-

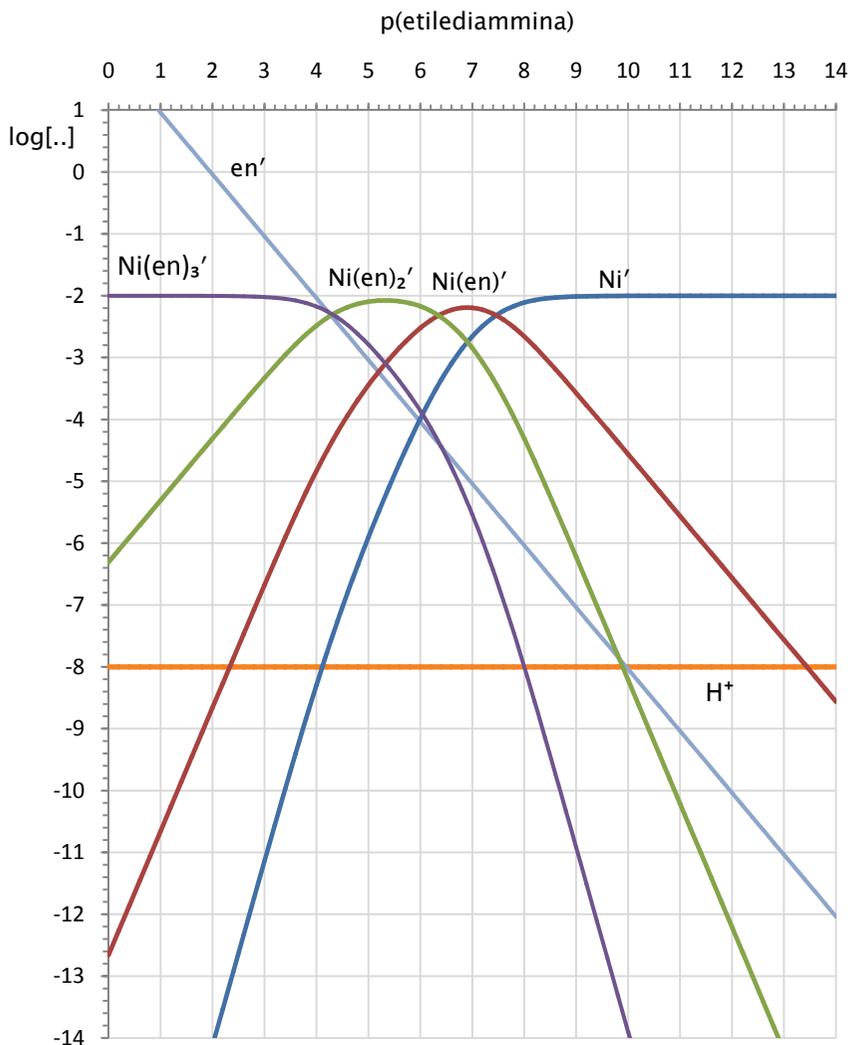


Figura 3.12 - Grafico logaritmico dei gruppi rappresentante uno scan di $p(\text{en})$ eseguito su una soluzione 0.01 M di Ni^{2+} a $\text{pH} = 8$. È anche tracciata la curva rappresentante $\log[\text{H}^+]$.

giunto valori $\gg 1$ molare quando il $p(\text{en})$ della soluzione è ancora molto elevato (≈ 11) e la concentrazione dei complessi è ancora trascurabile. Ciò implica che il legante è fortemente disattivato dalle reazioni collaterali di protonazione. Nella pratica, sarà impossibile realizzare una concentrazione del gruppo en' enormemente maggiore di 1 M, come richiesto per la formazione dei complessi al pH imposto. Il risultato è che la chimica descritta dal grafico di Figura3.11 non può essere osservata. Cioè i complessi di Ni^{2+} con etilendiammina non possono esistere in una soluzione che abbia $\text{pH} \cong 3$.

La Figura3.12, che si riferisce a uno scan di $p(\text{en})$ sulla stessa soluzione di Ni^{2+} , ma il cui pH è supposto essere otto, racconta una storia completamente diversa. A $\text{pH} \cong 8$ è facile raggiungere i valori di $p(\text{en})$ necessari per la formazione dei complessi, mantenendo la concentrazione del gruppo en' ben al di sotto di 1 molare.

La fondamentale lezione che bisogna trarre, riflettendo sulle Figure3.11 e 3.12, è che un pH basso, che sopprime le reazioni collaterali di idrolisi del catione metallico, e quindi, a prima vista, sembrerebbe creare condizioni favorevoli per il decorso delle reazioni primarie, sfortunatamente, risulta anche nella soppressione dei complessi primari, a causa delle reazioni collaterali di protonazione e disattivazione del legante. Quindi, in generale, per ciascun catione metallico e legante vi sarà un pH minimo al di sotto del quale non è possibile convertire frazioni significative del catione metallico in complessi. Circa il valore minimo del pH è difficile generalizzare, poiché esso dipende sia dalla forza del legante come base (leganti che sono basi forti sono prontamente protonati e disattivati al diminuire del pH) che dalla stabilità dei complessi formati con il catione in oggetto (complessi molto stabili possono esistere anche in soluzioni acide).

Vi è una notevole eccezione, tuttavia, allo stato di cose descritto sopra. Infatti, vi è una classe di leganti i cui complessi possono essere prontamente osservati comunque basso sia il pH. Anzi, per questi leganti, un pH sufficientemente basso da sopprimere le reazioni di idrolisi consentirà di osservare il meccanismo di formazione di complessi primario senza l'interferenza delle reazioni collaterali di idrolisi. I leganti cui ci si riferisce sono un gruppo assai ristretto di anioni, che sono basi coniugate di acidi forti e che pertanto non possono essere protonati e disattivati. Tipici rappresentanti di questo gruppo sono i tre alogenuri, Cl^- , Br^- e I^- .

Considera per esempio uno scan di $p\text{Cl}^-$, a $\text{pH} = 0$, di una soluzione 0.01 M di TI^{3+} , che forma complessi con il cloruro secondo il seguente meccanismo:

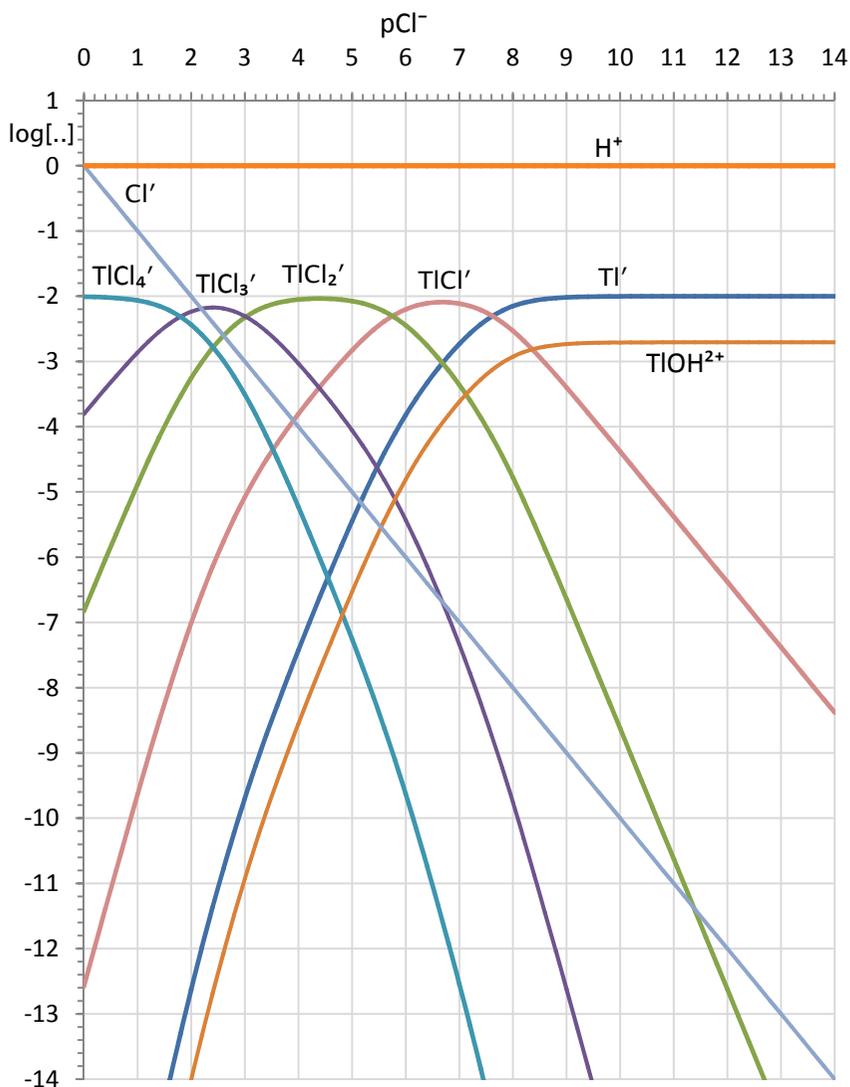


Figura3.13 – Presentazione grafica dei risultati di uno scan di $p\text{Cl}^-$ a pH costante eseguito su una soluzione 0.01 M di Tl^{3+} a $\text{pH} = 0$. È riportata anche la curva di TlOH^{2+} , che durante lo scan è l'idrossocomplesso presente a concentrazione più elevata.

- | | | |
|----|---|----------------------|
| 1. | $Tl^{3+} + Cl^{-} \rightleftharpoons TlCl^{2+}$ | $\log \beta = 7.72$ |
| 2. | $Tl^{3+} + 2Cl^{-} \rightleftharpoons TlCl_2^{+}$ | $\log \beta = 13.48$ |
| 3. | $Tl^{3+} + 3Cl^{-} \rightleftharpoons TlCl_3$ | $\log \beta = 16.50$ |
| 4. | $Tl^{3+} + 4Cl^{-} \rightleftharpoons TlCl_4^{-}$ | $\log \beta = 18.30$ |

I risultati di un tale scan potrebbero essere presentati direttamente, senza ricorrere ai gruppi. Infatti, durante lo scan di pCl^{-} a $pH = 0$, l'idrolisi di Tl^{3+} è, in larga misura, soppressa, si formano esclusivamente i clorocomplessi e tutti i gruppi sono costituiti da una singola specie.

I risultati di un tale scan sono presentati nella Figura3.13. Nel grafico è anche riportata una curva che rappresenta $TlOH^{2+}$, che è l'idrossocomplesso di Tl^{3+} presente alla più alta concentrazione. Il catione Tl^{3+} forma, come quasi tutti i cationi tripositivi, idrossocomplessi molto stabili (i.e., i cationi tripositivi sono acidi di forza considerevole) che come si può vedere non sono completamente soppressi neanche a pH intorno a zero. Per confronto, nella Figura3.14 è riportato un analogo scan eseguito su una soluzione 0.01 M di Hg^{2+} a $pH = 1$, da cui si può invece vedere che l'idrolisi del mercurio è completamente soppressa già a $pH = 1$ (la curva di $HgOH^{+}$ giace sempre molto al di sotto di quelle rappresentanti i vari gruppi di specie).

La Figura3.13 rappresenta una chimica che può essere realizzata molto da vicino nella pratica, in quanto per trasformare il catione Tl^{3+} nei suoi vari clorocomplessi occorrono, anche a $pH = 0$, concentrazioni di cloruro ben al di sotto di 1 M, come si può giudicare dalla curva di Cl^{-} . Per esempio, la Figura3.13 rappresenta molto da vicino la chimica che si svolge per aggiunta di cloruro a una soluzione 0.01 M di Tl^{3+} tamponata a $pH = 0$ con 1 M $HClO_4$ (acido non complessante). La stessa osservazione si può fare per la Figura3.14.

Le reazioni di formazione di complessi di leganti basi coniugate di acidi forti, condotte in ambiente sufficientemente acido, rappresentano l'unico caso in cui è possibile isolare e osservare un meccanismo puro di formazione di complessi, senza le ubiquitarie reazioni collaterali del catione, del legante o dei complessi. La Figura3.14, andrebbe confrontata con il grafico di distribuzione dei complessi della Figura3.3, in quanto entrambe intendono rappresentare la stessa chimica, ma la Figura3.3 è piuttosto astratta e svincolata da una precisa situazione reale.

L'utilità degli scans di pL è molto dilatata poiché essi possono essere eseguiti e rappresentati con l'applicazione *WinComplex* (vedi Appendice3).

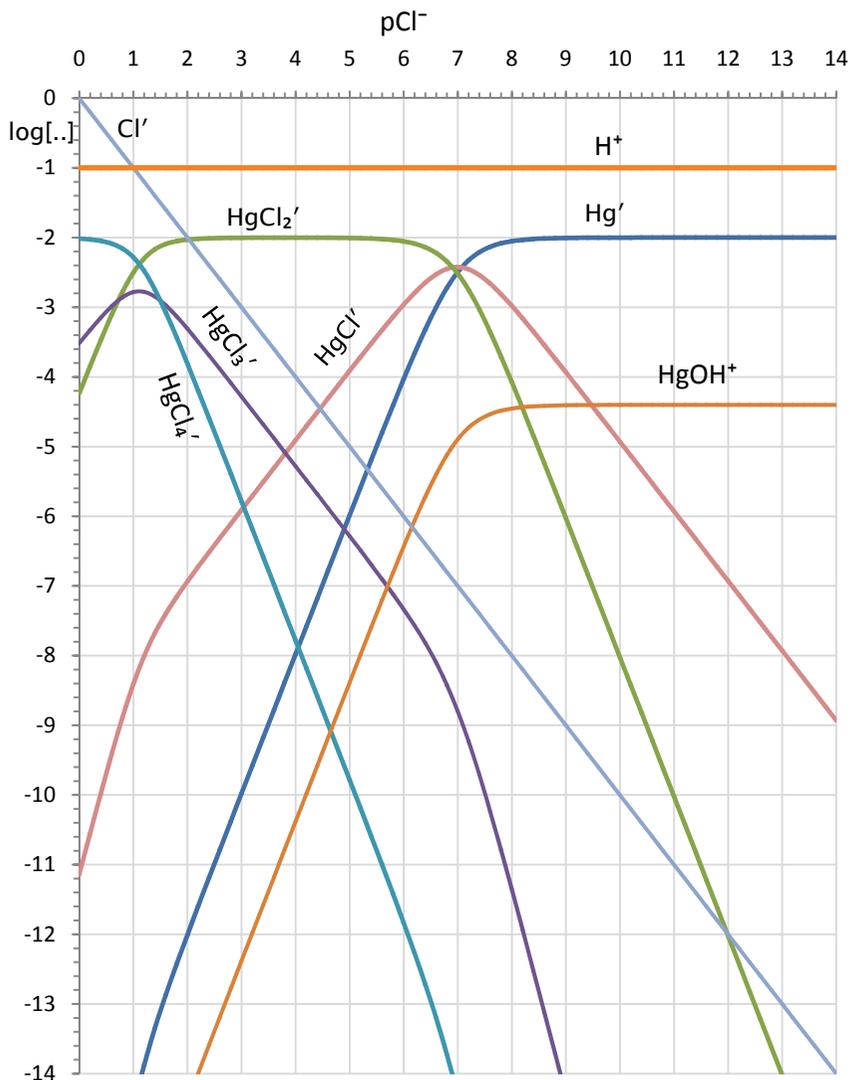


Figura 3.14 - Risultati di uno scan di pCl^- a $pH = 1$, su una soluzione 0.01 M di Hg^{2+} . Dalla curva rappresentante $HgOH^+$ si può giudicare che l'idrolisi di Hg^{2+} è completamente trascurabile.

Capitolo 4

Reazioni fra Gruppi di Specie e Costanti Condizionali di Formazione di Complessi

4.1 Reazioni fra gruppi di specie

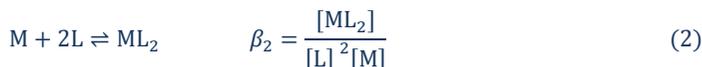
Nel capitolo precedente è stato introdotto il concetto di gruppi di specie chimiche, per esporre in maniera compatta la chimica prodotta in una soluzione di un catione metallico quando a essa è aggiunto un legante primario, L. La rappresentazione sintetica di una soluzione attraverso i gruppi di specie è eminentemente adatta a presentare la chimica delle reazioni di formazione di complessi considerate primarie, eliminando il rumore di fondo delle numerose altre reazioni che possono contemporaneamente avvenire nella soluzione.

È possibile espandere il significato dei gruppi di specie, in modo che essi possano essere utilizzati anche per condurre, in maniera semplificata, valutazioni quantitative circa il decorso e la resa delle reazioni primarie, com'è necessario fare durante l'uso pratico, specialmente analitico, delle reazioni di formazione di complessi.

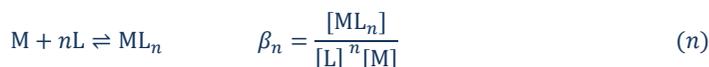
Si può pensare che la sostituzione delle specie chimiche con i gruppi fornisca una visione a bassa risoluzione della soluzione, come sarebbe vista da un osservatore in grado solo di vedere il catione metallico, M e il legante primario L, e completamente cieco ai protoni e ai leganti ausiliari. Questo osservatore vedrebbe tutte le specie del gruppo M' come catione libero, tutte le specie del gruppo L' come legante libero, e tutti i complessi dei gruppi ML_n come complessi puri ML_n .

Analogamente, un tale osservatore non vedrebbe il dettaglio delle singole reazioni del meccanismo di formazione di complessi fra il catione e il legante primario, esposte nel generale meccanismo di formazione di complessi di Figura 4.1, ma solo reazioni *apparenti*, derivate dal meccanismo di formazione di complessi primario, sostituendo a ciascuna specie il corrispondente gruppo di specie. Cioè, egli vedrebbe le fittizie reazioni di formazione di complessi esposte nel *meccanismo di formazione di complessi segnato* di Figura 4.1, che è, formalmente, derivato da quello reale, semplicemente segnando

Meccanismo primario di formazione di complessi:



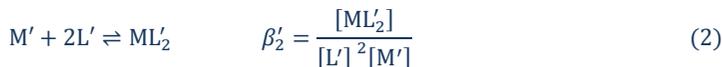
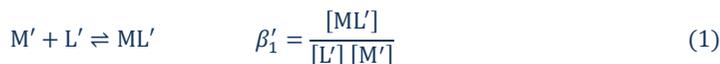
.....



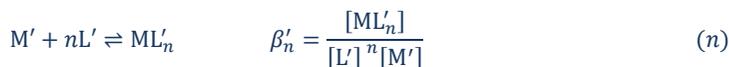
.....



Meccanismo di formazione di complessi segnato:



.....



.....

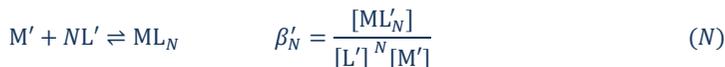


Figura 4.1 – Meccanismo generale di formazione di complessi fra il catione metallico M e il legante primario L, e corrispondente *meccanismo di formazione di complessi segnato*. Il meccanismo segnato può essere usato al posto di quello reale, se le reazioni di formazione di complessi sono condotte a pH fissato. In tal caso le concentrazioni di gruppo e le costanti condizionali vengono adoperate come concentrazioni e costanti reali. Le reazioni collaterali non vanno più considerate poiché la loro influenza si manifesta esclusivamente attraverso il valore attribuito alle costanti condizionali.

con un apice tutte le specie chimiche che vi compaiono, in modo da trasformarle nei corrispondenti gruppi di specie.

Il meccanismo di formazione di complessi segnato espone strane reazioni, in cui i reagenti e i prodotti non sono specie chimiche singole ma gruppi di specie chimiche. Tali reazioni saranno chiamate *reazioni fra gruppi*.

Si può speculare sul significato che si potrebbe attribuire alle reazioni fra gruppi che compongono il meccanismo di formazione di complessi segnato.

La generica reazione fra gruppi, estratta dal meccanismo di formazione di complessi segnato, è:



generica reazione fra gruppi di specie estratta dal meccanismo di formazione di complessi segnato

Com'è stato detto, la reazione (4.1), di fatto, sostituisce all'usuale idea di una reazione chimica, in cui i reagenti sono ben definite entità chimiche presenti nella soluzione, un concetto astratto di reazione chimica fra gruppi di specie. Cionondimeno, a essa si può attribuire il significato seguente.

La reazione fra gruppi (4.1) rappresenta un qualunque processo di formazione di complesso in cui una specie qualunque del gruppo M' (ricorda che tutte le specie di questo gruppo contengono il catione metallico) per reazione con una qualunque delle specie del gruppo L' (ricorda che tutte le specie di questo gruppo contengono il legante primario) forma una qualunque delle specie del gruppo ML'_n , le quali tutte contengono n leganti primari. Cioè, la reazione fra gruppi allude all'essenza del processo di formazione di un complesso primario, in cui il fatto essenziale è appunto la coordinazione del catione metallico con n leganti primari, senza specificare né le reali specie chimiche che reagiscono per produrre tale effetto né se il complesso prodotto contiene altri leganti ausiliari oltre al legante primario.

Una breve riflessione mostrerà che, in effetti, ciò a cui noi siamo interessati, quando aggiungiamo il legante primario a una soluzione del catione, è proprio al decorso e alla resa delle reazioni fra gruppi. Se, sotto certe condizioni sperimentali, le reazioni fra gruppi sono a favore dei prodotti, allora i complessi primari saranno formati con un'elevata resa, ed è del tutto irrilevante, per la maggior parte degli scopi pratici, da quali specie presenti nella soluzione questi complessi vengano formati e se essi siano complessi puri ML_n o specie miste $M(OH)_xL_n$.

Tutto ciò suggerisce che noi possiamo semplificare le valutazioni relative alle reazioni primarie che avvengono in una data soluzione sostituendo alle spe-

cie i gruppi di specie, e al meccanismo di formazione di complessi fra un catione e il legante primario il corrispondente meccanismo segnato, costituito da reazioni fra gruppi. Il fondamentale vantaggio di una tale procedura deriva dal fatto che il numero di gruppi è di gran lunga inferiore al numero delle specie chimiche e non vi sono, per definizione, reazioni collaterali alle reazioni fra gruppi.

Se si adotta tale strategia, le specie chimiche scompaiono completamente dalle nostre soluzioni, lasciando posto esclusivamente ai gruppi di specie, e così anche le reazioni fra specie singole, che lasciano posto alle reazioni fra gruppi di specie del meccanismo di formazione di complessi segnato. In tal modo il numero di incognite da valutare si riduce drasticamente e i calcoli da eseguire per valutare un tale ridotto numero di incognite in una soluzione risulteranno drammaticamente semplificati.

L'utilità di una tale strategia dipende dal fatto che le concentrazioni dei gruppi sono tutto ciò che è necessario conoscere per dare una risposta esauriente alle questioni pratiche sollevate quando un catione metallico, per vari scopi, è fatto reagire con un dato legante primario.

4.2 Costanti condizionali di formazione di complessi

La strategia delineata nel precedente paragrafo riduce drammaticamente il numero delle incognite che devono essere valutate quando in una soluzione di assegnate concentrazioni analitiche di un catione metallico, C_M , e di un legante primario, C_L , si desidera valutare il decorso e la resa delle reazioni di formazione di complessi fra il catione metallico, M , e il legante primario, L , in presenza di altri leganti ausiliari. Il numero delle incognite da valutare è sempre uguale al numero dei gruppi, indipendentemente dal numero delle specie presenti nella soluzione.

Per esempio nel caso di una soluzione che contiene Cu^{2+} e NH_3 , le 17 specie presenti nella soluzione (vedi Figura 3.4) sono riunite nei sette gruppi Cu' , NH_3' , $Cu(NH_3)'$, $Cu(NH_3)_2'$, $Cu(NH_3)_3'$, $Cu(NH_3)_4'$ e $Cu(NH_3)_5'$ (vedi Figure 3.7 e 3.8), che sono le incognite da calcolare per valutare se e in che misura il rame è complessato dall'ammoniaca. Un caso particolarmente interessante, che ricorrerà spesso in quel che segue, è quello dei leganti multidentati come l'EDTA. In una soluzione di un catione metallico e di $EDTA^{4-}$, vi saranno solo

tre gruppi e tre incognite da calcolare, se si desidera valutare il grado di complessazione del catione da parte dell'EDTA⁴⁻ (vedi Figura 3.9 e 3.10).

Cionondimeno, per valutare j incognite occorre stabilire fra di esse j relazioni, che costituiscano un sistema di altrettante equazioni.

Poiché le nostre incognite sono le concentrazioni di gruppo, $[M']$, $[L']$ e le concentrazioni di N gruppi complessi $[ML'_n]$, per calcolare le concentrazioni di gruppo occorrerà stabilire fra di esse un numero di relazioni pari al numero di gruppi ($= N + 2$).

La nostra strategia, per essere praticabile, deve stabilire in che modo si possano derivare le relazioni necessarie per calcolare le concentrazioni dei $N+2$ gruppi presenti in una soluzione di assegnate concentrazioni analitiche del catione e del legante primario.

Due relazioni fra le concentrazioni dei gruppi si possono derivare immediatamente. Infatti, il bilancio di massa del catione metallico, presente nella soluzione a una concentrazione C_M , e il bilancio di massa del legante, presente nella soluzione a una concentrazione C_L , si possono facilmente esprimere attraverso le concentrazioni di gruppo.

Il catione metallico presente nella soluzione o è presente nel gruppo M' o nei gruppi complessi, e, quindi, in qualunque soluzione deve valere la relazione (4.2):

$$[M'] + [ML'] + [ML'_2] + \dots [ML'_n] + \dots [ML'_N] = C_M \quad (4.2)$$

← Bilancio di massa del catione metallico, M, nella soluzione →

Del resto, il legante presente nella soluzione è presente o nel gruppo L' o nei gruppi complessi. Pertanto, in qualunque soluzione, deve valere la relazione (4.3):

$$[L'] + [ML'] + 2[ML'_2] + \dots n[ML'_n] + \dots N[ML'_N] = C_L \quad (4.3)$$

← Bilancio di massa del legante, L, nella soluzione →

Ovviamente, il bilancio di massa del catione e del legante primario non sono sufficienti per calcolare le concentrazioni dei gruppi e sono ancora necessarie N relazioni. Prego nota che nel caso di leganti multidentati come l'EDTA è ancora necessaria una sola relazione per calcolare le tre concentrazioni di gruppo $[M']$, $[EDTA']$ e $[MEDTA']$ in una soluzione di assegnate concentrazioni analitiche di un catione metallico e di EDTA⁴⁻.

Al fine di ricavare le N relazioni mancanti, noi estendiamo, in una maniera del

tutto formale, alla generale reazione fra gruppi (4.1), la Legge di Azione di Massa (LAM) ottenendo la relazione (4.4) (vedi anche Figura 4.1):

$$\beta'_n \stackrel{\text{def}}{=} \frac{[ML'_n]}{[L']^n [M']} \quad (4.4)$$

← Definizione della costante condizionale della reazione fra gruppi $M' + n L' \rightleftharpoons ML'_n$ →

Il parametro β'_n , il cui valore è definito come il rapporto di concentrazioni di gruppo che appare al secondo membro della relazione (4.4), sarà chiamato *costante condizionale* di formazione di complesso, benché, al momento, non sia stata prodotta alcuna dimostrazione che esso sia una costante più o meno indipendente dalle condizioni sperimentali. In pratica, almeno formalmente, una costante condizionale di formazione svolge, rispetto alla corrispondente reazione fra gruppi, il ruolo svolto dalla costante di formazione assoluta, rispetto a una normale reazione di formazione di complesso. Tuttavia, a differenza di una *costante assoluta* di formazione, che è appunto una costante di equilibrio indipendente dalle concentrazioni di reagenti e prodotti, e dall'ambiente in cui la reazione ha luogo (e da tale indipendenza dipende la sua utilità), le costanti condizionali di formazione non sono indipendenti dalla composizione dell'ambiente chimico in cui hanno luogo le reazioni fra gruppi. Ciò è facile da dimostrare tenendo conto della composizione dei gruppi che compaiono nella relazione (4.4), che definisce la costante condizionale di una reazione fra gruppi.

In primis, consideriamo il gruppo M' , in un caso semplice in cui esso sia composto solo dal catione libero e dai suoi prodotti d'idrolisi (senza includere eventuali complessi con leganti ausiliari diversi da OH^-). Si ha:

$$[M'] = [M] + [\text{MOH}] + [\text{M}(\text{OH})_2] + \dots + [\text{M}(\text{OH})_x] + \dots \xrightarrow{\text{yields}}$$

$$[M'] = [M](1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \dots + \beta_x[\text{OH}^-]^x + \dots) \xrightarrow{\text{yields}}$$

$$\xrightarrow{\text{yields}} [M'] = [M] \times \alpha_M \quad (4.5)$$

← relazione fra la concentrazione del catione $[M]$ e la concentrazione del gruppo $[M']$ →

Per derivare la relazione (4.5), è stata usata la relazione (4.6), che si deriva dall'espressione della costante di equilibrio della reazione di formazione dell'idrossocomplesso $\text{M}(\text{OH})_x$: $\text{M} + x \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{M}(\text{OH})_x$. Si ha:

$$\beta_x = \frac{[\text{M}(\text{OH})_x]}{[\text{OH}^-]^x [M]} \xrightarrow{\text{yields}} [\text{M}(\text{OH})_x] = \beta_x [M] [\text{OH}^-]^x \quad (4.6)$$

Si può vedere dalla relazione (4.5), che il coefficiente α_M , che collega la concentrazione di gruppo $[M']$ alla concentrazione del metallo libero $[M]$, è dipendente dal pH e dalle costanti di formazione degli idrossocomplessi. Inoltre, α_M è sempre ≥ 1 .

La relazione (4.5), ricavata assumendo che il gruppo M' sia composto esclusivamente dal catione metallico libero, M , e dai suoi prodotti d'idrolisi, $M(OH)_x$, fornisce la seguente definizione del coefficiente α_M :

$$\alpha_M = 1 + (\beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2 + \dots + \beta_x[OH^-]^x + \dots) \quad (4.7)$$

Il termine tra parentesi, al secondo membro della (4.7), rappresenta il contributo a α_M delle reazioni collaterali di idrolisi del catione metallico. Tale termine sarà indicato con $\alpha_{M(OH)}$. In tal modo ponendo:

$$\alpha_{M(OH)} = \beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2 + \dots + \beta_x[OH^-]^x + \dots \quad (4.8)$$

la relazione (4.7) può essere scritta nella forma abbreviata:

$$\alpha_M = 1 + \alpha_{M(OH)} \quad (4.9)$$

Prego nota che nella (4.8) la somma si estende su tutti gli idrossocomplessi del catione, $M(OH)_x$, e le costanti β_x sono le costanti di formazione degli idrossocomplessi.

Se le reazioni primarie hanno luogo in una soluzione che contiene altri leganti ausiliari, oltre ad OH^- , il gruppo M' conterrà tutti i complessi del metallo con i leganti ausiliari e ciò modifica il significato di α_M . Ciascun legante ausiliario allora fornirà un contributo a α_M . Questo contributo è della stessa forma di $\alpha_{M(OH)}$, cioè esso si calcola da una relazione simile alla (4.8), in cui al posto di $[OH^-]$ è sostituita la concentrazione del legante ausiliario e al posto delle costanti di formazione di idrossocomplessi sono usate le costanti di formazione dei complessi del catione con il legante ausiliario. Quindi, indicando con Q un generico legante ausiliario presente nella soluzione a una concentrazione $[Q]$, la definizione generale di α_M è la seguente:

$$\alpha_M = 1 + \alpha_{M(OH)} + \sum_Q \alpha_{M(Q)} \quad (4.10)$$

Ciascuno degli $\alpha_{M(Q)}$ che appare nella (4.10) è del tipo:

$$\alpha_{M(Q)} = \beta_1[Q] + \beta_2[Q]^2 + \dots + \beta_n[Q]^n + \dots \quad (4.11)$$

Nell'equazione (4.11), le costanti β_n sono le costanti di formazione dei complessi $M(Q)_n$, formati dalle reazioni collaterali del catione M con il legante ausiliario Q (vedi Figura 3.6).

Per esempio, supponi che le reazioni primarie siano condotte in un tampone $NH_3|NH_4^+$. Ciò introduce il legante ausiliario NH_3 , e α_M sarà:

$$\alpha_M = 1 + \alpha_{M(OH)} + \alpha_{M(NH_3)} \rightarrow \alpha_{M(NH_3)} = \beta_1[NH_3] + \dots + \beta_n[NH_3]^n + \dots$$

Consideriamo ora il gruppo $[L']$. Per definizione, si ha:

$$\begin{aligned}
 [L'] &= [L] + [HL] + [H_2L] + \dots + [H_hL] + \dots \xrightarrow{\text{yields}} \\
 [L'] &= [L](1 + \beta_1[H^+] + \beta_2[H^+]^2 + \dots + \beta_h[H^+]^h + \dots) \xrightarrow{\text{yields}} \\
 &\xrightarrow{\text{yields}} [L'] = [L] \times \alpha_L \quad (4.12)
 \end{aligned}$$

\longleftarrow relazione fra la concentrazione del legante [L] e la concentrazione di gruppo [L'] \longrightarrow

Per derivare la relazione (4.12), fra la concentrazione del gruppo $[L']$ e quella del legante primario $[L]$, è stata usata la relazione (4.13), che si deriva dall'espressione della costante di equilibrio della generale reazione di protonazione del legante: $L + h H^+ \rightleftharpoons H_hL$.

Si ha:

$$\beta_h = \frac{[H_hL]}{[H^+]^h[L]} \xrightarrow{\text{yields}} [H_hL] = \beta_h[L][H^+]^h \quad (4.13)$$

Per un legante primario che fosse solo una base monoprotica, le relazioni date sopra si riducono a una forma molto semplice, poiché solo $\beta_1 \neq 0$.

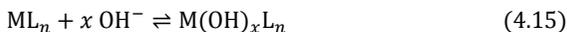
In ogni caso, il coefficiente α_L , che appare nella relazione (4.12), e che connette la concentrazione di gruppo $[L']$ alla concentrazione del legante, $[L]$, dipende dal pH della soluzione e dalle costanti di protonazione del legante. Come già nel caso di α_M , si ha $\alpha_L \geq 1$.

Infine, sono considerati i gruppi complessi ML'_n . Si ha:

$$\begin{aligned}
 [ML'_n] &= [ML_n] + [M(OH)L_n] + [M(OH)_2L_n] + \dots + [M(OH)_xL_n] + \dots \xrightarrow{\text{yields}} \\
 [ML'_n] &= [ML_n](1 + \beta_{1n}[OH^-] + \beta_{2n}[OH^-]^2 + \dots + \beta_{xn}[OH^-]^x + \dots) \xrightarrow{\text{yields}} \\
 &\xrightarrow{\text{yields}} [ML'_n] = [ML_n] \times \alpha_{ML_n} \quad (4.14)
 \end{aligned}$$

\longleftarrow relazione fra la concentrazione del complesso $[ML'_n]$ e la concentrazione di gruppo $[ML_n]$ \longrightarrow

Prego nota che, per derivare la relazione (4.14), sono state introdotte le costanti di equilibrio $\beta_{x n}$. $\beta_{x n}$ rappresenta la costante di equilibrio della reazione:



in cui x ioni OH^- sono legati al generico complesso ML_n attraverso una reazione collaterale. Se, per i complessi misti, si usano le costanti di formazione $\beta_{x n}$ della reazione (4.15), si ha:

$$\beta_{x n} = \frac{[M(OH)_x L_n]}{[ML_n][OH^-]^x} \xrightarrow{\text{yields}} [M(OH)_x L_n] = \beta_{x n} [ML_n][OH^-]^x \quad (4.16)$$

Secondo la relazione (4.14), il coefficiente α_{ML_n} , che connette la concentrazione del gruppo complesso $[ML'_n]$ alla concentrazione del complesso puro $[ML_n]$, è dipendente dal pH della soluzione e dalle costanti di equilibrio delle reazioni di formazione di complessi misti. Anche in questo caso $\alpha_{ML_n} \geq 1$.

Se ora nella relazione (4.4), che definisce la costante condizionale di formazione, si sostituiscono le relazioni (4.5), (4.12) e (4.14) al posto delle corrispondenti concentrazioni dei gruppi, si ha:

$$\beta'_n = \frac{[ML'_n]}{[L']^n [M']} = \frac{[ML_n] \alpha_{ML_n}}{[L]^n (\alpha_L)^n \times [M] \alpha_M} = \beta_n \frac{\alpha_{ML_n}}{(\alpha_L)^n \times \alpha_M} \quad (4.17)$$

← relazione fra la costante condizionale e la corrispondente costante assoluta →

Dalla relazione (4.17), è facile dedurre che, poiché β_n è una costante assoluta e i coefficienti alfa sono tutti dipendenti dal pH (oltre che da un certo numero di costanti di equilibrio), le cosiddette costanti condizionali non sono delle costanti indipendenti dalle condizioni sperimentali, ma il loro valore cambia per lo meno al variare del pH nella soluzione in cui hanno luogo le reazioni fra gruppi. In realtà, se nella soluzione sono presenti altri leganti ausiliari diversi da OH^- , che reagiscono con il catione, il valore della costante condizionale di una data reazione fra gruppi dipenderà dalla concentrazione di equilibrio di ciascun legante ausiliario e dalle costanti di formazione dei complessi del catione metallico con i leganti ausiliari. Tale dipendenza è inglobata nel coefficiente α_M .

Per esempio, considera il caso semplice della costante condizionale β'_n dell'unica reazione fra gruppi che avviene fra il gruppo Zn' e il gruppo $EDTA'$ in una qualunque soluzione che contiene il catione Zn^{2+} e $EDTA^{4-}$. Se la reazione fra gruppi, $Zn'+EDTA' \rightleftharpoons ZnEDTA'$, è condotta in assenza di altri le-

ganti ausiliari, allora β_1' dipenderà dal pH della soluzione, dalle costanti di formazione d'idrossocomplessi dello zinco e dalle costanti di protonazione di EDTA⁴⁻. Quindi, se durante un esperimento il pH della soluzione cambia, cambierà anche il valore di β_1' . Se la reazione fra gruppi viene condotta in un ambiente che contiene NH₃, che forma complessi collaterali con Zn²⁺, allora β_1' dipenderà non solo dal pH ma anche dalla concentrazione, [NH₃], di ammoniaca libera, attraverso le costanti di formazione dei complessi fra Zn²⁺ e NH₃.

Di primaria importanza è la dipendenza dal pH della soluzione delle costanti condizionali. Una costante condizionale cambierà sempre valore, se il pH della soluzione in cui hanno luogo le reazioni fra gruppi viene modificato. Quindi, le costanti condizionali non sono delle costanti di equilibrio termodinamiche, nel senso che noi siamo abituati ad attribuire a questo termine.

Tuttavia, dalle relazioni sviluppate sopra, si può vedere che, se le reazioni fra gruppi sono condotte in un ambiente chimico invariante, le costanti condizionali assumono un ben definito valore che è indipendente dalle concentrazioni del catione metallico e del legante primario. Il fondamentale risultato di tutto ciò è che a una reazione fra gruppi è possibile attribuire una costante condizionale di equilibrio, a patto che, durante i nostri esperimenti, in cui, di norma le concentrazioni del catione metallico, C_M , e del legante primario, C_L , verranno modificate, il pH della soluzione o, più in generale, l'ambiente chimico restino costanti. In pratica, ciò significa semplicemente che, se si vogliono impiegare le costanti condizionali come costanti di equilibrio che regolano le reazioni fra gruppi, sarà necessario condurre le reazioni primarie in soluzioni tamponate, a un predefinito e costante pH, con un appropriato tampone. Il valore della costante condizionale da impiegare in un dato caso dipenderà dal pH del tampone e, eventualmente, dalla sua concentrazione, se la base del tampone, com'è normalmente il caso, forma complessi con il catione metallico, svolgendo in tal modo il ruolo di legante ausiliario. Anche altri leganti presenti nell'ambiente di reazione, che fossero leganti ausiliari per il catione, influenzano il valore delle costanti condizionali.

4.3 Calcolo delle concentrazioni di gruppo

Noi consideriamo adesso un caso specifico di calcolo delle concentrazioni di gruppo i cui risultati possono essere estesi al caso generale.

Si consideri una soluzione, tamponata a $\text{pH} = 9.3$ con un tampone $0.05 \text{ M NH}_3 + 0.05 \text{ M NH}_4^+$, a cui viene aggiunto Ni^{2+} e l'amminoacido glicina, Gly^- ($= \text{CH}_2\text{NH}_2\text{COO}^-$), in modo che nella soluzione la concentrazione analitica del nickel sia $C_{\text{Ni}} = 0.001 \text{ M}$ e quella della glicina sia $C_{\text{Gly}} = 0.005 \text{ M}$. Supponi che si voglia valutare la resa delle reazioni primarie di formazione di complessi fra Ni^{2+} e glicina, che reagiscono secondo il meccanismo primario seguente:



\leftarrow Meccanismo di formazione di complessi fra Ni^{2+} e l'amminoacido glicina \rightarrow

Nella soluzione descritta possono avvenire, fra i componenti Ni^{2+} , Gly^- , NH_3 e H^+ (o OH^-), oltre alle reazioni fra Ni^{2+} e Gly^- , le seguenti reazioni, ciascuna delle quali produce una specie:

- | | | |
|-----|---|-----------------------|
| 1. | $\text{Ni}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NiOH}^+$ | $\log \beta = 4.10$ |
| 2. | $\text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2$ | $\log \beta = 8.00$ |
| 3. | $\text{Ni}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_3^-$ | $\log \beta = 11.00$ |
| 4. | $2\text{Ni}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}_2\text{OH}^{3+}$ | $\log \beta = 3.30$ |
| 5. | $4\text{Ni}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ | $\log \beta = 28.30$ |
| 6. | $\text{Gly}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HGly}$ | $\log \beta = 9.778$ |
| 7. | $\text{Gly}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Gly}^+$ | $\log \beta = 12.128$ |
| 8. | $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$ | $\log \beta = 9.29$ |
| 9. | $\text{Ni}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NiNH}_3^{2+}$ | $\log \beta = 2.81$ |
| 10. | $\text{Ni}^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ | $\log \beta = 5.08$ |
| 11. | $\text{Ni}^{2+} + 3\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ | $\log \beta = 6.85$ |
| 12. | $\text{Ni}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ | $\log \beta = 8.12$ |
| 13. | $\text{Ni}^{2+} + 5\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ | $\log \beta = 8.93$ |
| 14. | $\text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ | $\log \beta = 9.08$ |

Ovviamente, noi potremmo rispondere alla questione posta calcolando le concentrazioni di equilibrio delle singole specie nella soluzione, ma ciò appare subito non semplice, dato il numero di specie presenti nella soluzione all'equilibrio.

Cionondimeno, rispetto al legante primario glicina, le specie prodotte dalle sopraelencate reazioni possono essere raccolte nei cinque seguenti gruppi:

Gruppo Ni': Ni^{2+} , NiOH^+ , Ni(OH)_2 , Ni(OH)_3^- , $\text{Ni}_2\text{OH}^{3+}$, $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$, NiNH_3^{2+} , $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$;

Gruppo NiGly': $\text{Ni}(\text{Gly})^+$

Gruppo Ni(Gly)₂': $\text{Ni}(\text{Gly})_2$

Gruppo Ni(Gly)₃': $\text{Ni}(\text{Gly})_3^-$

Gruppo Gly': Gly^- , HGly , H_2Gly^+

Poiché la questione posta può essere risolta valutando la concentrazione dei gruppi di specie nella soluzione, noi possiamo limitarci a calcolare le cinque concentrazioni di gruppo, cosa che, evidentemente, è molto più agevole del calcolo delle concentrazioni delle singole specie.

Tuttavia, per fare ciò abbiamo bisogno di scrivere cinque relazioni fra le concentrazioni dei gruppi. Queste cinque relazioni sono, formalmente, il bilancio di massa del nickel nella soluzione, il bilancio di massa della glicina e le espressioni delle tre costanti condizionali delle tre reazioni fra gruppi del meccanismo di formazione segnato, che in questo caso è:



← Meccanismo di formazione di complessi segnato fra Ni^{2+} e l'amminoacido glicina →

Quindi, in definitiva, noi dobbiamo risolvere il seguente sistema di equazioni nelle cinque concentrazioni di gruppo incognite $[\text{Ni}']$, $[\text{Gly}']$, $[\text{NiGly}']$, $[\text{Ni(Gly)}_2']$, $[\text{Ni(Gly)}_3']$:

$$[\text{NiGly}'] = \beta_1' [\text{Gly}'] [\text{Ni}'] \quad (4.18)$$

$$[\text{Ni(Gly)}_2'] = \beta_2' [\text{Ni}'] [\text{Gly}']^2 \quad (4.19)$$

$$[\text{Ni(Gly)}_3'] = \beta_3' [\text{Ni}'] [\text{Gly}']^3 \quad (4.20)$$

$$[\text{Ni}'] + [\text{NiGly}'] + [\text{Ni(Gly)}_2'] + [\text{Ni(Gly)}_3'] = 0.001 \quad (4.21)$$

$$[\text{Gly}'] + [\text{NiGly}'] + 2[\text{Ni(Gly)}_2'] + 3[\text{Ni(Gly)}_3'] = 0.005 \quad (4.22)$$

Sostituendo le relazioni (4.18), (4.19) e (4.20) nei bilanci di massa (4.21) e (4.22), il problema matematico è ridotto alla soluzione del seguente sistema di due equazioni non lineari nelle due incognite $[\text{Ni}']$ e $[\text{Gly}']$:

$$[\text{Ni}'] + \beta_1'[\text{Gly}'] [\text{Ni}'] + \beta_2'[\text{Ni}'][\text{Gly}']^2 + \beta_3'[\text{Ni}'][\text{Gly}']^3 = 0.001 \quad (4.23)$$

$$[\text{Gly}'] + \beta_1'[\text{Gly}'] [\text{Ni}'] + 2\beta_2'[\text{Ni}'][\text{Gly}']^2 + 3\beta_3'[\text{Ni}'][\text{Gly}']^3 = 0.005 \quad (4.24)$$

La soluzione del sistema di due equazioni (4.23) e (4.24) può essere ottenuta in vari modi e di ciò sarà discusso in un successivo paragrafo.

Tuttavia, prima di ciò, resta ancora il problema chimico del valore che deve essere attribuito, sotto le condizioni descritte, alle tre costanti condizionali che compaiono nelle equazioni risolutive (4.23) e (4.24). Il problema del calcolo delle costanti condizionali delle reazioni fra gruppi primarie, sotto determinate condizioni, verrà affrontato nel prossimo paragrafo. Nell'ambiente chimico descritto ($\text{pH} = 9.3$, $0.05 \text{ M NH}_3 + 0.05 \text{ M NH}_4^+$) si può assumere: $\beta_1' = 1.5 \times 10^2$, $\beta_2' = 3.5 \times 10^6$, $\beta_3' = 4.2 \times 10^9$.

Prego nota, che le costanti condizionali delle reazioni fra gruppi del nickel con la glicina sono notevolmente più basse delle corrispondenti costanti assolute, $\beta_1 = 1.4 \times 10^6$, $\beta_2 = 1.3 \times 10^{11}$ e $\beta_3 = 6.3 \times 10^{14}$. Infatti, si troverà in generale che una costante condizionale, β_n' , ha un valore più basso della corrispondente costante assoluta, β_n . Ciò è completamente prevedibile dalla relazione (4.17), che in questo caso si scrive;

$$\beta_n' = \beta_n \frac{\alpha_{\text{Ni}(\text{Gly})_n}}{(\alpha_{\text{Gly}})^n \times \alpha_{\text{Ni}}}$$

Tutti i coefficienti alfa sono ≥ 1 , ma, come succede nella stragrande maggioranza dei casi, $(\alpha_{\text{Gly}})^n \times \alpha_{\text{Ni}} \gg \alpha_{\text{Ni}(\text{Gly})_n}$. Ciò perché le reazioni collaterali di idrolisi e di formazione di amminocomplessi del nickel e le reazioni di protonazione della glicina predominano largamente sulle reazioni collaterali dei complessi $\text{Ni}(\text{Gly})_n$ per formare specie miste. Infatti, in questo caso, non vi sono affatto specie miste e $\alpha_{\text{Ni}(\text{Gly})_n} = 1$.

Risolvendo il sistema di due equazioni (4.23) e (4.24), con i valori dati delle tre costanti condizionali, si ottengono i seguenti valori per le cinque concentrazioni di gruppo incognite:

$$[\text{Ni}'] = 1.42\text{E}-05 \text{ moli/l}$$

$$[\text{Gly}'] = 2.30\text{E}-03 \text{ moli/l}$$

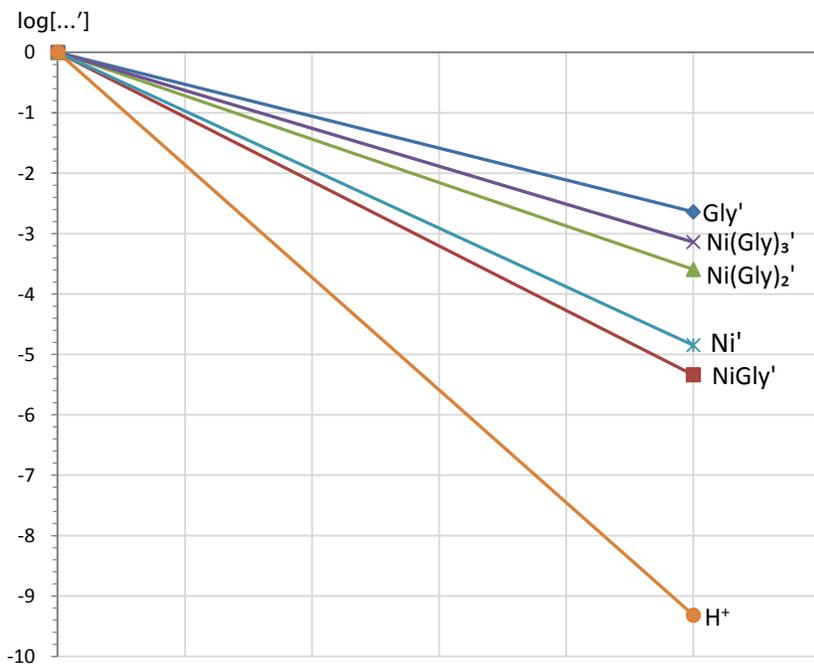


Figura4.2 - Istogramma rappresentante il log delle concentrazioni dei gruppi di specie, log[...'], in una soluzione 0.001 molare di Ni²⁺ + 0.005 molare Glicina, in un tampone 0.05 molare NH₃ + 0.05 molare NH₄⁺.

$$[\text{NiGly}'] = 4.59\text{E}-06 \text{ moli/l}$$

$$[\text{Ni}(\text{Gly})_2'] = 2.55\text{E}-04 \text{ moli/l}$$

$$[\text{Ni}(\text{Gly})_3'] = 7.26\text{E}-04 \text{ moli/l}$$

Da questi valori è facile dedurre quanto segue. $[\text{Ni}'] \ll 0.001 \text{ M}$, e quindi il catione Ni^{2+} è estensivamente complessato dalla glicina; solo $\approx 1.5 \%$ del nickel è presente sotto forma di specie che non contengono glicina (catione libero Ni^{2+} , idrossocomplessi e amminocomplessi). Il gruppo prevalente è $\text{Ni}(\text{Gly})_3'$ che rappresenta $\approx 73 \%$ del metallo nella soluzione. Se si considera che, in questo particolare caso, non sono formati complessi misti, e che quindi il gruppo $\text{Ni}(\text{Gly})_3'$ è costituito dalla sola specie $\text{Ni}(\text{Gly})_3^-$, si può concludere che $\approx 73 \%$ del nickel è presente sotto forma del complesso $\text{Ni}(\text{Gly})_3^-$. Analoghi ragionamenti applicati alle concentrazioni di gruppo $[\text{Ni}(\text{Gly})_2']$ e $[\text{NiGly}']$, portano alla conclusione che la specie neutra $\text{Ni}(\text{Gly})_2$ rappresenta $\approx 25 \%$ del nickel, mentre la specie NiGly^+ è praticamente assente dalla soluzione.

In Figura4.2 è presentato un istogramma in cui i gruppi di specie sono ordinati lungo l'asse verticale secondo il log della loro concentrazione. Nell'istogramma si può trovare una dimostrazione visuale delle valutazioni eseguite.

Nella Figura4.3, è mostrato un istogramma che presenta le concentrazioni delle singole specie nella soluzione in oggetto. Si può pensare che la Figura4.3 sia la rappresentazione ad alta risoluzione, e la Figura4.2 la corrispondente rappresentazione a bassa risoluzione, della soluzione. La rappresentazione a bassa risoluzione della Figura4.2, che è enormemente più facile da ottenere, è sufficiente per la maggior parte degli scopi pratici.

E' opportuno, ora, estrarre alcuni aspetti fondamentali dal calcolo eseguito, poiché essi possono essere estesi al caso generale. Se si cambiano le concentrazioni del catione Ni^{2+} e/o della glicina, il calcolo deve, naturalmente, essere ripetuto poiché le concentrazioni che compaiono al secondo membro delle equazioni risolutive (4.23) e (4.24) cambiano. Se, tuttavia, l'ambiente non è modificato, cioè se le reazioni fra Ni^{2+} e glicina sono condotte sempre a $\text{pH} = 9.3$, in $0.05 \text{ M NH}_3 + 0.05 \text{ M NH}_4^+$, i valori delle costanti condizionali da impiegare sono sempre gli stessi. Per contro, se si cambia il pH e/o la composizione del tampone, occorrerà ricalcolare e usare nuovi valori delle costanti condizionali. L'aggettivo condizionale aggiunto per indicare la costante di equilibrio di una reazione fra gruppi rileva appunto che si tratta di

una costante il cui valore è condizionato dall'ambiente di reazione. Per esempio, se si aggiungesse nella soluzione descritta cianuro (CN^-), che funziona nei confronti del nickel come un ulteriore legante ausiliario, le equazioni da risolvere sono ancora la (4.23) e (4.24), ma i valori delle costanti condizionali devono essere modificati per includere l'effetto del nuovo legante ausiliario. La forma delle equazioni risolutive (4.23) e (4.24) non cambia in nessun caso, né se si cambiano le concentrazioni di nickel e/o glicina né se si cambia l'ambiente di reazione.

Si può quindi giudicare che, usando i gruppi, per valutare il decorso delle reazioni primarie, l'effetto delle reazioni collaterali è completamente riversato sul valore attribuito alle costanti condizionali.

Se, ora, si considera il caso generale, in cui le reazioni primarie e le corrispondenti reazioni fra gruppi, presentate nella Figura 4.1, hanno luogo in un definito ambiente chimico invariante di pH noto, si troverà che il sistema di $N + 2$ equazioni da risolvere è quello presentato nella Figura 4.4. Tale sistema di equazioni è costituito dal bilancio di massa del catione metallico e dal bilancio di massa del legante primario, L, e da N espressioni di costanti condizionali. Se si sostituiscono le espressioni (1), (2), ..., (M), al posto delle concentrazioni dei gruppi complessi che compaiono nei bilanci di massa ($N + 1$) e ($N + 2$) della Figura 4.4, il problema matematico è ridotto alla soluzione del sistema di due equazioni non lineari costituito dalle due equazioni (R1) e (R2) di Figura 4.4. Si può vedere che le equazioni risolutive (R1) e (R2) sono di primo grado rispetto alla concentrazione di gruppo $[M']$ e di grado N rispetto alla concentrazione di gruppo $[L']$, il che, in definitiva, riduce il calcolo delle concentrazioni di gruppo alla soluzione di un'equazione di grado $N + 1$ nell'incognita $[L']$ (i.e., equazione (R) di Figura 4.4).

Un caso sorprendentemente semplice è quello dei complessi di cationi metallici con leganti polidentati come l'EDTA. In tal caso, essendo in generale formato un solo complesso ($N = 1$), l'equazione (R) è di secondo grado e può essere subito risolta.

Un fondamentale vantaggio della strategia dei gruppi è l'invarianza del problema matematico che il chimico deve affrontare, che è sempre quello presentato nella Figura 4.4, indipendentemente dal numero e tipo di reazioni collaterali alle reazioni primarie. Il limite della strategia dei gruppi di specie è che occorre preventivamente valutare il pH e le concentrazioni di equilibrio di tutti i leganti ausiliari nella soluzione, e ciò, benché si possa fare facilmente in un gran numero di casi pratici, non è detto che sia sempre agevole.

Sistema di equazioni nelle $N + 2$ concentrazioni di gruppo incognite

$$[ML'] = \beta'_1[L'] [M'] \quad (1)$$

$$[ML'_2] = \beta'_2[M'] [L']^2 \quad (2)$$

.....

$$[ML'_n] = \beta'_n[M'] [L']^n \quad (n)$$

.....

$$[ML'_N] = \beta'_N[M'] [L']^N \quad (N)$$

$$[M'] + [ML'] + [ML'_2] + \dots + [ML'_n] + \dots + [ML'_N] = C_M \quad (N + 1)$$

← Bilancio di massa del catione metallico, M, nella soluzione →

$$[L'] + [ML'] + 2[ML'_2] + \dots + n[ML'_n] + \dots + N[ML'_N] = C_L \quad (N + 2)$$

← Bilancio di massa del legante primario, L, nella soluzione →

⇓

Equazioni risolutive nelle incognite $[M']$ e $[L']$

$$[M'] + \beta'_1[L'] [M'] + \beta'_2[M'] [L']^2 + \dots + \beta'_n[M'] [L']^n + \dots + \beta'_N[M'] [L']^N = C_M \quad (R1)$$

$$[L'] + \beta'_1[L'] [M'] + 2\beta'_2[M'] [L']^2 + \dots + n\beta'_n[M'] [L']^n + \dots + N\beta'_N[M'] [L']^N = C_L \quad (R2)$$

⇓

Equazione risolutiva di grado $N + 1$ nell'incognita $[L']$

$$[L'] + \frac{C_M \times (\beta'_1[L'] + 2\beta'_2[L']^2 + \dots + n\beta'_n[L']^n + \dots + N\beta'_N[L']^N)}{1 + \beta'_1[L'] + \beta'_2[L']^2 + \dots + \beta'_n[L']^n + \dots + \beta'_N[L']^N} = C_L \quad (R)$$

Figura 4.4– Sistema di equazioni in $N + 2$ concentrazioni di gruppo incognite, derivato dal generale meccanismo di formazione di complessi segnato di Figura4.1.

Per un'assegnata concentrazione analitica del catione metallico, C_M , e del legante primario, C_L , il calcolo delle concentrazioni di gruppo è ridotto alla soluzione del sistema di due equazioni (R1) e (R2) e, infine, dell'equazione (R), che è di grado $N + 1$ in $[L']$.

Per calcolare le concentrazioni di gruppo devono preliminarmente essere calcolate le costanti condizionali.

4.4 Calcolo delle costanti condizionali

In quel che segue, è mostrata la procedura di valutazione delle costanti condizionali delle tre reazioni fra gruppi usate nel paragrafo precedente:



← Meccanismo di formazione di complessi segnato fra Ni^{2+} e l'amminoacido glicina →

È fatta l'assunzione che esse abbiano luogo in un ambiente chimico costituito da 0.05 M NH_3 + 0.05 M NH_4^+ e che le concentrazioni analitiche di nickel e glicina nella soluzione siano quelle del paragrafo precedente (i.e., $C_{\text{Ni}} = 0.001$ M e $C_{\text{Gly}} = 0.005$ M). La procedura può essere estesa molto naturalmente ad altri casi.

Una costante condizionale, β_n' , è calcolata dalla corrispondente costante assoluta di formazione di complesso, β_n , usando la relazione (4.17) sviluppata nel paragrafo 4.2:

$$\beta_n' = \frac{[\text{ML}'_n]}{[\text{L}']^n [\text{M}']} = \frac{[\text{ML}_n] \alpha_{\text{ML}_n}}{[\text{L}]^n (\alpha_{\text{L}})^n \times [\text{M}] \alpha_{\text{M}}} = \beta_n \frac{\alpha_{\text{ML}_n}}{(\alpha_{\text{L}})^n \times \alpha_{\text{M}}} \quad (4.17)$$

← relazione fra la costante condizionale e la corrispondente costante assoluta di stabilità →

Dalla relazione (4.17), è ovvio che le costanti assolute di formazione, β_n , dei complessi primari devono essere note, e ciò significa, nel presente caso, che occorrerà conoscere e usare nella relazione (4.17) le tre costanti di formazione di complessi fra Ni^{2+} e glicina:



← Meccanismo di formazione di complessi primario fra Ni^{2+} e l'amminoacido glicina →

Inoltre, è necessario preventivamente valutare la composizione dell'ambiente chimico in cui hanno luogo le reazioni fra gruppi, *in primis* il pH, e, quindi, le concentrazioni di equilibrio di tutti i leganti ausiliari presenti. Tali calcoli in molte situazioni di pratico interesse sono di norma molto semplici.

Infatti, il pH della soluzione sarà quello imposto alla soluzione da un tampone, e può essere, in genere, calcolato usando, per esempio, l'equazione di Henderson-Hasselbalch.

Del resto, i leganti ausiliari sono di norma presenti in eccesso rispetto al catione metallico e la loro concentrazione può prontamente essere dedotta dalla composizione analitica della soluzione.

Per esempio, nel caso qui trattato, sarà necessario stabilire il pH imposto dal tampone 0.05 M NH_3 + 0.05 M NH_4^+ alla soluzione e la concentrazione di equilibrio dell'ammoniaca, $[\text{NH}_3]$, presente nella soluzione. Si ha, quindi, $\text{pH} = \log \beta(\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+) = 9.3$, e $[\text{NH}_3] = 0.05$ M. Ciò perché l'ammoniaca è presente in largo eccesso rispetto al nickel, e, quindi, le reazioni di formazione di complessi fra il catione e l'ammoniaca non modificano la concentrazione di quest'ultima. Se, per qualche motivo, nella soluzione è presente qualche altro legante ausiliario, la sua concentrazione di equilibrio deve essere nota. Per esempio, se nella soluzione fosse presente cianuro, CN^- , deve essere valutata la concentrazione $[\text{CN}^-]$. Queste informazioni servono per valutare i coefficienti alfa che compaiono nella relazione (4.17).

Infine, occorre preparare una lista con tutte le reazioni collaterali che possono avvenire nella soluzione in cui sono condotte le reazioni primarie. Queste sono tutte le reazioni che coinvolgono il catione metallico (i.e., reazioni di formazione di idrossocomplessi e di complessi con i leganti ausiliari presenti), tutte le reazioni che coinvolgono il legante primario (i.e., le reazioni di protonazione del legante primario) e tutte le reazioni che coinvolgono i complessi ML_n (reazioni di formazione di complessi acidi e/o basici).

Nel caso qui in discussione tale lista è quella costituita dalle reazioni da 1. a 14. del paragrafo precedente, eccetto la reazione 8. di protonazione dell'ammoniaca, la cui costante di equilibrio è già stata impiegata per calcolare il pH.

È ora possibile valutare con semplici calcoli algebrici i coefficienti alfa che compaiono nell'equazione (4.17).

Nel presente caso, un'ispezione della lista delle reazioni collaterali mostra immediatamente che non vi sono reazioni collaterali dei tre complessi $\text{Ni}(\text{Gly})^+$, $\text{Ni}(\text{Gly})_2$ e $\text{Ni}(\text{Gly})_3^-$. Tenendo conto del significato dei coefficienti $\alpha_{\text{Ni}(\text{Gly})_n}$, che secondo la relazione (4.14) sono dati da:

$$\alpha_{\text{Ni}(\text{Gly})_n} = 1 + \beta_{1,n}[\text{OH}^-] + \dots \beta_{x,n}[\text{OH}^-]^x \dots$$

si può immediatamente concludere che, poiché le costanti $\beta_{x n}$ sono nulle, tutti i coefficienti $\alpha_{\text{Ni(Gly)}_n}$ sono identicamente unitari.

Anche la valutazione di α_{Gly} è molto semplice. Essendo la glicina una base diprotica, la relazione (4.12), che esprime il significato del coefficiente α_{Gly} si riduce a:

$$\alpha_{\text{Gly}} = 1 + \beta_1[\text{H}^+] + \beta_2[\text{H}^+]^2 = 1 + 10^{9.778}[\text{H}^+] + 10^{12.128}[\text{H}^+]^2$$

Se, l'ambiente ha pH = 9.3, allora dalla precedente espressione si calcola immediatamente:

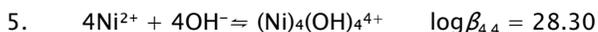
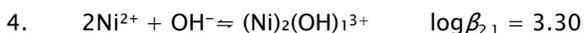
$$\alpha_{\text{Gly}} = 4.0$$

In generale, il più complesso da calcolare è il coefficiente α_{M} , in quanto questo coefficiente dipende dalle reazioni collaterali del catione metallico che possono essere molto numerose. Ciascun legante ausiliario contribuisce separatamente a α_{M} , che quindi deve essere pensato e calcolato come una somma di termini indipendenti, ciascuno attribuibile ad un legante ausiliario presente nell'ambiente.

Vi sarà sempre un contributo a α_{M} dovuto alle reazioni collaterali di idrolisi. Questo contributo è stato già esplicitato nella relazione (4.8) e nel presente caso assume la seguente forma:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Ni}} &= 1 + \alpha_{\text{Ni(OH)}} = \\ &= 1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 + \{2\beta_{21}[\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-] + 4\beta_{44}[\text{Ni}^{2+}]^3[\text{OH}^-]^4\} = \\ &= 1 + 10^{4.10} 10^{-4.7} + 10^{8.0} (10^{-4.7})^2 + 10^{11.0} (10^{-4.7})^3 = 1.4 \end{aligned}$$

Nelle due reazioni collaterali 4. e 5. del nickel:



sono formati idrossocomplessi polinucleari, che introducono nell'espressione di $\alpha_{\text{Ni(OH)}}$ i termini: $2\beta_{21}[\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-] + 4\beta_{44}[\text{Ni}^{2+}]^3[\text{OH}^-]^4$. Questi termini non possono essere valutati esattamente essendo dipendenti dalla concentrazione di Ni^{2+} nella soluzione, che non è nota. Essi quindi son stati ignorati. Ciò può essere giustificato sulla base del fatto che, nella pratica, alle basse concentrazioni del catione metallico normalmente impiegate, i complessi polinucleari hanno di norma un effetto marginale.

Il contributo a α_{Ni} da parte delle reazioni collaterali di formazione di amminocomplessi del nickel è della stessa forma del contributo delle reazioni di formazione di idrossocomplessi, ma al posto di $[\text{OH}^-]$ viene sostituito $[\text{NH}_3]$ e al posto delle costanti di idrolisi le costanti di formazione degli amminocomplessi. Si ha:

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{Ni}(\text{NH}_3)} &= \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \beta_3[\text{NH}_3]^3 + \beta_4[\text{NH}_3]^4 + \beta_5[\text{NH}_3]^5 + \beta_6[\text{NH}_3]^6 = \\ &= 10^{2.81} \times 0.05 + 10^{5.08} \times 0.05^2 + 10^{6.85} \times 0.05^3 + 10^{8.12} \times 0.05^4 + \\ &\quad + 10^{8.93} \times 0.05^5 + 10^{9.08} \times 0.05^6 = 2.33 \times 10^3\end{aligned}$$

Infine:

$$\alpha_{\text{Ni}} = 1 + \alpha_{\text{Ni}(\text{OH})} + \alpha_{\text{Ni}(\text{NH}_3)} = 2.33 \times 10^3$$

Si può vedere che α_{Ni} è essenzialmente determinato dalle reazioni collaterali di formazione di amminocomplessi e l'idrolisi del nickel ha un effetto molto marginale. Quindi, almeno nel presente caso, l'aver ignorato il contributo a α_{M} degli idrossocomplessi polinucleari non può avere alcuna conseguenza sui risultati del calcolo.

Adesso, avendo calcolato i coefficienti alfa che connettono le costanti di formazione dei complessi primari alle corrispondenti costanti condizionali, è solo necessario applicare la relazione (4.17) per ottenere le tre costanti condizionali desiderate nell'ambiente descritto.

Si ha:

$$\begin{aligned}\beta'_1 &= \beta_1 \frac{\alpha_{\text{Ni}(\text{Gly})}}{\alpha_{\text{M}} \alpha_{\text{Gly}}} = 10^{6.15} \frac{1}{2.33 \times 10^3 \times 4} = 150 \\ \beta'_2 &= \beta_2 \frac{\alpha_{\text{Ni}(\text{Gly})}}{\alpha_{\text{M}} (\alpha_{\text{Gly}})^2} = 10^{11.12} \frac{1}{2.33 \times 10^3 \times 4^2} = 3.5 \times 10^6 \\ \beta'_3 &= \beta_3 \frac{\alpha_{\text{Ni}(\text{Gly})}}{\alpha_{\text{M}} (\alpha_{\text{Gly}})^3} = 10^{14.8} \frac{1}{2.33 \times 10^3 \times 4^3} = 4.2 \times 10^9\end{aligned}$$

4.5 Calcolo delle concentrazioni di gruppo con <Risolutore> di MS Excel.

Le concentrazioni di gruppo possono essere calcolate con l'applicazione WinComplex allegata, che calcola anche le costanti condizionali necessarie,

dalle costanti assolute di formazione dei complessi primari (vedi Manuale WinComplex nell'Appendice3).

Tuttavia, per mostrare la convenienza della strategia presentata e la semplicità dei calcoli necessari, in questo paragrafo è mostrato come le concentrazioni di gruppo possano essere calcolate usando il componente <Risolutore> di MS Excel. A questo componente si accede dalla sezione <Analisi> della scheda <Dati> della barra dei menù di Excel.

L'interfaccia utente del componente <Risolutore> è mostrata in Figura4.5.

Com'è stato già notato, il sistema di due equazioni nelle due incognite $[M']$ e $[L']$, costituito dalle due equazioni (R1) e (R2) di Figura4.4, è di primo grado in $[M']$. In tal modo è possibile ricavare $[M']$ dall'equazione (R1) e sostituirlo nell'equazione (R2), in modo da ottenere una singola equazione risolutiva in $[L']$. Questa equazione sarà in generale di grado $N + 1$ e può essere risolta con il <Risolutore>.

Consideriamo, per esempio, le equazioni (4.23) e (4.24) del paragrafo 4.3, alla cui soluzione è stato ridotto il calcolo delle concentrazioni dei gruppi in una soluzione di Ni^{2+} e glicina trattato nei precedenti due paragrafi:

$$[Ni'] + \beta_1'[Gly'] [Ni'] + \beta_2'[Ni'] [Gly']^2 + \beta_3'[Ni'] [Gly']^3 = 0.001 \quad (4.23)$$

$$[Gly'] + \beta_1'[Gly'] [Ni'] + 2 \beta_2'[Ni'] [Gly']^2 + 3 \beta_3'[Ni'] [Gly']^3 = 0.005 \quad (4.24)$$

Dalla (4.23) si ha immediatamente:

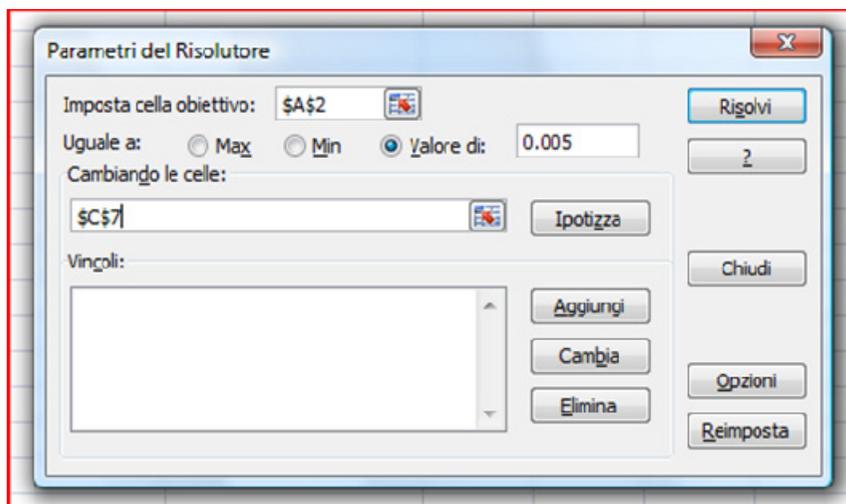
$$[Ni'] = \frac{0.001}{1 + \beta_1'[Gly'] + \beta_2'[Gly']^2 + \beta_3'[Gly']^3} \quad (4.25)$$

Sostituendo la (4.25) nella (4.24) si ha:

$$[Gly'] + \frac{0.001(\beta_1'[Gly'] + 2\beta_2'[Gly']^2 + 3\beta_3'[Gly']^3)}{1 + \beta_1'[Gly'] + \beta_2'[Gly']^2 + \beta_3'[Gly']^3} = 0.005 \quad (4.26)$$

Per risolvere l'equazione (4.26), qualunque possa essere il suo grado, procedere come segue.

In celle separate del foglio di Excel, scrivere le costanti condizionali e la concentrazione analitica della glicina. Quindi in un'altra cella, che sarà in seguito la <Cella obiettivo>, scrivere la funzione al primo membro della (4.26), immettendo, per le costanti condizionali, i riferimenti alle celle in cui sono contenute e, per la variabile $[Gly']$, il riferimento alla cella che contiene la concentrazione analitica della glicina (il valore in questa cella viene modificato durante il calcolo ed in questa cella comparirà la soluzione dell'equazione



	A	B	C
1	Funzione (Cella obiettivo) ↓		Costanti Condizionali
2	$=C7+0.001*(C2*C7+2*C3*C7^2+3*C4*C7^3)/(1+C2*C7+C3*C7^2+C4*C7^3)$	Beta1	140
3		Beta2	3.70E+06
4		Beta3	4.20E+09
5			
6		C_Gly (Cella variata) ↓	
7			0.005
8			

Figura 4.5 - Interfaccia utente del componente <Risolitore> di MS Excel e contenuto del foglio di Excel per la soluzione dell'equazione (4.26).

(4.26)). Accedere, ora, al <Risolutore> e impostare come <Cella obiettivo> quella che contiene la funzione e come cella variabile quella che contiene la concentrazione della glicina. Selezionare il radiobutton <Valore di:> e immettere nella casella di testo sulla sua destra il valore del secondo membro dell'equazione (4.26). Infine, fare click sul bottone <Risolvi>. Il <Risolutore> modifica il valore contenuto nella cella della concentrazione della glicina fino a che la funzione obiettivo ha assunto il valore impostato nella casella di testo <Valore di:>. In questo caso è immediatamente ottenuta la soluzione: $[Gly'] = 0.00232$ molare.

La soluzione dell'equazione (4.26) è ora sostituita nell'equazione (4.25) per calcolare $[Ni']$. Infine, i valori di $[Ni']$ e $[Gly']$ sono sostituiti nelle espressioni delle costanti condizionali (equazioni da (4.18) a (4.20)) per calcolare le concentrazioni dei gruppi complessi.

ESEMPIO I

A un tampone 0.5 M di bifluoruro acido di ammonio, NH_4HF_2 , viene aggiunto cloruro di mercurio, $HgCl_2(s)$, in modo che la concentrazione di mercurio nella soluzione è 0.01 M. Lo ione Hg^{2+} forma complessi molto forti con ammoniaca, cloruro, fluoruro e OH^- , come si può giudicare dalla lista di reazioni che segue. Valutare la frazione di mercurio presente sotto forma di ciascun clorocomplesso nella soluzione descritta.

Assumi che nelle soluzioni possano avvenire le seguenti reazioni:

- | | | |
|-----|---|-----------------------|
| 1. | $Hg^{2+} + OH^- \rightleftharpoons HgOH^+$ | $\log \beta = 10.60$ |
| 2. | $Hg^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Hg(OH)_2$ | $\log \beta = 21.836$ |
| 3. | $Hg^{2+} + 3OH^- \rightleftharpoons Hg(OH)_3^-$ | $\log \beta = 20.90$ |
| 4. | $2Hg^{2+} + OH^- \rightleftharpoons (Hg)_2OH^{3+}$ | $\log \beta = 10.70$ |
| 5. | $3Hg^{2+} + 3OH^- \rightleftharpoons (Hg)_3(OH)_3^{3+}$ | $\log \beta = 35.60$ |
| 6. | $NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$ | $\log \beta = 9.290$ |
| 7. | $Hg^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons HgNH_3^{2+}$ | $\log \beta = 8.80$ |
| 8. | $Hg^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons Hg(NH_3)_2^{2+}$ | $\log \beta = 17.40$ |
| 9. | $Hg^{2+} + 3NH_3 \rightleftharpoons Hg(NH_3)_3^{2+}$ | $\log \beta = 18.40$ |
| 10. | $Hg^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Hg(NH_3)_4^{2+}$ | $\log \beta = 19.20$ |
| 11. | $F^- + H^+ \rightleftharpoons HF$ | $\log \beta = 3.18$ |
| 12. | $Hg^{2+} + F^- \rightleftharpoons HgF^+$ | $\log \beta = 1.03$ |
| 13. | $Hg^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons HgCl^+$ | $\log \beta = 7.07$ |

14.	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{Cl})_2$	$\log \beta = 13.98$
15.	$\text{Hg}^{2+} + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{Cl})_3^-$	$\log \beta = 14.70$
16.	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{Cl})_4^{2-}$	$\log \beta = 16.20$
17.	$\text{Hg}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{OH})\text{Cl}$	$\log \beta = 17.97$
18.	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{OH})_2\text{Cl}^-$	$\log \beta = 21.77$

Da una semplice ispezione della lista delle reazioni fornita con il presente esempio, si può comprendere che con semplici operazioni di laboratorio è stata generata una situazione molto complessa, tenuto conto che Hg^{2+} forma, oltre che complessi con il cloruro, anche forti idrossocomplessi e complessi con l'ammoniaca e il fluoruro. Tuttavia, lo sperimentatore è interessato a stabilire se sotto le condizioni descritte siano formati i clorocomplessi di Hg^{2+} . È evidente che, nel contesto prospettato dall'esempio, il cloruro ha il ruolo di legante primario e il meccanismo primario di formazione di complessi è quello costituito dalle reazioni da 13. a 16. della lista.

Rispetto al cloruro come legante primario, le specie prodotte dalle reazioni elencate si possono riunire nei seguenti sei gruppi:

Gruppo Hg' : Hg^{2+} , HgOH^+ , $\text{Hg}(\text{OH})_2$, $\text{Hg}(\text{OH})_3^-$, $(\text{Hg})_2\text{OH}^{3+}$, $(\text{Hg})_3(\text{OH})_3^{3+}$, HgNH_3^{2+} , $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Hg}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, $\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, HgF^+ ;

Gruppo HgCl' : HgCl^+ , $\text{Hg}(\text{OH})\text{Cl}$, $\text{Hg}(\text{OH})_2\text{Cl}^-$;

Gruppo $\text{Hg}(\text{Cl})_2'$: $\text{Hg}(\text{Cl})_2$;

Gruppo $\text{Hg}(\text{Cl})_3'$: $\text{Hg}(\text{Cl})_3^-$;

Gruppo $\text{Hg}(\text{Cl})_4'$: $\text{Hg}(\text{Cl})_4^{2-}$;

Gruppo Cl' : Cl^- ;

Il sistema di equazioni da risolvere è costituito da sei equazioni nelle sei concentrazioni di gruppo incognite. Questo sistema di equazioni si può ricavare facilmente seguendo le indicazioni della Figura 4.4, ma non è necessario scriverlo. Infatti, è del tutto sufficiente adattare al caso corrente, le due equazioni (R1) e (R2) di Figura 4.4. Si ottengono così le equazioni (I) e (II):

$$[\text{Hg}'] + \beta_1' [\text{Cl}'] [\text{Hg}'] + \beta_2' [\text{Hg}'] [\text{Cl}']^2 + \beta_3' [\text{Hg}'] [\text{Cl}']^3 + \beta_4' [\text{Hg}'] [\text{Cl}']^4 = 0.01 \quad (\text{I})$$

$$[\text{Cl}'] + \beta_1' [\text{Cl}'] [\text{Hg}'] + 2\beta_2' [\text{Hg}'] [\text{Cl}']^2 + 3\beta_3' [\text{Hg}'] [\text{Cl}']^3 + 4\beta_4' [\text{Hg}'] [\text{Cl}']^4 = 0.02 \quad (\text{II})$$

Prima che si possa procedere occorre calcolare le costanti condizionali che compaiono nelle equazioni (I) e (II).

È subito visto che $\text{pH} = \log \beta (\text{F}^- \rightarrow \text{HF}) = 3.18$ e che le concentrazioni di F^- e NH_3 , che sono due leganti ausiliari presenti nella soluzione, sono rispettivamente $[\text{F}^-] = 0.5 \text{ M}$ e $[\text{NH}_3] = 10^{-6.41} \text{ M}$. Sia $[\text{NH}_3]$ che $[\text{F}^-]$ si calcolano facilmente dalle loro concentrazioni analitiche (rispettivamente 1 M e 0.5 M) tenendo conto del $\text{pH} = 3.18$ della soluzione.

Il coefficiente α_{Cl^-} è semplicemente uguale a uno, poiché il cloruro non può essere protonato.

Del resto tutti i coefficienti dei gruppi complessi $\alpha_{\text{Hg}(\text{Cl})_n}$ sono unitari, eccetto $\alpha_{\text{Hg}(\text{Cl})}$ che forma due complessi basici. Si ha:

$$\alpha_{\text{HgCl}} = 1 + \beta_{11}[\text{OH}^-] + \beta_{21}[\text{OH}^-]^2 = 1 + 10^{10.9}10^{-10.82} + 10^{14.7}(10^{-10.82})^2 = 1.2 \quad (\text{III})$$

α_{Hg} è composto dai seguenti contributi:

$$\alpha_{\text{Hg}} = 1 + \alpha_{\text{Hg}(\text{OH})} + \alpha_{\text{Hg}(\text{NH}_3)} + \alpha_{\text{Hg}(\text{F}^-)} \quad (\text{IV})$$

Si ha:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Hg}(\text{OH})} &= \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 + \{2\beta_{21}[\text{Hg}^{2+}][\text{OH}^-] + 3\beta_{33}[\text{Hg}^{2+}]^2[\text{OH}^-]^3\} = \\ &= 10^{10.6}10^{-10.82} + 10^{21.836}(10^{-10.82})^2 + 10^{20.9}(10^{-10.82})^3 = 2.17 \end{aligned} \quad (\text{V})$$

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Hg}(\text{NH}_3)} &= \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \beta_3[\text{NH}_3]^3 + \beta_4[\text{NH}_3]^4 = \\ &= 10^{8.8}(10^{-6.41}) + 10^{17.4}(10^{-6.41})^2 + 10^{18.4}(10^{-6.41})^3 + 10^{19.2}(10^{-6.41})^4 = \\ &= 3.83 \times 10^4 \end{aligned} \quad (\text{VI})$$

$$\alpha_{\text{Hg}(\text{F}^-)} = \beta_1[\text{F}^-] = 10^{1.03} \times 0.5 = 5.35 \quad (\text{VII})$$

Sostituendo nella (IV) i contributi calcolati in (V), (VI) e (VII) si ottiene immediatamente:

$$\alpha_{\text{Hg}} = 1 + 2.17 + 3.83 \times 10^4 + 5.35 = 3.83 \times 10^4.$$

È ora possibile calcolare le quattro costanti condizionali delle reazioni fra gruppi applicando la relazione generale (4.17) al presente caso. Si ha:

1. $\text{Hg}' + \text{Cl}' \rightleftharpoons \text{HgCl}' \quad \log \beta_1' = 7.07 - 4.58 + 0.08 = 2.57$
2. $\text{Hg}' + 2\text{Cl}' \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{Cl}')_2' \quad \log \beta_2' = 13.98 - 4.58 = 9.40$
3. $\text{Hg}' + 3\text{Cl}' \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{Cl}')_3' \quad \log \beta_3' = 14.7 - 4.58 = 10.12$
4. $\text{Hg}' + 4\text{Cl}' \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{Cl}')_4' \quad \log \beta_4' = 16.2 - 4.58 = 11.62$

Prego nota la diminuzione delle costanti condizionali rispetto alle costanti di formazione dei clorocomplessi di Hg^{2+} , dovuta essenzialmente alla formazione di amminocomplessi. Dall'equazione (I) si ha:

$$[\text{Hg}'] = \frac{0.01}{1 + 10^{2.57}[\text{Cl}'] + 10^{9.40}[\text{Cl}']^2 + 10^{10.12}[\text{Cl}']^3 + 10^{11.62}[\text{Cl}']^4} \quad (\text{VIII})$$

Sostituendo l'equazione (VIII) nell'equazione (II) si ha:

$$[\text{Cl}'] + \frac{0.010 \left(10^{2.57}[\text{Cl}'] + 2 \times 10^{9.40}[\text{Cl}']^2 + 3 \times 10^{10.12}[\text{Cl}']^3 + 4 \times 10^{11.62}[\text{Cl}']^4 \right)}{1 + 10^{2.57}[\text{Cl}'] + 10^{9.40}[\text{Cl}']^2 + 10^{10.12}[\text{Cl}']^3 + 10^{11.62}[\text{Cl}']^4} = 0.02 \quad (\text{IX})$$

L'equazione (IX) è risolta con il <Risolutore> di MS Excel, e il valore di $[\text{Cl}']$ ottenuto è sostituito nell'equazione (VIII) per calcolare $[\text{Hg}']$. Infine i valori di $[\text{Cl}']$ e $[\text{Hg}']$ vengono sostituiti nelle espressioni delle costanti condizionali per calcolare le concentrazioni dei gruppi complessi. I risultati finali sono i seguenti:

$$[\text{Cl}'] = 1.98 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Hg}'] = 1.01 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{HgCl}'] = 10^{2.57}[\text{Hg}'][\text{Cl}'] = 7.39 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{HgCl}_2'] = 10^{9.40}[\text{Hg}'][\text{Cl}']^2 = 9.88 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{HgCl}_3'] = 10^{10.12}[\text{Hg}'][\text{Cl}']^3 = 1.03 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{HgCl}_4'] = 10^{11.62}[\text{Hg}'][\text{Cl}']^4 = 6.42 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Da questi risultati, è facile concludere che praticamente tutto il mercurio è presente sotto forma del complesso HgCl_2 , e solo $\approx 1\%$ del mercurio nella soluzione è contenuto nel gruppo Hg' , che è composto dal catione libero, dai prodotti di idrolisi, dal fluorocomplesso e dagli amminocomplessi.

////

ESEMPIO II

In un tampone 1 M NH_3 + 1 M NH_4^+ è sciolto $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{s})$ e $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA} \times 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ in modo che la concentrazione analitica dello zinco e dell'EDTA siano entrambe 0.010 molare.

Valutare, la resa della reazione di formazione di complesso fra Zn^{2+} e EDTA^{4-} . Assumi che il nitrato non formi complessi con lo zinco e che nella soluzione possano avvenire le seguenti reazioni:

- | | | |
|----|--|-----------------------|
| 1. | $\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+$ | $\log \beta = 5.003$ |
| 2. | $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2$ | $\log \beta = 11.106$ |
| 3. | $\text{Zn}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_3^-$ | $\log \beta = 13.609$ |
| 4. | $\text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ | $\log \beta = 14.812$ |

5.	$2\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}_2\text{OH}^{3+}$	$\log \beta = 5.00$
6.	$\text{EDTA}^{4-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HEDTA}^{3-}$	$\log \beta = 10.17$
7.	$\text{EDTA}^{4-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$	$\log \beta = 16.28$
8.	$\text{EDTA}^{4-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{EDTA}^-$	$\log \beta = 18.96$
9.	$\text{EDTA}^{4-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{EDTA}$	$\log \beta = 20.96$
10.	$\text{EDTA}^{4-} + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{EDTA}^+$	$\log \beta = 22.46$
11.	$\text{EDTA}^{4-} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_6\text{EDTA}^{2+}$	$\log \beta = 22.46$
12.	$\text{Zn}^{2+} + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{ZnEDTA}^{2-}$	$\log \beta = 16.44$
13.	$\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{Zn(OH)}_{-1}\text{EDTA}^-$	$\log \beta = 5.44$
14.	$\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{Zn(OH)EDTA}^{3-}$	$\log \beta = 18.54$
15.	$\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$	$\log \beta = 9.29$
16.	$\text{Zn}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{ZnNH}_3^{2+}$	$\log \beta = 3.28$
17.	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Zn(NH}_3)_2^{2+}$	$\log \beta = 4.88$
18.	$\text{Zn}^{2+} + 3\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Zn(NH}_3)_3^{2+}$	$\log \beta = 7.43$
19.	$\text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Zn(NH}_3)_4^{2+}$	$\log \beta = 9.65$

Il presente esempio affronta un problema relativamente semplice dal punto di vista della strategia dei gruppi di specie, ma che è rappresentativo del tipo di valutazioni che è necessario fare durante le applicazioni analitiche delle reazioni di formazione di complessi. È evidente che la questione posta considera l'EDTA come legante primario. Il meccanismo primario di formazione di complessi è quindi ridotto alla sola reazione 12. della lista. La reazione fra gruppi che è necessario valutare è quindi la seguente:



I tre gruppi esposti dalla reazione fra gruppi (I) sono così composti:

Gruppo Zn' : Zn^{2+} , ZnOH^+ , Zn(OH)_2 , Zn(OH)_3^- , Zn(OH)_4^{2-} , ZnNH_3^{2+} , $\text{Zn(NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Zn(NH}_3)_3^{2+}$, $\text{Zn(NH}_3)_4^{2+}$;

Gruppo ZnEDTA' : ZnEDTA^{2-} , $\text{Zn(OH)}_{-1}\text{EDTA}^-$, Zn(OH)EDTA^{3-} ;

Gruppo EDTA' : EDTA^{4-} , HEDTA^{3-} , $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$, H_3EDTA^- , H_4EDTA , H_5EDTA^+ , $\text{H}_6\text{EDTA}^{2+}$;

Adattando al caso corrente le equazioni (R1) e (R2) della Figura 4.4 si ottiene il sistema di due equazioni di primo grado seguente:

$$[\text{Zn}'] + \beta_1' [\text{EDTA}'] [\text{Zn}'] = 0.01 \quad (\text{II})$$

$$[\text{EDTA}'] + \beta_1'[\text{EDTA}'] [\text{Zn}'] = 0.01 \quad (\text{III})$$

Combinando le equazioni (II) e (III) si ottiene:

$$[\text{Zn}'] = \frac{0.01}{1 + \beta_1'[\text{EDTA}']} \quad (\text{IV})$$

$$[\text{EDTA}'] + \frac{0.01 \times \beta_1'[\text{EDTA}']}{1 + \beta_1'[\text{EDTA}']} = 0.01 \quad (\text{V})$$

Il pH della soluzione è evidentemente quello del tampone (pH = 9.29) e la concentrazione di ammoniaca è $[\text{NH}_3] = 1$ molare.

I coefficienti α_{EDTA} , α_{ZnEDTA} e α_{Zn} si calcolano come segue:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{EDTA}} &= 1 + \beta_1[\text{H}^+] + \beta_2[\text{H}^+]^2 + \beta_3[\text{H}^+]^3 + \dots = \\ &= 1 + 10^{10.17} 10^{-9.29} + 10^{16.28} (10^{-9.29})^2 + 10^{18.96} (10^{-9.29})^3 + \dots = 8.6 \quad (\text{VI}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{ZnEDTA}} &= 1 + \beta_{11}[\text{OH}^-] + \beta_{111}[\text{OH}^-]^{-1} = \\ &= 1 + 10^{2.1} 10^{-4.71} + 10^{-11} (10^{-4.71})^{-1} = 1 \quad (\text{VII}) \end{aligned}$$

$$\alpha_{\text{Zn}} = 1 + \alpha_{\text{Zn(OH)}} + \alpha_{\text{Zn(NH}_3)} \quad (\text{VIII})$$

Si ha:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Zn(OH)}} &= \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 + \beta_4[\text{OH}^-]^4 + \{ 2\beta_{21}[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-] \} = \\ &= 10^{5.00} 10^{-4.71} + 10^{11.11} (10^{-4.71})^2 + 10^{13.61} (10^{-4.71})^3 + 10^{14.81} (10^{-4.71})^4 = 51.2 \quad (\text{IX}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Zn(NH}_3)} &= \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \beta_3[\text{NH}_3]^3 + \beta_4[\text{NH}_3]^4 = \\ &= 10^{3.28} (1) + 10^{4.88} (1)^2 + 10^{7.43} (1)^3 + 10^{9.65} (1)^4 = 4.46 \times 10^9 \quad (\text{X}) \end{aligned}$$

Inserendo i valori calcolati in (IX) e (X) nella (VIII) si ha:

$$\alpha_{\text{Zn}} = 1 + 51.2 + 4.46 \times 10^9 = 4.46 \times 10^9 \quad (\text{XI})$$

La costante condizionale della reazioni fra gruppi (I) è quindi data da:

$$\log \beta_1' = \log \beta_1 - \log(4.46 \times 10^9) - \log(8.6) = 16.44 - 9.64 - 0.93 = 5.87 \quad (\text{XII})$$

L'equazione risolutiva (XIII) si ottiene immediatamente inserendo la costante condizionale calcolata in (XII) nell'equazione (V):

$$[\text{EDTA}'] + \frac{0.01 \times 10^{5.87} [\text{EDTA}']}{1 + 10^{5.87} [\text{EDTA}']} = 0.01 \quad (\text{XIII})$$

La soluzione dell'equazione (XIII) ottenuta, per esempio, con il <Risolutore> di MS Excel è quindi sostituita nell'equazione (IV) per calcolare $[Zn']$. Infine $[EDTA']$ e $[Zn']$ sono sostituiti nell'espressione della costante condizionale della reazione (I) per calcolare $[ZnEDTA']$. I risultati sono come segue:

$$[EDTA'] = 1.15 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[Zn'] = 1.15 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[ZnEDTA'] = 0.00988 \text{ M}$$

Da questi dati si deve dedurre che, nonostante la competizione dell'eccesso di ammoniaca, lo zinco è ampiamente complessato dall'EDTA e solo $\approx 1\%$ è presente sotto forma di ammino e idrossocomplessi. Tuttavia, prego nota l'enorme caduta di oltre dieci ordini di grandezza della costante condizionale rispetto alla costante assoluta di formazione del complesso $ZnEDTA^{2-}$. Come si vedrà ciò non è senza conseguenze.

////

ESEMPIO III

In 100 ml di soluzione standard 0.1 M di NaOH vengono dissolti 0.0500 g di $Al(OH)_3(s)$ (PM = 78.00 uma; $Al(OH)_3(s) + OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_4^-$) e 0.4523 g del sale tetrasodico di EDTA (Na_4EDTA , PM = 452.23 uma).

Valutare la frazione di alluminio complessata dall'EDTA. Assumi che nella soluzione possano avvenire le seguenti reazioni:

- | | | |
|-----|---|-----------------------|
| 1. | $Al^{3+} + OH^- \rightleftharpoons AlOH^{2+}$ | $\log \beta = 9.03$ |
| 2. | $Al^{3+} + 2OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_2^+$ | $\log \beta = 18.70$ |
| 3. | $Al^{3+} + 3OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_3$ | $\log \beta = 27.00$ |
| 4. | $Al^{3+} + 4OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_4^-$ | $\log \beta = 33.00$ |
| 5. | $2Al^{3+} + 2OH^- \rightleftharpoons Al_2(OH)_2^{4+}$ | $\log \beta = 20.306$ |
| 6. | $3Al^{3+} + 4OH^- \rightleftharpoons Al_3(OH)_4^{5+}$ | $\log \beta = 42.112$ |
| 7. | $EDTA^{4-} + H^+ \rightleftharpoons HEDTA^{3-}$ | $\log \beta = 10.17$ |
| 8. | $EDTA^{4-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2EDTA^{2-}$ | $\log \beta = 16.28$ |
| 9. | $EDTA^{4-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3EDTA^-$ | $\log \beta = 18.96$ |
| 10. | $EDTA^{4-} + 4H^+ \rightleftharpoons H_4EDTA$ | $\log \beta = 20.96$ |
| 11. | $EDTA^{4-} + 5H^+ \rightleftharpoons H_5EDTA^+$ | $\log \beta = 22.46$ |
| 12. | $EDTA^{4-} + 6H^+ \rightleftharpoons H_6EDTA^{2+}$ | $\log \beta = 22.46$ |

132

- | | | |
|-----|---|----------------------|
| 13. | $\text{Al}^{3+} + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{AIEDTA}^-$ | $\log \beta = 16.50$ |
| 14. | $\text{Al}^{3+} + \text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{Al(OH)}_{-1}(\text{EDTA})$ | $\log \beta = 5.00$ |
| 15. | $\text{Al}^{3+} + \text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{Al(OH)(EDTA)}^{2-}$ | $\log \beta = 24.67$ |
| 16. | $\text{Al}^{3+} + 2\text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{Al(OH)}_2(\text{EDTA})^{3-}$ | $\log \beta = 28.36$ |

La soluzione descritta in questo esempio ha una composizione analitica $\bar{C}_{\text{Al}} = 0.0064 \text{ M}$ e $C_{\text{EDTA}} = 0.010 \text{ M}$. Vi è quindi un eccesso di EDTA rispetto a quello richiesto stechiometricamente per le reazioni Al - EDTA (reazioni da 13. a 16. della lista). Tuttavia, la soluzione è nettamente alcalina ($\text{pH} \cong 13$) e le reazioni collaterali di formazione di idrossocomplessi competono fortemente con la reazione primaria di formazione di complesso con EDTA.

Rispetto all'EDTA come legante primario, le specie nella soluzione vengono raccolte nei seguenti tre gruppi:

Gruppo Al': Al^{3+} , AlOH^{2+} , Al(OH)_2^+ , Al(OH)_3 , Al(OH)_4^- , $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$;

Gruppo AIEDTA': AIEDTA^- , $\text{Al(OH)}_{-1}(\text{EDTA})$, Al(OH)(EDTA)^{2-} , $\text{Al(OH)}_2(\text{EDTA})^{3-}$;

Gruppo EDTA': EDTA^{4-} , HEDTA^{3-} , $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$, H_3EDTA^- , H_4EDTA , H_5EDTA^+ , $\text{H}_6\text{EDTA}^{2+}$;

I tre coefficienti alfa necessari per calcolare la costante condizionale della reazione fra gruppi (I):



si calcolano come segue.

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{EDTA}} &= 1 + \beta_1[\text{H}^+] + \beta_2[\text{H}^+]^2 + \beta_3[\text{H}^+]^3 + \dots = \\ &= 1 + 10^{10.17} 10^{-13.0} + 10^{16.28} (10^{-13.0})^2 + 10^{18.96} (10^{-13.0})^3 + \dots = 1.0 \quad (\text{II}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Al}} &= 1 + \alpha_{\text{Al(OH)}} = 1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 + \beta_4[\text{OH}^-]^4 = \\ &= 1 + 10^{9.03} (0.1) + 10^{18.7} (0.1)^2 + 10^{27} (0.1)^3 + 10^{33.0} (0.1)^4 = 1.0 \times 10^{29} \quad (\text{III}) \end{aligned}$$

Prego nota che nel valutare $\alpha_{\text{Al(OH)}}$ gli idrossocomplessi polinucleari dell'alluminio sono stati ignorati. Ciò è certamente corretto in questo caso in quanto la concentrazione di equilibrio di Al^{3+} nella soluzione è sicuramente molto bassa.

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{AIEDTA}} &= 1 + \beta_{11}[\text{OH}^-] + \beta_{21}[\text{OH}^-]^2 + \beta_{11}[\text{OH}^-]^{-1} = \\ &= 1 + 10^{8.17} (0.1) + 10^{11.86} (0.1)^2 + 10^{-11.5} (0.1)^{-1} = 7.26 \times 10^9 \quad (\text{IV}) \end{aligned}$$

La costante condizionale della reazione (I) è quindi la seguente:

$$\log\beta_1' = \log\beta_1 - \log(1.0 \times 10^{29}) + \log(7.26 \times 10^9) = 16.5 - 29 + 9.86 = -2.64 \quad (V)$$

Dal valore di β_1' ($\ll 1$) si può vedere che la reazione di gruppo (I) è, sotto le condizioni descritte a favore dei reagenti.

La concentrazione di gruppo [EDTA'] nella soluzione si calcola come soluzione dell'equazione (VI):

$$[\text{EDTA}'] + \frac{C_M \times \beta_1' [\text{EDTA}']}{1 + \beta_1' [\text{EDTA}']} = C_{\text{EDTA}} \quad (VI)$$

Adattando l'equazione(VI) al caso presente, cioè inserendo i valori delle concentrazioni e della costante condizionale si ha:

$$[\text{EDTA}'] + \frac{0.0064 \times 10^{-2.64} [\text{EDTA}']}{1 + 10^{-2.64} [\text{EDTA}']} = 0.01 \quad (VII)$$

Prego nota che la soluzione di tutti i problemi che concernono l'EDTA come legante primario è sempre ridotta alla soluzione della stessa equazione (VI) adattata al caso corrente.

La soluzione dell'equazione (VII), si vede immediatamente essere $[\text{EDTA}'] = 0.01$ molare. $[\text{Al}']$ è quindi dato da:

$$[\text{M}'] = \frac{C_M}{1 + \beta_1' [\text{EDTA}']} \xrightarrow{\text{yields}} [\text{Al}'] = \frac{0.0064}{1 + 10^{-2.64} \times 0.01} = 0.0064 \text{ M} \quad (VIII)$$

La concentrazione del gruppo complesso $[\text{AlEDTA}']$ si calcola dalla costante condizionale della reazione (I). Si ha:

$$[\text{AlEDTA}'] = \beta_1' [\text{M}'] [\text{EDTA}'] = 10^{-2.64} \times 0.0064 \times 0.01 = 1.47 \times 10^{-7} \text{ M} \quad (IX)$$

Da questi risultati si può dedurre con certezza che nelle condizioni descritte l'alluminio non è affatto complessato dall'EDTA (solo ≈ 0.002 % dell'alluminio totale nella soluzione è presente in forme complessate all'EDTA).

////

ESEMPIO IV

Un tampone di pH = 9.25 venne preparato mescolando uguali volumi di NH_4Cl 1 M e KCN 1 M. Si può calcolare che in questo tampone $[\text{NH}_3] \cong 0.25$ M e $[\text{CN}^-] \cong 0.25$ M. Nel tampone vengono dissolti $\text{NiCl}_2(\text{s})$ e il sale tetrasodico di CDTA (Na_4CDTA) in modo che $C_{\text{Ni}} = 0.010$ M e $C_{\text{CDTA}} = 0.02$ M.

Valutare se il catione Ni^{2+} è, sotto le condizioni descritte, complessato dal CDTA. Assumi che il nickel non formi complessi con il cloruro e che nella soluzione possano avvenire le seguenti reazioni:

1.	$\text{Ni}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NiOH}^{2+}$	$\log \beta = 4.10$
2.	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2$	$\log \beta = 8.00$
3.	$\text{Ni}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_3^-$	$\log \beta = 11.00$
4.	$2\text{Ni}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}_2\text{OH}^{3+}$	$\log \beta = 3.30$
5.	$4\text{Ni}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$	$\log \beta = 28.30$
6.	$\text{CDTA}^{4-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCDTA}^{3-}$	$\log \beta = 12.40$
7.	$\text{CDTA}^{4-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CDTA}^{2-}$	$\log \beta = 18.55$
8.	$\text{CDTA}^{4-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{CDTA}^-$	$\log \beta = 22.08$
9.	$\text{CDTA}^{4-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{CDTA}$	$\log \beta = 24.50$
10.	$\text{CDTA}^{4-} + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{CDTA}^+$	$\log \beta = 26.22$
11.	$\text{Ni}^{2+} + \text{CDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{NiCDTA}^{2-}$	$\log \beta = 20.20$
12.	$\text{Ni}^{2+} - \text{OH}^- + \text{CDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_{-1}(\text{CDTA})^-$	$\log \beta = 8.94$
13.	$\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$	$\log \beta = 9.29$
14.	$\text{Ni}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}$	$\log \beta = 2.81$
15.	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	$\log \beta = 5.08$
16.	$\text{Ni}^{2+} + 3\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	$\log \beta = 6.85$
17.	$\text{Ni}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\log \beta = 8.12$
18.	$\text{Ni}^{2+} + 5\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$	$\log \beta = 8.93$
19.	$\text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$\log \beta = 9.08$
20.	$\text{CN}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCN}$	$\log \beta = 9.21$
21.	$\text{Ni}^{2+} + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{NiCN}^+$	$\log \beta = 7.03$
22.	$\text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CN}^-)_4^{2-}$	$\log \beta = 30.50$
23.	$\text{Ni}^{2+} - \text{OH}^- + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_{-1}(\text{CN})_4^-$	$\log \beta = 21.90$
24.	$\text{Ni}^{2+} - 2\text{OH}^- + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+}(\text{OH})_{-2}(\text{CN})_4$	$\log \beta = 12.40$
25.	$\text{Ni}^{2+} - 3\text{OH}^- + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+}(\text{OH})_{-3}(\text{CN}^-)_4^+$	$\log \beta = 1.00$

In questo esempio è richiesto di valutare la resa della reazione di gruppo (I) che deriva dalla reazione primaria 11. della lista:



Consultando la lista delle reazioni che avvengono in questa soluzione, si può subito giudicare che la valutazione di α_{Ni} sarà piuttosto laboriosa, poiché sono presenti reazioni collaterali di formazione di complessi di Ni^{2+} con OH^- , NH_3 e CN^- . Infatti, si ha:

$$\alpha_{\text{Ni}} = 1 + \alpha_{\text{Ni}(\text{OH})} + \alpha_{\text{Ni}(\text{NH}_3)} + \alpha_{\text{Ni}(\text{CN})} \quad (\text{II})$$

Procedendo con la valutazione dei vari contributi a α_{Ni} (ignorando come al solito i complessi polinucleari) si ottiene quanto segue.

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Ni}(\text{OH})} &= \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 = \\ &= 10^{4.10}10^{-4.75} + 10^{8.00}(10^{-4.75})^2 + 10^{11.00}(10^{-4.75})^3 = 0.25 \end{aligned} \quad (\text{III})$$

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Ni}(\text{NH}_3)} &= \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \beta_3[\text{NH}_3]^3 + \beta_4[\text{NH}_3]^4 + \beta_5[\text{NH}_3]^5 + \beta_6[\text{NH}_3]^6 = \\ &= 10^{2.81}(0.25) + 10^{5.08}(0.25)^2 + 10^{6.85}(0.25)^3 + 10^{8.12}(0.25)^4 + 10^{8.93}(0.25)^5 + \\ &\quad + 10^{9.08}(0.25)^6 = 1.76 \times 10^6 \end{aligned} \quad (\text{IV})$$

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Ni}(\text{CN}^-)} &= \beta_1[\text{CN}^-] + \beta_4[\text{CN}^-]^4 + \\ &\quad + \beta_{-14}[\text{OH}^-]^{-1}[\text{CN}^-]^4 + \beta_{-24}[\text{OH}^-]^{-2}[\text{CN}^-]^4 + \beta_{-34}[\text{OH}^-]^{-3}[\text{CN}^-]^4 = \\ &= 10^{7.03}(0.25) + 10^{30.5}(0.25)^4 + 10^{-8.6}(10^{-4.75})^{-1}(0.25)^4 + \\ &\quad + 10^{-18.1}(10^{-4.75})^{-2}(0.25)^4 + 10^{-29.5}(10^{-4.75})^{-3}(0.25)^4 = 1.2 \times 10^{28} \end{aligned} \quad (\text{V})$$

Evidentemente in questo caso, $\alpha_{\text{Ni}} = \alpha_{\text{Ni}(\text{CN})}$, il che significa che il catione Ni^{2+} è essenzialmente coinvolto in reazioni collaterali di formazione di cianurocomplessi.

Si può facilmente vedere che $\alpha_{\text{Ni}(\text{CDTA})} = 1$ in quanto è formata la sola specie mista acida $\text{Ni}(\text{OH})_{-1}\text{CDTA}$ (= NiHCDTA), che certamente non ha nessun ruolo nell'ambiente alcalino della soluzione.

Infine, le reazioni collaterali di protonazione del CDTA producono il seguente valore di α_{CDTA} al pH = 9.25 della soluzione:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{CDTA}} &= 1 + \beta_1[\text{H}^+] + \beta_2[\text{H}^+]^2 + \beta_3[\text{H}^+]^3 + \dots = \\ &= 1 + 10^{12.4}10^{-9.25} + 10^{18.55}(10^{-9.25})^2 + 10^{22.08}(10^{-9.25})^3 + \dots = 1.41 \times 10^3 \end{aligned} \quad (\text{VI})$$

La costante condizionale della reazione fra gruppi (I) è quindi valutata essere:

$$\log \beta_1' = \log \beta_1 - \log(1.2 \times 10^{28}) - \log(1.41 \times 10^3) = 20.2 - 28.1 - 3.1 = -11.0 \quad (\text{V})$$

Da questo risultato è del tutto evidente che la reazione fra gruppi (I) è completamente soppressa dal cianuro presente nella soluzione.

Quindi, $[CDTA'] = C_{CDTA} = 0.02 \text{ M}$ e $[Ni'] = C_{Ni} = 0.01 \text{ M}$.

La concentrazione del gruppo $[NiCDTA']$ è solo $10^{-11} \times 0.01 \times 0.02 = 2 \times 10^{-15} \text{ molare}$.

Prego nota che sotto le condizioni impiegate in questo esempio i complessi del nickel con il CDTA non sono formati, a dispetto dell'enorme valore della costante di formazione del complesso $NiCDTA^{2-}$ ($\approx 10^{20}$)

Il cianuro forma complessi molto forti con Fe^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ag^+ e Cu^{2+} e le reazioni di complessazione di tutti questi cationi, con acidi poliamminocarbosilici del tipo di EDTA, CDTA, etc., sono facilmente sopresse per aggiunta di cianuro. Quindi, il cianuro è spesso usato per *mascherare* questi cationi agli acidi amminocarbosilici.

////

PROBLEMA 1

Calcolare la costante condizionale delle reazioni fra gruppi (I) e (II):



quando le reazioni hanno luogo in un tampone $4.35 \text{ M NH}_3 + 0.65 \text{ M NH}_4^+$.

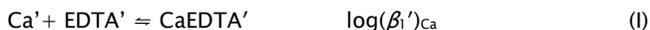
Assumi che nella soluzione hanno luogo le seguenti reazioni:

- | | | |
|-----|---|---------------------|
| 1. | $EDTA^{4-} + H^+ \rightleftharpoons HEDTA^{3-}$ | $\log\beta = 10.17$ |
| 2. | $EDTA^{4-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2EDTA^{2-}$ | $\log\beta = 16.28$ |
| 3. | $EDTA^{4-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3EDTA^-$ | $\log\beta = 18.96$ |
| 4. | $EDTA^{4-} + 4H^+ \rightleftharpoons H_4EDTA$ | $\log\beta = 20.96$ |
| 5. | $EDTA^{4-} + 5H^+ \rightleftharpoons H_5EDTA^+$ | $\log\beta = 22.46$ |
| 6. | $EDTA^{4-} + 6H^+ \rightleftharpoons H_6EDTA^{2+}$ | $\log\beta = 22.46$ |
| 7. | $Ca^{2+} + EDTA^{4-} \rightleftharpoons CaEDTA^{2-}$ | $\log\beta = 10.61$ |
| 8. | $Ca^{2+} + OH^- + EDTA^{4-} \rightleftharpoons Ca(OH)_{-1}EDTA^-$ | $\log\beta = -0.21$ |
| 9. | $Mg^{2+} + EDTA^{4-} \rightleftharpoons MgEDTA^{2-}$ | $\log\beta = 8.83$ |
| 10. | $Ca^{2+} + OH^- \rightleftharpoons Ca(OH)^+$ | $\log\beta = 1.303$ |
| 11. | $Mg^{2+} + OH^- \rightleftharpoons Mg^{2+}(OH)^+$ | $\log\beta = 2.583$ |
| 12. | $Ca^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons CaNH_3^{2+}$ | $\log\beta = -0.20$ |
| 13. | $Ca^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons Ca(NH_3)_2^{2+}$ | $\log\beta = -0.80$ |
| 14. | $Ca^{2+} + 3NH_3 \rightleftharpoons Ca(NH_3)_3^{2+}$ | $\log\beta = -0.30$ |
| 15. | $Mg^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Mg(NH_3)^{2+}$ | $\log\beta = 0.23$ |

16. $\text{Mg}^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ $\log\beta = 0.08$
17. $\text{Mg}^{2+} + 3\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ $\log\beta = -0.30$
18. $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$ $\log\beta = 9.29$
-

PROBLEMA 2

Usando la costante condizionale della reazione fra gruppi (I):



calcolata nel Problema 1, calcolare le concentrazioni dei gruppi di specie Ca' , EDTA' e CaEDTA' in una soluzione contenente 0.010 molare di Ca^{2+} e una concentrazione 0.010 molare di EDTA^{4-} (assumi che la soluzione abbia lo stesso pH e la stessa concentrazione di ammoniaca del Problema 1)

PROBLEMA 3

Usando la costante condizionale della reazione fra gruppi (II):



calcolata nel Problema 1, calcolare le concentrazioni dei gruppi di specie Mg' , EDTA' e MgEDTA' in una soluzione contenente 0.010 molare di Mg^{2+} e una concentrazione 0.010 molare di EDTA^{4-} (assumi che la soluzione abbia lo stesso pH e la stessa concentrazione di ammoniaca del Problema 1)

////

Risposte

Problema 1: $\log(\beta'_1)_{\text{Ca}} = 8.60$; $\log(\beta'_1)_{\text{Mg}} = 6.64$;

Problema 2:
 $[\text{Ca}'] = 5.01 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$
 $[\text{EDTA}'] = 5.01 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$
 $[\text{CaEDTA}'] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

Problema 3:
 $[\text{Mg}'] = 4.78 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$
 $[\text{EDTA}'] = 4.78 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$
 $[\text{MgEDTA}'] = 9.95 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

Capitolo 5

Miscele di Cationi

5.1 Perché considerare miscele di cationi?

Tutte le valutazioni dei capitoli precedenti sono state eseguite su soluzioni che, pur potendo contenere altri leganti oltre a quello primario, L, contenevano invariabilmente un singolo catione metallico.

La pratica dimostra che la capacità di condurre valutazioni su soluzioni che, per assunto, contengono un singolo catione non è sufficiente per tutti gli scopi. In molti casi sarà necessario condurre valutazioni sul decorso e la resa delle reazioni di formazione di complessi di un particolare catione metallico quando nella soluzione sono presenti altri cationi, i quali possono reagire con il legante primario, che, com'è stato detto nei precedenti capitoli, è, di norma, scarsamente selettivo.

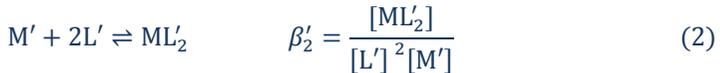
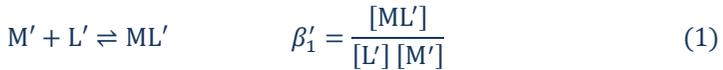
In molte situazioni pratiche, il chimico, specialmente il chimico analitico, sarà interessato a massimizzare la resa delle reazioni di formazione di complessi del legante primario con un particolare catione target presente nella soluzione, e a minimizzare la resa di analoghe reazioni con altri cationi presenti, a tal punto che si possa assumere che il legante primario reagisce esclusivamente con il catione target. Questa è, come si vedrà più avanti, un'inevitabile necessità per le metodologie analitiche volumetriche basate su reazioni di formazione di complessi.

È utile, allora, in una soluzione che contiene più cationi, chiamare il catione che si desidera complessare *catione primario*, e tutti gli altri cationi, eventualmente presenti nella soluzione, *cationi interferenti*.

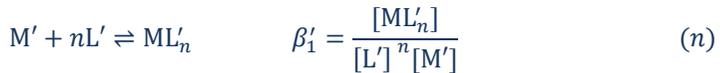
Si può vedere che la distinzione fra catione primario e cationi interferenti riproduce la distinzione fra legante primario e leganti ausiliari. Ovviamente, un catione considerato primario in un dato contesto può diventare interferente in un altro e viceversa.

Per esempio, se in un campione di acqua si desidera determinare il calcio impiegando l'EDTA come reagente volumetrico, allora il magnesio, che sempre accompagna il calcio nelle acque, è considerato un interferente, in quanto sia il calcio che il magnesio reagiscono con l'EDTA. Per contro, il magnesio sarà considerato catione primario e il calcio un catione interferente, se il nostro obiettivo fosse la determinazione del magnesio.

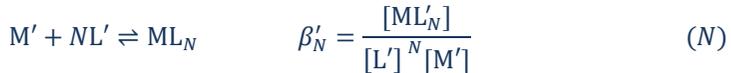
Catione primario, M:



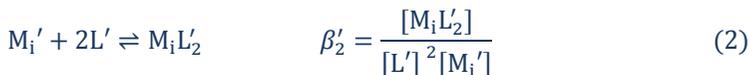
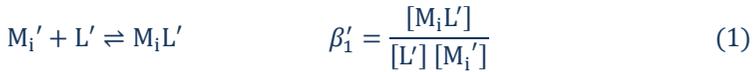
.....



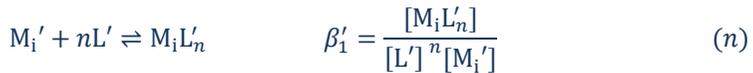
.....



Catione interferente, M_i:



.....



.....

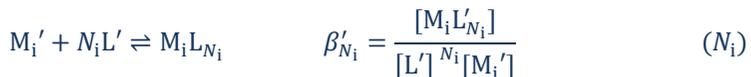


Figura 5.1 – I due *meccanismi di formazione di complessi segnati* che coinvolgono il catione primario, M, e il catione interferente, M_i, in una soluzione dei due cationi.

Il chimico è quindi chiamato a definire le condizioni, se esistono, in cui le reazioni degli interferenti sono sopresse, se non completamente, almeno in una misura tale da non introdurre errori e inaccuratezze nelle sue osservazioni.

È ovvio che la più definitiva misura per sopprimere le reazioni degli interferenti sia di separarli preventivamente dalla soluzione. Dopo la separazione degli interferenti, solo il catione primario (ed eventualmente altri cationi non interferenti) restano nella soluzione e le valutazioni necessarie sono condotte come mostrato nei precedenti capitoli. Tuttavia, le separazioni, con qualunque metodo vengano eseguite, sono spesso laboriose, richiedono un notevole impiego di tempo e possono facilmente introdurre errori. Non è sorprendente quindi che il chimico, se possibile, ricorra a metodi alternativi alla separazione che consentano in maniera più rapida di conseguire gli stessi risultati. Ciò richiede l'abilità di sfruttare al massimo le differenze che esistono fra la chimica di cationi di elementi diversi e anche una certa dose d'immaginazione.

Dato il numero iperbolico di specie chimiche che si possono formare in soluzioni che contengono un legante e un catione primari, in aggiunta a un numero variabile di leganti ausiliari e di cationi interferenti, l'uso sistematico delle reazioni fra gruppi e delle costanti condizionali è inevitabile per semplificare l'esposizione della chimica e i calcoli necessari.

A tal fine è necessaria un'estensione delle manipolazioni matematiche connesse con l'uso delle reazioni fra gruppi e delle costanti condizionali presentate nel capitolo precedente.

5.2 Calcolo delle concentrazioni di gruppo in soluzioni con più cationi

È evidente che il problema fondamentale è l'estensione delle valutazioni presentate nei precedenti capitoli al caso in cui il legante primario viene aggiunto a una soluzione che contiene due cationi. Il catione primario sarà indicato, come in precedenza, con M , e il secondo catione che è considerato interferente sarà indicato con M_i . In una tale soluzione avvengono tutte le reazioni del catione primario, M , con il legante primario e con i leganti ausiliari presenti nell'ambiente, cui si aggiungono tutte le reazioni del catione interferente, M_i , con il legante primario e i leganti ausiliari. Quindi, la lista di rea-

zioni da considerare è, in generale, pressoché doppia rispetto alle già lunghe liste di reazioni considerate nel caso di soluzioni di un singolo catione.

Cionondimeno, in termini di gruppi di specie, occorrerà considerare solo i due meccanismi di formazione dei complessi del catione primario e del catione interferente con il legante primario. Questi due meccanismi saranno dello stesso tipo generale di quello presentato nella Figura 3.5, eccetto il fatto che il numero di reazioni esposte può essere diverso per il catione primario e quello interferente, poiché il primo ha un numero di coordinazione N e il secondo un numero di coordinazione M_i . Da questi due meccanismi, con la solita operazione di segnare con un apice tutte le specie che vi compaiono, si derivano due meccanismi di formazione di complessi segnati, composti dalle reazioni fra gruppi del catione primario e del catione interferente. Questi due meccanismi sono mostrati nella Figura 5.1.

È evidente che nella situazione prospettata devono essere considerati $N + M_i + 3$ gruppi, in quanto il gruppo $[L']$ è comune ad entrambi i meccanismi. Quindi, per calcolare $N + M_i + 3$ incognite in una soluzione la cui composizione analitica è specificata dalle concentrazioni dei due cationi metallici, rispettivamente, C_M e C_{M_i} , e dalla concentrazione analitica del legante primario, C_L , occorreranno altrettante equazioni.

Le espressioni delle costanti di formazione condizionali da (1) a (M) e da (1) a (M_i), in Figura 5.1, forniscono $N + M_i$ relazioni. Quindi, infine, occorrono ancora tre relazioni.

Queste tre relazioni mancanti sono, com'è facile immaginare, il bilancio di massa del catione primario, il bilancio di massa del catione interferente e il bilancio di massa del legante primario.

Sostituendo, nei bilanci di massa detti, le concentrazioni dei gruppi complessi con le loro espressioni derivate dalle espressioni delle costanti condizionali, si ottiene il sistema di tre equazioni nelle tre concentrazioni di gruppo incognite $[M']$, $[M'_i]$ e $[L']$ (equazioni da (5.1) a (5.3)):

$$[M'] + \beta'_1[M'][L'] + \beta'_2[M'][L']^2 + \dots + \beta'_n[M'][L']^n + \dots + \beta'_N[M'][L']^N = C_M \quad (5.1)$$

$\xleftrightarrow{\text{Bilancio di massa del catione primario}}$

$$[M'_i] + \beta'_{i1}[M'_i][L'] + \beta'_{i2}[M'_i][L']^2 + \dots + \beta'_{in}[M'_i][L']^n + \dots + \beta'_{iN_i}[M'_i][L']^{N_i} = C_{M_i} \quad (5.2)$$

$\xleftrightarrow{\text{Bilancio di massa del catione interferente}}$

$$\begin{aligned}
 & [L'] + \beta'_1[M'] [L'] + 2\beta'_2[M'] [L']^2 + \dots n\beta'_n[M'] [L']^n + \dots N\beta'_N[M'] [L']^N + \\
 & + \beta'_{i1}[L'] [M'_i] + 2\beta'_{i2}[M'_i] [L']^2 + \dots n\beta'_{in}[M'_i] [L']^n + \dots N_i\beta'_{iN_i}[M'_i] [L']^{N_i} = C_L \quad (5.3)
 \end{aligned}$$

$\xleftrightarrow{\text{Bilancio di massa del legante primario}}$

Si può vedere che, nelle equazioni (5.2) e (5.3), per le costanti di formazione condizionali dei complessi del metallo interferente con il legante primario è stato usato il simbolo β'_n .

Infine, il calcolo delle concentrazioni di gruppo in una soluzione di due cationi è matematicamente ridotto alla soluzione del sistema di tre equazioni in tre incognite formato dalle relazioni (5.1), (5.2) e (5.3).

In tutti i casi, le equazioni (5.1) e (5.2) sono di primo grado in $[M']$ e $[M'_i]$, e si possono risolvere, rispettivamente, rispetto a $[M']$ e $[M'_i]$.

Si ha:

$$[M'] = \frac{C_M}{1 + \beta'_1[L'] + \beta'_2[L']^2 + \dots \beta'_n[L']^n + \dots \beta'_N[L']^N} \quad (5.4)$$

$$[M'_i] = \frac{C_{M_i}}{1 + \beta'_{i1}[L'] + \beta'_{i2}[L']^2 + \dots \beta'_{in}[L']^n + \dots \beta'_{iN_i}[L']^{N_i}} \quad (5.5)$$

Sostituendo le equazioni (5.4) e (5.5) nel bilancio di massa del legante (5.3), il problema in oggetto è ridotto alla soluzione della seguente equazione in $[L']$:

$$\begin{aligned}
 & [L'] + \frac{C_M \times (\beta'_1[L'] + 2\beta'_2[L']^2 + \dots n\beta'_n[L']^n + \dots N\beta'_N[L']^N)}{1 + \beta'_1[L'] + \beta'_2[L']^2 + \dots \beta'_n[L']^n + \dots \beta'_N[L']^N} + \\
 & + \frac{C_{M_i} \times (\beta'_{i1}[L'] + 2\beta'_{i2}[L']^2 + \dots n\beta'_{in}[L']^n + \dots N\beta'_{iN_i}[L']^{N_i})}{1 + \beta'_{i1}[L'] + \beta'_{i2}[L']^2 + \dots \beta'_{in}[L']^n + \dots \beta'_{iN_i}[L']^{N_i}} = C_L \quad (5.6)
 \end{aligned}$$

Tutto sommato, la matematica che serve per calcolare la concentrazione dei gruppi, quando nella soluzione sono presenti due cationi, è un'estensione abbastanza naturale di quella impiegata nel caso di un singolo catione. L'estensione dell'equazione (5.6) al caso di più di due cationi è completamente evidente, in quanto ogni catione aggiunge un bilancio di massa al sistema di equazioni da risolvere e un proprio termine all'equazione risolutiva (5.6).

È evidente che tutti i gruppi di specie considerati nel caso di una miscela di cationi hanno esattamente lo stesso significato che essi hanno nel caso di un singolo catione, e il calcolo delle costanti condizionali si esegue esattamente nello stesso modo illustrato per il catione singolo.

In qualunque caso, l'equazione (5.6) può essere risolta con il <Risolutore> di MS Excel, senza difficoltà aggiuntive rispetto al caso di un singolo catione.

Apparentemente, la fondamentale difficoltà aggiuntiva, nel passare da una soluzione che contiene un singolo catione a una soluzione che contiene più cationi, è nella lunghezza della lista di reazioni da considerare e nel numero di costanti condizionali da calcolare, che sono, nel caso di due cationi, $N + M$.

Le equazioni e la strategia presentate sono completamente generali, tuttavia, in quel che segue, noi considereremo principalmente casi in cui il legante primario è un chelante poliamminocarbossilico del tipo dell'EDTA (i.e., $L = \text{EDTA}^{4-}$, CDTA^{4-} , EGTA^{4-} , DTPA^{5-} , etc.) poiché questo è un caso di grande importanza pratica, specialmente analitica, a cui verrà dedicata molta della discussione successiva. Nel caso di leganti simili all'EDTA, tutte le costanti condizionali che appaiono nell'equazione risolutiva (5.6) sono nulle, eccetto β_1' e β_{11}' e, quindi, l'equazione risolutiva (5.6) è di terzo grado in $[L']$.

Se, sotto determinate condizioni, sono state calcolate le concentrazioni di gruppo, la misura in cui ciascun metallo ha reagito con il legante primario è dedotta dalle concentrazioni di gruppo $[M']$ e $[M_i']$. Quando il metallo primario e il metallo interferente reagiscono con il legante primario, $[M']$ e $[M_i']$ divergono dalle corrispondenti concentrazioni analitiche, rispettivamente C_M e C_{M_i} . Una forte interferenza del catione interferente si avrà nei casi in cui $[M_i'] \ll C_{M_i}$. Per contro, in un caso in cui $[M'] \ll C_M$ e $[M_i'] \cong C_{M_i}$ si avrà un'interferenza molto limitata.

ESEMPIO I

Una soluzione che contiene una concentrazione di Zn^{2+} di 0.001 M, è contaminata con magnesio. Nell'intento di complessare lo zinco nella soluzione, un chimico tampona la soluzione a $\text{pH} = 9.3$, aggiungendo NH_3 e NH_4^+ entrambi a una concentrazione di 1 M, e quindi un eccesso di EGTA pari a circa dieci volte la concentrazione dello zinco. Valuta la frazione di zinco complessato dall'EGTA, assumendo che il magnesio che contamina la soluzione sia circa 0.01 M. Considera che nella soluzione avvengono le seguenti reazioni:

1.	$\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+$	$\log \beta = 5.003$
2.	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2$	$\log \beta = 11.106$
3.	$\text{Zn}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_3^-$	$\log \beta = 13.609$
4.	$\text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	$\log \beta = 14.812$
5.	$2\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}_2\text{OH}^{3+}$	$\log \beta = 5.00$
6.	$\text{Mg}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{MgOH}^+$	$\log \beta = 2.583$
7.	$4\text{Mg}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Mg}_4(\text{OH})_4^{4-}$	$\log \beta = 16.30$
8.	$\text{EGTA}^{4-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HEGTA}^{3-}$	$\log \beta = 9.470$
9.	$\text{EGTA}^{4-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{EGTA}^{2-}$	$\log \beta = 18.32$
10.	$\text{EGTA}^{4-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{EGTA}^-$	$\log \beta = 20.98$
11.	$\text{EGTA}^{4-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{EGTA}$	$\log \beta = 22.98$
12.	$\text{EGTA}^{4-} + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{EGTA}^+$	$\log \beta = 22.13$
13.	$\text{Zn}^{2+} + \text{EGTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{ZnEGTA}^{2-}$	$\log \beta = 12.60$
14.	$\text{Zn}^{2+} - \text{OH}^- + \text{EGTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{OH})_i\text{EGTA}^-$	$\log \beta = 3.56$
15.	$2\text{Zn}^{2+} + \text{EGTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{Zn}_2\text{EGTA}$	$\log \beta = 15.90$
16.	$\text{Mg}^{2+} + \text{EGTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{MgEGTA}^{2-}$	$\log \beta = 5.28$
17.	$\text{Zn}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}$	$\log \beta = 3.28$
18.	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	$\log \beta = 4.88$
19.	$\text{Zn}^{2+} + 3\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	$\log \beta = 7.43$
20.	$\text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\log \beta = 9.65$
21.	$\text{Mg}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NH}_3)^{2+}$	$\log \beta = 0.23$
22.	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	$\log \beta = 0.08$
23.	$\text{Mg}^{2+} + 3\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	$\log \beta = -0.30$

Nel presente caso l'idea di complessare lo zinco con EGTA deriva ovviamente dal fatto che la reazione fra Zn^{2+} e EGTA^{4-} (reazione 13. della lista) ha una costante di equilibrio elevata ($\beta_1 = 10^{12.6}$) mentre la corrispondente reazione del magnesio (reazione 16. della lista) ha una costante di equilibrio relativamente bassa. Infatti, si calcola, seguendo la procedura illustrata nel precedente capitolo che, se

la soluzione assegnata contenesse solo zinco a una concentrazione analitica di 0.001 M, l'aggiunta di 0.010 M EGTA, nelle condizioni descritte, produrrebbe $[Zn'] = 2.75 \times 10^{-4}$ M. Ciò implica che il 72.5 % dello zinco sarebbe complessato dall'EGTA. Tuttavia, le cose cambiano drammaticamente se è presente Mg^{2+} , che compete con lo zinco per l'EGTA nella soluzione. Le ragioni di ciò non sono subito evidenti, in quanto il complesso del magnesio con EGTA (reazione 16. della lista; $\beta_1 = 10^{5.28}$) è apparentemente molto più debole di quello dello zinco,.

Tuttavia, il calcolo delle concentrazioni di gruppo nella soluzione assegnata, secondo la procedura illustrata in questo paragrafo, mostra quanto segue. Poiché l'obiettivo del chimico è quello di complessare lo zinco, Zn^{2+} è considerato catione primario e Mg^{2+} è considerato catione interferente.

Com'è stato detto, in casi come quello presente, in cui il legante primario EGTA forma un solo complesso sia con il catione primario che con il catione interferente l'equazione risolutiva (5.6) si riduce a:

$$[EGTA'] + \frac{C_M \times \beta'_1 [EGTA']}{1 + \beta'_1 [EGTA']} + \frac{C_{M_i} \times \beta'_{i1} [EGTA']}{1 + \beta'_{i1} [EGTA']} = C_{EGTA} \quad (I)$$

Prima di poter risolvere l'equazione (I) occorre calcolare le costanti condizionali che vi compaiono. I coefficienti alfa necessari per il calcolo delle costanti condizionali delle reazioni di gruppo (II) e (III) del catione primario e interferente con il legante primario:



si calcolano nel modo usuale.

Per il catione primario si ha:

$$\begin{aligned} \alpha_{Zn(OH)} &= \beta_1 [OH^-] + \beta_2 [OH^-]^2 + \beta_3 [OH^-]^3 + \beta_4 [OH^-]^4 + \{2 \beta_{21} [Zn^{2+}] [OH^-]\} = \\ &= 10^{5.00} 10^{-4.7} + 10^{11.11} (10^{-4.7})^2 + 10^{13.61} (10^{-4.7})^3 + 10^{14.81} (10^{-4.7})^4 = 51.2 \end{aligned} \quad (IV)$$

$$\begin{aligned} \alpha_{Zn(NH_3)} &= \beta_1 [NH_3] + \beta_2 [NH_3]^2 + \beta_3 [NH_3]^3 + \beta_4 [NH_3]^4 = \\ &= 10^{3.28} (1) + 10^{4.88} (1)^2 + 10^{7.43} (1)^3 + 10^{9.65} (1)^4 = 4.46 \times 10^9 \end{aligned} \quad (V)$$

Usando i valori calcolati in (IV) e (V) si ha:

$$\alpha_{Zn} = 1 + 51.2 + 4.46 \times 10^9 = 4.46 \times 10^9 \quad (VI)$$

Analogamente per il catione interferente si ha:

$$\alpha_{Mg(OH)} = \beta_1 [OH^-] + \{4 \beta_{44} [Mg^{2+}]^3 [OH^-]^4\} = 10^{2.58} \times 10^{-4.7} + \dots = 0.008 \quad (VII)$$

$$\alpha_{\text{Mg}(\text{NH}_3)} = \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 = 10^{0.23}(1) + 10^{0.08}(1)^2 + 10^{-0.3}(1)^3 = 2.9 \quad (\text{VIII})$$

Quindi:

$$\alpha_{\text{Mg}} = 1 + 0.008 + 2.9 = 3.9 \quad (\text{IX})$$

Qualche commento è necessario in questo caso a proposito del gruppo complesso [ZnEGTA'] in quanto è formato un complesso dinucleare del legante primario con Zn^{2+} (reazione 15. della lista). Ciò è tipico dell'EGTA che ha un numero di atomi donatori in eccesso rispetto alle richieste della maggior parte dei cationi. In questo caso il gruppo [ZnEGTA'] potrebbe essere così definito:



Il complesso acido $\text{Zn}(\text{OH})_{-1}\text{EGTA}^-$ (== ZnHEGTA^- ; reazione 14. della lista) certamente non contribuisce al gruppo sotto le condizioni alcaline qui considerate. Per contro, il complesso dinucleare Zn_2EGTA impartisce al coefficiente α_{ZnEGTA} una dipendenza da $[\text{Zn}^{2+}]$. Infatti, combinando le reazioni 13. e 15. della lista si ha:



Usando la relazione (XI) nella (X) si ha:

$$[\text{ZnEGTA}'] = [\text{ZnEGTA}^{2-}](1 + 2 \times 10^{3.3} [\text{Zn}^{2+}]) \quad (\text{XII})$$

Dalla (XII) risulta il seguente valore di α_{ZnEGTA} :

$$\alpha_{\text{ZnEGTA}} = 1 + 2 \times 10^{3.3} [\text{Zn}^{2+}] \cong 1 \quad (\text{XIII})$$

Il fatto che $\alpha_{\text{ZnEGTA}} \cong 1$ si capisce facilmente, se si considera che $[\text{Zn}^{2+}]$ non può eccedere 0.001 molare (i.e., C_{Zn}), ma è probabilmente molto minore se lo zinco è apprezzabilmente complessato dal legante primario o dai leganti ausiliari.

Il gruppo complesso del magnesio, MgEGTA' , è composto dalla sola specie MgEGTA^{2-} e quindi:

$$\alpha_{\text{MgEGTA}} = 1 \quad (\text{XIV})$$

Il coefficiente α_{EGTA} (reazioni di protonazione del legante primario) è dato dalla relazione (XV):

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{EGTA}} &= 1 + \beta_1[\text{H}^+] + \beta_2[\text{H}^+]^2 + \beta_3[\text{H}^+]^3 + \dots = \\ &= 1 + 10^{9.47} 10^{-9.3} + 10^{18.32} (10^{-9.3})^2 + 10^{20.98} (10^{-9.3})^3 + \dots = 3 \quad (\text{XV}) \end{aligned}$$

Dai valori dei coefficienti alfa calcolati in (VI), (IX), (XIII), (XIV) e X(V) si possono calcolare le seguenti costanti condizionali (usando la relazione generale (4.17)).

Si ha:

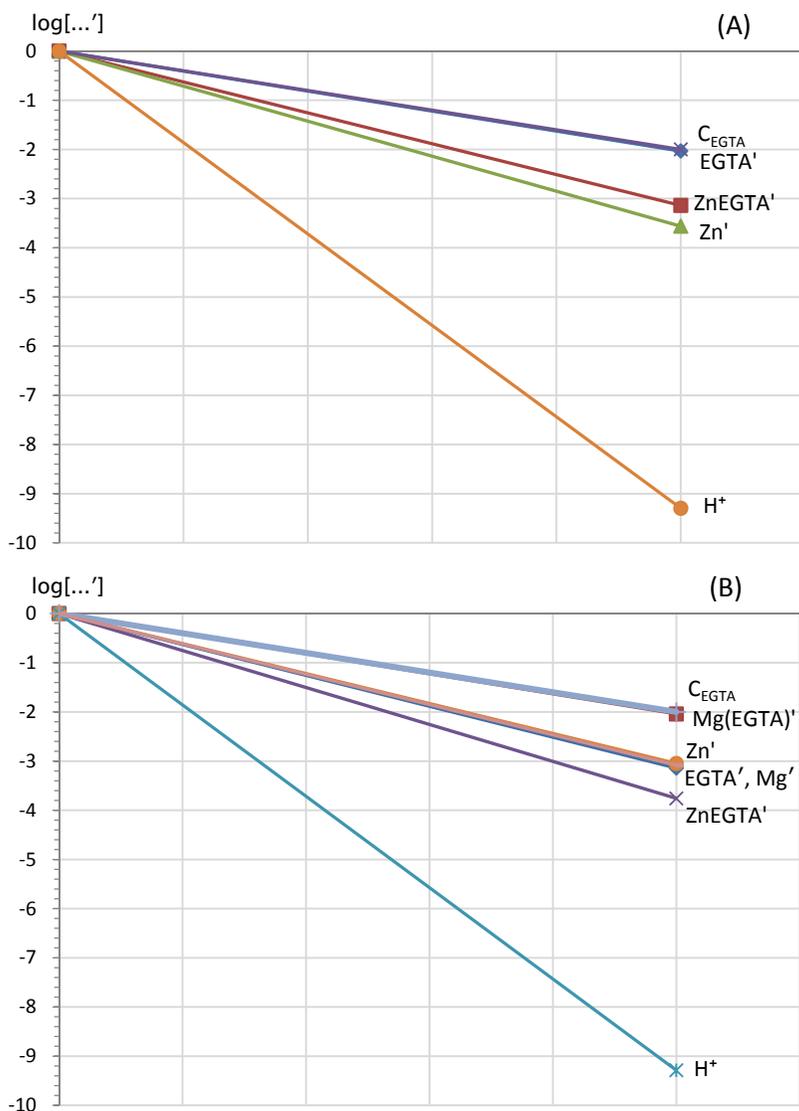


Figura 5.1 - Istogrammi che rappresentano il log delle concentrazioni di gruppo in una soluzione 0.010 M di EGTA in 1 M NH_3 + 1 M NH_4^+ , quando nella soluzione è presente solo Zn^{2+} 0.001M (A), e quando nella soluzione è presente oltre allo zinco Mg^{2+} 0.01 M (B).

$$\log\beta_1' = \log\beta_1 - \log(4.46 \times 10^9) - \log(3) = 12.6 - 9.64 - 0.48 = 2.48 \quad (\text{XVI})$$

$$\log\beta_{11}' = \log\beta_{11} - \log(3.9) - \log(3) = 5.28 - 0.59 - 0.48 = 4.21 \quad (\text{XVII})$$

Confrontando i valori delle costanti condizionali delle due reazioni fra gruppi (II) e (III), si può capire come andranno le cose. La reazione del catione primario con l'EGTA è fortemente ostacolata dalla presenza di ammoniaca che porta a una caduta della costante condizionale della reazione fra gruppi (II) di quasi dieci ordini di grandezza. Per contro, la reazione del magnesio con l'EGTA non è ostacolata dall'eccesso di ammoniaca in quanto i complessi del magnesio con l'ammoniaca sono molto più deboli di quello dello zinco e la diminuzione della costante condizionale della reazione fra gruppi (III) è molto contenuto.

Infine, l'equazione risolutiva (I) diventa:

$$[\text{EGTA}'] + \frac{0.001 \times 10^{2.48} [\text{EGTA}']}{1 + 10^{2.48} [\text{EGTA}']} + \frac{0.01 \times 10^{4.21} [\text{EGTA}']}{1 + 10^{4.21} [\text{EGTA}']} = 0.01 \quad (\text{XVIII})$$

La soluzione dell'equazione (XVIII) ottenuta con il <Risolutore> di MS Excel è $[\text{EGTA}'] = 7.54 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Adattando le equazioni (5.4) e (5.5) al presente caso si ha:

$$[\text{Zn}'] = \frac{0.001}{1 + 10^{2.48} [\text{EGTA}']} = \frac{0.001}{1 + 10^{2.48} 7.54 \times 10^{-4}} = 8.14 \times 10^{-4} \text{ M} \quad (\text{XIX})$$

$$[\text{Mg}'] = \frac{0.01}{1 + 10^{4.21} [\text{EGTA}']} = \frac{0.01}{1 + 10^{4.21} 7.54 \times 10^{-4}} = 7.55 \times 10^{-4} \text{ M} \quad (\text{XX})$$

Dai valori calcolati di $[\text{Zn}']$ e $[\text{Mg}']$ si può immediatamente dedurre che oltre il 90% dell'EGTA aggiunto è servito per complessare il magnesio. Solo $\cong 20\%$ dello zinco presente è sotto forma di complessi che contengono EGTA.

La concentrazione dei gruppi complessi si calcola sostituendo i valori di $[\text{Zn}']$ e $[\text{Mg}']$ e $[\text{EGTA}']$ nelle espressioni delle costanti condizionali. Si ha: $[\text{ZnEGTA}'] = 1.85 \times 10^{-4} \text{ M}$ e $[\text{MgEGTA}'] = 9.2 \times 10^{-3} \text{ M}$.

I risultati del presente esempio sono presentati graficamente negli istogrammi della Figura 5.1.

////

ESEMPIO II

Alla luce dei risultati negativi esposti nell'ESEMPIO I, il chimico neutralizza la soluzione 0.001 M di $\text{Zn}^{2+} + 0.01 \text{ M Mg}^{2+}$ a un pH nell'immediato intorno di sette con CH_3COOH . Considerando che, a seguito dell'operazione descritta, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$

$\cong 1 \text{ M}$ e $[\text{NH}_3] \cong 0.01 \text{ M}$, valuta le concentrazioni dei gruppi nella soluzione. Considera che nella soluzione avvengono oltre alle reazioni considerate nell'ESEMPIO I anche le seguenti reazioni con l'acetato:

1. $\text{Zn}^{2+} + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})^+ \quad \log\beta = 1.57$
2. $\text{Zn}^{2+} + 2\text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \quad \log\beta = 1.91$
3. $\text{Mg}^{2+} + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})^+ \quad \log\beta = 1.26$

Le valutazioni che si devono eseguire nel presente caso sono assai simili a quelle eseguite nell'ESEMPIO I, tenuto conto della variazione di pH, e dell'aggiunta di un secondo legante ausiliario, i.e., CH_3COO^- .

Occorre rivalutare le costanti condizionali delle due reazioni fra gruppi (I) e (II):



Il coefficiente α_{Zn} è dato da:

$$\alpha_{\text{Zn}} = 1 + \alpha_{\text{Zn}(\text{OH})} + \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)} + \alpha_{\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = 1 + 0.01 + 98 + 118 = 217 \quad (\text{III})$$

Il coefficiente α_{Mg} è dato da:

$$\alpha_{\text{Mg}} = 1 + \alpha_{\text{Mg}(\text{OH})} + \alpha_{\text{Mg}(\text{NH}_3)} + \alpha_{\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = 1 + 0.0 + 0.0 + 18 = 18 \quad (\text{IV})$$

I due coefficienti α_{ZnEGTA} e α_{MgEGTA} sono entrambi unitari.

Infine il coefficiente α_{EGTA} è dato da:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{EGTA}} &= 1 + \beta_1[\text{H}^+] + \beta_2[\text{H}^+]^2 + \beta_3[\text{H}^+]^3 + \dots = \\ &= 1 + 10^{9.47} 10^{-7} + 10^{18.32} (10^{-7})^2 + 10^{20.98} (10^{-7})^3 + \dots = 2.1 \times 10^4 \end{aligned} \quad (\text{V})$$

Si ha quindi:

$$\log\beta_1' = \log\beta_1 - \log(217) - \log(2.1 \times 10^4) = 12.6 - 2.3 - 4.3 = 6.0 \quad (\text{VI})$$

$$\log\beta_{11}' = \log\beta_{11} - \log(18) - \log(2.1 \times 10^4) = 5.28 - 1.25 - 4.3 = -0.27 \quad (\text{VII})$$

L'equazione risolutiva è ora la seguente equazione (VIII):

$$[\text{EGTA}'] + \frac{0.001 \times 10^{6.0} [\text{EGTA}']}{1 + 10^{6.0} [\text{EGTA}']} + \frac{0.01 \times 10^{-0.27} [\text{EGTA}']}{1 + 10^{-0.27} [\text{EGTA}']} = 0.01 \quad (\text{VIII})$$

La soluzione dell'equazione (VIII) ottenuta con il <Risolutore> di MS Excel è: $[\text{EGTA}'] = 9.0 \times 10^{-3} \text{ M}$. Con questo valore di $[\text{EGTA}']$ si calcolano le seguenti concentrazioni dei rimanenti gruppi:

$$[\text{Zn}'] = 1.12 \times 10^{-7} \text{ M};$$

$$[\text{Mg}'] = 9.95 \times 10^{-3} \text{ M};$$

$$[\text{ZnEGTA}'] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M};$$

$$[\text{MgEGTA}'] = 5.0 \times 10^{-5} \text{ M};$$

Si potrà facilmente osservare il capovolgimento operato dalla semplice modifica del pH della soluzione. Lo zinco è ora selettivamente e completamente complessato dall'EGTA, senza alcuna interferenza da parte del magnesio. Ciò avviene grazie alla diminuzione dell'ammoniaca libera provocata dall'abbassamento del pH e al conseguente aumento della costante condizionale della reazione (I).

////

5.3 Mascheramento delle reazioni di formazione di complessi

Il chimico che desidera complessare selettivamente un catione target, con un legante primario non selettivo, che può reagire con altri cationi presenti nella soluzione, deve modificare consciamente la composizione dell'ambiente in modo da inibire le reazioni indesiderate.

A tal fine, egli può aggiungere alla soluzione, in cui avvengono le reazioni di formazione di complessi primari, qualunque sostanza che ostacoli il corso normale delle altre reazioni. Si dirà allora che le reazioni indesiderate sono state *mascherate* con l'uso di un *agente mascherante*.

Si può capire facilmente che l'agente mascherante sarà, in generale, una sostanza dotata di una maggiore selettività del legante primario e in grado di reagire selettivamente con i cationi interferenti.

Un agente mascherante può essere un agente precipitante selettivo che precipita uno o più cationi interferenti. Per esempio, le reazioni del catione Ni^{2+} possono essere mascherate per aggiunta alla soluzione di dimetilgliossima, che forma un caratteristico precipitato rosso con il nickel. Lo stesso ione idrossile, OH^- , che a pH sufficientemente alcalini precipita i metalli sotto forma di idrossidi, può essere considerato un agente mascherante. Il caso più noto è il mascheramento del magnesio, che può essere precipitato come $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$ in presenza di calcio, eliminando così l'interferenza delle reazioni del magnesio su quelle del calcio ad alti pH. Anche un ossidante o un riducente può essere un agente mascherante.

Tuttavia, in molti casi importanti nella pratica, l'agente mascherante è sem-

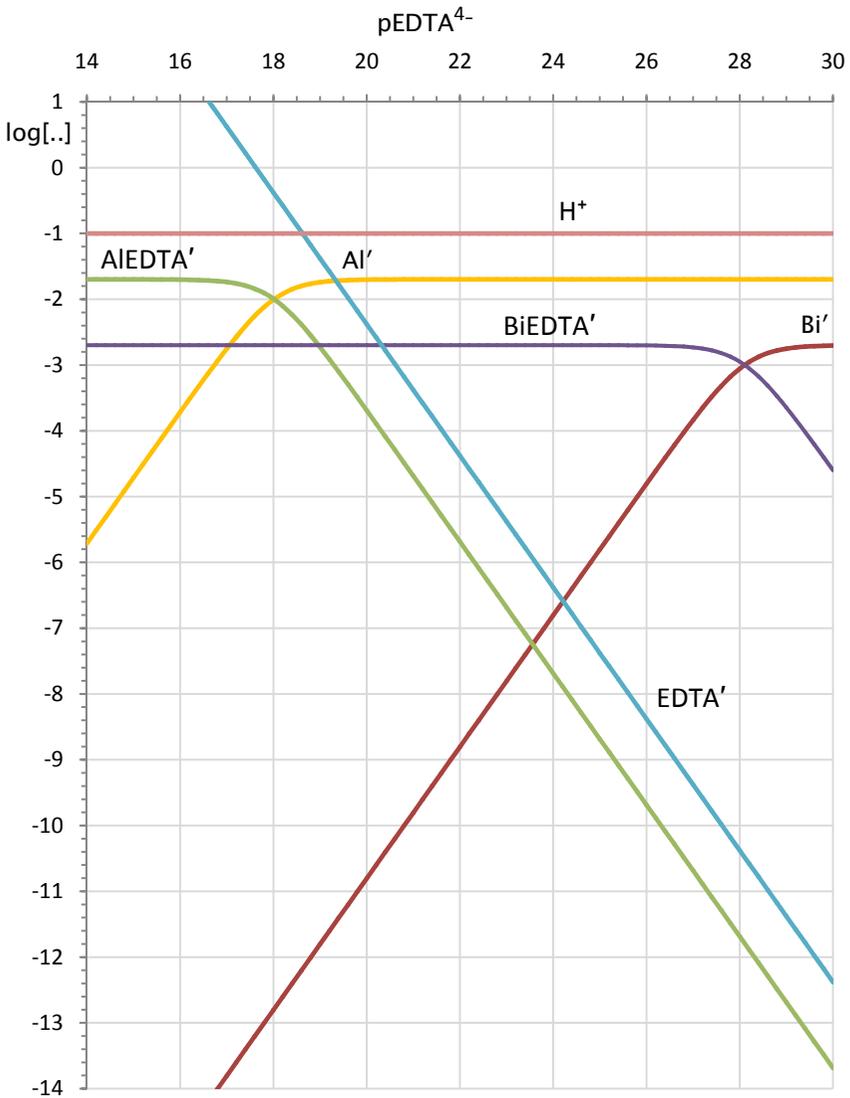


Figura5.2 - Scan di $pEDTA^{4-}$ a $pH = 1$ di una soluzione $0.002\text{ M Bi}^{3+} + 0.02\text{ M Al}^{3+}$, in cui è mostrato che, a pH molto acidi, le reazioni di complessazione del bismuto con $EDTA^{4-}$ possono avvenire senza interferenza da parte dell'alluminio.

plimente un legante che forma complessi molto forti con i cationi interferenti e impedisce le loro reazioni con il legante primario.

Nell'ambito della strategia delle reazioni fra gruppi, il mascheramento invariabilmente comporta una diminuzione delle costanti condizionali delle reazioni mascherate. In tal senso anche una modifica del pH, che ha sempre un effetto sulle costanti condizionali, può essere considerata una misura di mascheramento di una reazione di formazione di complesso.

Quindi, noi considereremo che una reazione di formazione di complesso possa essere mascherata in uno dei due modi seguenti:

1. Controllo del pH.
2. Aggiunta alla soluzione di un agente mascherante.

Qualunque dei due metodi venga usato, sarà, in generale, molto raro il caso in cui l'azione di mascheramento delle reazioni dei cationi interferenti non abbia anche un certo effetto sulle reazioni del catione primario.

L'efficacia del mascheramento, che si può dedurre confrontando la resa delle reazioni di interesse con quella delle reazioni secondarie, richiede valutazioni del tipo presentate in questo capitolo.

5.3.1 Mascheramento per controllo del pH

Se concentriamo l'attenzione sui leganti poliamminocarbossilici del tipo dell'EDTA, la selettività della reazione primaria può essere aumentata, *in primis* scegliendo opportunamente fra EDTA, CDTA, EGTA, DTPA, etc.. Tutti questi leganti sono, tuttavia, scarsamente selettivi, nel senso che essi possono complessare quasi tutti i cationi comuni. Ciò non significa affatto che le costanti di stabilità dei vari cationi con questi leganti siano identiche. Infatti, in base al valore delle costanti di stabilità con i leganti poliamminocarbossilici, i cationi più comuni si possono approssimativamente dividere in tre gruppi, come nel seguente schema (vedi anche il miniDataBase in Appendice2):

Gruppo I: $\beta_1 \gtrsim 10^{18}-10^{20}$

Bi^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{2+} , In^{3+} , Sc^{3+} , Th^{4+} ,
 U^{4+} , V^{3+} , Zr^{4+} .

Gruppo II: $\beta_1 \gtrsim 10^{12}-10^{16}$

Al^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} e cationi divalenti di transizione in genere

Gruppo III: $\beta_1 \lesssim 10^{10}$

Cationi divalenti alcalino terrosi
(Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc.)

Impostando un pH sufficientemente basso nella soluzione, è possibile complessare gli elementi di un gruppo senza interferenze, o quasi, da parte di quelli dei gruppi più in basso. Per esempio, a $\text{pH} \cong 1-3$ i cationi del primo gruppo (Bi^{3+} , Fe^{3+} , etc.) sono complessati da EDTA^{4-} , e leganti simili, senza interferenze, o quasi, da parte degli elementi dei gruppi successivi.

Di ciò è facile convincersi se si osserva lo scan di pEDTA^{4-} a $\text{pH} = 1$, eseguito su una soluzione 0.02 molare di Al^{3+} + 0.002 molare di Bi^{3+} , presentato nella Figura5.2.

La curva del gruppo $[\text{Bi}']$ cade al di sotto della curva del gruppo $[\text{BiEDTA}']$ già a $\text{pEDTA}^{4-} \cong 28$. Ciò implica che i complessi 1 : 1 di Bi^{3+} e EDTA^{4-} predominano a $\text{pEDTA}^{4-} \lesssim 28$. A tali pEDTA^{4-} la concentrazione del gruppo $[\text{AIEDTA}']$ è del tutto trascurabile. Per esempio, considera una verticale tracciata nel grafico a $\text{pEDTA}^{4-} \cong 24.2$, dove la curva di $[\text{EDTA}']$ incontra la curva di $[\text{Bi}']$. In questo punto la concentrazione analitica di EDTA^{4-} aggiunto, (che è uguale $[\text{EDTA}'] + [\text{BiEDTA}'] + [\text{AIEDTA}']$) non è apprezzabilmente diversa da 0.002 M e quindi è uguale alla concentrazione analitica del bismuto (0.002 M). La frazione di bismuto complessato è praticamente 100%, mentre solo circa 5×10^{-5} % dell'alluminio è presente sotto forma di complessi con l'EDTA. Per trasformare ≈ 50 % dell'alluminio in complessi con l'EDTA occorre raggiungere $\text{pEDTA}^{4-} \cong 18$ e ciò richiederebbe, a $\text{pH} = 1$, una enorme concentrazione di EDTA^{4-} (≈ 0.3 M), come si vede dalla rapida salita della curva di EDTA' .

L'effetto generale del pH sulle reazioni di formazione di complessi dei leganti simili all'EDTA è inglobato nel coefficiente α_L , che invariabilmente aumenta al diminuire del pH. Ciò provoca una diminuzione generalizzata delle costanti condizionali di tutti i cationi presenti e, quindi, anche di quelle delle reazioni primarie che non si desidera inibire. Tuttavia le costanti condizionali dei cationi che formano complessi più forti possono avere ancora valori sufficientemente alti per un'efficace complessazione, a valori di pH per cui quelle dei complessi più deboli hanno raggiunto valori prossimi a zero. Per esempio, nel caso della Figura5.2, le due reazioni di formazione di complessi coinvolte sono:



A queste corrispondono le due reazioni fra gruppi seguenti, con le corrispondenti costanti condizionali a $\text{pH} = 1$:



Si può vedere che entrambe le costanti condizionali sono circa 16 ordini di grandezza più basse delle corrispondenti costanti assolute, tuttavia, la costante condizionale di formazione del gruppo BiEDTA' ha ancora un valore sufficientemente alto, com'è necessario per molti scopi pratici. Per contro la costante condizionale di formazione di AlEDTA' ha raggiunto un valore molto prossimo a zero.

Si può giudicare da questo esempio che l'abbassamento del pH è un'utile misura per discriminare contro i cationi interferenti, se è possibile scegliere il pH in modo che la reazione del catione primario abbia ancora una costante condizionale sufficientemente alta, quando le costanti condizionali dei cationi interferenti hanno già raggiunto valori molto bassi, a causa dell'aumento di α_L . Benché la formazione di complessi acidi possa avere un qualche effetto, ciò dipende essenzialmente dal rapporto fra le costanti di formazione assolute del complesso del catione primario e quelle dei cationi interferenti, che deve essere almeno 10^8 .

In un ambiente nettamente alcalino $\alpha_L = 1$, ma, in generale, $\alpha_M \gg 1$ a causa delle reazioni collaterali di formazione di idrossocomplessi. Ciò conduce a una generale diminuzione delle costanti condizionali ad alti pH. Tuttavia, alcuni metalli che sono scarsamente idrolizzati, possono essere efficientemente complessati anche ad alti pH, senza interferenze da parte di metalli fortemente idrolizzati. Per esempio, a $\text{pH} \cong 13.0$, il catione Ca^{2+} è ancora efficientemente complessato da CDTA^{4-} , senza interferenze da parte dell'alluminio, che è mascherato sotto forma di $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Ciò si può vedere facilmente dallo scan di pCDTA^{4-} a $\text{pH} = 13$, presentato in Figura 5.3, di una soluzione 0.002 M di Ca^{2+} , contenente anche una concentrazione di Al^{3+} pari a dieci volte quella del calcio. A $\text{pH} = 13$, il 100 % del calcio è complessato quando $\text{pCDTA}^{4-} \cong 10$, mentre l'alluminio non sarebbe apprezzabilmente complessato, anche se si aggiunge un eccesso del legante. Infatti, $[\text{Al}'] = C_{\text{Al}}$ e la curva di AlCDTA' giace sempre molto in basso nel grafico. A questi elevati pH, è, tuttavia, necessario vigilare circa la possibile precipitazione degli idrossidi.

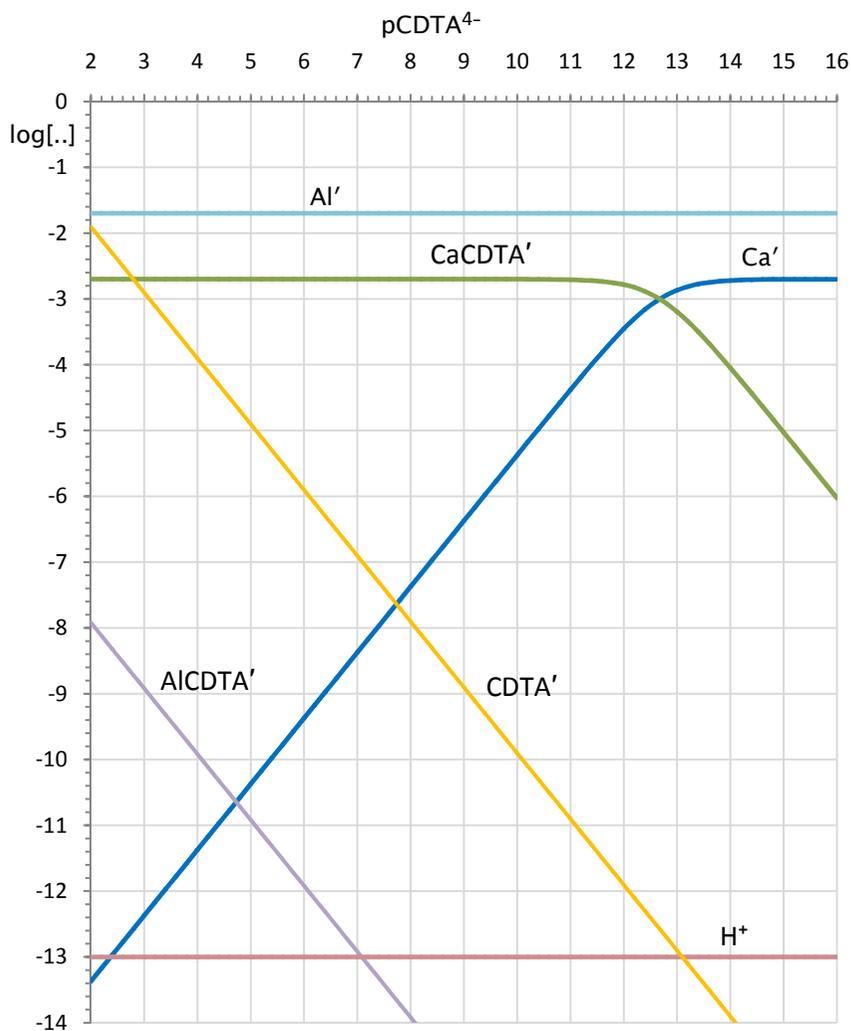


Figura 5.3 - Scan di $p\text{CDTA}^{4-}$ a $\text{pH} = 13$ di una soluzione $0.002 \text{ M Ca}^{2+} + 0.02 \text{ M Al}^{3+}$, che mostra che a pH molto alcalini le reazioni di complessazione del calcio con CDTA^{4-} possono avvenire senza interferenza da parte dell'alluminio, che è mascherato sotto forma di $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

5.3.2 Mascheramento per aggiunta di agenti mascheranti

Probabilmente, gli agenti mascheranti inorganici più popolari impiegati per conseguire la selettività con leganti del tipo dell'EDTA sono il cianuro e il fluoruro. Fra i leganti organici vengono di frequente usati citrato, trietanolammina ((HOCH₂CH₂)₃N), e 2,3-Dimercaptopropanolo (HOCH₂CH(SH)CH₂SH). Il cianuro forma complessi molto stabili con Fe²⁺, Fe³⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Ag⁺ e Cu⁺ (vedi miniDatBase in Appendice2). In presenza, di cianuro questi cationi non reagiscono con EDTA e leganti simili. Per contro, cationi metallici come, Pb²⁺, Bi³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ sono complessati da EDTA e leganti simili anche se è presente cianuro.

Una delle più note applicazioni del cianuro, come agente mascherante, è la complessazione selettiva del calcio con EDTA in presenza di metalli pesanti.

Il campione contenente una quantità di calcio non eccedente 0.01 molare (per evitare la precipitazione di Ca(OH)₂(s)) è alcalinizzato a pH \cong 12 con NaOH. È quindi aggiunto cianuro di potassio o di sodio in eccesso. L'aggiunta di EDTA⁴⁻ a una tale soluzione produce pressoché esclusivamente il complesso del calcio con l'EDTA, senza interferenze da parte dei metalli pesanti che formano complessi con il cianuro.

Per stabilire quantitativamente in che misura l'interferenza dei metalli pesanti sul calcio può essere evitata dall'aggiunta di cianuro, considera il caso in cui a una soluzione di pH \approx 12, che contiene 0.01 M Ca²⁺ + 0.02 M Cd²⁺ + 0.1 M CN⁻, venga aggiunta la concentrazione di EDTA⁴⁻ stechiometrica per complessare sia il calcio che il cadmio (i.e., 0.03 M). Le valutazioni necessarie sono come segue.

Nella soluzione possono avvenire le seguenti reazioni:

- | | | |
|----|---|----------------------|
| 1. | $\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CaOH}^+$ | $\log \beta = 1.303$ |
| 2. | $\text{Cd}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CdOH}^+$ | $\log \beta = 3.903$ |
| 3. | $\text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_2$ | $\log \beta = 7.706$ |
| 4. | $\text{Cd}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_3^-$ | $\log \beta = 8.70$ |
| 5. | $\text{Cd}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ | $\log \beta = 8.712$ |
| 6. | $2\text{Cd}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons (\text{Cd}^{2+})_2\text{OH}^{3+}$ | $\log \beta = 4.603$ |
| 7. | $4\text{Cd}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cd}_4(\text{OH})_4^{4+}$ | $\log \beta = 23.20$ |
| 8. | $\text{EDTA}^{4-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HEDTA}^{3-}$ | $\log \beta = 10.17$ |
| 9. | $\text{EDTA}^{4-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ | $\log \beta = 16.28$ |

10.	$\text{EDTA}^{4-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{EDTA}^-$	$\log\beta = 18.96$
11.	$\text{EDTA}^{4-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{EDTA}$	$\log\beta = 20.96$
12.	$\text{EDTA}^{4-} + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{EDTA}^+$	$\log\beta = 22.46$
13.	$\text{EDTA}^{4-} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_6\text{EDTA}^{2+}$	$\log\beta = 22.46$
14.	$\text{Ca}^{2+} + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{CaEDTA}^{2-}$	$\log\beta = 10.61$
15.	$\text{Ca}^{2+} - \text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_{-1}\text{EDTA}^-$	$\log\beta = -0.21$
16.	$\text{Cd}^{2+} + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{CdEDTA}^{2-}$	$\log\beta = 16.36$
17.	$\text{Cd}^{2+} - \text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_{-1}\text{EDTA}^-$	$\log\beta = 5.26$
18.	$\text{CN}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCN}$	$\log\beta = 9.21$
19.	$\text{Cd}^{2+} + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{CdCN}^+$	$\log\beta = 6.01$
20.	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{CN})_2$	$\log\beta = 11.12$
21.	$\text{Cd}^{2+} + 3\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{CN})_3^-$	$\log\beta = 15.65$
22.	$\text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	$\log\beta = 17.92$

Il cadmio forma un complesso con l'EDTA (reazione 16. della lista) che è molto più stabile del corrispondente complesso del calcio (reazione 14. della lista). In assenza di cianuro, vi possono essere pochi dubbi che l'EDTA complessa preferenzialmente il cadmio, anche tenendo conto che Cd^{2+} è più fortemente idrolizzato.

Dalla lista di reazioni si può dedurre che nella soluzione hanno luogo le due reazioni fra gruppi (5.7) e (5.8):



Nel contesto presentato, il calcio è il catione primario e il cadmio è il catione interferente. Per valutare le costanti condizionali delle reazioni (5.7) e (5.8) sarà necessario, come al solito, valutare i coefficienti alfa.

Nel presente caso tale valutazione è come segue.

$$\alpha_{\text{Ca}} = 1 + \alpha_{\text{Ca}(\text{OH})} = 1 + \beta_1[\text{OH}^-] = 1 + 10^{1.3}10^{-2} = 1.2$$

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Cd}(\text{OH})} &= \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 + \beta_4[\text{OH}^-]^4 + \dots = \\ &= 10^{3.903}10^{-2} + 10^{7.706}(10^{-2})^2 + 10^{8.7}(10^{-2})^3 + 10^{8.712}(10^{-2})^4 = 5.7 \times 10^3; \end{aligned}$$

$$\alpha_{\text{Cd}(\text{CN})} = \beta_1[\text{CN}^-] + \beta_2[\text{CN}^-]^2 + \beta_3[\text{CN}^-]^3 + \beta_4[\text{CN}^-]^4 =$$

$$= 10^{6.01}(0.1) + 10^{11.12}(0.1)^2 + 10^{15.65}(0.1)^3 + 10^{17.92}(0.1)^4 = 8.8 \times 10^{13};$$

$$\alpha_{\text{Cd}} = 1 + \alpha_{\text{Cd}(\text{OH})} + \alpha_{\text{Cd}(\text{CN})} = 1 + 5.7 \times 10^3 + 8.8 \times 10^{13} = 8.8 \times 10^{13};$$

$$\alpha_{\text{Ca}(\text{EDTA})} = 1; \quad \alpha_{\text{Cd}(\text{EDTA})} = 1; \quad \alpha_{\text{EDTA}} = 1;$$

Le costanti condizionali delle reazioni di gruppo (5.7) e (5.8) sono quindi:

$$\log \beta_1' = \log \beta_1 - \log \alpha_{\text{Ca}} = 10.61 - 0.08 = 10.5 \quad (5.9)$$

$$\log \beta_{i1}' = \log \beta_{i1} - \log \alpha_{\text{Cd}} = 16.36 - 13.94 = 2.42 \quad (5.10)$$

Risolvendo le appropriate equazioni, con i valori delle costanti condizionali calcolate in (5.9) e (5.10), si ottengono i seguenti valori delle concentrazioni dei cinque gruppi presenti nella soluzione:

[EDTA]'	1.4×10^{-3} moli/l
[Ca]'	2.2×10^{-11} moli/l
[CaEDTA]'	1.0×10^{-3} moli/l
[Cd]'	1.4×10^{-3} moli/l
[CdEDTA]'	6.18×10^{-4} moli/l

Da questi risultati è facile dedurre che il calcio è completamente complessato dall'EDTA, mentre solo $\approx 3\%$ del cadmio è presente sotto forma di CdEDTA'. Il grado in cui l'EDTA discrimina, fra Ca^{2+} e cationi dei metalli pesanti che formano complessi con il cianuro, può essere ulteriormente aumentato, aumentando la concentrazione del cianuro nella soluzione, poiché ciò provoca un aumento sostanziale del coefficiente α_{Cd} . Per esempio, se nella soluzione fosse presente 1 M CN^- , la frazione di cadmio complessato dall'EDTA non eccedrebbe $\approx 0.0005\%$. L'azione mascherante del cianuro è molto diminuita in ambiente non alcalino a causa della formazione di acido cianidrico.

Il fluoruro, come agente mascherante, è di uso più limitato del cianuro.

Cionondimeno, esso è alla base di alcune eleganti applicazioni. Il fluoruro forma complessi stabili con alluminio, ferro, titanio e berillio. I fluoruri dei metalli alcalino terrosi sono poco solubili. O per precipitazione o per formazione di complessi questi metalli possono essere mascherati con fluoruro.

Un caso molto elegante, in cui è utilizzata l'azione mascherante del fluoruro verso l'alluminio, è la complessazione selettiva del gallio in presenza di alluminio da parte di EDTA e leganti simili. La concentrazione dei gruppi in una soluzione tamponata a $\text{pH} \approx 4$ con un tampone $\text{CH}_3\text{COOH}|\text{CH}_3\text{COO}^-$, e conte-

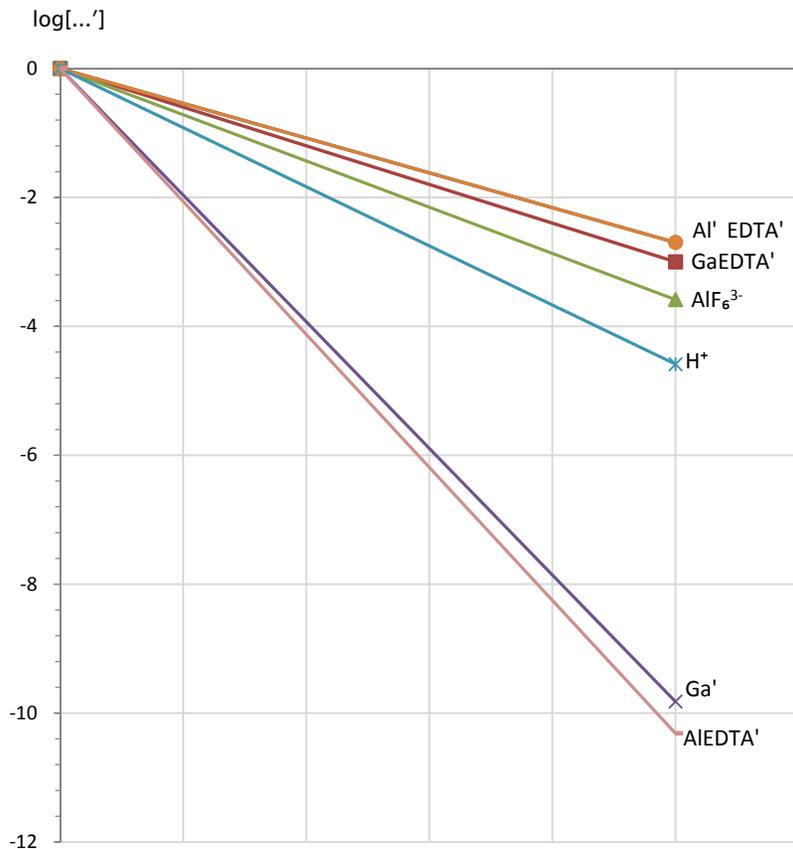
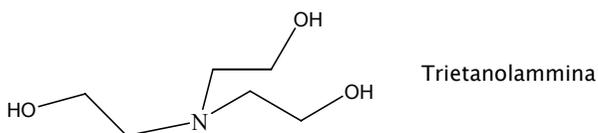


Figura 5.4 - Istogramma delle concentrazioni dei gruppi (log[...']) in una soluzione della seguente composizione analitica: 0.001 M Ga³⁺ + 0.002 M Al³⁺ + 0.003 M Na₂H₂EDTA + 0.1 M NH₄F + 0.15 M CH₃COO⁻ | 0.225 M CH₃COOH (pH ≈ 4.6). La concentrazione evanescentemente bassa di [AlEDTA'] mostra che, sotto le condizioni descritte, la reazione dell'EDTA con l'alluminio è efficacemente mascherata. L'istogramma è stato costruito usando il programma WinComplex.

nente concentrazioni di Ga^{3+} e Al^{3+} rispettivamente di 0.001 M e 0.002 M, e 0.1 M NH_4F , come agente mascherante dell'alluminio, è presentato nell'istogramma di Figura 5.4. Il complesso GaEDTA^- ($\beta_1 = 10^{20.3}$) è più stabile di AlEDTA^- ($\beta_1 = 10^{16.5}$), cosicché il gallio è preferenzialmente complessato dall'EDTA. Tuttavia, la presenza di fluoruro che maschera l'alluminio sotto forma principalmente del complesso AlF_6^{3-} , e di un pH acido rende praticamente impossibile la formazione di AlEDTA^- .

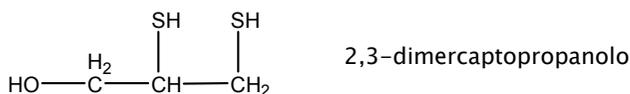
Lo ioduro, I^- , aggiunto come potassio ioduro, è praticamente un agente mascherante specifico per Hg^{2+} , con cui forma il complesso HgI_4^{2-} che è molto stabile.

La trietanolammina:



forma complessi con ferro, alluminio e manganese, che sono sufficientemente forti da impedire la reazione di questi metalli con EDTA e leganti simili. Il calcio può, per esempio, essere complessato selettivamente con EDTA, e leganti simili, in soluzioni alcaline contenenti trietanolammina. La trietanolammina usata in combinazione con il cianuro è un agente mascherante molto efficace per un largo spettro di reazioni.

Una soluzione al 10–25% di 2,3-dimercaptopropanolo in alcool etilico:



è un ottimo agente mascherante per il piombo, il bismuto e alcuni altri cationi. Calcio e magnesio possono essere selettivamente complessati con EDTA, e leganti simili, in soluzioni alcaline (tampone $\text{NH}_3|\text{NH}_4^+$, $\text{pH} \approx 10$) mascherando piombo e bismuto con 2,3-dimercaptopropanolo.

Il citrato è stato usato in alcune procedure per mascherare l'alluminio e il ferro a pH intorno a nove.

Più di trenta agenti mascheranti sono stati trovati di valore per mascherare cationi rispetto alle loro reazioni con EDTA, e leganti simili, ma, eccetto pochi casi, essi sono usati empiricamente, poiché mancano i dati termodinamici pertinenti per eseguire valutazioni e simulazioni del tipo presentato sopra.

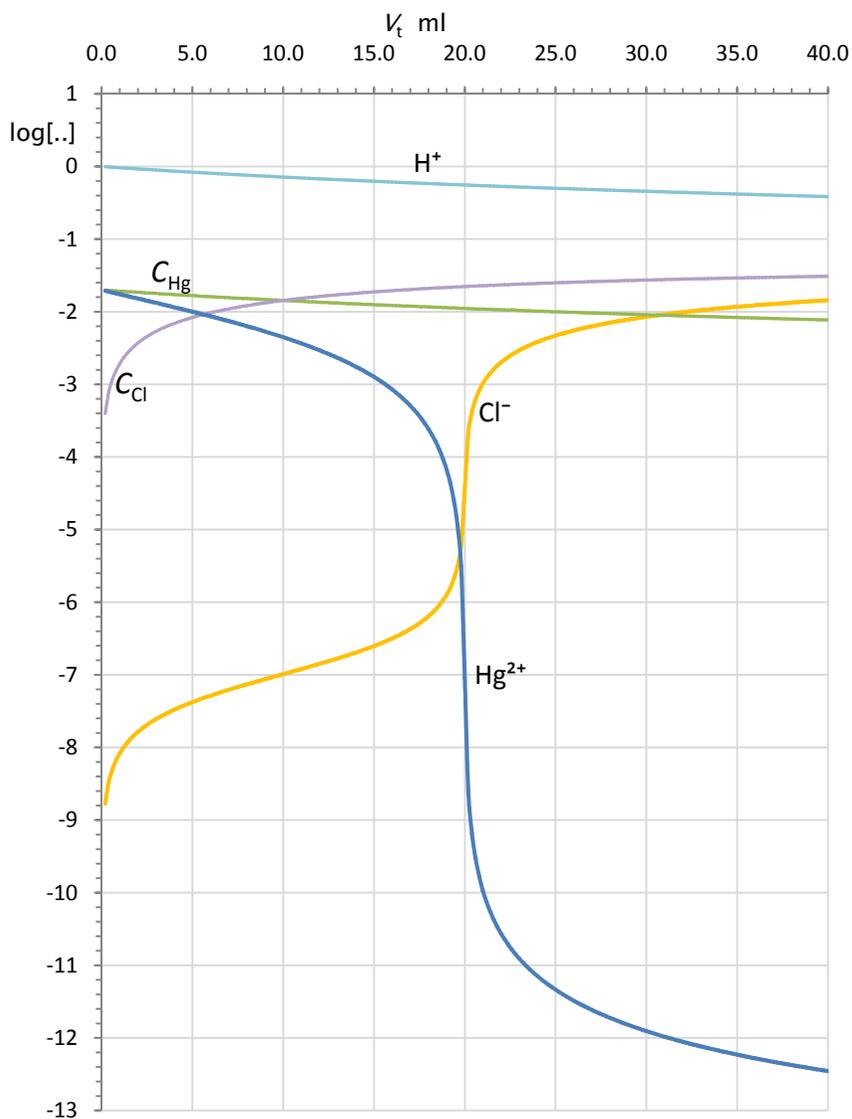


Figura 6.1 – Curve di titolazione di 25 ml di 0.02 M Hg^{2+} con soluzione standard 0.05 M di NaCl in 1 M HClO_4 .

Capitolo 6

Titolazioni Complessometriche

6.1 Concetti di base

Nei capitoli precedenti, è stato introdotto lo scan di pL che è un tipo di simulazione idonea per presentare la chimica, che si svolge in una soluzione di un catione metallico, quando viene aggiunto un legante esterno in grado di formare complessi con il catione. Una *titolazione complessometrica* è la realizzazione pratica dello scan di pL .

Una titolazione complessometrica è eseguita aggiungendo a un volume misurato, V_0 ml, di una soluzione che contiene una concentrazione C_M^0 molare di un catione target, M, piccoli volumi incrementali accuratamente misurati, V_t ml, di una soluzione, C_L^0 molare, di un appropriato legante, L.

A seguito dell'aggiunta del *titolante*, durante la titolazione, il volume di *soluzione titolata* aumenta e la concentrazione del catione diminuisce secondo la relazione (6.1):

$$C_M = \frac{C_M^0 \times V_0}{V_0 + V_t} \quad (6.1)$$

Per contro, la concentrazione del legante, che inizialmente è zero, aumenta secondo la relazione (6.2):

$$C_L = \frac{C_L^0 \times V_t}{V_0 + V_t} \quad (6.2)$$

Cionondimeno, in ogni punto della titolazione, di solito individuato dal valore di V_t , la soluzione titolata ha una precisa concentrazione analitica del metallo, M, e del legante, L, che si possono calcolare dalle equazioni (6.1) e (6.2), se C_M^0 e C_L^0 sono noti. Quindi, nella soluzione titolata ciascuna specie, che si forma, per reazione fra il titolato e il titolante, ha una precisa concentrazione di equilibrio, [...].

Una titolazione complessometrica è, nella maggior parte dei casi, un esperimento intrapreso con l'obiettivo di determinare la concentrazione o numero di moli di un catione target (*analita*) in un particolare campione.

Lo scopo della titolazione complessometrica può essere invertito, invertendo il ruolo del titolato e del titolante, in modo che si possa determinare la concentrazione o numero di moli di una sostanza che ha le proprietà di un lega-

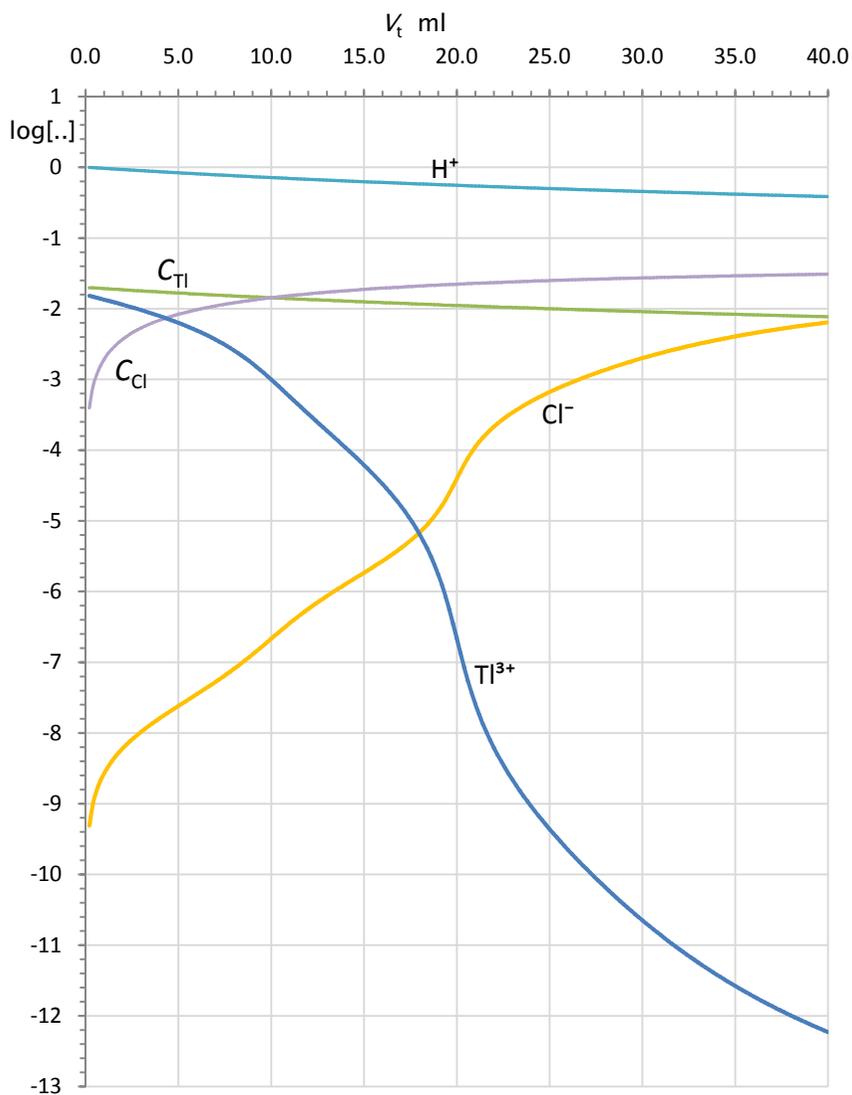


Figura 6.2 – Curve di titolazione di 25 ml di 0.02 M Tl^{3+} con soluzione standard 0.05 M di NaCl in 1 M $HClO_4$.

nente per titolazione con una soluzione di un appropriato catione. Tuttavia, questo modo di titolazione è meno frequente.

Per vedere in che modo un catione metallico possa essere determinato mediante una titolazione complessometrica con un legante, è necessario descrivere la chimica che ha luogo nella soluzione titolata a seguito dell'aggiunta di titolante, che deve essere modificata in maniera da cogliere l'obiettivo della titolazione senza impiegare grandi mezzi. Come regola guida, la chimica che si svolge nella soluzione durante la titolazione deve essere la più semplice possibile. Tale criterio è spesso incompatibile con le reazioni di formazione di complessi che, come si è visto nei precedenti capitoli, non eccellono per semplicità.

Come per altri tipi di titolazione, lo scopo di una titolazione complessometrica analitica è la determinazione del volume equivalente, V_{eq} ml, che coincide con il volume di titolante, V_t , aggiunto per raggiungere il *punto equivalente* della titolazione. Al punto equivalente della titolazione esiste una relazione particolarmente semplice fra il numero di mmoli incognito del titolato, $C_M^0 V_0$, e il numero di mmoli noto del titolante, $C_L^0 V_{eq}$. Questa relazione è sempre del tipo:

$$C_L^0 \times V_{eq} = R \times C_M^0 \times V_0 \quad (6.3)$$

in cui R è un piccolo intero che dipende dalla chimica che si svolge nella soluzione fra il titolato e il titolante. In molti casi pratici $R = 1$.

La relazione (6.3) consente il calcolo del numero di mmoli di titolato, $C_M^0 \times V_0$, dal valore noto di C_L^0 e da V_{eq} che è determinato durante la titolazione.

Rispetto a uno scan di pL, una titolazione differisce sostanzialmente nel modo in cui viene presentato l'esperimento. Infatti, gli aspetti importanti di una titolazione complessometrica sono sintetizzati in una *curva di titolazione*. Questo sarà, in generale, un grafico che riporta il $\log[L]$ in funzione di V_t , ovvero, in alternativa, un grafico che riporta $\log[M]$ in funzione di V_t . I due modi di presentare una titolazione complessometrica sono pressoché equivalenti, ma il primo è più generale ed è utile quando vengono titolate soluzioni che contengono più cationi metallici. Le curve di titolazione complessometriche hanno la tipica forma sigmoide della maggior parte delle curve di titolazione. Per fissare le idee, si può considerare la Figura 6.1, che rappresenta la classica titolazione dello ione Hg^{2+} con una soluzione standard 0.05 M di NaCl in 1 molare $HClO_4$. Grazie alla presenza dell'eccesso di acido perclorico, che sopprime l'idrolisi di Hg^{2+} , la chimica che si svolge nella soluzione titolata, dura-

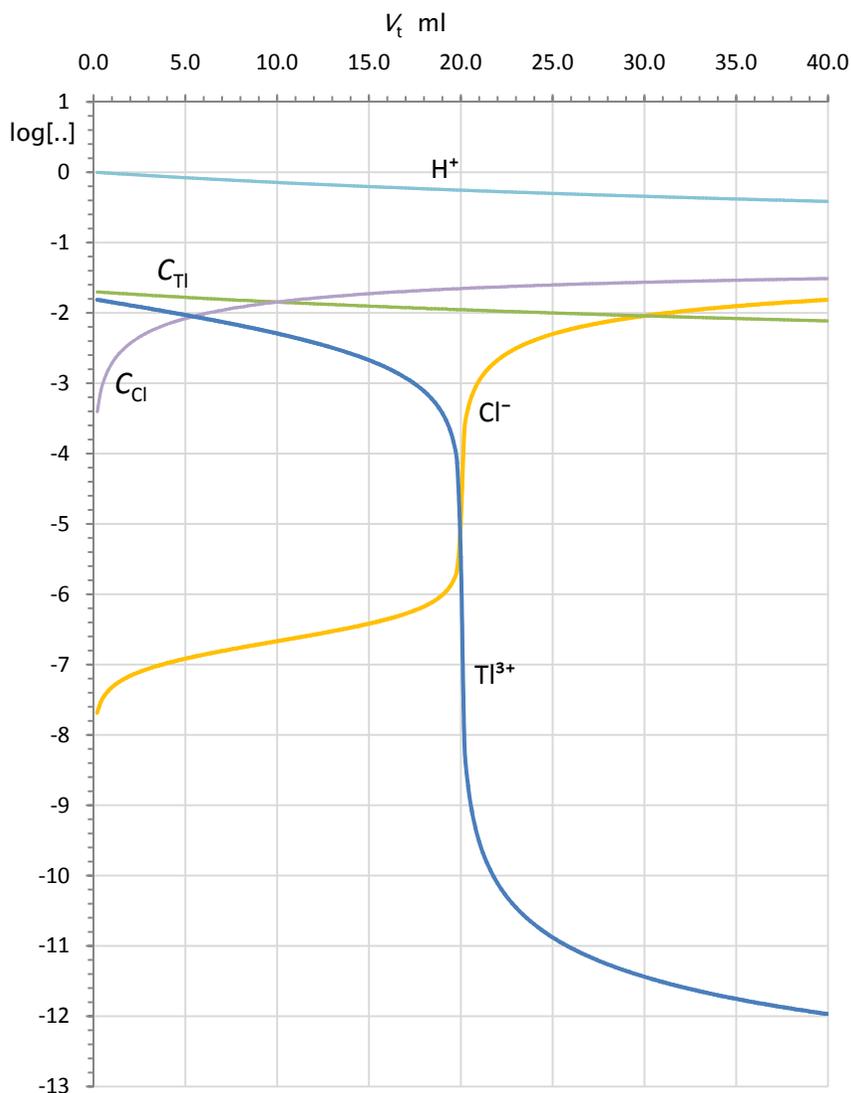


Figura 6.3 – Curve di titolazione ipotetica di 25 ml di 0.02 M Tl^{3+} con soluzione standard 0.05 M di NaCl in 1 M $HClO_4$, sotto l'assunzione che l'unico complesso formato è $TlCl_2^+$.

nte l'aggiunta di volumi crescenti della soluzione titolante di NaCl, è limitata alle quattro reazioni di formazione di complessi fra Hg^{2+} e Cl^- :

1. $\text{Hg}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}^+$ $\log \beta_1 = 7.07$
2. $\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{Cl})_2$ $\log \beta_2 = 13.98$
3. $\text{Hg}^{2+} + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{Cl})_3^-$ $\log \beta_3 = 14.70$
4. $\text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{Cl})_4^{2-}$ $\log \beta_4 = 16.20$

← meccanismo di formazione di clorocomplessi di Hg^{2+} →

Nella figura è riportata sia la curva $\log[\text{Hg}^{2+}]$ vs. V_t che la curva $\log[\text{Cl}^-]$ vs. V_t . Inoltre, sono riportate le concentrazioni analitiche C_{Hg} e C_{Cl} calcolate dalle equazione (6.1) e (6.2). Su una curva di titolazione, un punto equivalente che è utile a scopi analitici appare sempre come un punto di flesso e corrisponde a un massimo (o minimo) della pendenza della curva di titolazione.

Si può vedere che, poiché C_{Hg} , diminuisce e C_{Cl} aumenta, durante la titolazione, a un certo punto esse diventeranno uguali. Ciò accade nel presente caso a un volume $V_t = 10$ ml. Tuttavia, dall'osservazione delle curve di titolazione appare subito evidente che non vi è nessuna caratteristica utile, sulle curve $\log[\text{Hg}^{2+}]$ e $\log[\text{Cl}^-]$, che consenta di determinare il momento in cui la concentrazione di cloruro e di mercurio sono identiche. Cionondimeno, avanzando con la titolazione si raggiunge un punto in cui si ha una drammatica variazione sia della concentrazione del cloruro libero (che aumenta repentinamente) che del mercurio libero (che per contro diminuisce repentinamente). Questa repentina caduta della concentrazione del mercurio durante la titolazione può essere rivelata, per esempio, con un *indicatore metallocromico* (e.g., difenilcarbazono, che forma un complesso di colore viola con Hg^{2+}). Come si può giudicare dalla figura, il punto di flesso delle due curve di titolazione si verifica a 20 ml, quando la concentrazione analitica del cloruro nella soluzione è il doppio di quella del mercurio. In tal modo, se noi siamo in grado di misurare il volume di soluzione di cloruro necessario per raggiungere il punto di flesso della curva di titolazione, possiamo calcolare il numero di moli di mercurio nella soluzione titolata dalla relazione (6.3) adattata al caso presente. Si ha;

$$C_{\text{Cl}}^0 \times V_{\text{eq}} = 2 \times C_{\text{Hg}}^0 \times V_0 \xrightarrow{\text{yields}} C_{\text{Hg}}^0 \times V_0 = \frac{1}{2} \times 0.05 \times 20.0 = 0.5 \text{ mmoli} \quad (6.4)$$

Le caratteristiche peculiari, delle curve di titolazione di Figura 6.1, derivano

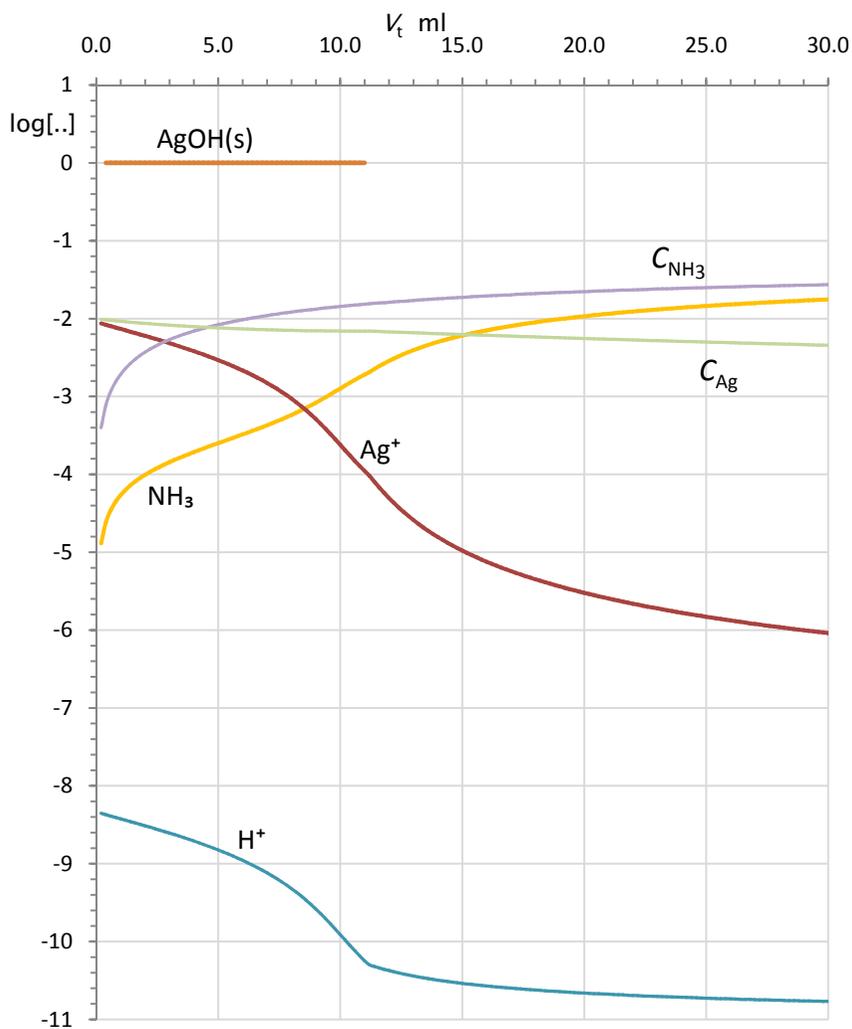
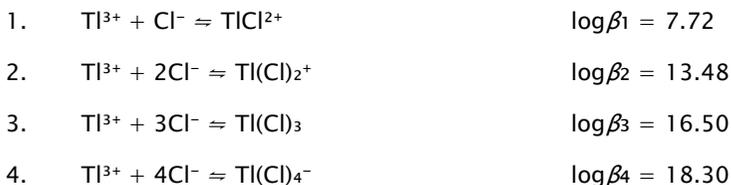


Figura 6.4 - Curve di titolazione di 25 ml di 0.010 M AgCH_3COO con soluzione standard di NH_3 0.05 M. La linea $\text{Ag}(\text{OH})(\text{s})$ delimita una regione in cui è prevista precipitazione dell'idrossido di argento.

essenzialmente dal fatto che il complesso HgCl_2 del mercurio è dotato di una eccezionale stabilità rispetto agli altri complessi. In tal modo, si può pensare che durante la titolazione fra il cloruro e il mercurio avvenga unicamente la reazione di formazione del complesso HgCl_2 . Il punto equivalente corrisponde al momento durante la titolazione in cui è stato aggiunto l'esatto numero di moli di cloruro, necessari alla formazione di HgCl_2 .

I risultati di questo esempio si possono generalizzare. Se si indica con ξ (csi; ml^{-1}) la pendenza di una curva di titolazione complessometrica (i.e., $\xi = d\log[M]/dV$ o $\xi = d\log[L]/dV$), si potrà notare che ξ varia lungo la curva di titolazione, che è costituita da tratti di bassa pendenza che si alternano con tratti di alta pendenza. Si può stabilire che la facilità e l'accuratezza della determinazione sperimentale di un punto equivalente aumenta all'aumentare della pendenza della curva nell'immediato intorno del punto equivalente. Questa caratteristica delle curve di titolazione si può stabilire qualitativamente da un'ispezione visuale della curva di titolazione o quantitativamente dal valore di csi al punto equivalente.

Da questo punto di vista, si deve capire che le reazioni di formazione di complessi hanno una caratteristica che le rende generalmente inadatte a produrre curve di titolazione con elevate pendenze in corrispondenza dei punti equivalenti. Ciò dipende dal fatto che, in generale, l'aggiunta di un legante a una soluzione che contiene un catione metallico produce, in steps successivi, diversi complessi ML_n con valori crescenti di n . Che una tale caratteristica sia nociva per la pendenza della curva di titolazione nell'intorno dei punti equivalenti, si può dedurre dalla Figura 6.2, che rappresenta la titolazione di 25 ml di Tl^{3+} 0.02 molare, in 1 molare HClO_4 , con una soluzione 0.05 molare di NaCl . Il meccanismo di formazione di complessi fra il Tl^{3+} e il cloruro è molto simile a quello di Hg^{2+} e la titolazione è stata condotta a pH sufficientemente bassi per sopprimere l'idrolisi:



← meccanismo di formazione di clorocomplessi di Tl^{3+} →

Come si vede dalle costanti di formazione, i complessi di Tl^{3+} e cloruro sono ancora molto stabili, ma la specie TlCl_2^+ non è dotata dell'eccezionale stabili-

L	EDTA			trans-CDTA			EGTA			DTPA		
	$\frac{\log}{\beta_{ML}}$	$\frac{\log}{\beta_{MLH}}$	$\frac{\log}{\beta_{MLOH}}$									
Ag ⁺	7.32	6.01		9.0			6.9	7.5				
Mg ²⁺	8.83	3.85		11.05			5.3	7.6		9.3	7.0	
Ca ²⁺	10.69	3.18		13.2			10.9	3.8		10.8	6.1	
Mn ²⁺	13.81	3.1		17.43	6.8		16.2	4.1		15.5	4.4	
Fe ²⁺	14.27	6.75	4.93	18.9	6.7		11.8	4.3		16.5	5.3	5.0
Co ²⁺	16.26	3.0		19.6	6.9		16.4	5.0		19.2	4.9	
Ni ²⁺	18.52	3.2	1.8	20.2	6.7		13.5	5.1		20.2	5.7	
Cu ²⁺	18.7	3.0	6.5	26.0	3.1		17.6	4.3		21.4	4.8	
Zn ²⁺	16.5	3.0	6.1	19.4	6.9		16.7	5.0		18.3	5.6	
Cd ²⁺	16.4	6.9		19.9	3.0		16.5	3.5		19.1	4.2	
Fe ²⁺	21.5	3.1	4.9	24.9	3.1	3.5	23.0	3.1		26.5	4.2	
Pb ²⁺	17.9	6.8		20.2	6.8		14.6	5.2		18.7	4.5	
Y ³⁺	18.1			19.9	6.2		17.2			26.1	1.9	
La ³⁺	15.5	6.2		17.0	6.2		15.8			19.5	6.6	
Ce ³⁺	15.9			17.5			16.1			20.3		
Fe ³⁺	25.0	1.3	6.5	30.0		4.3	20.5			28.0	3.6	3.9
Al ³⁺	16.5	6.5	8.2	19.6	6.3	6.2	13.9	4.0	5.2	18.7	4.3	6.6
In ³⁺	25.0	1.5	5.4	28.8		5.0				29.0		6.1
Tl ³⁺	38.0		8.0	38.3						46.0		
Bi ³⁺	27.8	1.4	3.0	31.9	1.3	3.0				35.6	6.6	6.7
U ⁴⁺	25.7		9.3				27.6		9.2			
Th ⁴⁺	23.2	1.98	7	25.6	6.5	6.2				28.8	6.2	4.9

Tabella 6.1 – Costanti di formazione di complessi di comuni cationi metallici con EDTA, CDTA, DTPA ed EGTA. Le costanti di equilibrio riportate hanno il seguente significato:



tà di HgCl_2 rispetto agli altri complessi, cosicché tutti i complessi, da TlCl_2^{2+} a TlCl_4^- , sono formati in successione durante la titolazione. Ciò degrada la forma della curva di titolazione. Infatti, benché sulla curva di titolazione di Figura 6.2 sia individuabile un primo punto equivalente a 10 ml, corrispondente alla formazione di TlCl_2^{2+} , e un secondo punto equivalente a 20 ml, corrispondente, come nel caso del mercurio, alla formazione di TlCl_2^+ , nessuno di questi due punti equivalenti può essere individuato sperimentalmente con accuratezza, a causa della ridotta variazione di $[\text{Tl}^{3+}]$ e $[\text{Cl}^-]$ che si verifica al passaggio dei punti equivalenti.

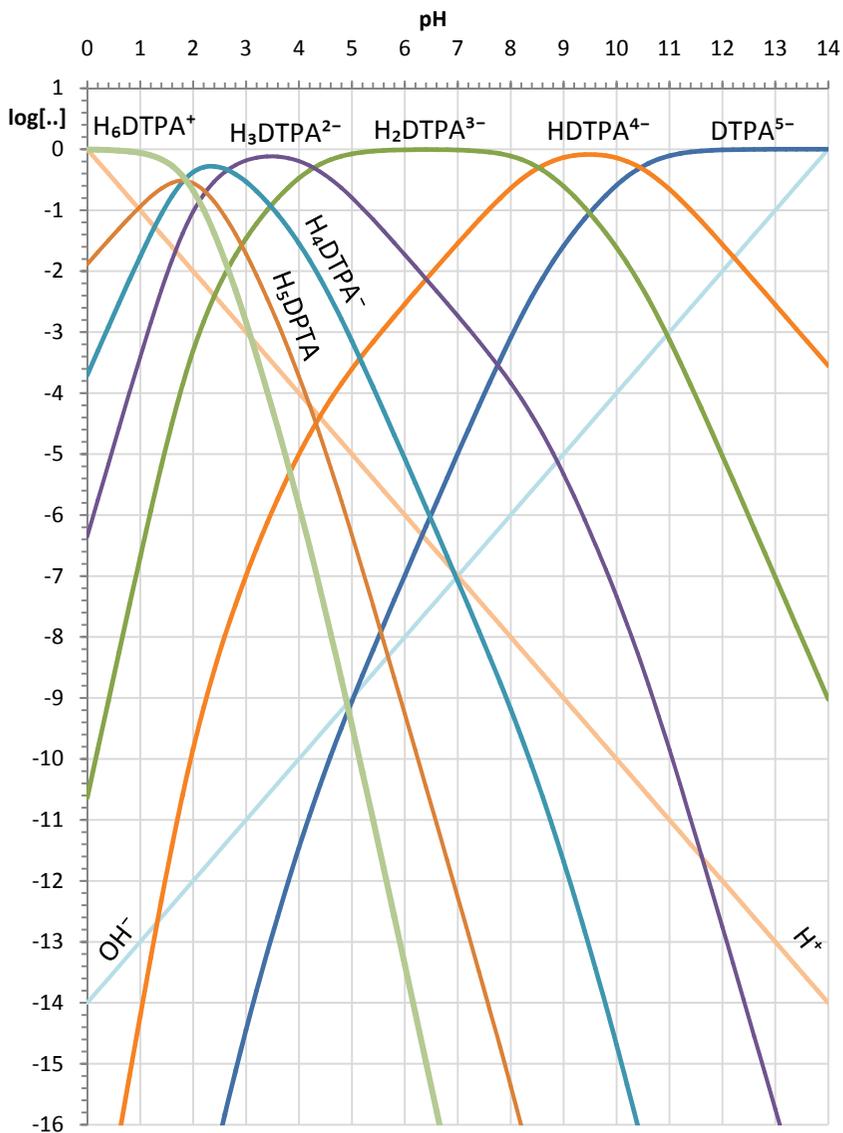
Ciascuno può convincersi che le non favorevoli caratteristiche della curva di titolazione di Tl^{3+} con cloruro dipendono essenzialmente dalla formazione graduale di quattro complessi durante la titolazione, confrontando la Figura 6.2 con la Figura 6.3. Nella Figura 6.3, è stato ipoteticamente assunto che fra Tl^{3+} e Cl^- avvenga esclusivamente la reazione di formazione del complesso TlCl_2^+ , con la stessa costante di formazione ($\beta_2 = 10^{13.48}$) usata nella Figura 6.2. A differenza della curva di titolazione reale, la curva di titolazione ipotetica di Figura 6.3 mostra un'enorme variazione di $[\text{Tl}^{3+}]$ a 20 ml, quando è stato aggiunto il numero di moli di cloruro necessari alla formazione dell'unico complesso TlCl_2^+ . Se la pendenza intorno al punto equivalente della curva di titolazione del tallio con cloruro fosse quella che si vede in Figura 6.3, il tallio potrebbe essere accuratamente determinato per titolazione con il cloruro, mentre ciò non è possibile nella pratica, essendo la curva di titolazione quella di Figura 6.2.

La Figura 6.4 sottolinea un altro importante aspetto delle titolazioni complessometriche. A dispetto della semplicità del meccanismo di formazione di complessi di Ag^+ con ammoniaca, che è limitato alle sole due reazioni:

1. $\text{Ag}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{AgNH}_3^{2+} \quad \log \beta_1 = 3.30$
2. $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{2+} \quad \log \beta_2 = 7.20$

← meccanismo di formazione di amminocomplessi di Ag^+ →

la titolazione di una soluzione 0.01 M di argento acetato con ammoniaca 0.05 M, rappresentata nella Figura 6.4, è tutt'altro che soddisfacente. Sulle curve $\log[\text{Ag}^+]$ e $\log[\text{NH}_3]$ si può individuare un solo punto equivalente potenzialmente utile a 10 ml, corrispondente alla formazione di $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. In questo caso, la bassa pendenza della curva di titolazione al punto equivalente è



$DTPA^{5-} + H^+ \rightleftharpoons HDTPA^{4-} \quad \log \beta_1 = 10.45;$ $DTPA^{5-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2DTPA^{3-} \quad \log \beta_2 = 18.98;$
 $DTPA^{5-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3DTPA^{2-} \quad \log \beta_3 = 23.26;$ $DTPA^{5-} + 4H^+ \rightleftharpoons H_4DTPA^- \quad \log \beta_4 = 25.91;$
 $DTPA^{5-} + 5H^+ \rightleftharpoons H_5DTPA \quad \log \beta_5 = 27.73;$ $DTPA^{5-} + 6H^+ \rightleftharpoons H_6DTPA^+ \quad \log \beta_6 = 29.61;$

Figura 6.5 - Grafico logaritmico AcidoBase di 1 M DTPA e costanti di protonazione.

da attribuire al valore delle costanti di formazione degli amminocomplessi, che non è sufficientemente elevato. Inoltre, si può osservare che l'aggiunta di ammoniaca alla soluzione provoca una deriva del pH verso valori alcalini e causa la precipitazione di $\text{Ag}(\text{OH})_2$ nella prima parte della titolazione.

La conclusione che si deve trarre dalla precedente discussione è che la pendenza delle curve di titolazione complessometriche in corrispondenza dei punti equivalenti è tanto più elevata quanto minore è il numero di complessi formati e quanto maggiore è il valore delle costanti di stabilità. Alla luce di questa conclusione, dovrebbe essere ovvio che la maggior parte dei meccanismi di formazione di complessi dei cationi metallici con i comuni leganti siano inadeguati, e per il numero di complessi formati e per il valore delle corrispondenti costanti di formazione.

Non può quindi destare sorpresa il fatto che l'uso analitico delle titolazioni complessometriche sia stato classicamente limitato a pochi casi favorevoli, come la determinazione del mercurio con cloruro (o viceversa) illustrata sopra.

6.2 Acidi PoliAmminoCarbossilici

Uno storico cambiamento nella diffusione e utilità a scopi analitici delle titolazioni complessometriche avvenne con l'introduzione degli acidi poliamminocarbossilici, in particolare EDTA, *trans*-CDTA, EGTA e DTPA. Com'è stato spiegato nei capitoli precedenti, questo particolare tipo di leganti polidentati sono sintetizzati implementando un'unica strategia strutturale, che consiste nel sostituire gruppi imminodiacetici (IDA) su una catena di atomi di carbonio (vedi § 2.4.4). Il gruppo imminodiacetico possiede un atomo donatore di azoto e due gruppi carbossilici con atomi donatori di ossigeno ed è quindi, in astratto, un legante tridentato. L'introduzione di più gruppi IDA in una molecola produce un legante con molti potenziali atomi donatori. Se i gruppi IDA sono opportunamente orientati e distanziati, è possibile creare leganti polidentati in grado di soddisfare completamente le esigenze di coordinazione della maggior parte dei cationi metallici. Ciò significa che, impiegando questo tipo di leganti, è possibile ridurre il meccanismo di formazione di complessi, con la maggior parte dei cationi metallici, a un singolo complesso di stechiometria ML. Ciò si può facilmente dedurre da un'ispezione della Tabella 6.1, in cui sono riportate le costanti di formazione di complessi di EDTA, *trans*-CDTA, EGTA e DTPA con comuni cationi, estratte dal mini-

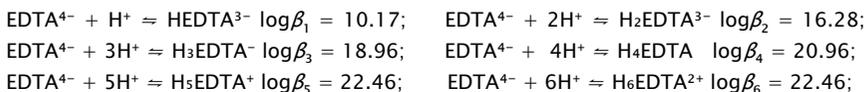
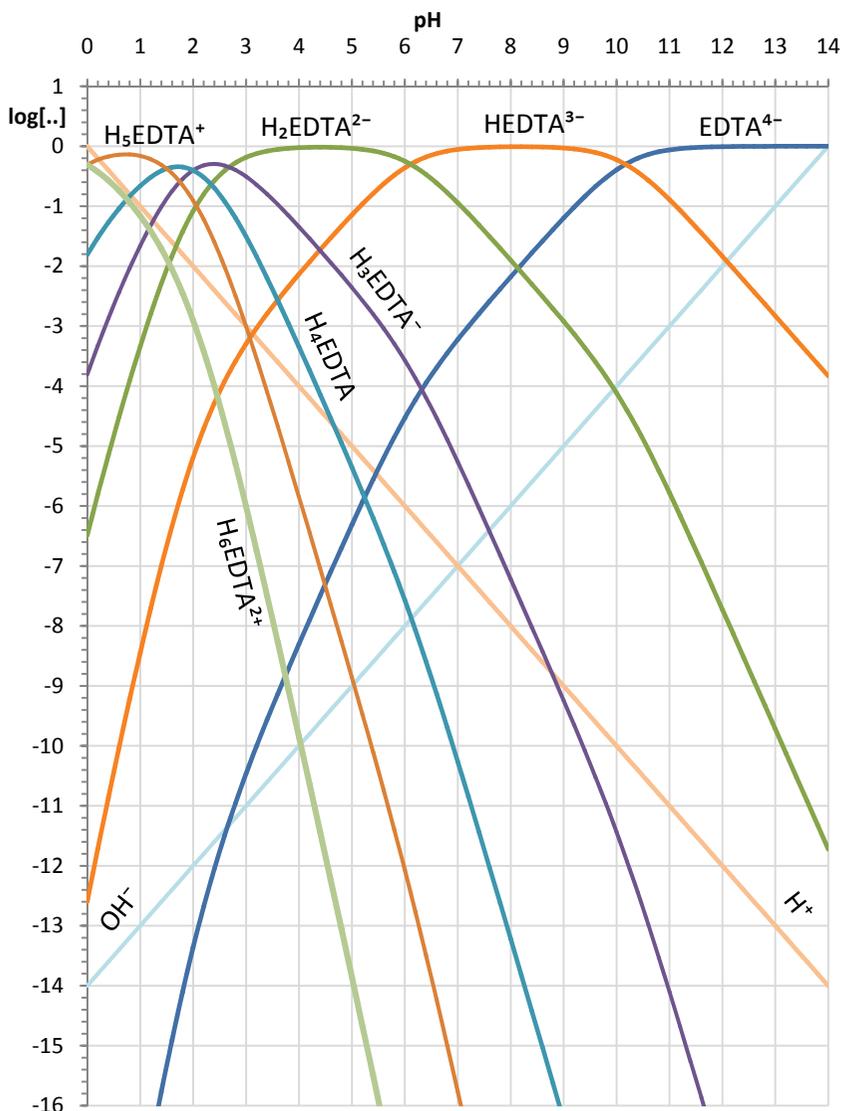


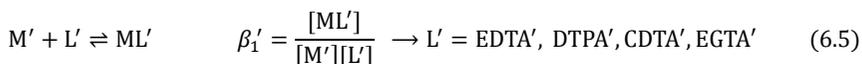
Figura 6.6 - Grafico logaritmico AcidoBase di 1 M EDTA e costanti di protonazione.

DataBase dell'Appendice2. Dall'ispezione della Tabella6.1, si potrà anche osservare che le costanti di formazione di complessi degli acidi poliamminocarbossilici sono notevolmente più elevate delle costanti di formazione di complessi della stessa stechiometria con altri leganti. Come spiegato in precedenza, ciò dipende dal fatto che in questi complessi sono presenti numerosi legami di coordinazione e che la stabilità dei complessi è aumentata dall'effetto chelante (§ 2.4.3).

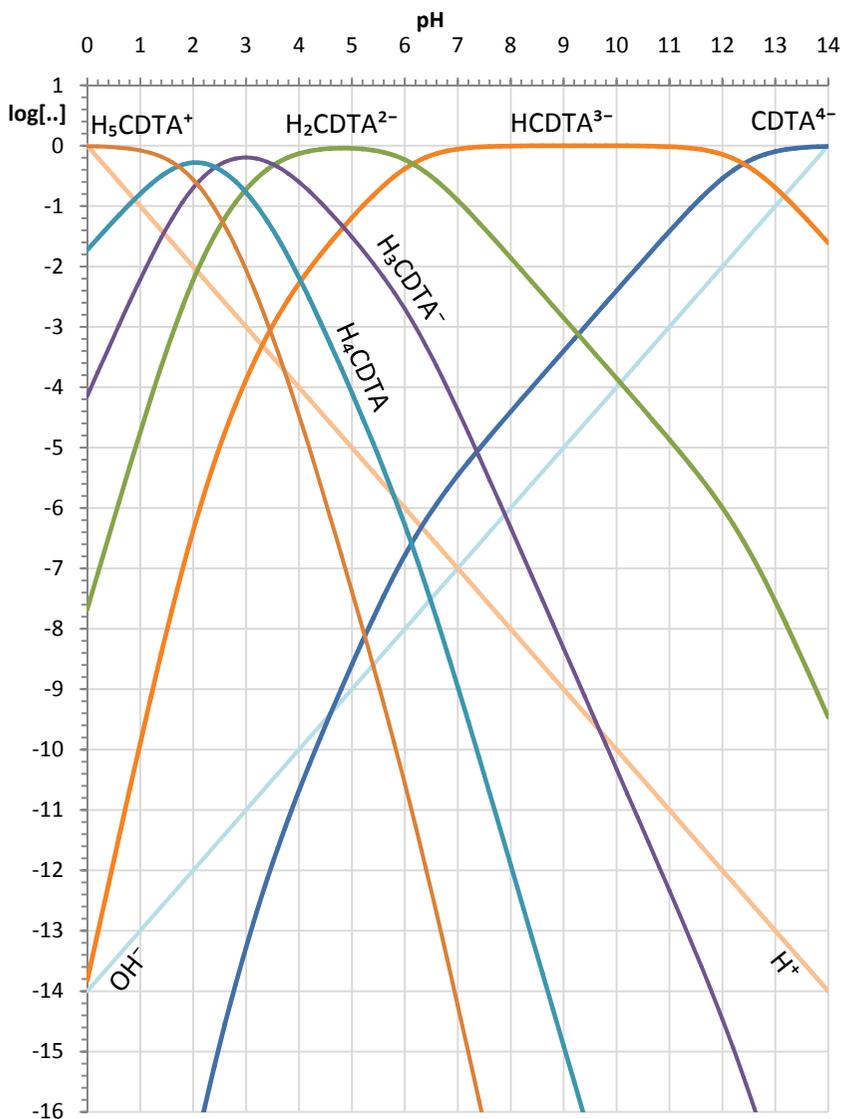
Alla luce della discussione del paragrafo precedente, è evidente che l'uso degli acidi poliamminocarbossilici come titolanti per eseguire titolazioni complessometriche può consentire di superare le difficoltà connesse con l'uso dei comuni leganti monodentati, sia sotto il profilo del numero di complessi formati che della loro stabilità.

Tuttavia, la chimica che si svolge in una soluzione contenente uno o più cationi metallici cui è aggiunta la soluzione di un acido poliamminocarbossilico, durante una titolazione complessometrica pratica, è pur sempre complessa, e deve essere considerata con attenzione per sfruttare al massimo le potenzialità di questo tipo di leganti. Infatti, durante una titolazione complessometrica, il legante è aggiunto a una soluzione che oltre al catione metallico contiene almeno i componenti di un tampone di pH. In quanto una titolazione complessometrica è, nella pratica, eseguita impostando un appropriato pH nella soluzione titolata, per evitare la deriva del pH durante la titolazione, che è causa di molti effetti indesiderati. In molti casi sarà anche necessario aggiungere alla soluzione titolata un appropriato legante ausiliario, per esempio, per impedire la precipitazione di idrossidi o per mascherare reazioni interferenti. Ciò implica che durante una titolazione complessometrica, nella soluzione titolata saranno presenti all'equilibrio molte specie.

L'applicazione sistematica della strategia dei gruppi di specie, delle reazioni fra gruppi e delle costanti condizionali costituisce l'unico modo per ridurre a un accettabile grado di semplicità la descrizione della chimica che si svolge durante una titolazione complessometrica. Ciò implica che tutte le valutazioni siano eseguite assumendo che l'unica reazione che ha luogo nella soluzione titolata sia la reazione fra gruppi (6.5):



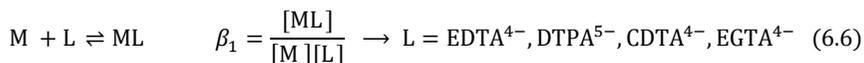
che è derivata dalla reazione di formazione di complesso generale (6.6), fra un generico catione metallico e la forma completamente deprotonata, L, di un



$\text{EDTA}^{4-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HEDTA}^{3-} \quad \log \beta_1 = 12.40$; $\text{EDTA}^{4-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{EDTA}^{2-} \quad \log \beta_2 = 18.55$;
 $\text{EDTA}^{4-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{EDTA}^- \quad \log \beta_3 = 22.08$; $\text{EDTA}^{4-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{EDTA} \quad \log \beta_4 = 24.5$;
 $\text{EDTA}^{4-} + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{EDTA}^+ \quad \log \beta_5 = 26.22$;

Figura 6.7 - Grafico logaritmico AcidoBase di 1 M EDTA e costanti di protonazione.

acido poliamminocarbossilico:



Com'è stato dimostrato nei precedenti capitoli, tale procedura oscura completamente le specie prodotte dalle reazioni collaterali alla reazione primaria (6.6), e riversa l'effetto delle reazioni collaterali sul valore attribuito alla costante condizionale β_1' . Come si vedrà, la maggior parte del lavoro di calcolo in questa procedura consiste nella valutazione della costante condizionale β_1' dalla costante assoluta β_1 . Tale valutazione può solo essere fatta se sono note le reazioni collaterali, le loro costanti di equilibrio e la composizione dell'ambiente di reazione.

Nei paragrafi seguenti è sintetizzata, per grandi linee, la chimica che deve essere considerata per connettere la costante di formazione assoluta, della reazione di formazione di complesso fra un catione metallico e un chelante poliamminocarbossilico, alla costante condizionale della corrispondente reazione fra gruppi di specie.

6.2.1 Proprietà AcidoBase degli acidi poliamminocarbossilici

Ciascuno degli acidi poliamminocarbossilici considerati (i.e., EDTA, *trans*-CDTA, EGTA e DTPA) è un poliacido. Le forme completamente deprotonate di questi poliacidi sono EDTA⁴⁻, CDTA⁴⁻, EGTA⁴⁻ e DTPA⁵⁻. Quando non si possono creare equivoci, la carica sarà omessa e la forma completamente deprotonata sarà indicata con EDTA, CDTA, EGTA e DTPA.

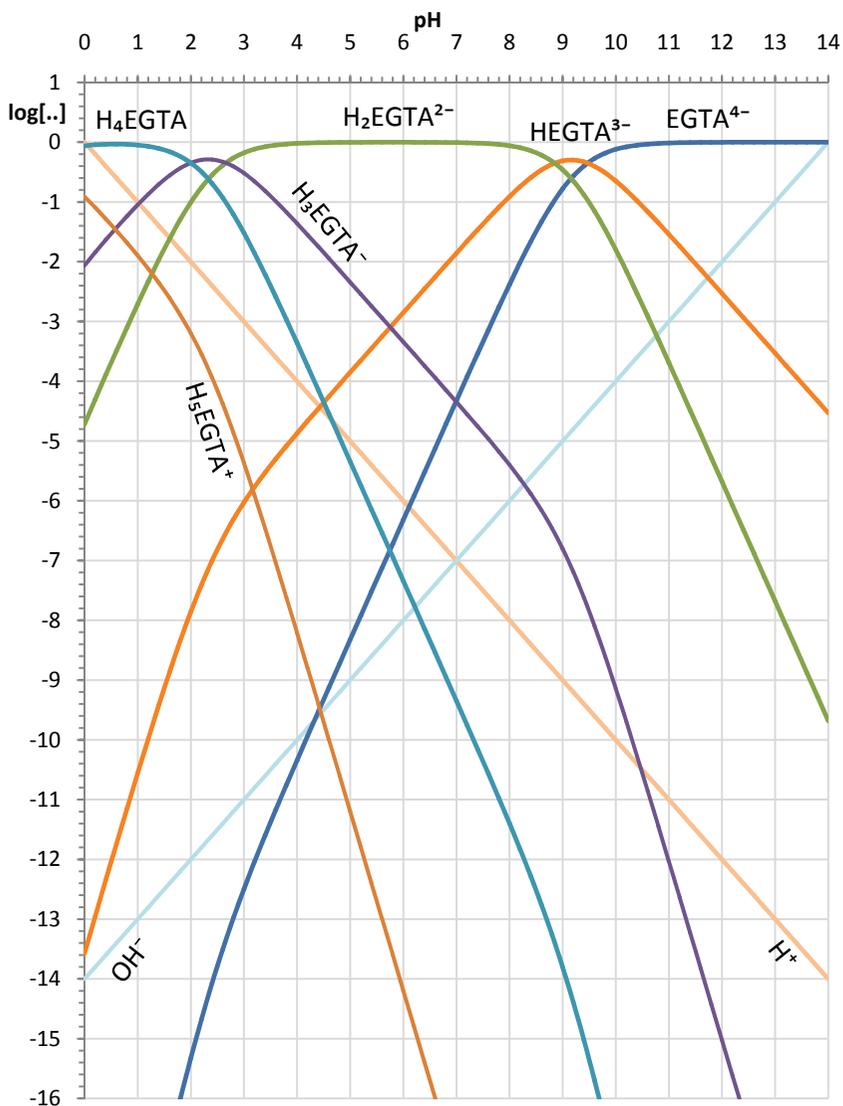
EDTA, CDTA e EGTA hanno nella loro struttura solo due gruppi imminodiace-tici, mentre il DTPA ha in aggiunta un gruppo acetile. Ciò spiega la carica 5- di DTPA⁵⁻ (vedi § 2.4.4).

Com'è stato spiegato in precedenza, le forme completamente deprotonate di ciascun acido sono assunte come componenti, e tutte le reazioni sono, quindi, scritte usando come reagenti EDTA⁴⁻, CDTA⁴⁻, EGTA⁴⁻ e DTPA⁵⁻.

Le proprietà AcidoBase di EDTA, CDTA, EGTA e DTPA sono quindi esposte attraverso le costanti di protonazione, β_h , che si riferiscono a reazioni del tipo:



← Reazione generale di protonazione del DTPA →



$\text{EGTA}^{4-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HEGTA}^{3-} \quad \log\beta_1 = 9.47;$ $\text{EGTA}^{4-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{EGTA}^{2-} \quad \log\beta_2 = 18.32;$
 $\text{EGTA}^{4-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{EGTA}^- \quad \log\beta_3 = 20.98;$ $\text{EGTA}^{4-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{EGTA} \quad \log\beta_4 = 22.98;$
 $\text{EGTA}^{4-} + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{EGTA}^+ \quad \log\beta_5 = 22.13;$

Figura 6.8 - Grafico logaritmico AcidoBase di 1 M EGTA e costanti di protonazione.

in cui h può variare da 1 a 6. Tuttavia, le specie con carica positiva come H_6DTPA^+ o H_6EDTA^{2+} o H_5CDTA^+ , etc..., sono formate solo a pH molto acidi, hanno un ruolo del tutto marginale e possono essere ignorate per la maggior parte degli scopi. Le costanti di protonazione di $EDTA^{4-}$, $CDTA^{4-}$, $EGTA^{4-}$ e $DTPA^{5-}$ sono riportate nella legenda delle Figure 6.5, 6.6, 6.7 e 6.8 e nel miniDataBase dell'Appendice2.

Per i presenti scopi, un modo molto conveniente di sintetizzare le proprietà AcidoBase di un acido poliamminocarbossilico è di costruire, sulla base delle sue costanti di protonazione, un *grafico logaritmico AcidoBase* come quello di Figura6.5, che rappresenta uno scan di pH eseguito su una soluzione 1 molare di DTPA. Da un grafico di questo tipo si può immediatamente determinare quale sia la specie prevalente dell'acido a un assegnato pH.

Nell'ambito della strategia dei gruppi, tutte le specie che appaiono nel grafico logaritmico AcidoBase di un dato acido poliamminocarbossilico sono riunite in un singolo gruppo di specie, che nel caso del DTPA è il gruppo $DTPA'$, e in generale è il gruppo L' (i.e., $EDTA'$, $CDTA'$, $EGTA'$).

Poiché la concentrazione del gruppo $DTPA'$ è definita dall'equazione (6.8):

$$[DTPA'] = [DTPA^{5-}] + \sum_h [H_h DTPA] \xrightarrow{\text{yields}}$$

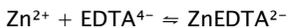
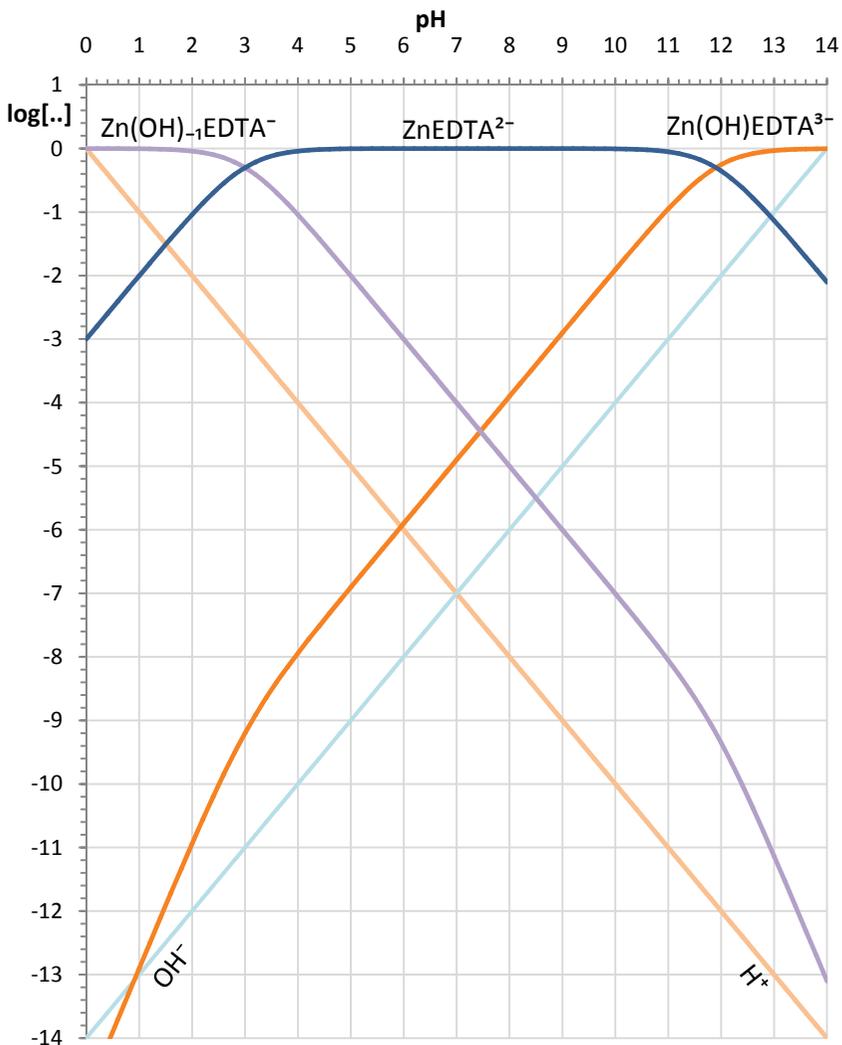
$$\xrightarrow{\text{yields}} [DTPA'] = [DTPA^{5-}] \left(1 + \sum_h \beta_h [H^+]^h \right) = \alpha_{DTPA} \times [DTPA^{5-}] \quad (6.8)$$

si vede che:

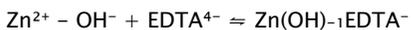
$$-\log(\alpha_{DTPA}) = \log \frac{[DTPA^{5-}]}{[DTPA']} \quad (6.9)$$

$\log[DTPA^{5-}]$, nel grafico logaritmico AcidoBase del DTPA 1 M, coincide, a ogni pH, con $\log([DTPA^{5-}]/[DTPA'])$. In tal modo, il valore di $-\log(\alpha_{DTPA})$, a ogni pH, si può leggere direttamente dal grafico logaritmico AcidoBase di Figura6.5. Ciò può essere esteso al grafico logaritmico AcidoBase di EDTA, CDTA e EGTA che possono essere facilmente costruiti con il programma *WinComplex* (vedi Figure 6.6, 6.7, e 6.8).

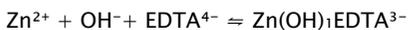
Dalla Figura6.5, si può quindi vedere, seguendo la curva rappresentante $\log[DTPA^{5-}]$, che $\log\alpha_{DTPA} = 0$ (i.e., $\alpha_{DTPA} = 1$) nella regione in cui $pH \gtrsim 11$. Ciò si deve interpretare nel senso che, a $pH \gtrsim 11$, le reazioni di protonazione



$\log \beta_1 = 16.44;$



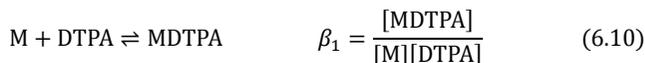
$\log \beta_{1-11} = 5.44;$



$\log \beta_{111} = 18.54;$

Figura 6.9 - Grafico logaritmico AcidoBase di 1 M ZnEDTA²⁻.

del DTPA non hanno alcun effetto sulla resa della reazione (6.10) di formazione di complesso del DTPA con i cationi metallici:



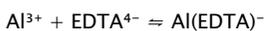
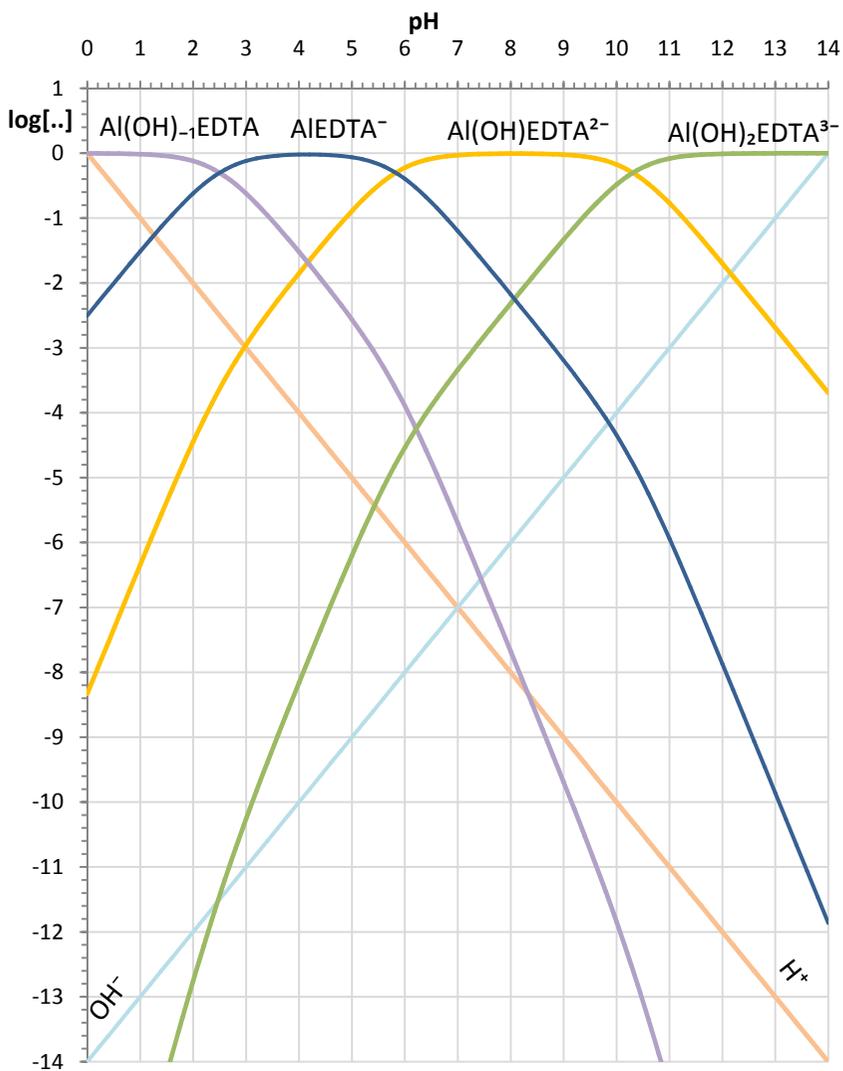
Al diminuire del pH al di sotto di ≈ 10 , $\log[\text{DTPA}^{5-}]$ rapidamente diminuisce (i.e., $\log\alpha_{\text{DTPA}}$ aumenta) e l'interferenza delle reazioni di protonazione del DTPA sulle reazioni di formazione di complessi aumenta.

Per esempio, dalla Figura 6.5 si vede immediatamente che a $\text{pH} \cong 5$, $\alpha_{\text{DTPA}} \cong 10^9$, e ciò in termini di costanti di formazione condizionali implica che, a $\text{pH} \cong 5$, vi sarà una diminuzione di nove ordini di grandezza della costante condizionale β_1' , rispetto alla costante assoluta, β_1 , dovuta alla protonazione del DTPA.

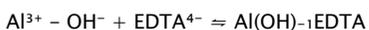
I quattro acidi poliamminocarbossilici qui considerati non sono molto diversi dal punto di vista AcidoBase, come si può vedere confrontando le Figure 6.5, 6.6, 6.7 e 6.8, che sono i grafici logaritmici AcidoBase rispettivamente di 1 molare DTPA, 1 molare EDTA, 1 molare CDTA e 1 molare EGTA. Seguendo le curve di $\log[\text{DTPA}^{5-}]$, $\log[\text{EDTA}^{4-}]$, $\log[\text{CDTA}^{4-}]$ e $\log[\text{EGTA}^{4-}]$, si può vedere che tutti gli acidi poliamminocarbossilici considerati mostrano un rapido aumento del coefficiente α_L , al diminuire del pH, ma l'aumento non è esattamente lo stesso per tutti, e differenze esistono.

Tenendo conto che un aumento di α_L deprime la resa della reazione di formazione del complesso ML, si deve considerare più conveniente, a parità di altre condizioni, l'acido col più basso valore di α_L . Un esame delle figure sopra riportate, con particolare attenzione all'intervallo di pH 4–12, che è quello più comunemente impiegato, mostra che, da questo punto di vista, l'EDTA è l'acido poliamminocarbossilico più conveniente, mentre il CDTA è quello che è più prontamente protonato. Per esempio, a $\text{pH} \cong 10$, $\log(\alpha_{\text{CDTA}}) \cong 2.4$ e $\log(\alpha_{\text{EDTA}}) \cong 0.4$; a $\text{pH} \cong 5$, $\log(\alpha_{\text{CDTA}}) \cong 8.5$ e $\log(\alpha_{\text{EDTA}}) \cong 6.3$. In pratica ciò significa che, a parità di altre condizioni, le costanti condizionali dell'EDTA saranno maggiori di quelle di altri acidi poliamminocarbossilici. Questa è una delle possibili giustificazioni della maggiore popolarità dell'EDTA rispetto agli altri acidi poliamminocarbossilici.

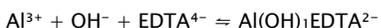
In quel che segue, quando necessario, noi useremo le Figure 6.5, 6.6, 6.7 e 6.8 per leggere α_{DTPA} , α_{EDTA} , α_{CDTA} e α_{EGTA} , evitando i fastidiosi calcoli necessari per la loro valutazione per via algebrica.



$\log \beta_1 = 16.50;$



$\log \beta_{-11} = 5.00;$



$\log \beta_{111} = 24.67;$



$\log \beta_{211} = 28.36;$

Figura 6.10 - Grafico logaritmico AcidoBase di 1 M Al(EDTA)⁻.

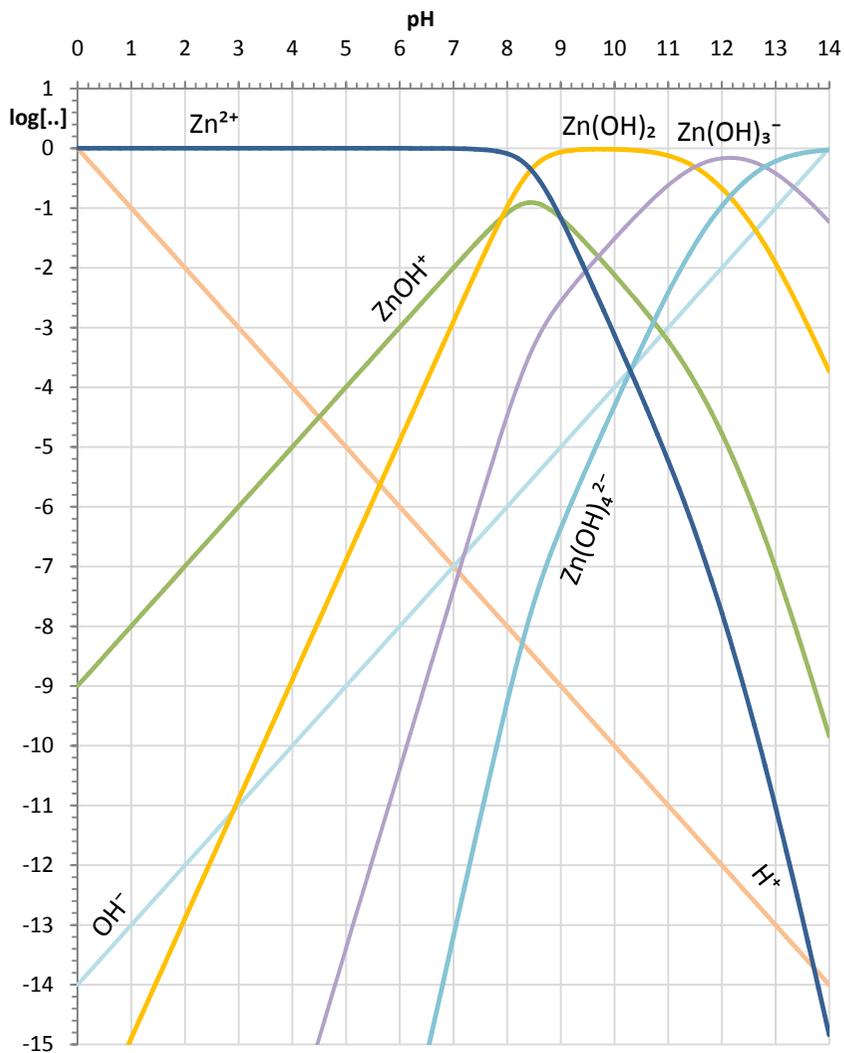


Figura 6.11 - Grafico logaritmico AcidoBase di 1 M Zn²⁺.

Si vede che:

$$-\log(\alpha_{\text{ZnEDTA}}) = \log \frac{[\text{ZnEDTA}^{2-}]}{[\text{ZnEDTA}']} \quad (6.13)$$

Nel grafico logaritmico AcidoBase di ZnEDTA^{2-} 1 molare (Figura6.9), $\log[\text{ZnEDTA}^{2-}]$ coincide con $\log([\text{ZnEDTA}^{2-}]/[\text{ZnEDTA}'])$ e, quindi, $-\log(\alpha_{\text{ZnEDTA}})$ si può leggere, ad ogni pH, dall'ordinata della curva rappresentante ZnEDTA^{2-} (i.e., ML).

Dalla Figura6.9, si può quindi vedere che $\alpha_{\text{ZnEDTA}} = 1$ in tutto l'intervallo di pH 4 - 11 e aumenta sia alla sinistra che alla destra di questo intervallo, a causa, rispettivamente, del complesso acido e di quello basico. Per esempio, a $\text{pH} \cong 13$, $\alpha_{\text{ZnEDTA}} \cong 10$. In astratto, un aumento di α_{ZnEDTA} , o in generale di α_{ML} , aumenta la resa della reazione di formazione di complesso. Per esempio, a parità di altri fattori, la costante di formazione condizionale del complesso ZnEDTA^{2-} , sarebbe, a $\text{pH} = 13$, dieci volte maggiore della costante di formazione assoluta.

Tuttavia, solo in pochi casi questo aumento della costante di formazione condizionale, dovuto alla formazione di complessi basici o acidi, potrà essere sfruttato nella pratica, in quanto si verifica, in genere, a pH al di fuori del range di pH entro cui sono eseguite la maggior parte delle titolazioni complessometriche. Cionondimeno, casi particolari esistono, come quello del complesso AlEDTA^- , il cui grafico logaritmico AcidoBase è presentato in Figura6.10. Da AlEDTA^- , sono formati due complessi basici Al(OH)EDTA^{2-} e $\text{Al(OH)}_2\text{EDTA}^{3-}$ e il complesso acido $\text{Al(OH)}_{-1}\text{EDTA}$. Tutte queste specie appartengono al gruppo AlEDTA' , e, dalla Figura6.10, si può giudicare che α_{AlEDTA} aumenta già a partire da $\text{pH} \approx 6$, quando la curva di AlEDTA^- cade al di sotto di quella di Al(OH)EDTA^{2-} . Per esempio, a $\text{pH} = 9$, $\alpha_{\text{AlEDTA}} \cong 10^{3.2}$, e ciò comporta un aumento di tre ordini di grandezza della costante condizionale, a $\text{pH} = 9$, del complesso AlEDTA^- . Anche da questo punto di vista, l'EDTA sembra essere superiore agli altri acidi aminocarbossilici. Per esempio, a $\text{pH} = 9$, $\alpha_{\text{AlCDDTA}} \cong 10^{1.2}$, $\alpha_{\text{AlDTPA}} \cong 10^{1.6}$ e $\alpha_{\text{AlEGTA}} \cong 10^{4.5}$.

Tuttavia, generalizzazioni sono piuttosto difficili e la procedura consigliata è di costruire, per il caso d'interesse, un grafico logaritmico AcidoBase del complesso ML, come quelli di Figura6.9 e 6.10, che consentono di valutare, a colpo d'occhio, l'effetto di complessi acidi e basici sulla reazione di formazione di complesso di un dato catione con l'acido poliamminocarbossilico.

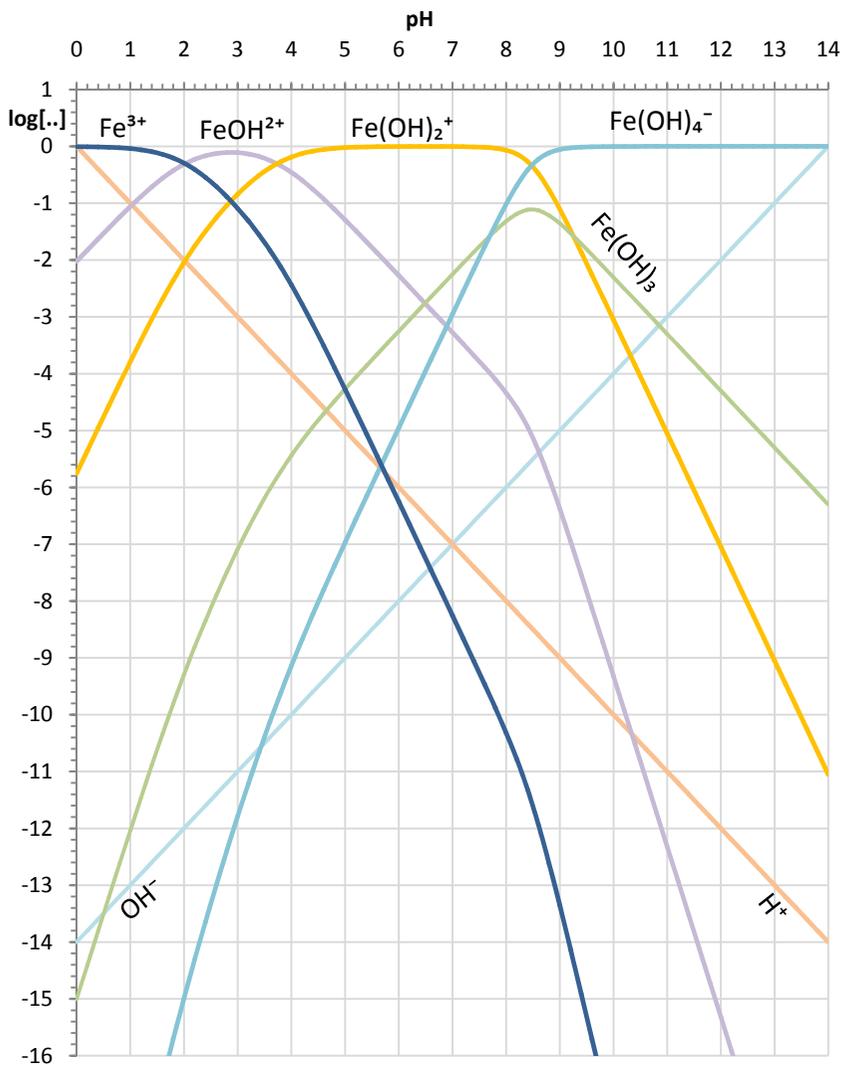


Figura 6.12 – Grafico logaritmico AcidoBase di 1 M Fe^{3+} .

6.2.3 Effetto delle reazioni di idrolisi dei cationi metallici sulle reazioni di formazione di complessi con acidi poliamminocarbossilici.

L'ultimo effetto generale, che influenza le reazioni di formazione di complessi dei cationi metallici con i chelanti poliamminocarbossilici, è la formazione di idrossocomplessi dei cationi. Nel contesto della strategia dei gruppi di specie, questo effetto è inglobato nel coefficiente α_M ed è indipendente dall'acido poliamminocarbossilico. Infatti, α_M dipende esclusivamente dal meccanismo di formazione di idrossocomplessi del catione in oggetto (e, eventualmente, dal meccanismo di formazione di complessi del catione con leganti ausiliari). Si è già detto che i cationi metallici differiscono largamente per quel che attiene al meccanismo di idrolisi e le grossolane generalizzazioni possibili sono state già discusse.

Un grafico logaritmico costruito a seguito di uno scan di pH di una soluzione del catione metallico è utile per presentare le caratteristiche del suo meccanismo di idrolisi. Questo tipo di grafico può essere chiamato *grafico logaritmico AcidoBase del catione metallico* e può avere l'aspetto mostrato nella Figura 6.11, che è il grafico logaritmico AcidoBase di 1 molare Zn^{2+} . Prego nota che Zn^{2+} forma anche un complesso polinucleare di stechiometria Zn_2OH^{3+} . Gli idrossocomplessi polinucleari creano una complicazione nell'applicazione della strategia delle reazioni fra gruppi in quanto introducono una dipendenza di α_M dalla concentrazione del catione metallico. Alle basse concentrazioni dei cationi metallici presenti nelle soluzioni titolate, l'effetto degli idrossocomplessi polinucleari è di solito trascurabile. Se ciò è accettato senza ulteriori giustificazioni, allora noi possiamo convenire di tracciare il grafico logaritmico AcidoBase del catione metallico escludendo le specie polinucleari. Ciò è necessario, se, come qui suggerito, il grafico logaritmico AcidoBase è tracciato per una concentrazione del catione di 1 M, che è una concentrazione molto maggiore di quella presente normalmente durante una titolazione e tende a sopravvalutare l'effetto delle specie polinucleari.

Nell'ambito della strategia dei gruppi di specie, tutte le specie che compaiono nel grafico logaritmico AcidoBase di un catione sono incluse nel gruppo M' . Quindi, tutti gli idrossocomplessi dello zinco della Figura 6.11 sono incluse nel gruppo Zn' . In assenza di leganti ausiliari la composizione del gruppo Zn' è definita dall'equazione (6.14):

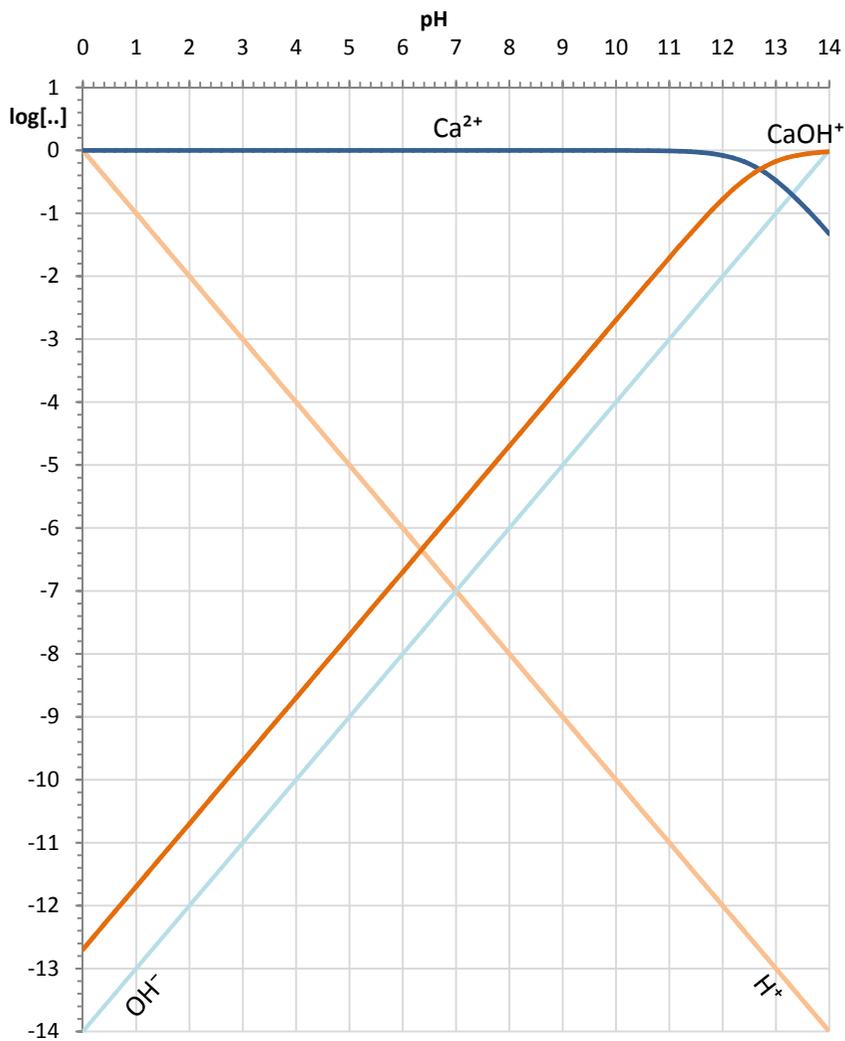


Figura 6.13 – Grafico logaritmico AcidoBase di 1 M Ca^{2+} .

$$\begin{aligned}
 [\text{Zn}'] &= [\text{Zn}^{2+}] + \sum_x [\text{Zn}(\text{OH})_x] \xrightarrow{\text{yields}} \\
 &\xrightarrow{\text{yields}} [\text{Zn}'] = [\text{Zn}^{2+}] \left(1 + \sum_x \beta_x [\text{OH}^-]^x \right) = \alpha_{\text{Zn}} [\text{Zn}^{2+}] \quad (6.14)
 \end{aligned}$$

Si vede che:

$$-\log(\alpha_{\text{Zn}}) = \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}']} \quad (6.15)$$

A ogni pH, $\log[\text{Zn}^{2+}]$, nel grafico logaritmico AcidoBase di Zn^{2+} 1 molare, coincide con $\log([\text{Zn}^{2+}]/[\text{Zn}'])$. Quindi, $-\log(\alpha_{\text{Zn}})$ può essere letto direttamente dal grafico di Figura6.11. Seguendo la curva che rappresenta Zn^{2+} , in Figura6.11, si può allora vedere, a colpo d'occhio, che $\alpha_{\text{Zn}} = 1$ a $\text{pH} \lesssim 8$, dove predomina il catione libero Zn^{2+} . Ciò si deve interpretare nel senso che le reazioni di formazione di idrossocomplessi dello zinco non hanno alcun effetto sulla reazione di formazione del complesso con un legante poliamminocarbossilico fintanto che $\text{pH} \lesssim 8$. Ciò cessa di essere vero a $\text{pH} \gtrsim 8$, poiché $\log[\text{Zn}^{2+}]$ diminuisce e $\log\alpha_{\text{Zn}}$, di conseguenza, aumenta. Seguendo la curva che rappresenta Zn^{2+} in Figura6.11, si può vedere che α_{Zn} aumenta rapidamente ad alti pH. Per esempio, a $\text{pH} \cong 12$, $\alpha_{\text{Zn}} \cong 10^{7.6}$. Ciò implica che, se la reazione di formazione di complesso dello zinco con uno qualunque dei chelanti poliamminocarbossilici è condotta a $\text{pH} \cong 12$, il valore della costante condizionale diminuirà, rispetto alla costante assoluta, di un fattore $10^{7.6}$, a causa delle reazioni collaterali di formazione di idrossocomplessi.

La Figura6.12 presenta, per confronto, il grafico logaritmico AcidoBase di 1 molare Fe^{3+} . Come convenuto, il grafico è stato costruito escludendo gli idrossocomplessi polinucleari.

Seguendo la curva che rappresenta Fe^{3+} , in Figura6.12, si può vedere che α_{Fe} assume valori maggiori dell'unità già a $\text{pH} \gtrsim 1$, e, da questo punto in poi, aumenta molto rapidamente. Per esempio, a $\text{pH} \cong 5$, $\alpha_{\text{Fe}} \cong 10^{4.2}$. Ciò si deve interpretare nel senso che sarà pressoché impossibile condurre le reazioni di formazione di complessi di Fe^{3+} senza interferenza da parte delle reazioni collaterali di formazione di idrossocomplessi.

Una conclusione completamente opposta si può raggiungere dalla osservazione del grafico logaritmico AcidoBase di 1 molare Ca^{2+} in Figura6.13. Non vi sarà interferenza sulle reazioni di formazione di complessi del Ca^{2+} , da par-

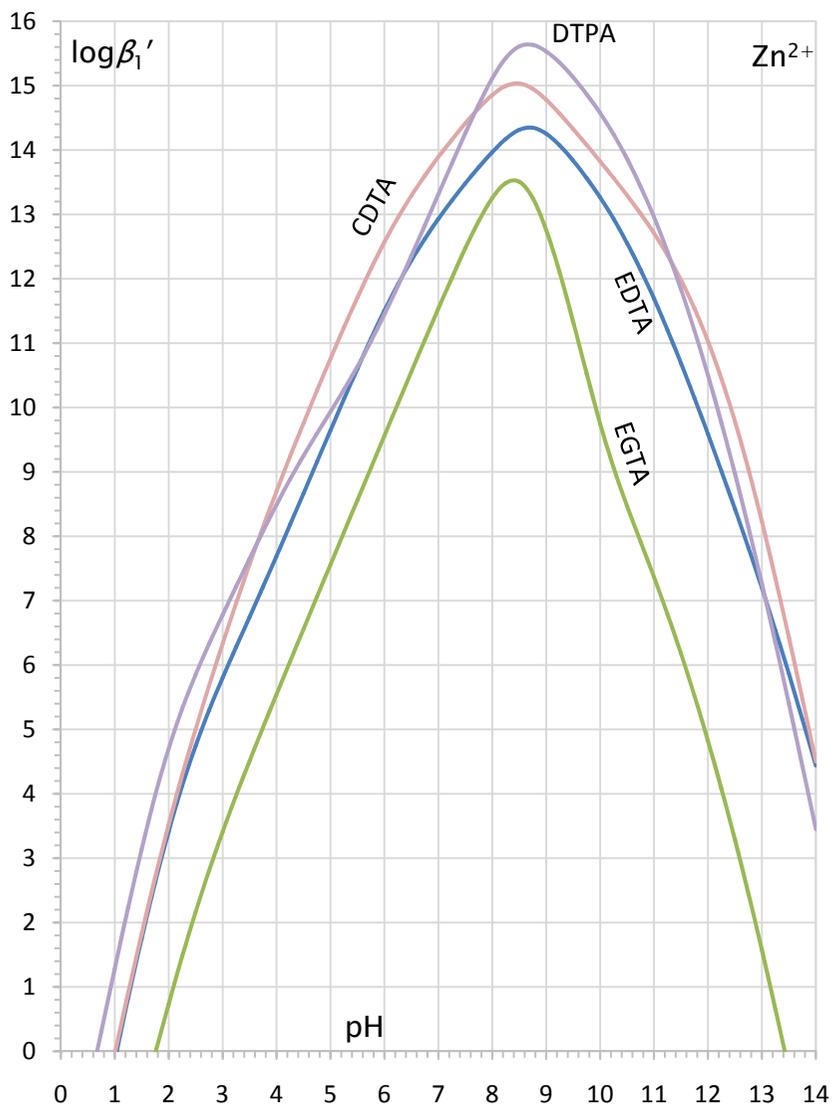


Figura 6.14 - Valori massimi della costante condizionale per la formazione dei complessi di Zn^{2+} con DTPA, EDTA, CDTA ed EGTA.

te delle reazioni collaterali di idrolisi, eccetto che ai pH più alcalini (i.e., $\text{pH} \geq 12$) e anche in tal caso l'aumento previsto di α_{Ca} sarà molto contenuto. Prego nota che il valore di α_{M} valutato tenendo conto solo delle reazioni d'idrolisi del catione metallico è, a ogni pH, un limite inferiore al di sotto del quale sarà impossibile scendere. Infatti, la precipitazione dell'idrossido del catione o la presenza nella soluzione di leganti ausiliari, che innescano reazioni collaterali aggiuntive a quelle d'idrolisi, possono solo produrre un aumento di α_{M} . Così, per esempio, il valore di α_{Zn} , valutato dalla Figura 6.11 a $\text{pH} \cong 10$, è $\alpha_{\text{Zn}} = 10^{3.1}$, ma α_{Zn} sarà molto maggiore di questo, se il $\text{pH} = 10$ è imposto con un tampone $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, in quanto NH_3 complessa il catione Zn^{2+} .

6.2.4 Effetto combinato di α_{L} , α_{ML} e α_{M} sulle reazioni di formazione di complessi degli acidi poliamminocarbossilici.

A un dato pH, il valore della costante condizionale, β_1' , della reazione fra gruppi di formazione di complesso fra un catione metallico e un legante poliamminocarbossilico, non può in nessun caso eccedere il valore calcolato dalla generale relazione (6.16), usando i valori di α_{L} , α_{ML} e α_{M} calcolati sulla base delle reazioni di protonazione del legante, di formazione di complessi acidi e basici e di formazione di idrossocomplessi del catione metallico:

$$\beta_1' = \frac{[\text{ML}']}{[\text{L}'] [\text{M}']} = \frac{[\text{ML}] \alpha_{\text{ML}}}{[\text{L}] \alpha_{\text{L}} \times [\text{M}] \alpha_{\text{M}}} = \beta_1 \frac{\alpha_{\text{ML}}}{\alpha_{\text{L}} \times \alpha_{\text{M}}} \quad (6.16)$$

In particolare, poiché al diminuire del pH α_{L} aumenta e α_{M} diminuisce, e viceversa, si può facilmente prevedere che vi sia, per ogni catione metallico e legante poliamminocarbossilico, una regione di pH in cui β_1' ha il valore massimo realizzabile. Questo valore massimo della costante condizionale potrebbe anche essere molto inferiore della costante assoluta. Poiché nella realtà la resa della reazione di formazione di complesso dipende direttamente dalla costante condizionale, piuttosto che dalla costante di formazione assoluta, sarebbe più ragionevole fare riferimento a questo valore massimo della costante condizionale, piuttosto che alla costante assoluta, per mostrare l'efficacia con cui un catione metallico può essere complessato da un legante poliamminocarbossilico.

In Figura 6.14 sono confrontati i valori massimi, a ciascun pH, delle costanti condizionali dei complessi ZnDTPA, ZnEDTA, ZnCDTA e ZnEGTA.

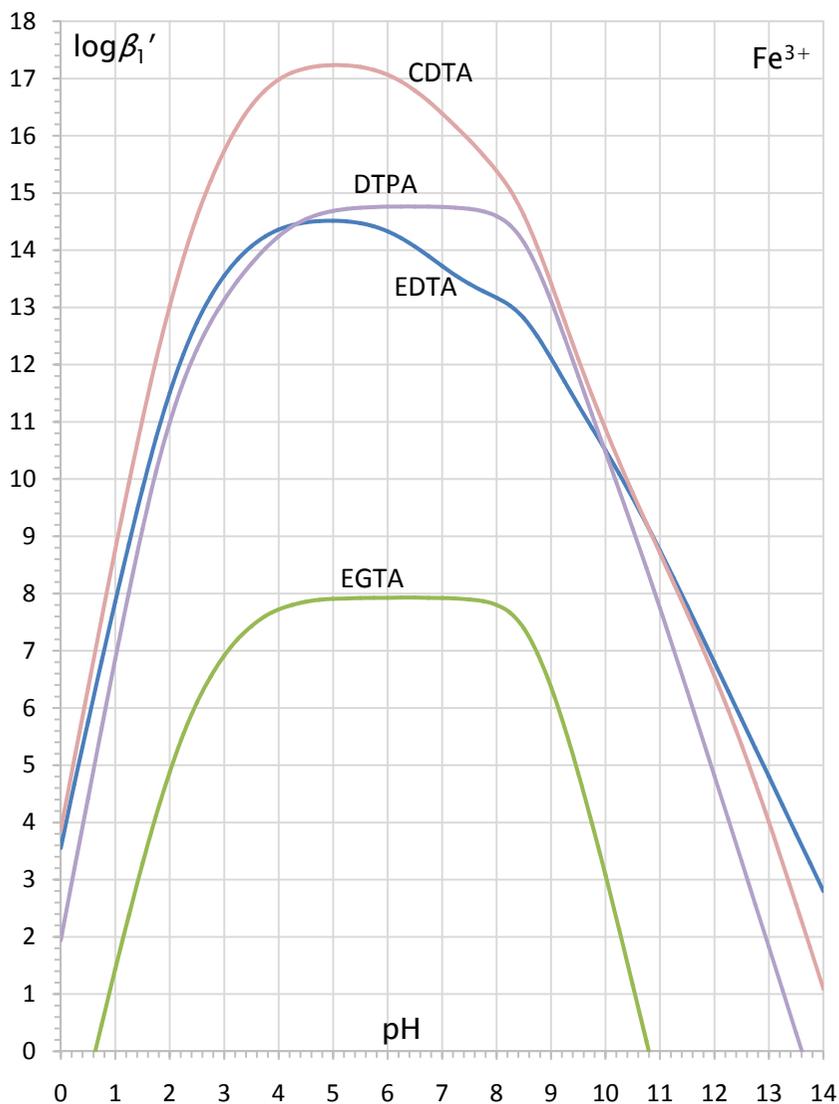


Figura 6.15 - Valori massimi delle costanti condizionali per la formazione dei complessi di Fe^{3+} con DTPA, EDTA, CDTA ed EGTA.

Il massimo valore realizzabile di β_1' si verifica, per tutti gli acidi poliamminocarbossilici considerati, fra pH ≈ 8 e ≈ 9 , ma, anche in questo intervallo di pH, il valore di β_1' è sempre molto inferiore alla corrispondente costante assoluta (circa due ordini di grandezza; vedi Tabella 6.1). A pH fra ≈ 8 e ≈ 9 , il DTPA è il legante più efficace per lo zinco, ma la sua convenienza diminuisce a pH più bassi, dove il CDTA appare essere più vantaggioso. Come facilmente prevedibile dalla discussione precedente, le reazioni dello zinco con gli acidi poliamminocarbossilici sono praticamente sopresse sia a pH molto bassi che a pH molto alcalini.

Nella Figura 6.15 sono mostrati i valori massimi delle costanti condizionali dei complessi FeDTPA, FeEDTA, FeCDTA e FeEGTA di Fe^{3+} . I massimi valori di β_1' si verificano in un ampio intervallo di pH intorno a cinque. Benché i valori massimi di β_1' possano apparire molto alti, occorre sottolineare che, nel caso di Fe^{3+} , vi è una caduta della costante condizionale, rispetto alla costante assoluta, di oltre dieci ordini di grandezza. Per esempio, il complesso FeCDTA^- ($\text{Fe}^{3+} + \text{CDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{FeCDTA}^-$) ha un'enorme costante di formazione, $\beta_1 = 10^{30}$, ma il gruppo FeCDTA' ($\text{Fe}' + \text{CDTA}' \rightleftharpoons \text{FeCDTA}'$) si forma con una costante condizionale che nel caso migliore (cioè a pH $\cong 5$) eccede di poco 10^{17} .

Ciò va, naturalmente, imputato agli idrossocomplessi del ferro, che sono eccezionalmente stabili. In ogni caso, è evidente dalla Figura 6.15 che il CDTA è il legante più efficace per il Fe^{3+} , e dispiega la sua massima efficienza a pH non molto diversi da cinque. DTPA e EDTA sono ancora ottimi leganti per Fe^{3+} , ma l'EGTA è decisamente inferiore.

Nella Figura 6.16, è rappresentata la variazione con il pH delle costanti condizionali di Ca^{2+} , che hanno un andamento che è rappresentativo di tutti i cationi alcalini terrosi. In questo caso, i valori più elevati di β_1' sono osservati a pH molto alcalini (≈ 10) e, in questa regione di pH, la costante condizionale ha valori assai vicini alla corrispondente costante assoluta. Si può vedere che l'EGTA è un legante particolarmente efficace per la complessazione di Ca^{2+} (tuttavia inferiore al CDTA). Infatti, l'EGTA deve la sua popolarità principalmente a questa sua capacità di complessare il calcio, unitamente al fatto che esso è un legante particolarmente scadente per il magnesio (il massimo valore di β_1' per il complesso MgEGTA è solo $\approx 10^5$ a pH 10–11).

Un caso particolarmente interessante è quello dei complessi di Hg^{2+} (vedi Figura 6.17), che esibiscono costanti assolute eccezionalmente alte per uno ione dipositivo, ma costanti condizionali che sono oltre dieci ordini di grandez-

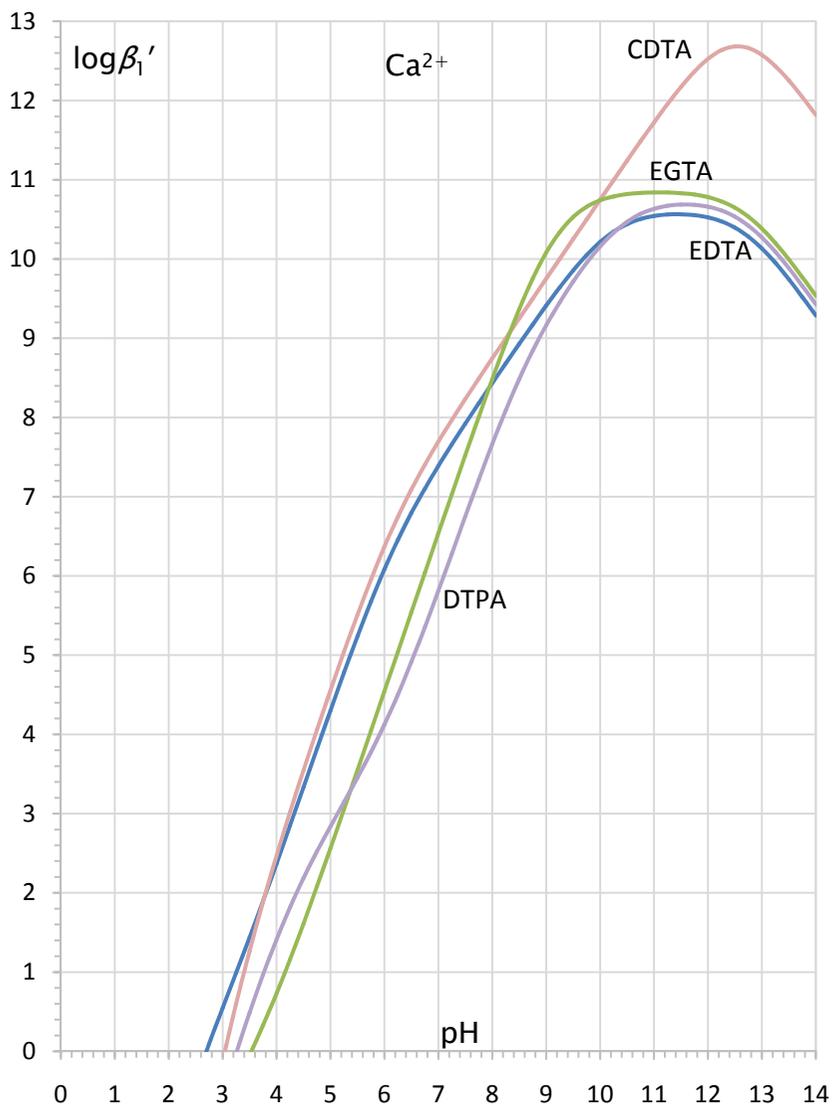


Figura 6.16 - Valori massimi delle costanti condizionali per la formazione dei complessi di Ca^{2+} con DTPA, EDTA, CDTA ed EGTA.

za più basse (per HgEDTA, $\beta_1 = 10^{21.5}$, ma $\beta_1' \cong 10^{11.5}$ a pH 4–5). In tal modo, benché il complesso HgEDTA²⁻ sia enormemente più stabile di CaEDTA²⁻, la resa della reazione di formazione di complesso del mercurio con EDTA a pH ≈ 5 , è simile a quella della corrispondente reazione del calcio a pH ≈ 11 . Sarà dimostrato più avanti che, affinché una titolazione complessometrica con un legante poliamminocarbossilico generi una curva di titolazione con una sufficiente pendenza intorno al punto equivalente, la reazione fra gruppi del catione metallico e del legante poliamminocarbossilico deve avere una costante condizionale non inferiore a $\approx 10^8$. Siccome, come si può vedere dalle Figure 6.14, 6.15, 6.16 e 6.17, al diminuire del pH, il valore della costante condizionale cade invariabilmente al di sotto di questo valore minimo (cioè $\beta_1' < 10^8$ a pH sufficientemente bassi) esiste, per ciascuna coppia catione metallico – chelante poliamminocarbossilico, un pH minimo, al di sotto del quale la titolazione complessometrica non può essere eseguita con il desiderabile grado di accuratezza. Questi valori minimi del pH possono essere letti da grafici come quelli presentati nelle Figure 6.14, 6.15, 6.16 e 6.17.

Nel cosiddetto grafico di Ringbom, per un dato legante poliamminocarbossilico, i vari cationi metallici sono rappresentati con punti, la cui ascissa è il pH minimo di titolazione del catione, e la cui ordinata è il log della costante assoluta, $\log \beta_1$, di formazione del complesso con il legante poliamminocarbossilico in oggetto. Per esempio, il grafico di Ringbom per l'EDTA è presentato in Figura 6.18. Questo grafico intende suggestivamente mostrare che vi è una correlazione fra il valore del pH minimo di titolazione e le costanti di stabilità dei complessi dei vari cationi con l'EDTA. In pratica, se un catione metallico ha un'elevata costante di formazione del complesso, β_1 , allora sarà possibile eseguire una titolazione complessometrica anche a pH relativamente bassi. Questo è per esempio il caso di Fe³⁺ che, poiché $\beta_1 \approx 10^{25}$, secondo la Figura 6.18 può anche essere titolato a pH $\cong 1$. Per contro, Mg²⁺, che ha una costante di formazione del complesso MgEDTA²⁻ $\beta_1 \approx 10^9$, e quindi relativamente bassa, deve necessariamente essere titolato a pH $\gtrsim 10$, se si vuole evitare la caduta di β_1' al di sotto di 10^8 . Alla luce di quanto detto sopra a proposito dell'effetto delle reazioni collaterali di protonazione del legante e di idrolisi del catione sul valore della costante condizionale, ciò deve risultare completamente evidente.

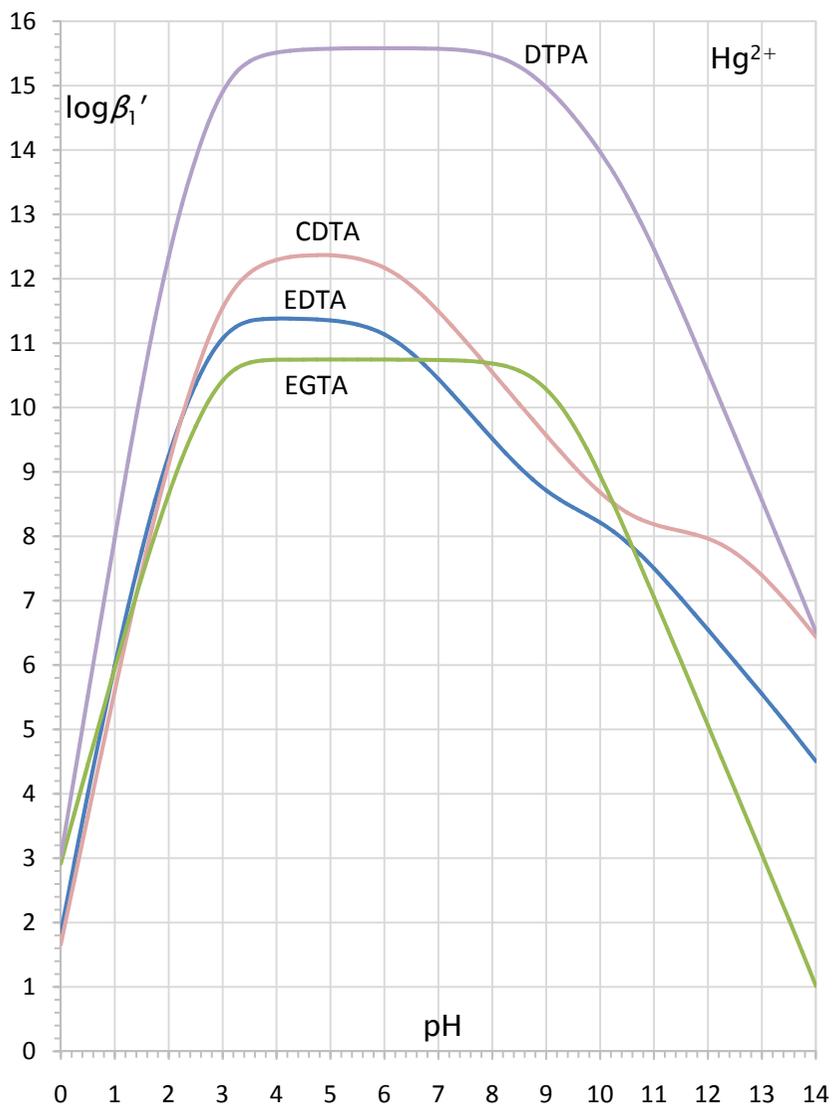


Figura 6.17 - Valori massimi delle costanti condizionali per la formazione dei complessi di Hg^{2+} con DTPA, EDTA, CDTA ed EGTA.

6.2.5 Effetto dei leganti ausiliari sulle reazioni di formazione di complessi degli acidi poliamminocarbossilici.

Grafici come quelli delle Figure 6.14, 6.15, 6.16 e 6.17 possono, in astratto, essere usati per leggere il valore della costante condizionale a un dato pH. Tuttavia, occorre comprendere che i valori delle costanti condizionali lette in questi grafici, che sono molto utili per esporre i fattori fondamentali che influenzano la reazione di formazione di complesso fra un dato catione metallico e un dato legante poliamminocarbossilico, sono, nella pratica, di scarsa utilità. Infatti, tali costanti condizionali si applicano solo nel caso in cui non vi è precipitazione dell'idrossido e il pH della soluzione titolata è mantenuto, durante la titolazione, con un tampone i cui componenti non interagiscono con il catione metallico. Per contro, un gran numero di procedure pratiche, per la determinazione di cationi metallici, sono basate su una titolazione, con un chelante poliamminocarbossilico, di una soluzione che è per lo meno tamponata, a un pH fra ≈ 9 e ≈ 10 , con un tampone $\text{NH}_3|\text{NH}_4^+$, o, a pH fra ≈ 4 e ≈ 6 , con un tampone $\text{CH}_3\text{COOH}|\text{CH}_3\text{COO}^-$. Altri tamponi, come quelli a base di citrato, sono usati per applicazioni particolari. In ogni caso, la base del tampone (i.e., NH_3 , CH_3COO^- , etc...) è presente nella soluzione a una concentrazione relativamente elevata che in genere è compresa fra ≈ 0.1 e ≈ 2 molare, e può interagire con il catione metallico formando amminocomplessi, acetatocomplessi, etc... Ciò modifica il significato e il valore di α_M e, quindi, il valore della costante condizionale della reazione di formazione di complesso fra un dato legante poliamminocarbossilico e il catione in oggetto. L'ammoniaca, che è un legante molto efficace per un gran numero di cationi (specialmente per i piccoli cationi dipositivi di transizione), di solito provocherà una notevole diminuzione della costante condizionale, rispetto al valore calcolato tenendo conto solo delle reazioni collaterali di formazione d'idrossocomplessi. Gli effetti di un'elevata concentrazione di acetato sono di solito più contenuti, poiché l'acetato è un legante più blando dell'ammoniaca (vedi miniDataBase in Appendice2).

Altri leganti ausiliari aggiunti alla soluzione, provocano effetti analoghi. In molte procedure analitiche, nella soluzione titolata è, per esempio, presente una concentrazione relativamente elevata di cianuro o di fluoruro o di tartrato, che servono a mascherare la reazione di formazione di complesso di uno o più cationi interferenti con l'acido poliamminocarbossilico, o a evitare la precipitazione dell'idrossido del catione titolato.

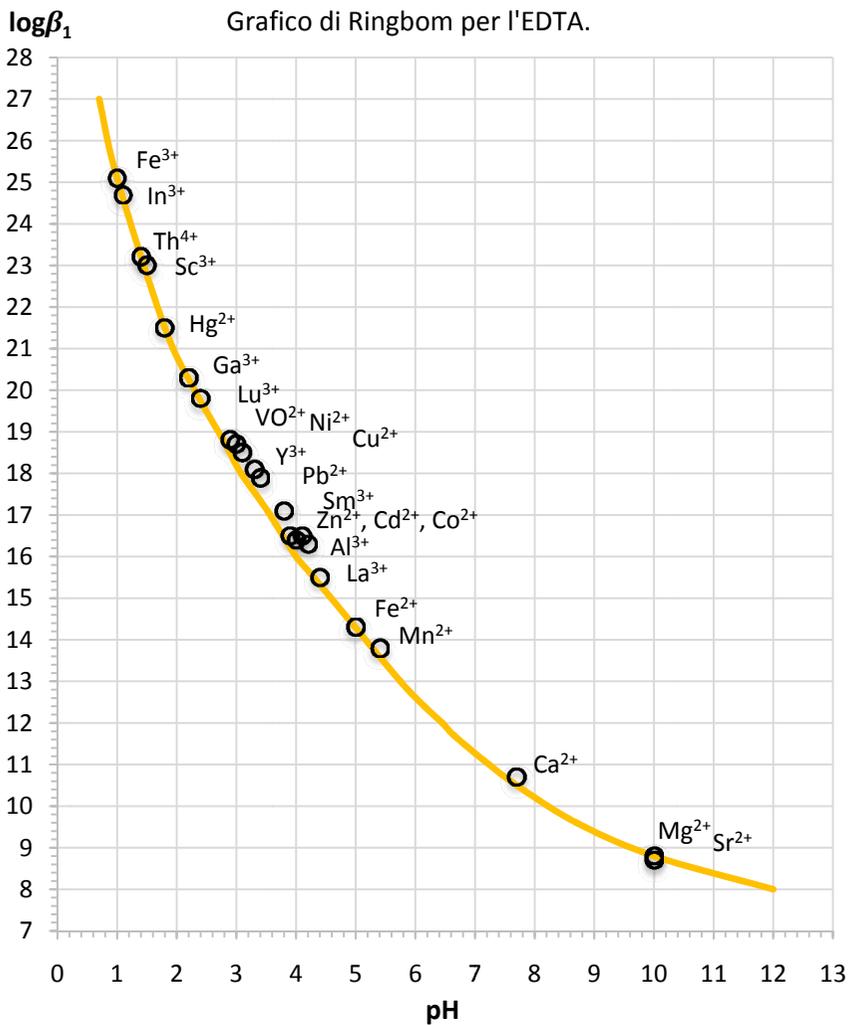


Figura 6.18 - pH minimo per la titolazione di cationi metallici con EDTA (grafico di Ringbom).

In tutti questi casi, se la concentrazione di equilibrio dei leganti ausiliari presenti nella soluzione, cioè $[\text{NH}_3]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, $[\text{CN}^-]$, $[\text{F}^-]$, etc..., e le pertinenti costanti di formazione di complessi sono note, sarà possibile calcolare un coefficiente α_M , e da questo la costante condizionale appropriata, β_1' , del complesso del catione metallico con l'acido poliamminocarbossilico. Ciò consentirà il calcolo della curva di titolazione e di eseguire tutte le valutazioni pertinenti, come sarà mostrato più avanti.

Dal punto di vista della strategia dei gruppi di specie, le reazioni di formazione di complessi dei leganti ausiliari presenti nella soluzione titolata, sono reazioni collaterali del catione metallico, e modificano la composizione del gruppo di specie M' . Il gruppo di specie M' sarà costituito allora dal catione metallico libero, M , e da tutti i complessi del catione metallico che non contengono il legante poliamminocarbossilico. Questa, può essere, in un caso pratico, una lunga lista di specie complesse. La concentrazione del gruppo M' , $[M']$, è definita come la somma delle concentrazioni di ciascuna delle specie che compongono il gruppo. In pratica, per calcolare α_M occorrerà estendere l'equazione (6.14), per includere tutte le concentrazioni dei complessi del metallo con il legante o i leganti ausiliari. Matematicamente ciò è molto semplice e produce la relazione generale (6.17):

$$\begin{aligned}
 [M'] &= [M] + \sum_x [M(\text{OH})_x] + \sum_Q \sum_n [M(\text{Q})_n] \xrightarrow{\text{yields}} \\
 \xrightarrow{\text{yields}} [M'] &= [M] \left(1 + \sum_x \beta_x [\text{OH}^-]^x + \sum_Q \sum_n \beta_n [\text{Q}]^n \right) \xrightarrow{\text{yields}} \\
 \xrightarrow{\text{yields}} [M'] &= [M] \left(1 + \alpha_{M(\text{OH})} + \sum_Q \alpha_{M(\text{Q})} \right) = \alpha_M [M] \quad (6.17)
 \end{aligned}$$

Benché l'equazione (6.17) possa sembrare molto difficile, il suo significato è molto semplice. α_M è la somma di vari contributi, il primo dovuto agli idrosocomplessi, che è sempre presente, e gli altri dovuti ai leganti ausiliari. Il contributo di ciascun legante ausiliario, Q , è del tipo:

$$\alpha_{M(\text{Q})} = \sum_n \beta_n [\text{Q}]^n \quad (6.18)$$

e può essere valutato, se si conosce $[\text{Q}]$ e le costanti di formazione, β_n , dei complessi $M(\text{Q})_n$. In molti casi pratici, uno solo dei contributi a α_M predomina

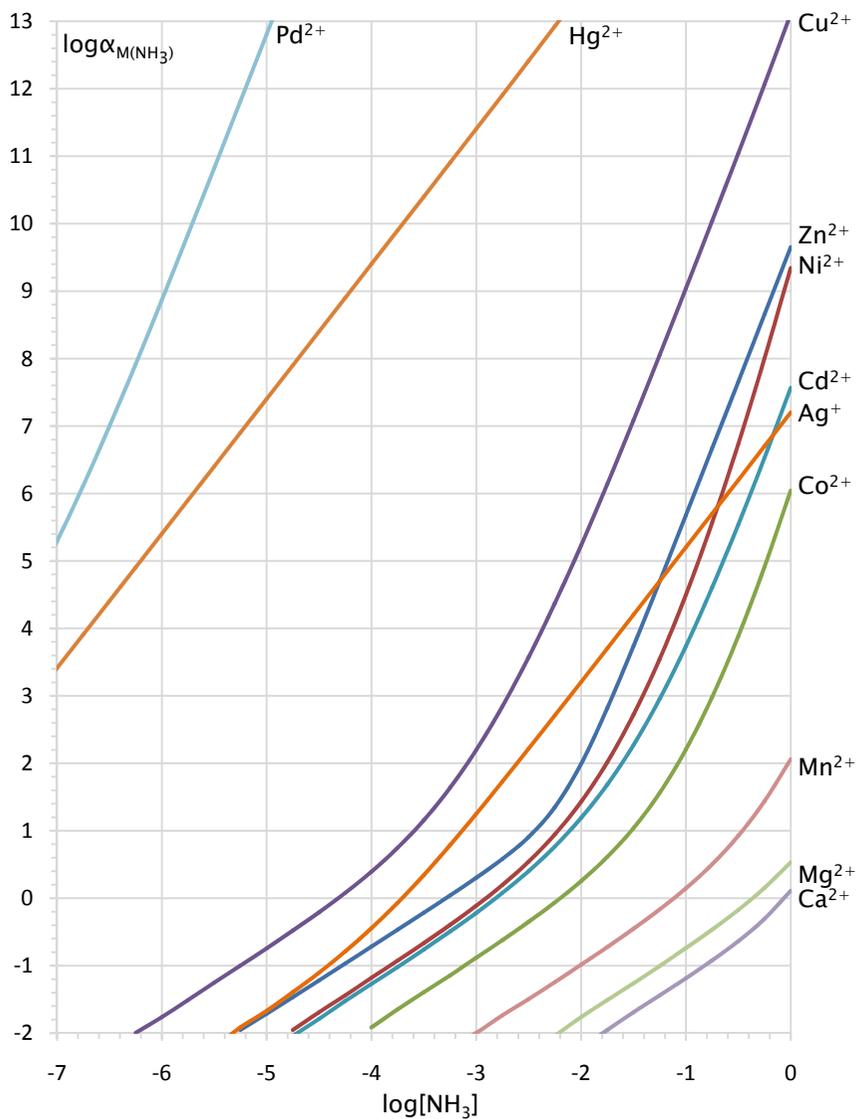


Figura 6.19 - $\log(\alpha_{M(NH_3)})$ in funzione della concentrazione dell'ammoniaca per alcuni comuni cationi metallici.

largamente sugli altri e sarà quindi consentito porre α_M uguale al contributo prevalente. Per esempio, sarebbe facile dimostrare che in una soluzione di Zn^{2+} , di pH fra 9 e 10, in cui $[NH_3]$ fosse fra 0.1 e 1 molare, lo zinco è presente essenzialmente sotto forma di aminocomplessi. Ciò implica che sotto tali condizioni $\alpha_{Zn} = \alpha_{Zn(NH_3)} = \sum \beta_n [NH_3]^n$.

Poiché l'ammoniaca è presente in un gran numero di titolazioni complessometriche, in Figura 6.19 sono riportati i coefficienti $\alpha_{M(NH_3)}$ per un certo numero di comuni cationi. Si può vedere che l'ammoniaca ha un enorme effetto sulle costanti condizionali di Pd^{2+} e Hg^{2+} . Anche le costanti condizionali di Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} e Ag^+ diminuiscono vistosamente in presenza di concentrazioni anche moderate di ammoniaca, mentre l'effetto è molto contenuto, o anche trascurabile, per i cationi alcalino terrosi, che possono essere titolati anche in presenza di concentrazioni di ammoniaca maggiori di 1 M.

Il grafico di Figura 6.19 verrà usato per leggere il valore di $\alpha_{M(NH_3)}$ per i cationi riportati, dopo aver valutato $[NH_3]$ nella soluzione titolata, oppure per stabilire quando la formazione di aminocomplessi non influenza la costante condizionale, evitando i fastidiosi calcoli basati sull'equazione (6.18).

6.3 Tipi di titolazione con leganti poliamminocarbossilici

Il modo più semplice in cui EDTA, DTPA, CDTA ed EGTA possono essere usati, per determinare la concentrazione o numero di moli di un catione metallico in una soluzione, consiste nel prelevare un volume di campione contenente il catione, aggiustare le condizioni della soluzione aggiungendo un tampone di pH, ed eventualmente un legante ausiliario per mascherare reazioni indesiderate, aggiungere un indicatore metallocromico di *sensibilità* adeguata, e quindi titolare con una soluzione standard del legante poliamminocarbossilico, fino al cambiamento di colore dell'indicatore. Il numero di moli del catione titolato sarà uguale al numero di moli dell'acido poliamminocarbossilico impiegato per raggiungere il punto di fine, che può essere calcolato dalla concentrazione nota del titolante e dal volume di soluzione consumato nella titolazione. Una procedura di questo tipo è di solito chiamata *titolazione diretta*. I dettagli di una titolazione diretta sono dettati dalle proprietà del catione metallico titolato e dall'indicatore metallocromico, che sotto le condizioni di titolazione deve avere una sensibilità adeguata affinché il cambiamento di colore avvenga in prossimità del punto equivalente.

Una titolazione diretta può spesso incontrare difficoltà. Per esempio, come si è visto nei precedenti paragrafi, la maggior parte dei metalli devono essere titolati in ambiente alcalino, per evitare la caduta della costante condizionale che si verifica in ambiente acido. Molti metalli precipitano sotto forma di idrossidi al pH prescelto per la titolazione e sarà quindi necessario, se si vuole eseguire una titolazione diretta, aggiungere un legante ausiliario che eviti la precipitazione dell'idrossido. Un tale legante ausiliario provocherà di norma anche una diminuzione della costante condizionale del complesso del catione con il legante poliamminocarbossilico, che dipende sia dalla sua forza complessante che dalla sua concentrazione. Quindi, esso deve essere scelto e impiegato in maniera conscia in modo da evitare la precipitazione dell'idrossido, senza diminuire in maniera inaccettabile la costante condizionale della reazione con l'acido poliamminocarbossilico. Una simulazione della titolazione, se i dati necessari sono disponibili, è molto utile per verificare se le scelte fatte sono adeguate. La grande popolarità dei tamponi $\text{NH}_3|\text{NH}_4^+$ dipende dal fatto che un tale tampone, oltre che tamponare il pH al valore desiderato, procura contemporaneamente anche un legante ausiliario (NH_3) molto efficiente, che impedisce la precipitazione degli idrossidi di molti metalli, incluso quelli di Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , etc., che possono quindi essere titolati direttamente con EDTA o altro legante poliamminocarbossilico.

In alcuni casi, una titolazione diretta del metallo può incorrere nella difficoltà di una reazione lenta fra un catione metallico e un legante poliamminocarbossilico, che può spesso essere superata eseguendo la titolazione a caldo. In altri casi, può accadere che il cambiamento di colore dell'indicatore è soppresso dalla presenza nel campione titolato di tracce di metalli pesanti che *bloccano* l'indicatore. In altri casi ancora, può non essere disponibile un indicatore metallocromico appropriato per il catione d'interesse.

Una gran parte delle difficoltà che si possono incontrare nella titolazione diretta si possono superare ricorrendo a una titolazione indiretta o *retrotitolazione*. In una retrotitolazione viene aggiunto con una buretta, alla soluzione titolata, un volume misurato della soluzione standard del legante poliamminocarbossilico, contenente un numero di moli in eccesso rispetto a quelli necessari per complessare il catione nella soluzione titolata. L'eccesso di legante, che non ha reagito con il catione titolato, viene determinato retrotitolando con una soluzione standard di un catione metallico.

Le retrotitolazioni possono superare il problema di una reazione lenta fra il catione metallico e il legante poliamminocarbossilico in quanto, dopo

l'aggiunta dell'eccesso di legante, la soluzione può essere riscaldata e lasciata riposare fino a quando la reazione fra il catione e il legante raggiunge l'equilibrio. Inoltre, la precipitazione di idrossidi solidi è evitata dall'eccesso di legante e anche il blocco dell'indicatore da parte di impurezze, che sono complessate dall'eccesso di legante. In una retrotitolazione vengono impiegate due burette e ciò consente di eseguire più misure del volume equivalente durante la stessa titolazione. Infatti, al termine di una prima titolazione, si può aggiungere alla soluzione titolata un piccolo volume aggiuntivo di soluzione standard di legante, per ristabilire il colore iniziale dell'indicatore. La titolazione è quindi ripresa e continuata fino a un nuovo punto di arresto. Ciò è vantaggioso nei casi in cui il viraggio dell'indicatore non è molto netto.

Alcuni dei complessi solubili dei metalli con gli acidi poliamminocarbossilici possono essere preparati allo stato solido sotto forma dei loro sali di sodio e/o di potassio, che sono prontamente solubili. Per esempio il sale $K_2MgEDTA \times 5H_2O(s)$, e sali analoghi di zinco, rame, cobalto e manganese sono commercialmente disponibili. Questi sali complessi sono alla base di un ingegnoso modo di titolazione, che è chiamato *titolazione per sostituzione*, e che può essere impiegato in casi in cui una titolazione diretta non è possibile. Il metodo consiste nell'aggiungere alla soluzione da titolare un eccesso, per esempio, di $K_2MgEDTA \times 5H_2O(s)$, in modo da provocare la seguente reazione fra il catione che si desidera titolare, M, e l'eccesso di $MgEDTA^{2-}$:



La costante della reazione (6.19) dipende dal rapporto fra le costanti di stabilità del complesso MEDTA e del complesso $MgEDTA^{2-}$, e per la maggior parte dei cationi metallici è a favore dei prodotti. A seguito della reazione (6.19), la determinazione del metallo M è ridotta alla determinazione del magnesio, che può essere fatta con una titolazione diretta essendo disponibili vari indicatori di sensibilità appropriata. Per esempio, il calcio può essere titolato direttamente, a $pH = 10$, per sostituzione con magnesio. Ciò è utile in quanto alcuni indicatori comuni, come il Nero Eriocromo T, danno un viraggio prematuro con il calcio, ma hanno una sensibilità adeguata per il magnesio.

Una titolazione per sostituzione si può anche eseguire impiegando altri complessi solubili. Per esempio, una procedura molto popolare per la determinazione dell'argento con un acido poliamminocarbossilico consiste nel sostituire l'argento con il nickel, che può essere titolato molto meglio dell'argento, per esempio, con EDTA in presenza dell'indicatore muresside. Nella procedu-

ra è impiegato il sale solubile $K_2Ni(CN)_4$, che aggiunto in eccesso alla soluzione contenente Ag^+ provoca la reazione:



che riduce la determinazione dell'argento a quella del nickel.

Una titolazione complessometrica con un legante poliamminocarbossilico può anche servire per determinare alcuni anioni attraverso una procedura indiretta. Questa consiste nel precipitare un sale dell'anione, che è quindi lavato e ridissolto. Nella soluzione risultante il catione del sale viene determinato per titolazione con un acido poliamminocarbossilico. Dal numero di moli del catione e dalla stechiometria del sale, il numero di moli dell'anione è prontamente determinato. Per esempio, si può determinare il fosfato indirettamente, precipitandolo sotto forma del molto insolubile $MgNH_4PO_4 \times 6H_2O$ e determinando il magnesio per titolazione con EDTA in presenza di Nero Eriocromo T.

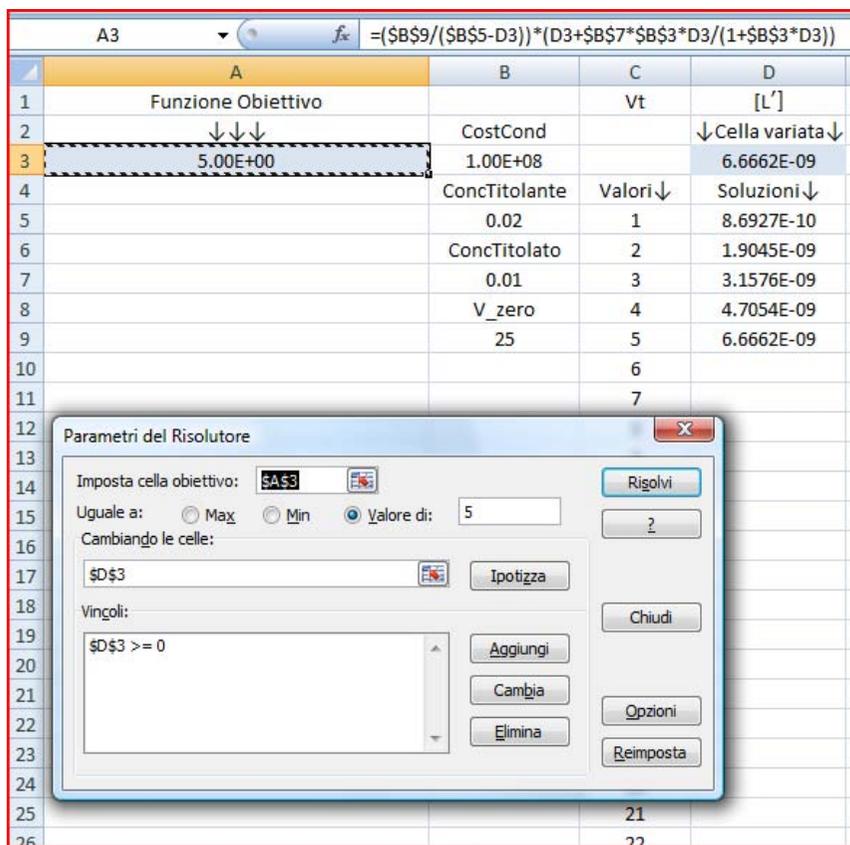


Figura 7.1 - Costruzione per punti della curva di titolazione con il componente <Risolutore> di MS Excel..

$$[L'] + [ML'] = C_L^0 \frac{V_t}{V_0 + V_t} \quad (7.3)$$

← Bilancio di massa del legante poliamminocarbossilico →

Le equazioni (7.1), (7.2) e (7.3) costituiscono un sistema di tre equazioni nelle tre concentrazioni di gruppo incognite $[M']$, $[L']$ e $[ML']$.

Sostituendo l'equazione (7.1) nei due bilanci di massa (7.2) e (7.3) si ha:

$$[M'] + \beta_1' [L'] [M'] = C_M^0 \frac{V_0}{V_0 + V_t} \quad (7.4)$$

$$[L'] + \beta_1' [L'] [M'] = C_L^0 \frac{V_t}{V_0 + V_t} \quad (7.5)$$

Ricavando $[M']$ dalla (7.4) si ha:

$$[M'] = \frac{C_M^0}{1 + \beta_1' [L']} \times \frac{V_0}{V_0 + V_t} \quad (7.6)$$

Sostituendo la (7.6) nella (7.5) si ottiene infine:

$$[L'] + \frac{C_M^0 \beta_1' [L']}{1 + \beta_1' [L']} \times \frac{V_0}{V_0 + V_t} = C_L^0 \frac{V_t}{V_0 + V_t} \quad (7.7)$$

L'equazione (7.7) è di secondo grado in $[L']$ e può essere risolta analiticamente per ottenere $[L']$ in funzione di V_t .

Tuttavia, essa può anche semplicemente essere riarrangiata nella forma (7.8):

$$\frac{V_0}{C_L^0 - [L']} \left([L'] + \frac{C_M^0 \beta_1' [L']}{1 + \beta_1' [L']} \right) = V_t \quad (7.8)$$

che consente di ottenere punti della curva di titolazione con il <Risolutore> di MS Excel.

Ciò può essere fatto nella maniera più semplice come mostrato in Figura7.1. In un foglio di Excel, in celle separate, sono scritti i parametri costanti della titolazione, cioè β_1' , C_M^0 , C_L^0 e V_0 . In una serie di celle lungo una colonna, s'immettono poi i valori di V_t per cui si desidera calcolare punti sulla curva di titolazione. Le celle a fianco di ciascun V_t sono riservate per copiare i valori di $[L']$, calcolati dal <Risolutore> in corrispondenza di ciascun valore di V_t . In una cella (nella Figura7.1 questa è la cella <A3>), che sarà in seguito la <Cella obiettivo> del <Risolutore>, si scrive la funzione al primo membro della (7.8), inserendo come valori dei parametri costanti della titolazione i riferimenti alle celle che li contengono. Si chiama quindi il <Risolutore>, e si

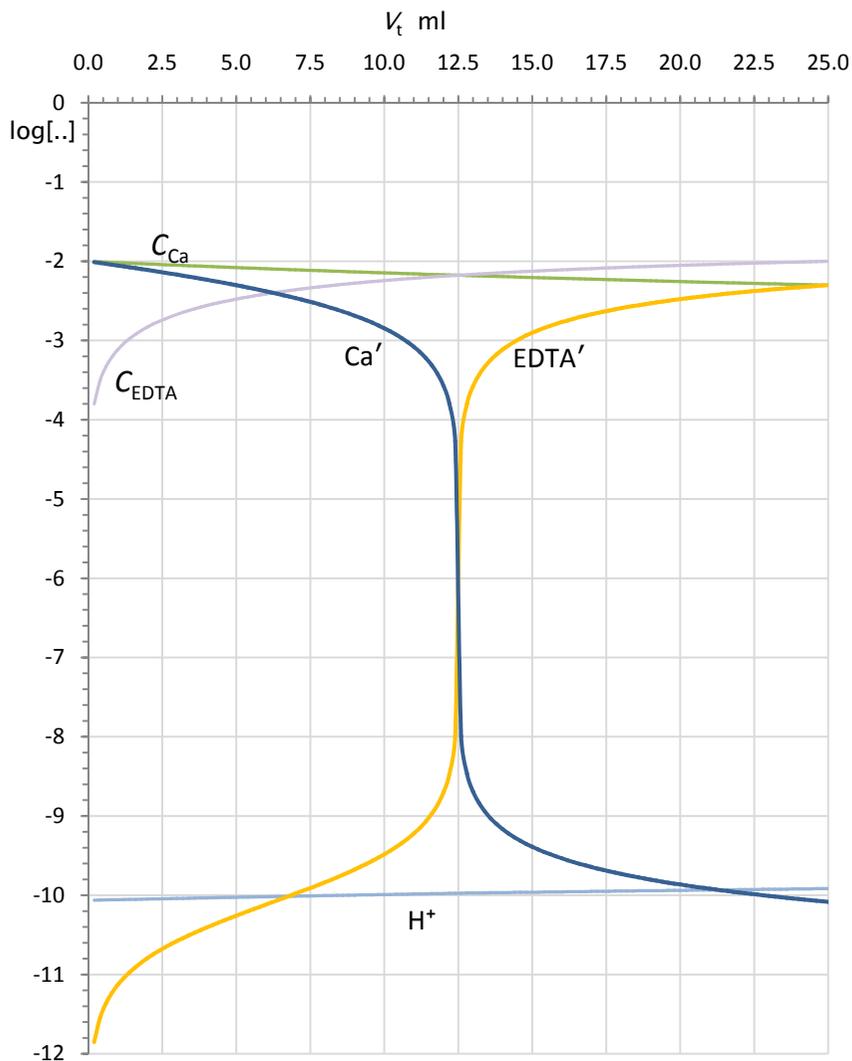


Figura 7.2 - Simulazione della titolazione di 25 ml di soluzione di Ca^{2+} 0.010 M con soluzione standard 0.02 M di $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$, in un tampone 0.6 M NH_3 |0.1 M NH_4^+ di $\text{pH} \approx 10$.

seleziona come <Cella obiettivo> la cella che contiene la funzione e come <Valore di:> il volume di titolante corrispondente al secondo membro dell'equazione (7.8). Nella casella di testo <Cambiando le celle:>, s'immette il riferimento a una cella che contiene un valore iniziale della variabile $[L']$ e in cui comparirà la soluzione. Nella sezione <Vincoli> si può immettere la condizione che le soluzioni siano positive. Facendo click sul bottone <Risolvi>, nella cella variata appare dopo breve tempo il valore di $[L']$ corrispondente al V_t corrente. Questo valore di $[L']$ è copiato nella cella del foglio sulla destra del corrispondente V_t , e il calcolo ripetuto modificando V_t nella casella di testo <Valore di:>.

Si possono calcolare in questo modo una serie di punti ($[L']$, V_t) che possono essere poi elaborati per produrre un grafico della curva di titolazione $\log[L']$ vs. V_t o $\log[M']$ vs. V_t .

La forma della curva di titolazione di un catione metallico con un legante poli-amminocarbossilico dipende da tutti i parametri della titolazione (i.e., β_1' , C_M^0 , C_L^0 e V_0), com'è evidente dall'equazione (7.8).

C_L^0 e V_0 sono sotto il diretto controllo del chimico. Essi possono essere modificati, in pratica, a piacere, ma di norma V_0 è fra 25 e 50 ml e C_L^0 può essere 0.01 – 0.05 M. Senza perdita di generalità, noi assumeremo che $V_0 = 25$ ml e $C_L^0 = 0.02$ M. Se C_L^0 e V_0 sono fissati la forma della curva di titolazione dipenderà esclusivamente da β_1' , C_M^0 .

Com'è stato detto in precedenza, noi giudicheremo la convenienza di una curva di titolazione dalla sua pendenza ξ nell'immediato intorno del punto equivalente. Una curva con un'elevata pendenza intorno al punto equivalente sarà giudicata più favorevole di una curva con una bassa pendenza. Infatti, un punto equivalente, in corrispondenza del quale la pendenza della curva di titolazione è elevata, potrà essere individuato sperimentalmente con maggiore facilità e i risultati della titolazione saranno più accurati.

Per esempio, nelle Figure 7.2 e 7.3 sono riportate le ipotetiche curve di titolazione di 25 ml di una soluzione 0.01 M di calcio con una soluzione standard 0.02 M di $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ in due diversi tamponi (Tampone1: 0.6 M NH_3 |0.1 M NH_4^+ , $\text{pH} \cong 10.0$; Tampone2: 1 M ammonio acetato ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$), $\text{pH} \cong 7.0$). Nei grafici sono riportate sia la curva $\log[\text{Ca}']$ che quella $\log[\text{EDTA}']$ vs. V_t . Inoltre, sono riportate le curve delle concentrazioni analitiche del calcio e dell'EDTA nella soluzione titolata, rispettivamente $\log C_{\text{Ca}}$ e $\log C_{\text{EDTA}}$.

Vi sono diversi aspetti delle Figure 7.2 e 7.3 che devono essere considerati con attenzione.

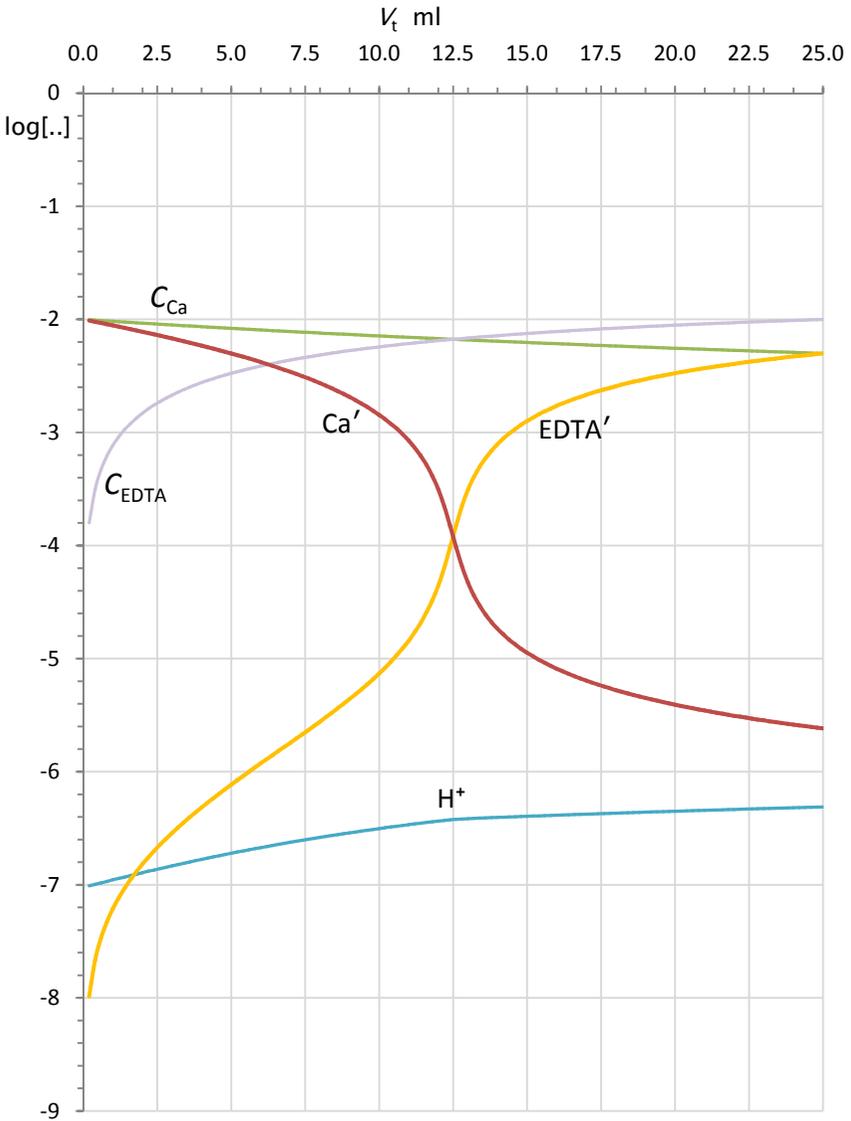


Figura 7.3 - Simulazione della titolazione di 25 ml di soluzione di Ca²⁺ 0.010 M, con soluzione standard 0.02 M di H₂EDTA²⁻, in un tampone 1 M NH₄CH₃COO di pH ≈ 7.

In primis, è evidente, confrontando le due figure, che la titolazione del calcio è, in base al criterio sopraenunciato, più favorevole a $\text{pH} \approx 10$ che a $\text{pH} \approx 7$. Poiché tutti i parametri delle titolazioni sono tenuti costanti, eccetto β_1' , è evidente che la differenza nella forma delle due curve di titolazione deve essere imputata al diverso valore della costante condizionale. In base a quanto detto nel capitolo precedente, vi sarà una diversa costante condizionale nei due casi, principalmente a causa della variazione del pH che modifica il grado di protonazione dell'EDTA e il coefficiente α_{EDTA} . Tuttavia, osserva che le costanti condizionali sono costanti se l'ambiente in cui avviene la reazione di gruppo (i.e., $\text{Ca}' + \text{EDTA}' \rightleftharpoons \text{CaEDTA}'$) resta invariato durante la titolazione. Questo non sarà mai esattamente il caso in una titolazione reale. Infatti, per esempio, sia nella titolazione di Figura 7.2 che di Figura 7.3, si ha una deriva, sebbene molto limitata, del pH durante la titolazione, dovuta all'aggiunta del titolante che oltre a diluire la soluzione introduce la specie $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$. Tale modifica dell'ambiente causerà una variazione della costante condizionale.

Per esempio, nel caso della titolazione a $\text{pH} \approx 10$, $\beta_1' = 1.13 \times 10^{10}$ a 1 ml, mentre, $\beta_1' = 1.11 \times 10^{10}$ a 25 ml. Per contro la costante condizionale della titolazione della Figura 7.3 varia fra 1.4×10^6 e 4.1×10^5 , a causa della maggiore escursione del pH durante la titolazione.

Evidentemente, queste sono piccole variazioni, cosicché noi possiamo trattare le titolazioni come se la reazione fra gruppi avesse una precisa costante condizionale. Ciò che è importante rilevare è che la diminuzione della costante condizionale da $\approx 10^{10}$ a $\approx 10^6$ (passando dalla Figura 7.2 alla Figura 7.3) degrada la forma della curva titolazione in maniera drammatica.

Si può vedere che durante una titolazione complessometrica con un legante poliamminocarbossilico, poiché la concentrazione C_{EDTA} aumenta e quella del catione, C_{Ca} , diminuisce, necessariamente, ad un certo punto, si avrà $C_{\text{EDTA}} = C_{\text{Ca}}$, o in generale:

$$C_L = C_M \quad (7.9)$$

Nelle figure 7.2 e 7.3 ciò si verifica a 12.5 ml. Nel punto della titolazione in cui è verificata la relazione (7.9), le due curve di titolazione hanno un punto di flesso e inoltre $[\text{Ca}'] = [\text{EDTA}']$, o in generale:

$$[\text{M}'] = [\text{L}'] \quad (7.10)$$

Il volume, V_t , in cui sono verificate le condizioni (7.9) e (7.10) è il punto equivalente, V_{eq} , e la determinazione di V_{eq} è l'obiettivo della titolazione. Il valore delle concentrazioni di gruppo $[Ca']$ e $[EDTA']$ al punto equivalente è denotato con $[Ca']_{eq}$ e $[EDTA']_{eq}$, (o in generale con $[M']_{eq}$ e $[L']_{eq}$). Il nostro criterio per determinare V_{eq} è di continuare la titolazione fino a che le concentrazioni dei gruppi hanno raggiunto i valori $[Ca']_{eq}$ e $[EDTA']_{eq}$ (o, in generale, $[M']_{eq}$ e $[L']_{eq}$). Dalle Figure 7.2 e 7.3 si può vedere che, per le due titolazioni considerate, $\log[Ca']_{eq} = \log[EDTA']_{eq} \approx -6$ e $\log[Ca']_{eq} = \log[EDTA']_{eq} \approx -4$. Questa differenza in $[Ca']_{eq}$ e $[EDTA']_{eq}$ è direttamente imputabile al diverso valore della costante condizionale. Infatti, $[M']_{eq}$ e $[L']_{eq}$ si possono facilmente calcolare dalle equazioni (7.4) e (7.5) imponendo la condizione $[M']_{eq} = [L']_{eq}$ che si applica al punto equivalente. Si ha:

$$[M']_{eq} + \beta_1' ([M']_{eq})^2 = C_M^0 \frac{V_0}{V_0 + V_{eq}} \quad (7.11)$$

$$[L']_{eq} + \beta_1' ([L']_{eq})^2 = C_L^0 \frac{V_{eq}}{V_0 + V_{eq}} \quad (7.12)$$

Sottraendo la (7.12) dalla (7.11) si ha:

$$C_M^0 \frac{V_0}{V_0 + V_{eq}} - C_L^0 \frac{V_{eq}}{V_0 + V_{eq}} = 0 \xrightarrow{\text{yields}} V_{eq} = \frac{C_M^0 V_0}{C_L^0} \quad (7.13)$$

Sostituendo l'equazione (7.13) nell'equazione (7.11) si ha:

$$[M']_{eq} + \beta_1' ([M']_{eq})^2 = \frac{C_M^0 C_L^0}{C_M^0 + C_L^0} \quad (7.14)$$

L'equazione (7.14) può essere risolta per ottenere $[M']_{eq}$ e, quindi, anche $[L']_{eq}$ (poiché sono identici).

Tuttavia, in pratica, per valutare $[M']_{eq}$ e $[L']_{eq}$, non è mai necessario ricorrere alla soluzione dell'equazione (7.14). Infatti, valori approssimati di $[M']_{eq}$ e $[L']_{eq}$ si ottengono considerando che, al punto equivalente, la reazione fra gruppi (6.5) ha prodotto una concentrazione del complesso, $[ML']_{eq}$, che è, ignorando la diluizione, uguale a C_M^0 . Quindi, dall'equazione (7.1) si ha:

$$[ML'] = \beta_1' [L'] [M'] \xrightarrow{\text{yields}} [ML']_{eq} = \beta_1' [L']_{eq} [M']_{eq} \xrightarrow{\text{yields}} \\ \xrightarrow{\text{yields}} C_M^0 = \beta_1' ([M']_{eq})^2 \xrightarrow{\text{yields}} [M']_{eq} = [L']_{eq} = \sqrt{\frac{C_M^0}{\beta_1'}} \quad (7.15)$$

$$[M']_{\text{eq}} = [L']_{\text{eq}} = \sqrt[2]{\frac{C_M^0}{\beta_1'}}$$

La forma logaritmica dell'equazione (7.15), che sarà usata ripetutamente in quel che segue, è:

$$\log[M']_{\text{eq}} = \log[L']_{\text{eq}} = \frac{1}{2} \log C_M^0 - \frac{1}{2} \log \beta_1' \quad (7.16)$$

Per esempio nel caso della Figura 7.2, l'equazione (7.16) fornisce:

$$\log[Ca']_{\text{eq}} = \log[EDTA']_{\text{eq}} = \frac{1}{2} \log(0.010) - \frac{1}{2} \log(1.12 \times 10^{10}) = -6.0$$

Per confronto, la soluzione dell'equazione (7.14) darebbe: $\log[Ca']_{\text{eq}} = \log[EDTA']_{\text{eq}} = -6.11$.

7.1.2 Titolazioni complessometriche visuali

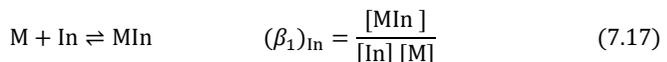
Nel paragrafo precedente, si è visto che una titolazione complessometrica deve essere continuata fino a che la concentrazione dei gruppi M' e L' raggiungono il valore $[M']_{\text{eq}}$ e $[L']_{\text{eq}}$ dato dall'equazione (7.16). Quando ciò accade, la titolazione è arrestata e il volume di titolante aggiunto, che, in astratto, coincide con V_{eq} , è letto sulla buretta. Il numero di mmoli di titolante $C_t^0 V_{\text{eq}}$ può essere calcolato e posto uguale al numero di mmoli del catione metallico nel volume V_0 di soluzione titolata.

Resta, tuttavia, aperta la questione di come si possa stabilire in pratica quando le concentrazioni di gruppo hanno raggiunto il valore $[M']_{\text{eq}}$ e $[L']_{\text{eq}}$.

Il modo più semplice, ed anche più usato nella pratica, per individuare il punto di fine di una titolazione complessometrica è quello di usare un *indicatore metallocromico*. Le titolazioni complessometriche che impiegano un indicatore metallocromico sono dette *visuali*, in quanto la fine della titolazione è segnalata da un repentino cambiamento del colore della soluzione, analogamente alle titolazioni AcidoBase visuali.

Tuttavia, il funzionamento e l'uso di un indicatore metallocromico è più involuto di quello di un indicatore AcidoBase.

In generale, un indicatore metallocromico, In, è un chelante che, analogamente ai leganti poliamminocarbossilici, forma un complesso, MIn , con il metallo titolato. La reazione fra l'indicatore e il metallo è, in generale, una semplice reazione 1 : 1, come quella del metallo con il titolante:



← Costante di formazione del complesso Metallo-Indicatore →

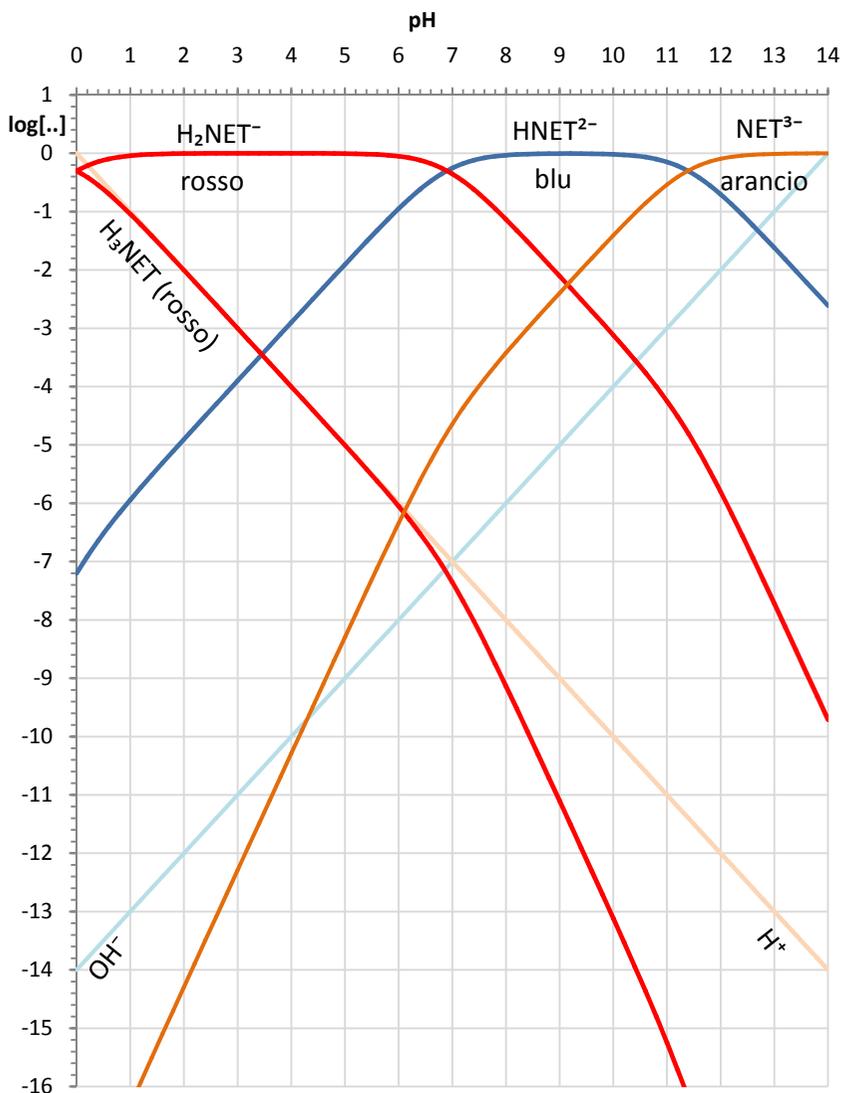
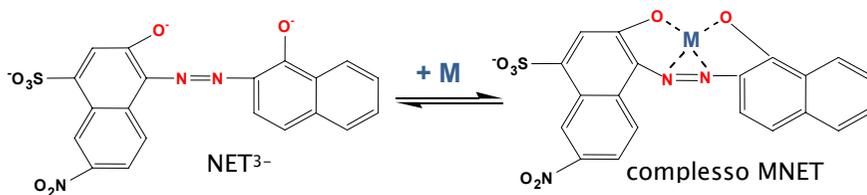


Figura 7.4 - Grafico logaritmico AcidoBase di 1.0 M Nero Eriocromo T.

Tuttavia, per definizione, il chelante In, è un indicatore metallocromico poiché la forma libera, In, e il suo complesso con il catione M, MIn, hanno colori diversi, per cui una soluzione che contiene l'indicatore e il metallo avrà un colore che dipende dalle concentrazioni relative di In e di MIn.

Considera, per esempio, il caso del Nero Eriocromo T (abbreviato NET^{3-} o NET), che è uno degli indicatori metallocromici più popolari. Il NET forma complessi 1 : 1, di colore rosso, con numerosi cationi metallici attraverso la seguente reazione, in cui il metallo M viene complessato da NET^{3-} :



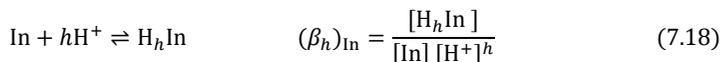
Evidentemente, se il complesso è rosso e l'indicatore libero è di un colore diverso da rosso, la soluzione sarà di colore rosso se $[\text{MNET}] \gg [\text{NET}]$ e, viceversa, avrà il colore dell'indicatore libero, se $[\text{NET}] \gg [\text{MNET}]$.

Per esempio, considera cosa accade durante la titolazione della soluzione 0.010 molare di Ca^{2+} della Figura 7.2. Se prima di iniziare la titolazione si aggiunge alla soluzione una piccola quantità dell'indicatore, appare immediatamente la colorazione rossa del complesso CaNET^- . Al procedere della titolazione, l'EDTA reagisce con il catione Ca^{2+} formando il complesso CaEDTA^{2-} , e la soluzione viene depauperata da Ca^{2+} . Quando la concentrazione di Ca^{2+} è diventata sufficientemente bassa, l' EDTA^{4-} attaccherà il complesso CaNET^- ($\text{CaNET}^- + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{CaEDTA}^{2-} + \text{NET}^{3-}$) e ciò provocherà la scomparsa del colore rosso dalla soluzione. Ciò, ovviamente, richiede che il complesso del calcio con il NET sia meno stabile di quello del calcio con l'EDTA, poiché in caso contrario l'EDTA non sarà in grado di decomporre il complesso del calcio con il NET e non si avrà alcuna variazione di colore.

Tuttavia, questa descrizione del funzionamento di un indicatore metallocromico solleva molte questioni.

La prima questione è che, anche se ciò può apparire paradossale, un indicatore metallocromico non è sempre un indicatore metallocromico. Infatti, considera che un indicatore metallocromico è un legante e che come tutti i leganti esso è una base e può, quindi, essere protonato.

Le proprietà AcidoBase di un indicatore metallocromico sono sintetizzate, analogamente a quelle del legante poliamminocarbossilico, nelle costanti di protonazione $(\beta_n)_{In}$:



e possono essere visualizzate costruendo un grafico logaritmico AcidoBase dell'indicatore. Per esempio, la Figura7.4 è il grafico logaritmico AcidoBase di 1 molare NET. Prego nota che, per ragioni che saranno dette più avanti, è stata rappresentata una concentrazione di indicatore che è enormemente maggiore di quella usata nella pratica, che non eccede $\approx 10^{-5}$ molare.

Dalla Figura7.4, si può vedere che NET^{3-} può essere protonato fino a H_3NET e che le quattro differenti forme ($NET^{3-} \rightarrow HNET^{2-} \rightarrow H_2NET^- \rightarrow H_3NET$) hanno colori diversi. Ciò implica che il NET, prima di essere un indicatore metallocromico è un indicatore AcidoBase. In particolare, H_2NET^- , che predomina su un ampio intervallo di pH, da ≈ 0 a ≈ 7 , è di colore rosso, e cioè dello stesso colore dei complessi MNET. Quindi, poiché la forma libera e quella complessata del NET hanno lo stesso colore, nell'intervallo di pH fra 0 e 7, si deve concludere che il NET non è un indicatore metallocromico, se usato in una soluzione che ha un pH in cui predomina H_2NET^- . Tuttavia, al di fuori di questo intervallo di pH, il NET è un indicatore metallocromico. Per esempio, fra $pH \approx 7$ e ≈ 11 , il NET è un ottimo indicatore metallocromico, poiché la forma $HNET^{2-}$ è di colore blu e, quindi, di colore molto diverso dal rosso dei complessi MNET.

Per esempio, il NET può essere un indicatore metallocromico per il calcio nella titolazione di Figura7.2, che è condotta a $pH \approx 10$, ma il NET non potrà in nessun caso essere considerato un indicatore per il calcio nella titolazione di Figura7.3, a $pH \lesssim 7$.

Quanto detto a proposito del NET si può estendere a tutti gli indicatori metallocromici. Cioè, essi sono indicatori metallocromici solo in definiti intervalli di pH in cui la forma libera dell'indicatore e la forma complessata hanno colori diversi.

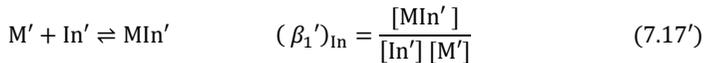
Una seconda questione sorge dalla condizione che noi vogliamo che il cambiamento di colore dell'indicatore non abbia luogo in un momento qualsiasi della titolazione ma nel momento in cui la concentrazione del gruppo M' è uguale a $[M']_{eq}$. Cioè, noi vogliamo che il viraggio dell'indicatore abbia luogo il più vicino possibile al punto equivalente. Per esempio, se noi pensiamo di

usare il NET come indicatore del calcio nella titolazione di Figura 7.2, che ha $[Ca]_{eq} = 10^{-6.1}$ molare, allora sarà necessario che il complesso $CaNET^-$, che impartisce un colore rosso alla soluzione durante tutta la titolazione, venga decomposto a $HNET^{2-}$, di colore blu, esattamente quando $\log[Ca] = -6.1$.

Se ciò avverrà o no, dipende essenzialmente dalla costante di formazione, $(\beta_1)_{in}$, del complesso MIn (equazione (7.17)), dalle costanti di protonazione, $(\beta_h)_{in}$, dell'indicatore (equazione (7.18)) e dalla composizione dell'ambiente.

Il modo più semplice per stabilire se un indicatore è appropriato per una certa titolazione è di applicare alla reazione metallo - indicatore lo stesso trattamento applicato alla reazione metallo - acido poliamminocarbossilico. Cioè, noi estendiamo alla reazione (7.17) la strategia dei gruppi di specie e delle reazioni fra gruppi.

Il primo step sarà quindi quello di trasformare la reazione (7.17) in una reazione fra gruppi di specie, seguendo la solita procedura di segnare ciascuna specie della reazione con un apice, per trasformare le specie in gruppi di specie. Dalla reazione (7.17) si ha:



← Costante condizionale della reazione fra gruppi del metallo con l'indicatore. →

La costante condizionale della reazione (7.17') sarà connessa alla costante assoluta di formazione del complesso MIn dalla solita relazione generale (4.17), che in questo caso si scrive:

$$(\beta_1')_{in} = \frac{[MIn']}{[In'] [M']} = \frac{[MIn] \alpha_{MIn}}{[In] \alpha_{In} \times [M] \alpha_M} = (\beta_1)_{in} \frac{\alpha_{MIn}}{\alpha_{In} \times \alpha_M} \quad (7.19)$$

← relazione fra la costante condizionale e la costante assoluta del complesso MIn →

La composizione dei gruppi di specie che compaiono nella reazione fra gruppi (7.17') è come segue.

Il gruppo di specie M' ha esattamente lo stesso significato che esso ha nella reazione (6.5) di formazione del complesso del metallo con il legante poliamminocarbossilico. Ciò è evidente, se si considera che le reazioni fra gruppi del metallo con il legante poliamminocarbossilico e con l'indicatore hanno luogo nella stessa soluzione. Ciò implica che il coefficiente α_M che compare nella (7.19) è già stato valutato durante la valutazione della costante

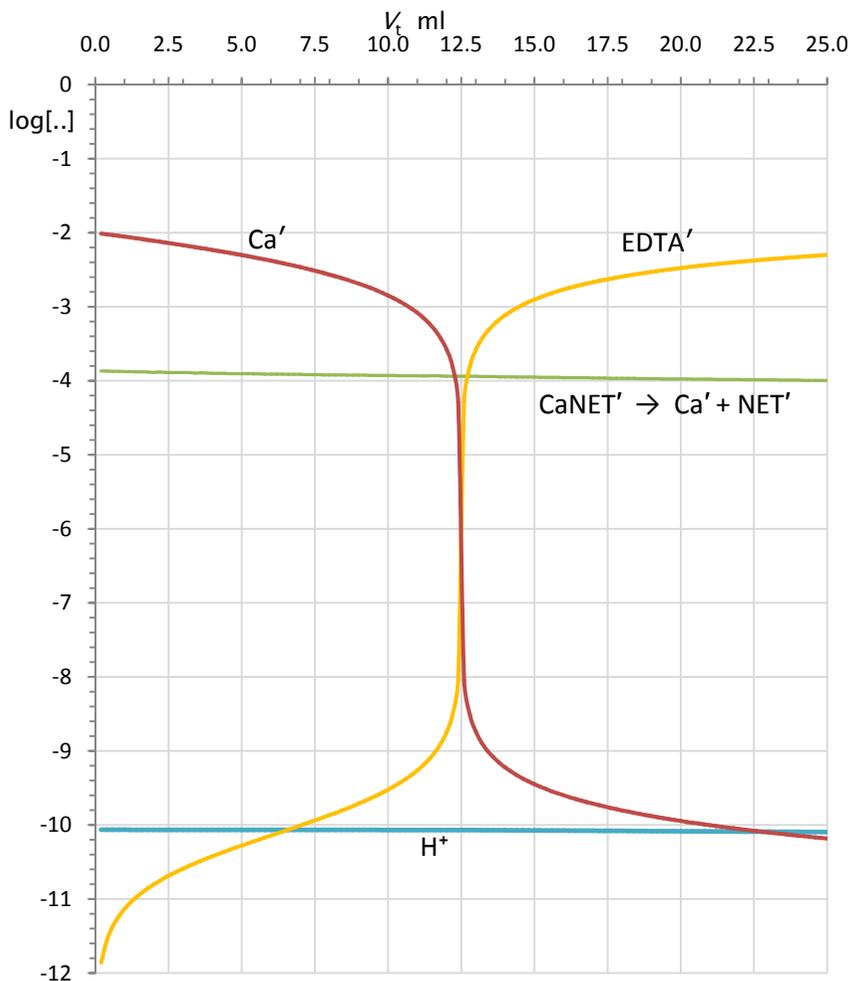


Figura 7.5 - Curve di titolazione di 25 ml di soluzione di Ca^{2+} 0.010 M, con soluzione standard 0.02 M di H_2EDTA^{2-} , in un tampone 0.6 M NH_3 | 0.1 M NH_4^+ di $pH \approx 10$.

Nel grafico è visualizzata la curva rappresentante il $-\log$ della costante condizionale del complesso $CaNET^-$, che individua sulla curva di titolazione $\log[Ca']$ vs. V_t , il punto di transizione del NET sotto le condizioni della titolazione.,

$$-\log(\beta'_1)_{\text{In}} - 1 < \log[M'] < -\log(\beta'_1)_{\text{In}}$$

condizionale della reazione del catione metallico con l'acido poliamminocarbossilico, e non deve quindi essere rivalutato.

Il gruppo In' comprende la forma completamente deprotonata dell'indicatore e tutti i suoi prodotti di protonazione. Il gruppo MIn' comprende, come al solito, il complesso puro MIn ed eventuali complessi acidi e/o basici (e.g., MHIn, M(OH)In). α_{In} e α_{MIn} si valutano esattamente nello stesso modo in cui sono valutati α_{L} e α_{ML} per il legante poliamminocarbossilico, ma, ovviamente, vanno usate le costanti di protonazione dell'indicatore e le costanti di formazione delle specie miste dal complesso MIn. Per esempio, un modo molto conveniente di valutare α_{NET} è di usare il grafico logaritmico AcidoBase di 1 molare NET di Figura7.4. Infatti, $-\log\alpha_{\text{NET}}$ coincide ad ogni pH con $\log[\text{NET}^{3-}]$. Per esempio, $\alpha_{\text{NET}} = 1$ a $\text{pH} \gtrsim 12$, dove predomina la forma completamente deprotonata NET^{3-} , e aumenta velocemente al diminuire del pH. A $\text{pH} = 10$, $\alpha_{\text{NET}} = 10^{1.4}$, il che comporta una diminuzione della costante condizionale rispetto alla costante assoluta.

La costante condizionale $(\beta'_1)_{\text{In}}$ ha un significato molto semplice e diretto rispetto al nostro problema. Questo si può vedere meglio riscrivendo l'espressione della costante condizionale in forma logaritmica.

Dall'equazione (7.17') si ha:

$$\log(\beta'_1)_{\text{In}} + \log[M'] = \log \frac{[\text{MIn}']}{[\text{In}']} \quad (7.20)$$

L'indicatore cambia colore al *punto di transizione* quando $[\text{In}'] = [\text{MIn}']$, e ciò evidentemente accadrà quando $\log[M'] = -\log(\beta'_1)_{\text{In}}$.

Quindi, al *punto di transizione* dell'indicatore, $\log[M']$ è uguale al logaritmo della costante condizionale di formazione del complesso metallo indicatore cambiato di segno. Questo è davvero un risultato inaspettatamente semplice.

L'indicatore appropriato per una data titolazione è quello per cui il logaritmo della costante condizionale cambiato di segno è $\cong \log[M']_{\text{eq}}$.

Per esempio, la costante condizionale di formazione del complesso calcio - NET, sotto le condizioni della titolazione di Figura7.2, risulta essere $\log(\beta'_1)_{\text{NET}} \cong 3.8$. Ciò implica che il viraggio del NET si osserverà quando $\log[\text{Ca}'] \cong -3.8$, e cioè prima che sia stato raggiunto il punto equivalente ($\log[\text{Ca}']_{\text{eq}} = -6.1$). Ciò è mostrato visualmente nella Figura7.5, dove è riportata, insieme con la curva di titolazione, anche una curva che rappresenta $-\log(\beta'_1)_{\text{NET}}$. Evidentemente, se il NET è usato come indicatore per il calcio, sotto le condizioni della titolazione di Figura7.2, si otterrà un viraggio molto

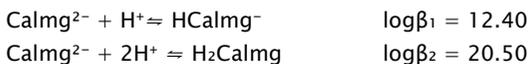
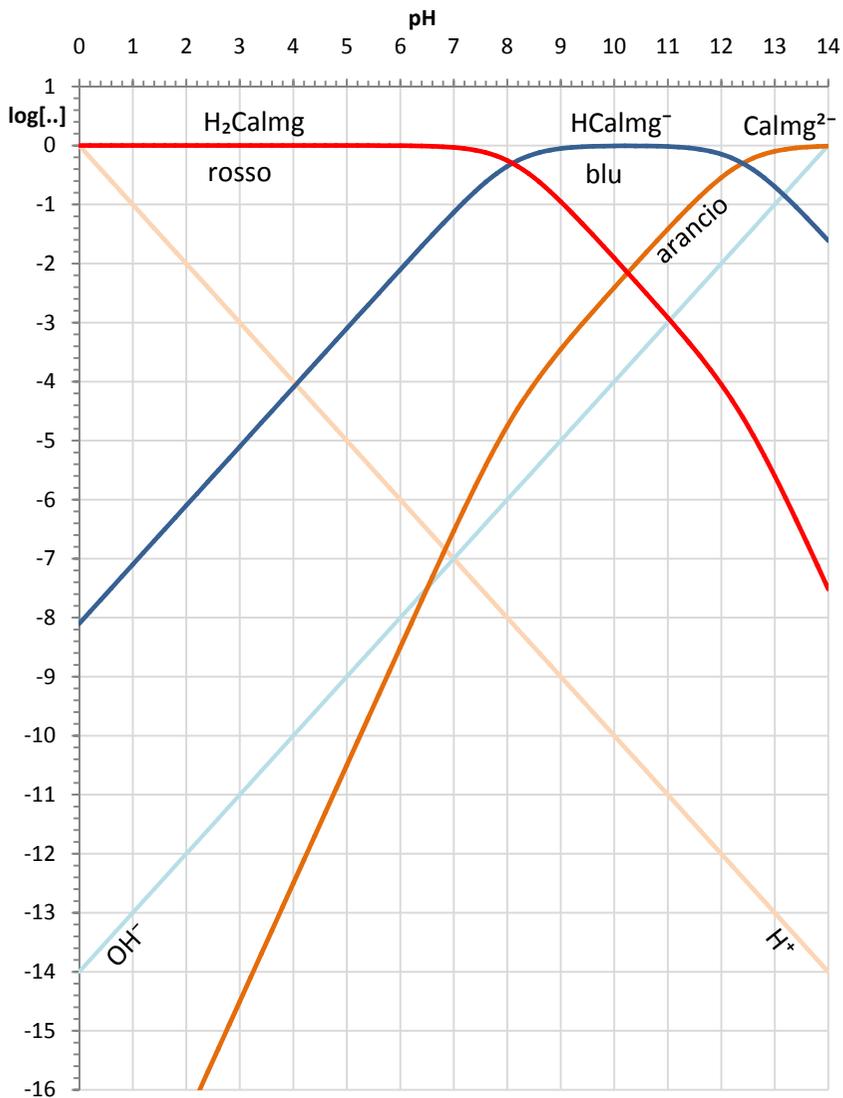


Figura 7.6 - Grafico logaritmico AcidoBase dell'indicatore Calmagite 1 M. La calmagite forma complessi rossi con numerosi metalli.

premature. Per descrivere una tale situazione si dice che il NET non ha, nelle condizioni descritte, una *sensibilità* adeguata per il calcio. In particolare, il NET avrebbe una sensibilità troppo bassa per il calcio e sarebbe quindi richiesto un indicatore con una sensibilità più alta. Si può quindi capire che la sensibilità di un indicatore è connessa con la costante condizionale del complesso metallo - indicatore e aumenta all'aumentare di tale costante. Un indicatore di elevata sensibilità forma complessi molto stabili con il catione titolato e ha un punto di transizione a bassi valori di $[M']$.

Un indicatore, che ha sotto determinate condizioni una sensibilità adeguata per un dato metallo, può nella pratica risultare insoddisfacente, se la velocità con cui si forma il complesso metallo - indicatore e/o la sua reazione con il legante poliamminocarbossilico non sono rapide, sulla scala dei tempi di una titolazione. Infatti, se il complesso dell'indicatore si decompone lentamente, si avrà un passaggio lento dal colore del complesso a quello dell'indicatore libero, e ciò, in pratica, significa che la titolazione sarà arrestata con ritardo. Un tale stato di cose è di solito descritto dicendo che il metallo *blocca* l'indicatore. Per esempio, un caso molto noto è proprio il blocco del NET da parte del calcio, che esclude ogni possibilità di usare il Nero Eriocromo T come indicatore del calcio.

7.1.3 Uso degli indicatori metallocromici

Una difficoltà nell'uso degli indicatori metallocromici può sorgere dal fatto che $\log[M']_{\text{eq}}$ di una titolazione complessometrica con un acido poliamminocarbossilico dipende dalla concentrazione del catione metallico. Infatti, secondo l'equazione (7.16) si ha:

$$\log[M']_{\text{eq}} = \frac{1}{2} \log C_M^0 - \frac{1}{2} \log \beta_1' \quad (7.16)$$

Tuttavia, questa è una difficoltà apparente in quanto una titolazione complessometrica è, nella pratica, eseguita con una concentrazione di metallo fra $\approx 5 \times 10^{-4}$ e $\approx 5 \times 10^{-2}$ molare, il che comporta una variazione di solo ≈ 1 unità logaritmica nel $\log[M']_{\text{eq}}$, intorno al valore calcolato dalla (7.16) assumendo $C_M^0 = 10^{-2}$ molare (che è all'incirca il valore centrale della concentrazione del metallo nell'intervallo fra 5×10^{-4} e 5×10^{-2} molare).

Usando come valore di riferimento $\log C_M^0 = -2$, dalla relazione (7.16) si ha:

$$\log[M']_{\text{eq}} = -1 - \frac{1}{2} \log \beta_1'$$

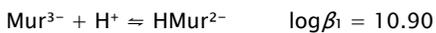
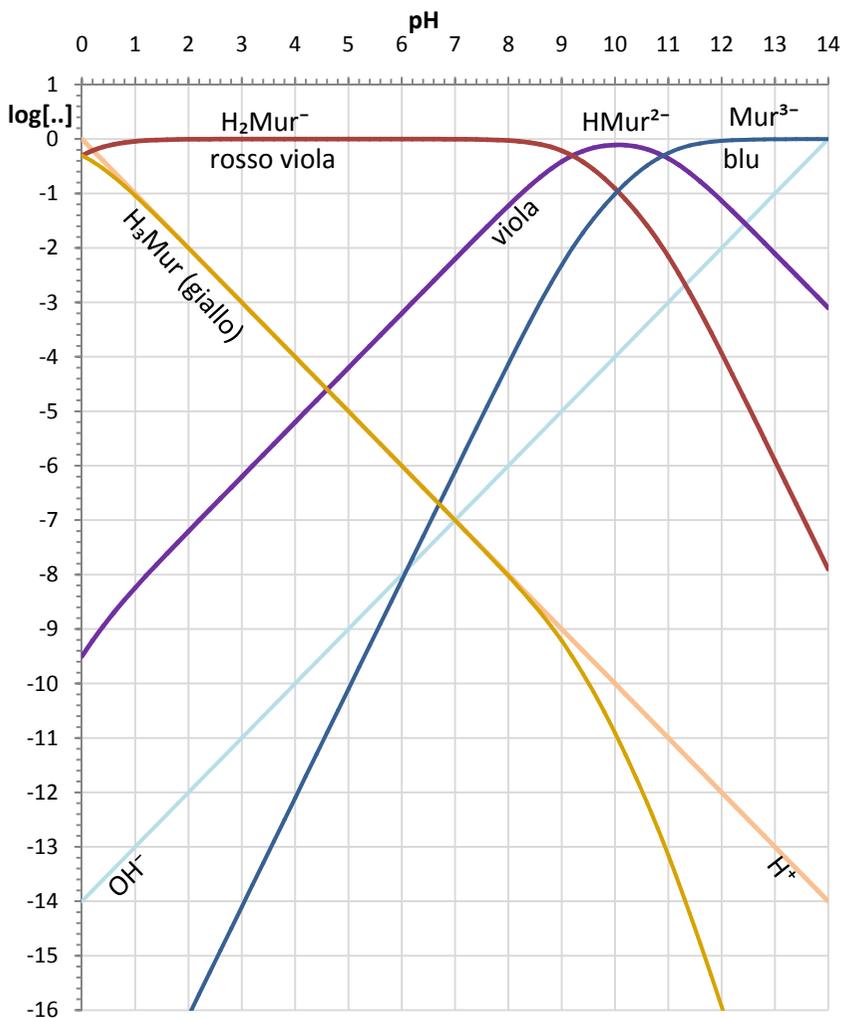


Figura 7.7 - Grafico logaritmico AcidoBase dell'indicatore muresside 1 M. La muresside forma un complesso rosso con calcio e complessi gialli con alcuni cationi dipositivi di transizione.

Poiché l'indicatore appropriato è quello che ha $-\log(\beta'_1)_{\text{In}} \cong \log[M']_{\text{Eq}} + 1$, risulta la seguente relazione (7.21), fra la costante condizionale del complesso del metallo con l'acido poliamminocarbossilico e la costante condizionale del complesso con l'indicatore:

$$(\beta'_1)_{\text{In}} = \sqrt[2]{\beta'_1} \qquad \log(\beta'_1)_{\text{In}} \cong \frac{1}{2} \log \beta'_1 \qquad (7.21)$$

Il significato della (7.21) è che, per la titolazione di un catione metallico con un acido poliamminocarbossilico, è appropriato un indicatore, che formi con il catione titolato un complesso che ha una costante condizionale circa uguale alla radice quadrata della costante condizionale del complesso del catione metallico con l'acido poliamminocarbossilico.

Per esempio, nel caso della titolazione di 0.010 M calcio rappresentata nella Figura 7.2, la costante condizionale di CaEDTA è $\beta'_1 = 1.12 \times 10^{10}$. Secondo il criterio espresso dalla (7.21), sarà necessario un indicatore metallocromico con $(\beta'_1)_{\text{In}} \cong \sqrt{1.12 \times 10^{10}} \approx 10^5$, sotto le condizioni della titolazione.

Durante una titolazione complessometrica si fa un uso interno dell'indicatore metallocromico, che è aggiunto alla soluzione titolata sotto forma di una soluzione diluita o sotto forma solida, diluito in una polvere inerte di NaCl o Na₂SO₄. La concentrazione dell'indicatore nella soluzione titolata non eccede di norma 10⁻⁵ - 10⁻⁶ molare.

La maggior parte degli indicatori metallocromici noti appartiene a pochi tipi strutturali (vedi Appendice 1 per le formule di struttura degli indicatori più comuni). Molti indicatori comuni, come la serie degli Eriocromi e il PAN, appartengono alla famiglia dei coloranti azoici e presentano nella struttura il gruppo azoico -N = N -. Altri indicatori metallocromici, come il pirocatecolo violetto, il cosiddetto ftaleina complexone, la calceina e l'arancio xilenolo risalgono ai tipi strutturali delle ftaleine e sulfonftaleine. Alcuni indicatori, come l'acido salicilico, sulfosalicilico e il tiron, sono semplicemente dei composti fenolici sostituiti e sono utili per applicazioni particolari.

Lo sviluppo delle titolazioni complessometriche per la determinazione di metalli è stato reso possibile dalla sintesi e studio di un nutrito gruppo di indicatori metallocromici di elevata sensibilità. Presentemente, non è lontano dal vero pensare che sia disponibile un indicatore appropriato per quasi ogni catione metallico che può essere titolato con un acido poliamminocarbossilico. Ciò è specialmente vero per l'EDTA ed è probabilmente il principale fattore che ha determinato la larga prevalenza dell'uso dell'EDTA sugli altri acidi poliamminocarbossilici, come si potrà giudicare dalla successiva discussione.

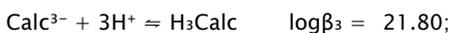
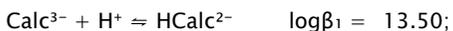
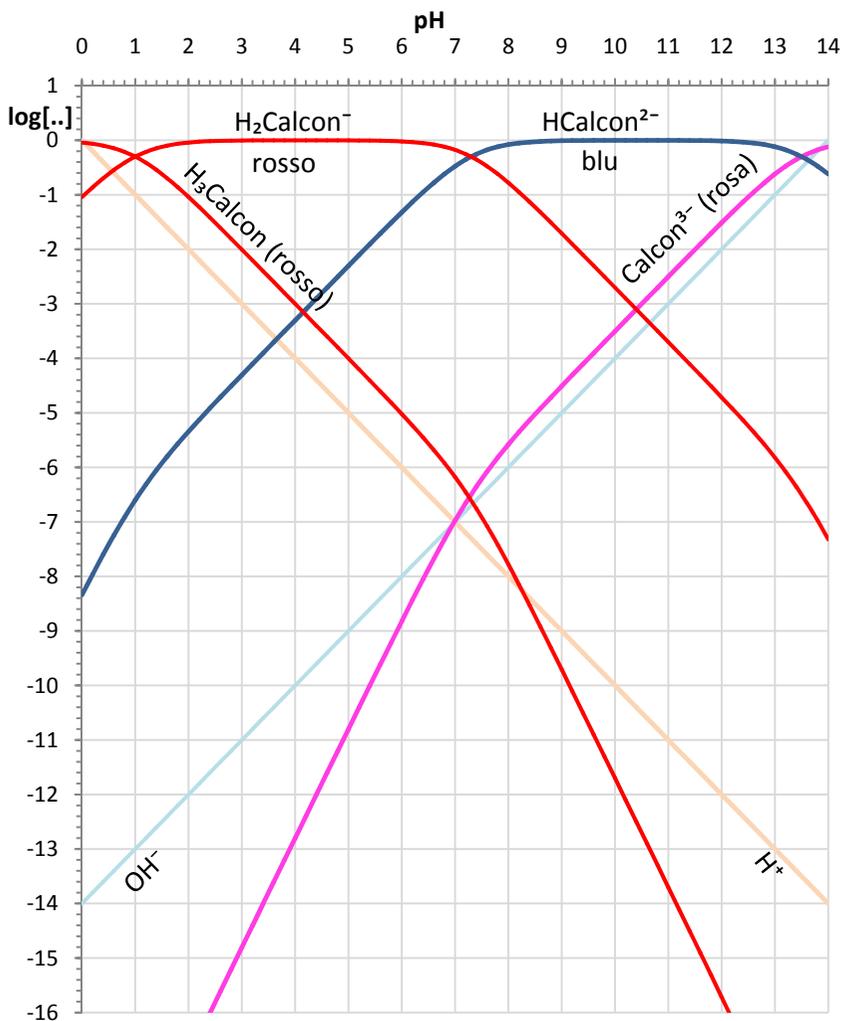


Figura 7.8 - Grafico logaritmico AcidoBase dell'indicatore calcon 1 M. Il calcon forma un complesso rosso con calcio e complessi rosa con alcuni cationi dipositivi di transizione.

Conoscere la struttura dell'indicatore non è indispensabile per il suo uso. Tuttavia, è necessario, secondo quanto detto nel paragrafo precedente, conoscere le costanti di protonazione dell'indicatore e i colori delle sue varie forme protonate. Questi dati servono per calcolare la costante condizionale del complesso del catione metallico target con l'indicatore e per stabilire i colori fra cui avverrà il viraggio.

Com'è stato dimostrato sopra, la maniera più produttiva di riportare le proprietà AcidoBase di un indicatore è di fornire un grafico logaritmico AcidoBase, come quello di Figura 7.4, costruito per una concentrazione 1 molare dell'indicatore, e in cui sono riportati i colori delle diverse forme protonate. Un tale grafico fornisce una visione immediata delle proprietà AcidoBase dell'indicatore e serve anche per leggere e valutare rapidamente il valore di α_{in} a un dato pH. Ciò allevia di molto il tedio dei calcoli algebrici che si devono eseguire per stabilire se un dato indicatore ha una sensibilità appropriata per un dato metallo. Il solo inconveniente di questa procedura è lo spazio occupato. Cionondimeno nelle Figure 7.6, 7.7, 7.8, 7.9 e 7.10 sono presentati i grafici logaritmici AcidoBase degli indicatori metallocromici di uso più frequente, che verranno impiegati per leggere α_{in} negli esempi che seguono, alleggerendo di molto i calcoli e i dati da fornire per ogni esempio. Di solito, l'unico altro dato che è necessario fornire è la costante di formazione e il colore del complesso dell'indicatore con un dato catione target e, in casi particolari, le costanti di formazione e i colori di eventuali specie miste.

La muresside, Figura 7.7, è stato il primo indicatore usato per la determinazione diretta del calcio con EDTA. La titolazione è eseguita a $\text{pH} \approx 12$, alcalinizzando il campione con 2 molare NaOH. L'aggiunta di una piccola quantità di muresside sviluppa un colore salmone che cambia a porpora alla fine della titolazione. Anche il calcon, Figura 7.8, può essere usato per la determinazione del calcio a pH maggiori di dodici. Il viraggio dal rosso al blu è molto più netto di quello della muresside, e il calcon ha praticamente sostituito la muresside come indicatore del calcio.

Il Nero Eriocromo T è senz'altro l'indicatore più popolare. Adattando opportunamente l'ambiente di titolazione, serve sia per la determinazione del magnesio che di cationi dipositivi di metalli di transizione come zinco, cadmio e piombo in ambiente ammoniacale. Il rame, il nickel, il cobalto, il ferro(III) e l'alluminio bloccano il NET, anche se presenti in tracce. Quando possibile, il blocco del NET può essere evitato aggiungendo cianuro alla soluzione che maschera gli elementi bloccanti.

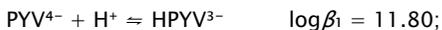
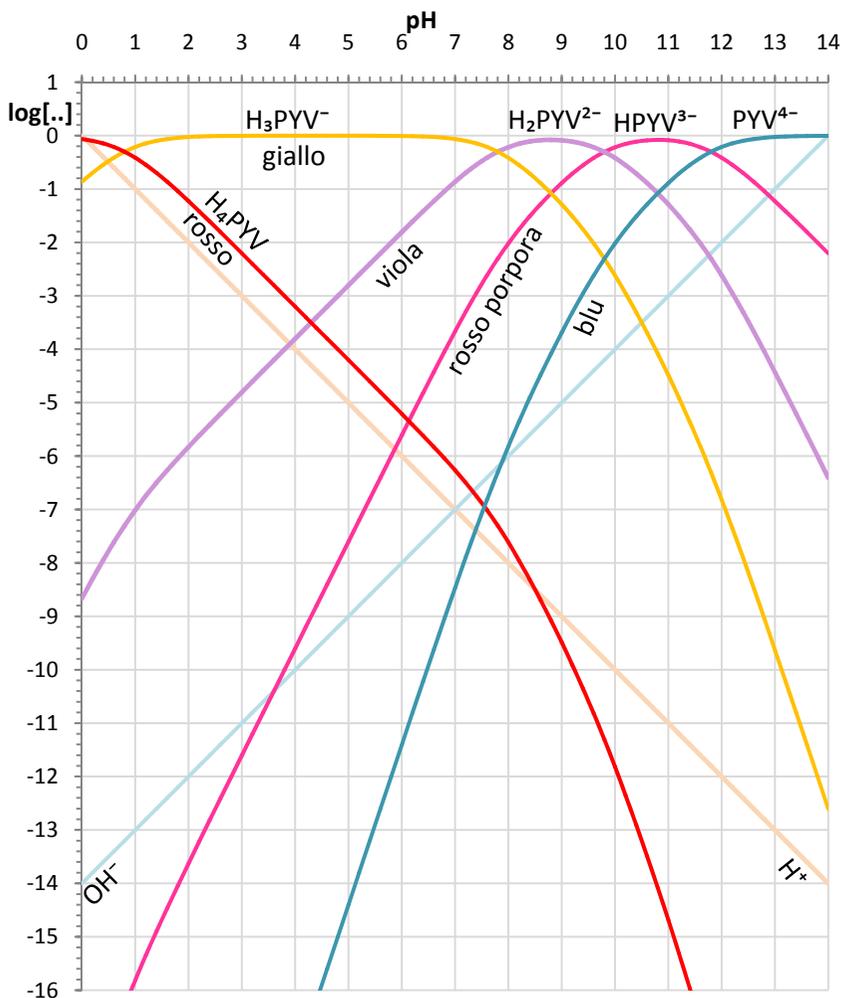
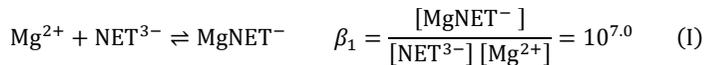


Figura 7.9 - Grafico logaritmico AcidoBase dell'indicatore pirocatecolo violetto 1 M. Il violetto di pirocatecolo forma complessi blu con numerosi cationi dipositivi di transizione.

La calmagite, Figura7.6, è un ottimo sostituto del NET. Anche il pirocatecolo violetto, Figura7.9, può essere sostituito al NET in molte titolazioni con EDTA a pH alcalini ed è meno sensibile al blocco da parte di metalli pesanti. Il cambiamento di colore è da blu a viola. Tuttavia il campo di applicazione elettivo del pirocatecolo violetto è la determinazione di metalli pesanti come Bi^{3+} , e Th^{4+} in ambiente nettamente acido, a pH fra 1 e 2. Il cambiamento di colore è da blu a giallo. Il PAN, Figura7.10, è usato come indicatore nella retrotitolazione dell'EDTA con soluzione standard di Cu^{2+} in ambiente acido.

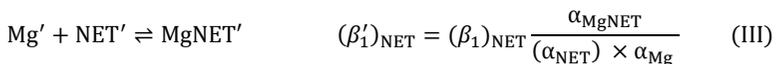
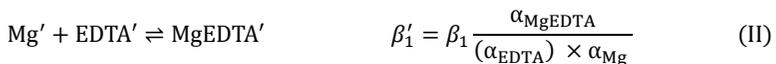
ESEMPIO I

Il Nero Eriocromo T è proposto come indicatore per la titolazione di Mg^{2+} con una soluzione standard 0,02 M di EDTA, in un ambiente di pH ≈ 10 , costituito da un tampone 5 M NH_3 + 1 M NH_4^+ . La costante di formazione del complesso MgNET^- , che è di colore rosso, è:



Considerato che la costante di formazione del complesso MgEDTA^{2-} è $10^{8.83}$, la costante di formazione dell'idrossocomplesso $\text{Mg}(\text{OH})^+$ è $10^{2.58}$ e che quella degli aminocomplessi $\text{Mg}(\text{NH}_3)^{2+}$, $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Mg}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ sono rispettivamente $10^{0.23}$, $10^{0.08}$ e $10^{-0.30}$, valuta se il Nero Eriocromo T è un indicatore appropriato per la titolazione del magnesio con EDTA sotto le condizioni descritte. Usa le Figure 6.6 e 7.4 per valutare α_{EDTA} e α_{NET} .

A pH = 10, il NET è un possibile indicatore per il magnesio, poiché il suo complesso è di colore rosso mentre la forma libera dell'indicatore (HNET^{2-}) è blu. Per vedere se il viraggio avverrà in prossimità del punto equivalente, si deve considerare che nella soluzione hanno luogo le due reazioni fra gruppi (II) e (III), e di queste devono essere valutate le costanti condizionali:



Ciò come al solito implica una serie di noiosi calcoli algebrici che servono per calcolare i coefficienti alfa. Questi sono notevolmente abbreviati leggendo α_{EDTA} dalla Figura6.6 e α_{NET} dalla Figura7.4.

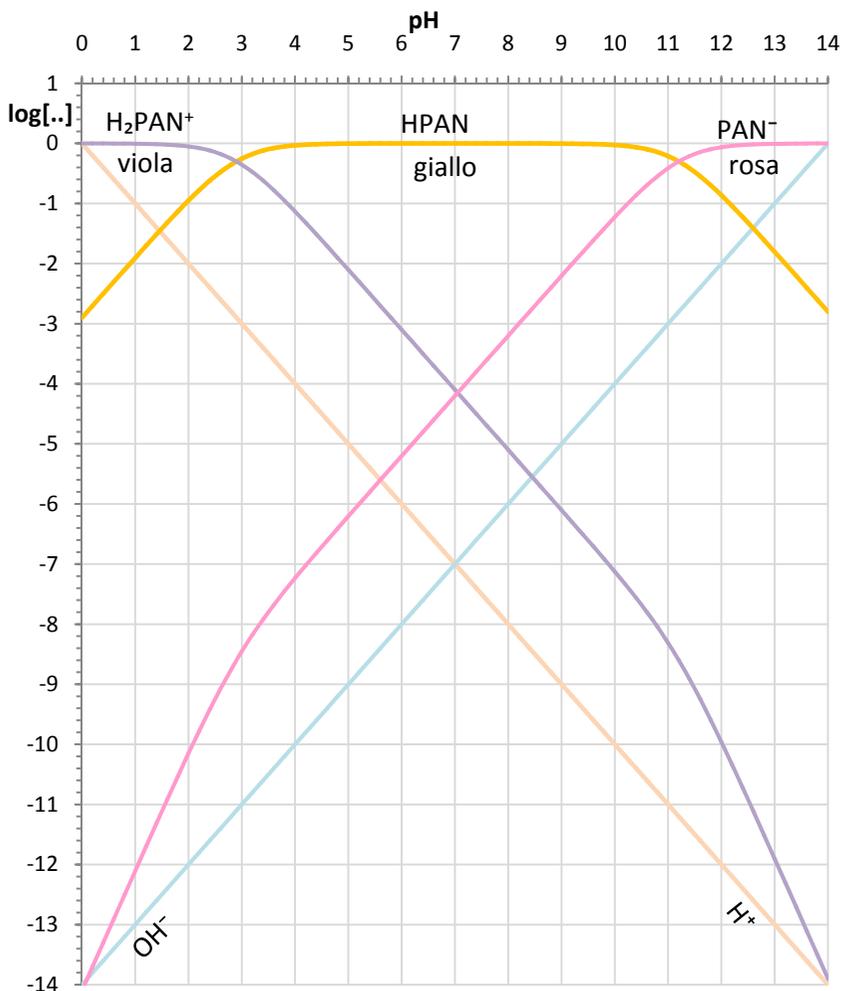


Figura 7.10 - Grafico logaritmico AcidoBase dell'indicatore PAN 1 M. Il PAN forma complessi rossi con Bi³⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Th⁴⁺, In³⁺.

Si ha:

$$-\log\alpha_{\text{EDTA}} = -0.37 \xrightarrow{\text{yields}} \alpha_{\text{EDTA}} = 2.34 \quad (\text{IV})$$

$$-\log\alpha_{\text{NET}} = -1.37 \xrightarrow{\text{yields}} \alpha_{\text{NET}} = 23.4 \quad (\text{V})$$

Resta quindi solo da valutare α_{Mg} , e ciò è fatto algebricamente usando le costanti di formazione dell'unico idrossocomplesso e degli aminocomplessi del magnesio. Si ha:

$$\alpha_{\text{Mg}} = 1 + 10^{2.58}[\text{OH}^-] + 10^{0.23}[\text{NH}_3] + 10^{0.08}[\text{NH}_3]^2 + 10^{-0.3}[\text{NH}_3]^3 = 102 \quad (\text{VI})$$

Poiché, a pH = 10, non sono formati complessi misti si può assumere:

$$\alpha_{\text{MgEDTA}} = \alpha_{\text{MgNET}} = 1 \quad (\text{VII})$$

Dalle relazioni (II) e (III) si ottiene infine:

$$\beta'_1 = 10^{8.83} \frac{1}{2.34 \times 102} = 2.83 \times 10^6$$

$$(\beta'_1)_{\text{NET}} = 10^7 \frac{1}{23.4 \times 102} = 4.2 \times 10^3$$

Se si assume una concentrazione di magnesio di 0.010 molare, $\log[\text{Mg}']_{\text{eq}} \cong -4.2$, mentre il punto di transizione del NET è a $\log[\text{Mg}'] = -\log(\beta'_1)_{\text{NET}} = -3.6$. In astratto, il punto di transizione capita ≈ 0.6 unità logaritmiche prima del punto equivalente. Tuttavia, considerato che la completa distruzione del complesso MgNET' avviene ≈ 1 unità logaritmica oltre il punto di transizione (cioè quando il rapporto $[\text{MIn}']/[\text{In}'] \cong 0.1$ nell'equazione (7.20)), si può concludere che il NET è un indicatore appropriato per la titolazione del magnesio con EDTA sotto le condizioni descritte.

Ciò si può anche dedurre dalla Figura 7.11, in cui è presentata una simulazione della titolazione descritta, che è di grande importanza pratica.

Prego nota che la costante condizionale del complesso del magnesio con l'indicatore aumenta al progredire della titolazione, a causa della diminuzione del coefficiente α_{Mg} dovuta alla diminuzione per diluizione di $[\text{NH}_3]$.

////

ESEMPIO II

Il Nero Eriocromo T è instabile in soluzione, probabilmente a causa della presenza nella molecola sia di un gruppo nitro ossidante che di un gruppo azoico riducente. La calmagite deriva dal NET per sostituzione del gruppo nitro con un gruppo metile ed è stabile in soluzione. La costante di formazione del complesso

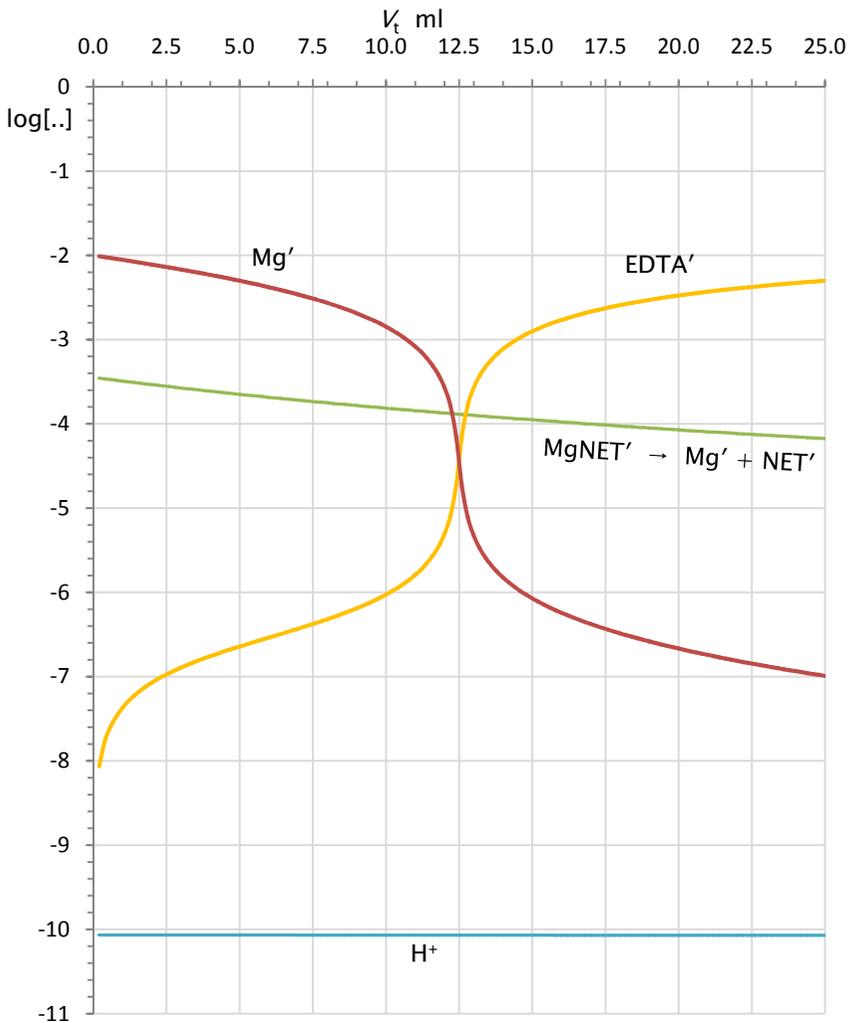
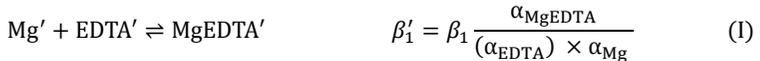


Figura 7.11 – Titolazione di 25 ml di 0.010 molare Mg^{2+} con EDTA 0.02 molare, a $pH \approx 10$, in un tampone 5 M NH_3 + 1 M NH_4^+ . Si può vedere che il NET è un indicatore appropriato per la titolazione (vedi ESEMPIO I). La curva con etichetta $MgNET' \rightarrow Mg' + NET'$ rappresenta il punto di transizione del NET (i.e., $-\log(\beta')_{NET}$).

Una diminuzione della concentrazione del tampone sarebbe molto appropriata per aumentare la pendenza della curva di titolazione al punto equivalente.

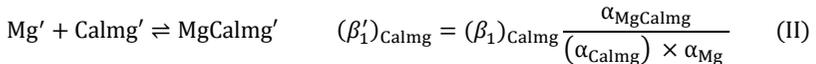
della calmagite con il Magnesio è $\beta_1=10^{8.1}$. Valuta se la calmagite è un sostituto appropriato per la titolazione del magnesio con EDTA sotto le stesse condizioni descritte nell'Esempio I.

Rispetto al caso esposto nell'Esempio I, la costante condizionale del complesso MgEDTA^{2-} non è modificata poiché l'ambiente non è stato modificato. Quindi, per la reazione fra gruppi (I):



si ha ancora $\beta_1' = 2.83 \times 10^6$.

Occorre solo valutare la costante condizionale della reazione fra gruppi (II):



Poiché il coefficiente $\alpha_{\text{Mg}} = 102$ non è modificato rispetto all'ESEMPIO I e $\alpha_{\text{MgCalmg}} = 1$, è necessario solo valutare α_{Calmg} . Dalla Figura7.6 si ha:

$$-\log \alpha_{\text{Calmg}} = -2.4 \xrightarrow{\text{yields}} \alpha_{\text{Calmg}} = 251 \quad (\text{V})$$

e quindi:

$$(\beta_1')_{\text{Calmg}} = 10^{8.1} \frac{1}{251 \times 102} = 5 \times 10^3$$

Poiché $-\log (\beta_1')_{\text{Calmg}} = -3.7$ e $\log[\text{Mg}']_{\text{eq}} \cong -4.2$ (per una concentrazione di magnesio di 0.01 molare) si può dedurre che la calmagite è un ottimo sostituto del NET, per la titolazione del magnesio con EDTA sotto le condizioni descritte (sempre tenendo conto che il colore blu puro della calmagite appare oltre il punto di transizione). La situazione è molto simile a quella della Figura7.11.

////

7.1.4 Pendenza della curva di titolazione ed errore sistematico di titolazione.

Per quanto attentamente si possa scegliere l'indicatore metallocromico da usare in una titolazione complessometrica visuale, è utile prendere atto che la titolazione non verrà, praticamente mai, arrestata in un punto coincidente con il punto equivalente. Ciò deve risultare chiaro dalla discussione del pre-

cedente paragrafo. Un tale stato di cose implica che fra il valore di $\log[M']$ al punto di arresto, $\log[M']_{\text{arr}}$, e il valore di $\log[M']$ al punto equivalente, $\log[M']_{\text{eq}}$, vi sia sempre una differenza, $\Delta\log[M']$, così definita:

$$\Delta\log[M'] \stackrel{\text{def}}{=} \log M'_{\text{eq}} - \log M'_{\text{arr}}$$

Se noi titoliamo oltre il punto equivalente, $\Delta\log[M']$ è positivo e ciò implica che un volume di titolante, ΔV ml, è stato aggiunto in più rispetto a quello richiesto per raggiungere il punto equivalente. Ovviamente ciò si traduce in un errore in eccesso sulla concentrazione dell'analita determinata dalla titolazione. Il contrario succede se la titolazione è arrestata prima del punto equivalente. In generale, una volta scelto l'indicatore e l'ambiente di titolazione, sarà relativamente facile valutare $\Delta\log[M']$, se i necessari dati sono disponibili. Tuttavia, il valore di $\Delta\log[M']$, in sé e per sé, non dice molto sull'entità dell'*errore sistematico* che si commette a causa di un arresto tardivo o prematuro della titolazione. Molto più utile sarebbe il valore di ΔV corrispondente a un dato $\Delta\log[M']$. Infatti, se ΔV è minore della precisione della buretta, $(\Delta V)_{\text{bur}}$, noi possiamo ritenere che l'arresto della titolazione, in un punto diverso dal punto equivalente, non produce un errore rivelabile e la titolazione si può ritenere esente da errore sistematico. Una comune buretta manuale può avere $(\Delta V)_{\text{bur}} = \pm 0.05$ ml. In tal caso noi diremo che *l'errore di titolazione è sotto il controllo della buretta*. Per contro, se $\Delta V > (\Delta V)_{\text{bur}}$, la titolazione è affetta da un errore sistematico rivelabile e diremo che *l'errore di titolazione è sotto il controllo dell'indicatore*. Si deve capire che è opportuno avere un fattore che consenta di convertire un dato $\Delta\log[M']$ nel corrispondente ΔV .

Tale fattore di conversione sarà chiamato ξ' (leggi: csi segnato) ed è definito dalla relazione (7.22):

$$\Delta V_t = - \frac{\Delta\log[M']}{\xi'} \quad (7.22)$$

Evidentemente, affinché la relazione (7.22) sia dimensionalmente corretta, ξ' deve avere le dimensioni di unità di $\log[M']$ per millilitro (ossia ml^{-1}). Com'è possibile intuire dalle sue dimensioni, ξ' è connesso con la pendenza della curva di titolazione. Strettamente, infatti, ξ' nell'equazione (7.22) coincide con il valore medio della pendenza della curva di titolazione, $\log[M']$ vs. V , nell'intervallo di $\log[M']$ fra il punto di arresto e il punto equivalente (cioè nell'intervallo $\Delta\log[M']$).

Prego nota che la pendenza della curva di titolazione $\log[M']$ vs. V_t , relativa a una titolazione diretta di un catione con un acido poliamminocarbossilico è sempre negativa. Poiché non è possibile derivare un'espressione ragionevolmente semplice di ξ' in funzione delle variabili di una titolazione complessometrica, la relazione (7.22) sarà sostituita con la relazione (7.23), in cui a ξ segnato è stato sostituito ξ_{\max} , che rappresenta la pendenza della curva di titolazione al punto equivalente:

$$\Delta V_t \cong - \frac{\Delta \log [M']}{\xi_{\max}} \quad (7.23)$$

Naturalmente il valore di ΔV_t calcolato dalla (7.23) è inferiore, in una certa misura, a quello reale, che sarebbe calcolato dalla (7.22) in quanto $-\xi_{\max} > -\xi'$. La differenza aumenta man mano che il punto di arresto e il punto equivalente divergono. Tuttavia, la (7.23) è molto utile per avere in maniera semplice e intuitiva una stima dell'errore di titolazione, a patto di tener presente che il suo uso inevitabilmente conduce a una certa sottostima di ΔV_t , che, tuttavia, non è drammatica, se il punto di arresto è vicino al punto equivalente.

Il vantaggio di sostituire la relazione (7.23) alla (7.22) dipende dal fatto che è possibile correlare ξ_{\max} alle variabili della titolazione complessometrica.

Infatti, si ha:

$$-\xi_{\max} = \frac{0.22(\beta_1' C_M^0)^{1/2}}{V_{\text{eq}}} = 0.22 \frac{C_L^0}{V_0} \sqrt{\frac{\beta_1'}{C_M^0}} \quad (7.24)$$

La relazione (7.24) è valida per valori della costante condizionale $> 10^6$, che è una condizione che è sempre verificata per una titolazione analitica.

L'errore sistematico di titolazione può semplicemente essere espresso come ΔV_t . Sostituendo la relazione (7.24) nella (7.23) si ha allora:

$$\Delta V_t \cong 4.5 \times \frac{V_0}{C_L^0} \sqrt{\frac{C_M^0}{\beta_1'}} \Delta \log [M'] \quad (7.25)$$

Sotto condizioni tipiche ($V_0 = 25$ ml, $C_L^0 = 0.02$ molare, $C_M^0 = 0.01$ molare e $\beta_1' = 10^8$), il fattore di $\Delta \log[M']$ nell'equazione (7.25) vale 0.056 ml. Ciò implica che è commesso un errore pari circa al volume di una goccia di titolante, se, sotto le condizioni dette, la titolazione è arrestata entro ± 1 unità logaritmica dal punto equivalente. Poiché $V_{\text{eq}} = C_M^0 V_0 / C_L^0 = 12.5$ ml, nelle condizioni descritte, ciò comporta all'incirca un errore percentuale sulla con-

concentrazione del metallo di $100 \times \Delta V / V_{\text{eq}} = 100 \times 0.056 / 12.5 \cong 0.5\%$. Un errore di 0.5 % sulla concentrazione di un catione metallico determinata volumetricamente è un ragionevole standard di accuratezza e fornisce una giustificazione al fatto, in precedenza menzionato, che, in una titolazione complessometrica con un legante poliamminocarbossilico, occorre evitare che il valore della costante condizionale scenda di molto sotto a circa 10^8 . Infatti, in tal caso, a parità di altri fattori, ξ_{max} diminuisce e l'errore sistematico di titolazione aumenta.

Combinando le precedenti relazioni, si può anche ricavare la seguente espressione (7.26):

$$\text{Errore}\% = 100 \frac{\Delta V_t}{V_{\text{eq}}} \cong \frac{100 \times \Delta \log [M']}{0.22(\beta_1' C_M^0)^{1/2}} = 455 \frac{\Delta \log [M']}{(\beta_1' C_M^0)^{1/2}} \quad (7.26)$$

che consente il calcolo diretto dell'errore percentuale sulla concentrazione del metallo, senza passare per la preventiva valutazione di ΔV e del volume equivalente. Secondo l'equazione (7.26), l'errore percentuale sulla concentrazione del metallo dipende solo dal prodotto della concentrazione del metallo per la costante condizionale del complesso ML.

Se $C_M^0 = 0.01$ molare e $\beta_1' = 10^8$, il fattore che moltiplica $\Delta \log [M']$ nell'equazione (7.26) vale 0.455.

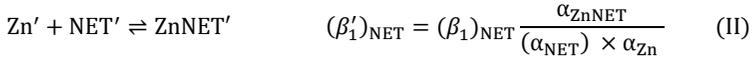
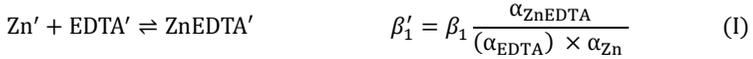
Se l'arresto avviene entro ± 1 unità di $\log [M']$ dal punto equivalente, per mantenere l'errore percentuale sul metallo titolato al di sotto di 1%, è necessario che $\beta_1' \times C_M^0 > 10^{5.3}$. Ciò implica che, se il catione titolato ha una concentrazione tipica di 0.010 M, la costante condizionale deve essere $\geq 10^{7.3}$. Questa è una nuova conferma che, se si desiderano risultati accurati, la costante condizionale non deve essere inferiore a $\approx 10^8$.

ESEMPIO I

Considera, alla luce di quanto detto sopra, la titolazione di 100 ml di un campione 0.001 M di zinco con una soluzione standard 0.02 M di EDTA usando come indicatore il Nero Eriocromo T. Supponi che la soluzione venga tamponata a pH = 9.3 con un tampone 0.1 molare $\text{NH}_3 + 0.1$ molare NH_4^+ . La costante di formazione del complesso ZnEDTA^{2-} è $\beta_1 = 10^{16.5}$ e la costante del complesso ZnNET^- , che è di colore rosso, è $(\beta_1)_{\text{NET}} = 10^{12.3}$. Calcola $\log [\text{Zn}']_{\text{eq}}$ e l'errore sistematico di titolazione assumendo che la titolazione venga arrestata quando il 90% dell'indicatore è stato convertito nella forma libera (HNET^{2-}) di colore blu.

Usa le Figure 6.6 e 7.4 per valutare α_{EDTA} e α_{NET} .

Per valutare se questa titolazione è analiticamente favorevole occorre preventivamente calcolare le costanti condizionali delle reazioni fra gruppi (I) e (II):



Ciò richiede, in sostanza, la valutazione di tre coefficienti alfa e cioè α_{Zn} , α_{NET} e α_{EDTA} . Infatti, si può assumere che α_{ZnNET} e α_{ZnEDTA} siano unitari poiché, al pH considerato, non sono formati in concentrazione apprezzabile né complessi basici né complessi acidi (vedi Figura 6.9).

$\alpha_{\text{EDTA}} = 7.7$ e $\alpha_{\text{NET}} = 125$ sono subito valutati rispettivamente dalle Figure 6.6 e 7.4. α_{Zn} si calcola sommando i contributi delle reazioni collaterali di idrolisi dello zinco e di formazione di amminocomplessi. Si ha:

$$\alpha_{\text{Zn}} = 1 + 10^{5.0} \times 10^{-4.7} + 10^{11.1} 10^{-9.4} + 10^{13.6} 10^{-14.1} + 10^{14.8} 10^{-18.8} + 10^{3.28} \times 10^{-1} + 10^{4.88} 10^{-2} + 10^{7.43} 10^{-3} + 10^{9.65} 10^{-4} = 4.8 \times 10^5$$

Prego nota che il coefficiente α_{Zn} si poteva anche semplicemente leggere dalla Figura 6.19.

Si possono ora calcolare le costanti condizionali delle reazioni fra gruppi (I) e (II). Si ha:

$$\beta'_1 = 10^{16.5} \frac{1}{7.7 \times 4.8 \times 10^5} = 8.5 \times 10^9$$

$$(\beta'_1)_{\text{NET}} = 10^{12.3} \frac{1}{125 \times 4.8 \times 10^5} = 3.5 \times 10^4$$

$\text{Log}[\text{Zn}']_{\text{eq}}$ si calcola dalla relazione (7.16). Si ha:

$$\text{log}[\text{Zn}']_{\text{eq}} = -4.96 - 1.5 = -6.5$$

Il punto di transizione dell'indicatore è a $\text{log}[\text{Zn}'] = -\text{log}(\beta'_1)_{\text{NET}} = -4.54$. Tuttavia la titolazione non è arrestata al punto di transizione dell'indicatore, ma quando la forma libera dell'indicatore, NET' , predomina sulla forma complessata, ZnNET' , di un fattore ≈ 10 . Dall'equazione (7.20) si può vedere che ciò avverrà circa una unità logaritmica oltre il punto di transizione, e cioè quando:

$$\text{log}[\text{Zn}']_{\text{arr}} = -\text{log}(\beta'_1)_{\text{NET}} - 1 = -5.54$$

Infine:

$$\Delta \text{log}[M'] = \text{log}M'_{\text{eq}} - \text{log}M'_{\text{arr}} = -6.5 + 5.54 \cong -1 \quad (\text{III})$$

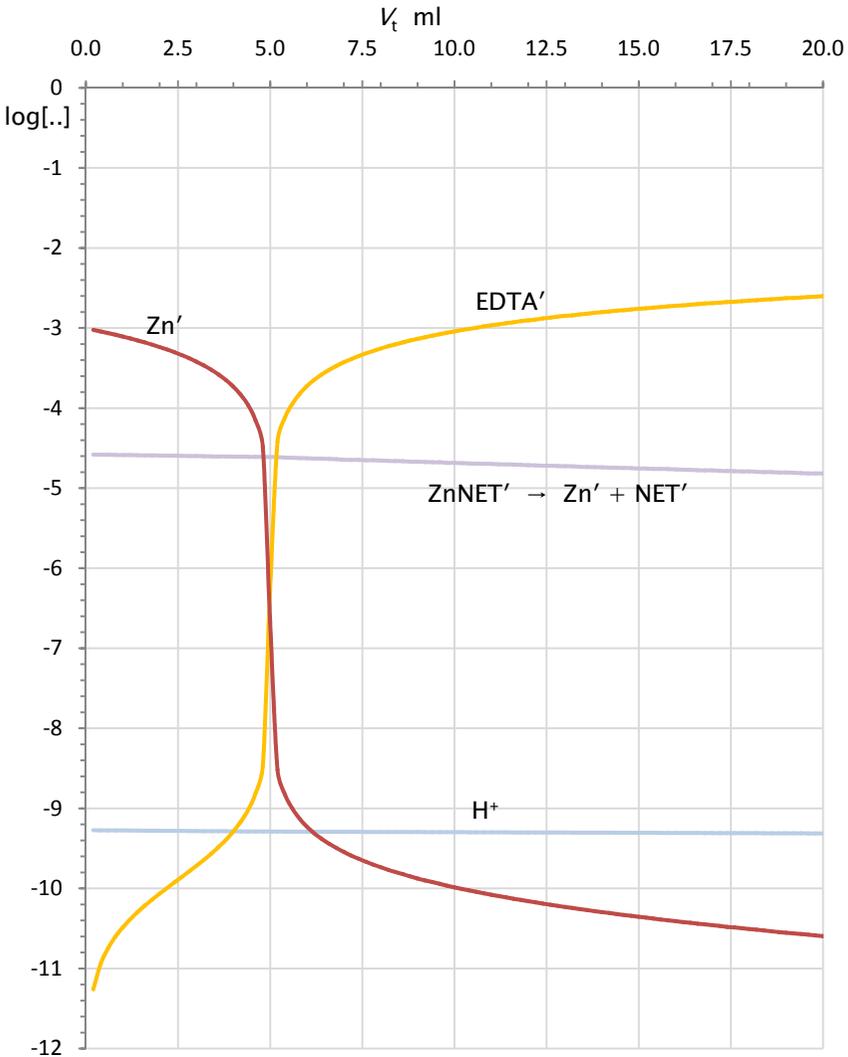


Figura 7.12 - Titolazione di 100 ml di 0.0010 M Zn^{2+} a $pH \approx 9.3$ (tampono 0.1 M NH_3 + 0.1 M NH_4^+) con EDTA 0.02 M. La curva con etichetta $ZnNET' \rightarrow Zn' + NET'$ rappresenta il punto di transizione del NET (i.e., $-\log(\beta'_1)_{NET}$).

La curva di titolazione ha al punto equivalente una pendenza elevata, per cui l'arresto prematuro, circa una unità log prima del punto equivalente, non produce un errore apprezzabile (vedi ESEMPIO I).

Quindi, sotto le condizioni descritte la titolazione dello zinco viene arrestata una unità logaritmica prima del punto equivalente.

La pendenza della curva di titolazione al punto equivalente si calcola dalla relazione (7.24). Si ha:

$$-\xi_{\max} = 0.22 \frac{0.02}{100} \sqrt{\frac{8.5 \times 10^9}{0.001}} = 128 \text{ ml}^{-1} \quad (\text{IV})$$

L'errore sistematico espresso come ΔV_t è quindi soltanto:

$$\Delta V_t \cong - \frac{\Delta \log [M']}{\xi_{\max}} = - \frac{-1}{-128} \approx -0.008 \text{ ml} \quad (\text{V})$$

Se si considera che una comune buretta può avere una precisione di ± 0.05 ml, si può dedurre che il volume di 0.008 ml aggiunto in meno a causa dell'arresto prematuro della titolazione non può essere rilevato. In tal modo si può considerare che la precedente titolazione ha l'errore sotto il controllo della buretta ed è esente da errore sistematico.

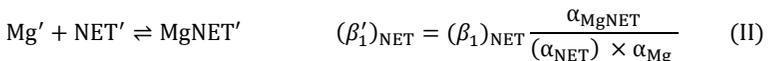
Ciò è confermato dalla Figura 7.12 che rappresenta una simulazione della titolazione descritta.

////

ESEMPIO II

Un campione di 100 ml, contenente circa 1 mM di Mg^{2+} , viene titolato con EDTA ($\beta_1 = 10^{8.83}$) usando come indicatore il NET che forma con il magnesio il complesso MgNET^{2-} di colore rosso ($(\beta_1)_{\text{NET}} = 10^{7.0}$). Il pH della soluzione è tamponato a ≈ 10 con un tampone 0.2 M NH_4Cl + 1 M NH_3 . Il magnesio forma deboli complessi con l'ammoniaca: $\beta_1(\text{MgNH}_3^{2+}) = 10^{0.23}$, $\beta_2(\text{Mg}(\text{NH}_3)_2^{2+}) = 10^{0.08}$, $\beta_3(\text{Mg}(\text{NH}_3)_3^{2+}) = 10^{-0.3}$; e un solo complesso di idrolisi, MgOH^+ con una costante di stabilità di $10^{2.58}$. Valutare $\log[\text{Mg}']_{\text{eq}}$ e l'errore di titolazione assumendo che la titolazione venga arrestata quando il 90% dell'indicatore è nella forma libera di colore blu. Assumi che al pH della titolazione non siano formati complessi acidi e basici. Usa le Figure 6.6 e 7.4 per valutare α_{EDTA} e α_{NET} .

Per valutare le costanti condizionali delle due reazioni fra gruppi (I) e (II):



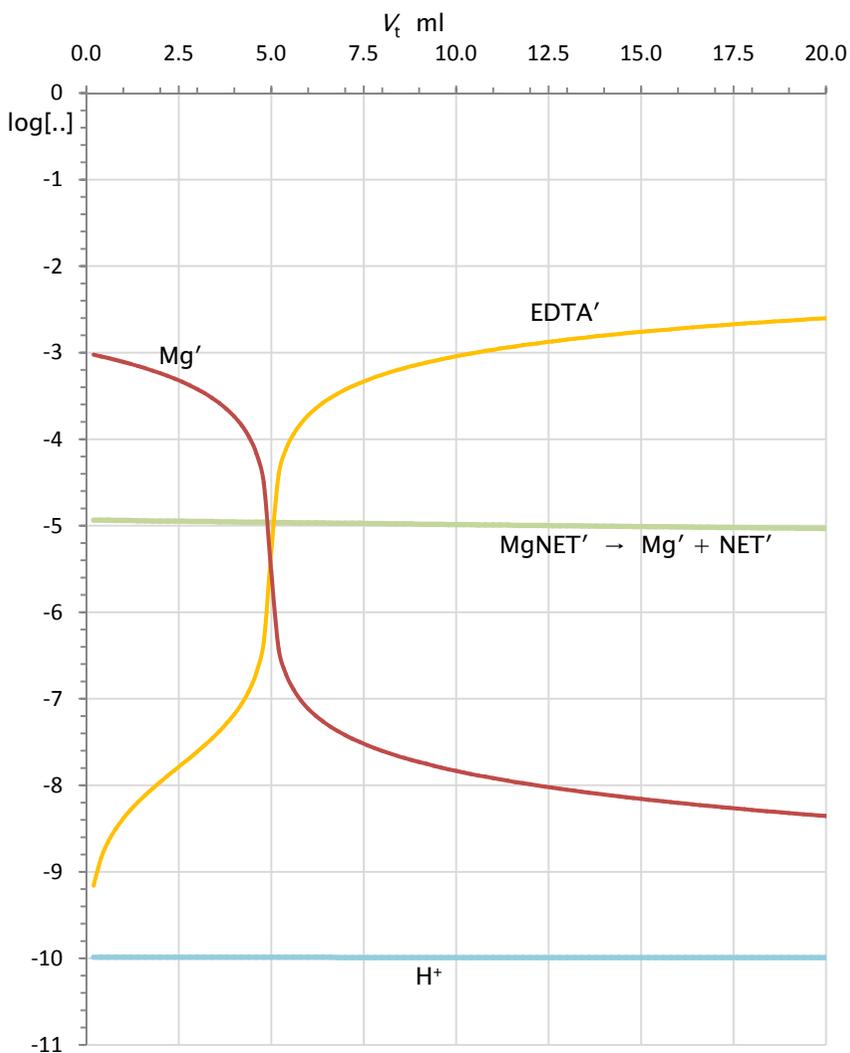


Figura 7.13 - Titolazione di 100 ml di 0.0010 M magnesio (a $\text{pH} \approx 10$, in un tampone 1 M NH_3 + 0.2 M NH_4^+) con EDTA 0.02 molare.

La curva con etichetta $\text{MgNET}' \rightarrow \text{Mg}' + \text{NET}'$ rappresenta il punto di transizione del NET (i.e., $-\log(\beta_1')_{\text{NET}}$).

La titolazione è arrestata dopo il punto equivalente con un errore sul volume di titolante di circa +0.05 ml.

$\alpha_{\text{EDTA}} = 2.34$ e $\alpha_{\text{NET}} = 23.4$, sono subito valutati rispettivamente dalle Figure 6.6 e 7.4.

Resta quindi solo da valutare α_{Mg} , e ciò è fatto algebricamente usando le costanti di formazione dell'unico idrossocomplesso e degli amminocomplessi del magnesio. Si ha:

$$\alpha_{\text{Mg}} = 1 + 10^{2.58}10^{-4} + 10^{0.23}[\text{NH}_3] + 10^{0.08}[\text{NH}_3]^2 + 10^{-0.3}[\text{NH}_3]^2 = 4.4 \quad (\text{III})$$

Le costanti condizionali delle reazioni fra gruppi sono quindi:

$$\beta'_1 = 10^{8.83} \frac{1}{2.34 \times 4.4} = 6.6 \times 10^7$$

$$(\beta'_1)_{\text{NET}} = 10^7 \frac{1}{23.4 \times 4.4} = 9.7 \times 10^4$$

Da questi valori delle costanti condizionali si ha:

$$\log[\text{Mg}']_{\text{eq}} \cong -5.4,$$

$$\log[\text{Mg}']_{\text{arr}} = -\log(\beta'_1)_{\text{NET}} - 1 = -6.0$$

La titolazione è quindi arrestata ≈ 0.6 unità log dopo il punto equivalente:

$$\Delta \log[\text{M}'] = \log M'_{\text{eq}} - \log M'_{\text{arr}} = -5.4 + 6.0 \cong 0.6 \quad (\text{IV})$$

Infine:

$$-\xi_{\text{max}} = \frac{0.22(\beta'_1 C_M^0)^{1/2}}{V_{\text{eq}}} = \frac{0.22(6.6 \times 10^7 \times 0.001)^{1/2}}{5} = 11 \text{ ml}^{-1} \quad (\text{V})$$

L'errore sistematico espresso come ΔV_t è quindi:

$$\Delta V_t \cong -\frac{\Delta \log [\text{M}']}{\xi_{\text{max}}} = \frac{0.6}{11} \approx 0.05 \text{ ml} \quad (\text{VI})$$

Secondo il risultato espresso dalla (VI) viene aggiunta circa una goccia di titolante in più rispetto al volume equivalente teorico, che è 5 ml. Ciò comporta un errore percentuale sul magnesio di $\approx 100 \times 0.05 / 5 \cong 1\%$. Una simulazione della titolazione è presentata nella Figura 7.13.

///

7.2 RetroTitolazioni

Qualunque titolazione diretta di un catione metallico con un legante poliamminocarbossilico può essere trasformata in una retrotitolazione, in cui è usata come titolante una soluzione standard dello stesso catione.

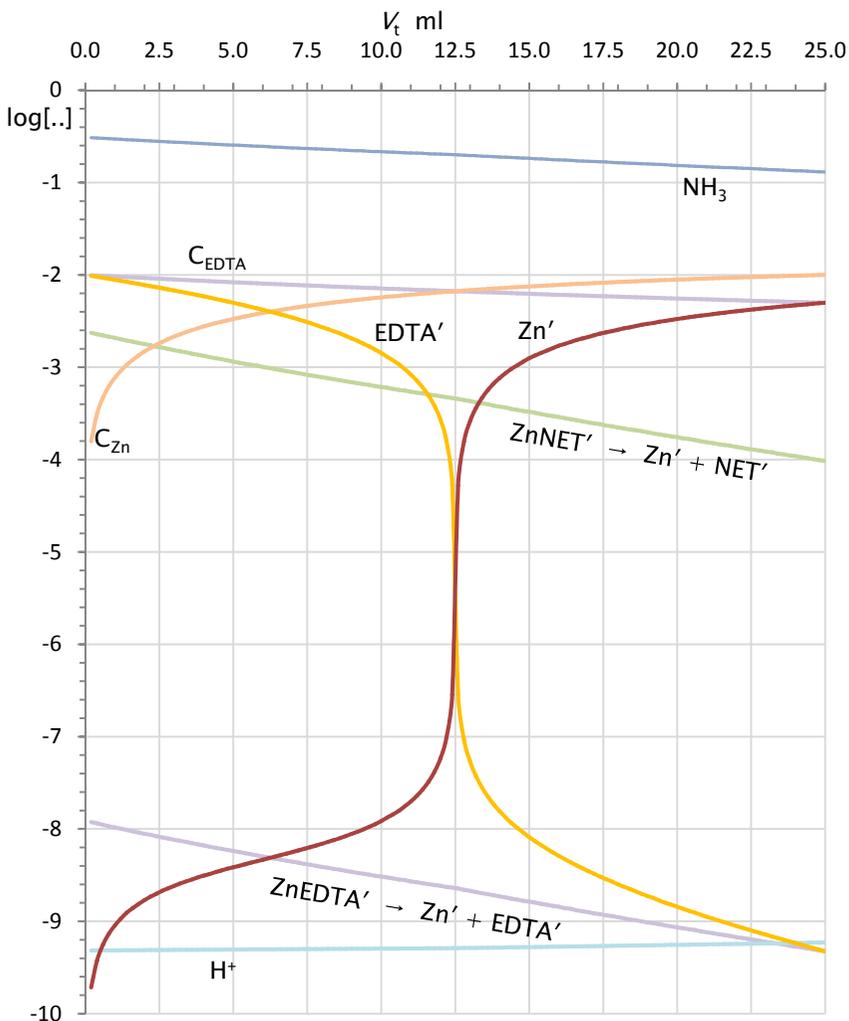


Figura 7.14 - Simulazione della retrotitolazione di 25 ml di soluzione di EDTA 0.010 M, con soluzione standard 0.02 M di Zn^{2+} (in un tampone 0.3 M NH_3 + 0.3 M NH_4^+ di $pH \approx 9.3$). La curva con etichetta $ZnNET' \rightarrow Zn' + NET'$ rappresenta il punto di transizione del NET (i.e., $-\log(\beta'_1)_{NET}$). La curva con etichetta $ZnEDTA' \rightarrow Zn' + EDTA'$ rappresenta $-\log\beta'_1$ del complesso ZnEDTA. Nella figura è mostrato che la concentrazione di NH_3 varia durante la titolazione producendo una variazione delle costanti condizionali.

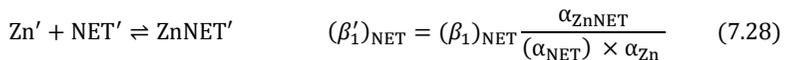
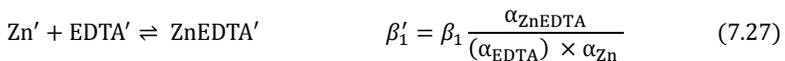
Per esempio, lo zinco può essere determinato con EDTA standard in un ambiente ammoniacale. La stessa determinazione dello zinco può essere eseguita aggiungendo alla soluzione, contenente lo zinco da determinare, un volume misurato di una soluzione standard di EDTA, e quindi, dopo aver regolato l'ambiente di reazione, retrotitolando, con una soluzione standard di zinco l'EDTA in eccesso.

Una retrotitolazione è, quindi, sempre eseguita con due burette, una contenente una soluzione standard dell'acido poliamminocarbossilico e l'altra contenente la soluzione standard di un catione metallico, che è il titolante durante la retrotitolazione. In una retrotitolazione dell'EDTA, il numero di moli dell'analita è determinato dalla differenza fra il numero di moli di EDTA aggiunti e il numero di moli di EDTA in eccesso (rispetto a quelli necessari per complessare il catione titolato) determinati dalla retrotitolazione.

Per la retrotitolazione, si può usare lo stesso indicatore usato nella titolazione diretta, ma il cambiamento di colore sarà inverso. Per esempio, il Nero Eriocromo T è un ottimo indicatore per la titolazione diretta dello zinco in ambiente ammoniacale e può anche essere usato per la retrotitolazione dell'EDTA con lo zinco, ma il cambiamento di colore sarà dal blu al rosso.

La chimica che si svolge nella soluzione retrotitolata è la stessa della titolazione diretta.

Per esempio, nella retrotitolazione dell'EDTA con una soluzione standard di zinco, in presenza di Nero Eriocromo T, occorre sempre considerare le due reazioni fra gruppi (7.27) e (7.28) e le corrispondenti costanti condizionali:



La retrotitolazione dell'EDTA con una soluzione standard di Zn^{2+} , che inverte il processo diretto di titolazione dello zinco con EDTA, in presenza di NET come indicatore, è rappresentata nella Figura 7.14. 12.5 ml di una soluzione standard 0.02 M di EDTA, misurati con una buretta, sono stati mescolati con un egual volume di un tampone 0.6 molare NH_3 + 0.6 molare NH_4^+ (pH \cong 9.3) e, quindi, retrotitolati con una soluzione standard 0.02 molare di Zn^{2+} .

Dalla figura, si può vedere che al punto equivalente, a 12.5 ml, $\log[\text{Zn}']_{\text{eq}} = \log[\text{EDTA}']_{\text{eq}} \cong -5.4$. $\log[\text{Zn}']_{\text{eq}}$ e $\log[\text{EDTA}']_{\text{eq}}$ si calcolano, dalla costante condizionale, β_1' , della reazione (7.27), praticamente nello stesso modo della titolazione diretta. Nel caso della Figura 7.14, β_1' aumenta durante la titola-

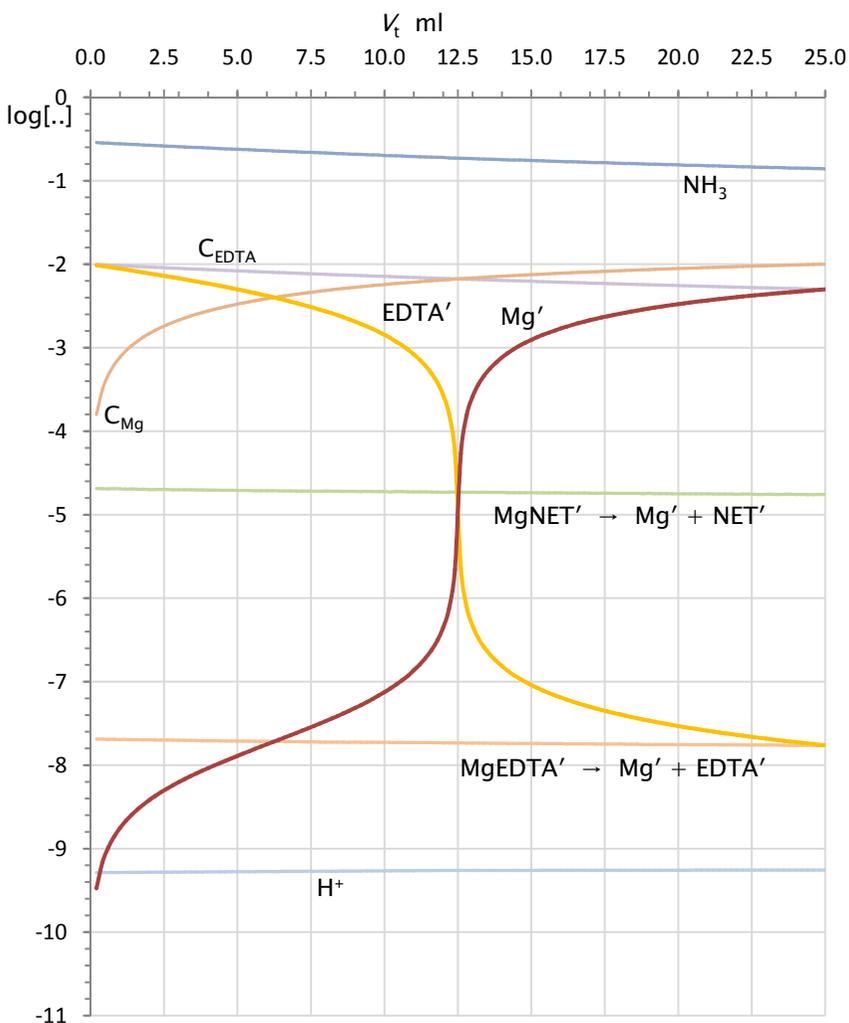


Figura 7.15 - Determinazione dello zinco per retrotitolazione con soluzione standard 0.02 M di Mg^{2+} . A 12.5 ml di soluzione di zinco 0.010 M sono stati aggiunti 12.5 ml di soluzione di EDTA standard 0.02 M. La soluzione, tamponata a $pH \approx 9.3$ con 0.3 M NH_3 + 0.3 M NH_4^+ , è infine retrotitolata con una soluzione standard 0.02 M di Mg^{2+} .

La curva con etichetta $MgNET' \rightarrow Mg' + NET'$ rappresenta il punto di transizione del NET (i.e., $-\log(\beta'_1)_{NET}$). La curva con etichetta $MgEDTA' \rightarrow Mg' + EDTA'$ rappresenta $-\log\beta'_1$ del complesso MgEDTA.

zione, poiché l'aggiunta di zinco, che è fortemente complessato dalla ammoniacca, fa diminuire $[\text{NH}_3]$ all'avanzare della titolazione (ciò causa una diminuzione del coefficiente α_{Zn} al progredire della titolazione). Tuttavia, $\beta_1' \cong 10^{8.6}$, a 12.5 ml di titolante aggiunto, e al punto equivalente si ha:

$$\log[M']_{\text{eq}} = \log[\text{EDTA}']_{\text{eq}} = \frac{1}{2} \log C_L^0 - \frac{1}{2} \log \beta_1' = -1 - \frac{8.6}{2} = -5.3 \quad (7.29)$$

Prego nota che, rispetto alla relazione (7.16) usata per una titolazione diretta, nella relazione (7.29) C_M^0 è stato sostituito con C_L^0 .

Analogamente, il punto di transizione dell'indicatore coincide con $-\log$ della costante condizionale della reazione fra gruppi (7.28), i.e., $-\log(\beta_1')_{\text{in}}$. La variazione di $[\text{NH}_3]$, causata dall'aggiunta della soluzione di zinco, produce anche un aumento di $(\beta_1')_{\text{NET}}$ durante la titolazione, come si può vedere dal grafico. A 12.5 ml, $-\log(\beta_1')_{\text{NET}} \cong -3.3$. Il colore rosso puro del complesso ZnNET' , sarà osservato circa un'unità log oltre il punto di transizione, quando il gruppo ZnNET' predomina sul gruppo NET' di un fattore ≈ 10 . Cioè il rosso puro del gruppo ZnNET' è stabilito a $\log[\text{Zn}'] \cong -2.3$. Evidentemente, ciò causa un arresto inaccettabilmente tardivo ($\Delta \log[\text{Zn}'] = -5.3 + 2.3 = -3.3$). Questa è una situazione frequente quando si esegue una retrotitolazione impiegando lo stesso indicatore usato nella titolazione diretta.

A ciò tuttavia si può rimediare nel seguente modo. Dopo che si è avuto il viraggio dal blu al rosso, viene letto, come al solito, il volume di titolante aggiunto, che verrà indicato con V_{arr1} , e che è significativamente maggiore di V_{eq} . La titolazione viene, quindi, continuata con la soluzione standard di EDTA fino a ripristinare il colore blu iniziale del NET libero. Ciò in pratica avverrà a $\log[\text{Zn}'] \cong -3.3 - 1 = -4.3$. Il volume equivalente vero, V_{eq} , è calcolato da V_{arr1} correggendo per il volume di EDTA aggiunto per ripristinare il colore blu iniziale. Il valore di V_{eq} così calcolato è quello che sarebbe stato misurato se la retrotitolazione fosse stata arrestata a $\log[\text{Zn}'] \cong -4.3$. Ciò riduce $\Delta \log[\text{Zn}']$ a $-5.3 + 4.3 = -1$.

Il calcolo della pendenza della curva di titolazione, $\log[M']$ vs. V_t , al punto equivalente richiede solo una piccola modifica dell'equazione (7.24). Si ha:

$$\xi_{\text{max}} = \frac{0.22(\beta_1' C_L^0)^{1/2}}{V_{\text{eq}}} = 0.22 \frac{C_M^0}{V_0} \sqrt{\frac{\beta_1'}{C_L^0}} \quad (7.30)$$

Prego nota che, rispetto alla relazione (7.24) usata per una titolazione diretta, nella relazione (7.30), C_M^0 e C_L^0 sono stati scambiati e, inoltre, si è tenuto conto che la pendenza della curva $\log[M']$ vs. V_t relativa a una retrotitolazione è sempre positiva.

Applicando la relazione (7.30) alla retrotitolazione rappresentata nella Figura 7.14 si ha:

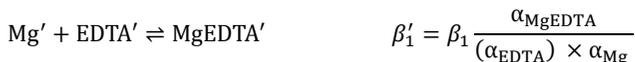
$$\xi_{\max} = 0.22 \frac{C_M^0}{V_0} \sqrt{\frac{\beta_1'}{C_L^0}} = 0.22 \frac{0.02}{25} \sqrt{\frac{10^{8.6}}{0.01}} = 35 \text{ ml}^{-1}$$

L'errore sistematico valutato come ΔV_t sarà quindi:

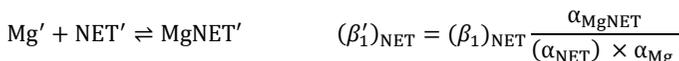
$$\Delta V_t \cong -\frac{\Delta \log [M']}{\xi_{\max}} = -\frac{-1}{35} \approx 0.03 \text{ ml}$$

Si deve dedurre dal precedente esempio che una retrotitolazione è di norma terminata, contrariamente a quanto si può a prima vista pensare, quando è stato ristabilito il colore dell'indicatore libero, con un'aggiunta finale di un piccolo volume della soluzione standard di acido poliamminocarbossilico.

Tuttavia, una retrotitolazione può essere ed è normalmente eseguita con la soluzione standard di un catione diverso da quello del catione da determinare. Per esempio, nella pratica, una retrotitolazione in ambiente alcalino è di norma eseguita retrotitolando l'eccesso di EDTA con una soluzione standard di Mg^{2+} , in presenza di Nero Eriocromo T come indicatore. Una tale retrotitolazione può servire per determinare molti metalli. Per esempio, nella Figura 7.15 è simulata la determinazione dello zinco mediante una retrotitolazione con Mg^{2+} in presenza di NET. 12.5 ml di un campione contenente 0.010 M Zn^{2+} sono stati trattati con un egual volume di soluzione standard 0.02 M di EDTA e la soluzione è stata tamponata a pH fra 9 e 10 con un tampone ammoniacale/ammonio. Tale trattamento maschera lo zinco nella soluzione sotto forma di ZnEDTA^{2-} . La soluzione viene retrotitolata con una soluzione standard 0.02 M di Mg^{2+} per determinare l'EDTA aggiunto in eccesso rispetto a quello necessario per mascherare lo zinco. Durante la retrotitolazione, la chimica che si svolge nella soluzione titolata è identica a quella della titolazione diretta del magnesio con EDTA sotto le stesse condizioni. La retrotitolazione è quindi governata dalle due reazioni fra gruppi seguenti e dalle loro costanti condizionali:



$$\log [\text{Mg}']_{\text{eq}} = \log C_L^0 - \log \beta_1' = \frac{1}{2} \log 0.005 - \frac{1}{2} 7.7 = -5.0$$



Rispetto alla retrotitolazione con la soluzione standard di zinco della Figura 7.14, la variazione di $[\text{NH}_3]$ durante la retrotitolazione con magnesio è contenuta e le costanti condizionali subiscono un'escursione molto limitata (poiché il magnesio forma complessi deboli con l'ammoniaca). Il punto equivalente a $\log[\text{Mg}']_{\text{eq}} \cong -5.0$ è consistente con la costante condizionale $\log \beta_1' \cong 7.7$ e con la concentrazione analitica di $\cong 0.005$ M dell'EDTA nella soluzione durante la retrotitolazione (vedi equazione (7.29)). Il punto di transizione dell'indicatore è a $\log[\text{Mg}'] \cong -4.7$, consistentemente con $\log(\beta_1')_{\text{NET}} \cong 4.7$. Se la titolazione è continuata fino al colore rosso del complesso MgNET^{2-} , il punto di arresto sarà a $\log[\text{Mg}']_{\text{arr}} \cong -3.7$, e quindi 1.3 unità log oltre il punto equivalente. Se dopo il viraggio al rosso, viene ripristinato il colore blu del NET, aggiungendo goccia a goccia la soluzione standard di EDTA, l'arresto avviene a $\log[\text{Mg}']_{\text{arr}} \cong -5.7$, e quindi solo 0.7 unità logaritmiche prima del punto equivalente. La convenienza di questa seconda procedura di arresto della retrotitolazione è evidente. La pendenza della curva di titolazione, $\log[\text{Mg}']$ vs. V_t , al punto equivalente, è:

$$\xi_{\text{max}} = 0.22 \frac{C_M^0}{V_0} \sqrt{\frac{\beta_1'}{C_L^0}} = 0.22 \frac{0.02}{25} \sqrt{\frac{10^{7.7}}{0.005}} \cong 17 \text{ ml}^{-1} \quad (7.31)$$

Quindi il volume di soluzione standard di magnesio aggiunto in meno, per l'arresto 0.7 unità log prima del punto equivalente, è:

$$\Delta V_t \cong -\frac{0.7}{\xi_{\text{max}}} = -\frac{0.7}{17} \approx -0.04 \text{ ml} \quad (7.32)$$

Secondo, l'equazione (7.32), la determinazione dello zinco mediante retrotitolazione con soluzione di magnesio standard, nelle condizioni descritte, è affetta da un piccolo errore sistematico, che è maggiore dell'errore sistematico della titolazione diretta dello zinco sotto condizioni simili (vedi ESEMPIO I del paragrafo precedente). Infatti, la curva della titolazione diretta dello zinco è governata dalla costante condizionale di formazione del gruppo complesso ZnEDTA' , che sotto condizioni simili è maggiore della costante condizionale di formazione del gruppo MgEDTA' , che governa la retrotitolazione con una soluzione standard di Mg^{2+} . Una tale relazione fra le costanti condizionali di ZnEDTA' e MgEDTA' è necessaria, per evitare che la reazione $\text{ZnEDTA}' + \text{Mg}' \rightleftharpoons \text{MgEDTA}' + \text{Zn}'$ consumi titolante in eccesso, producendo un errore in eccesso

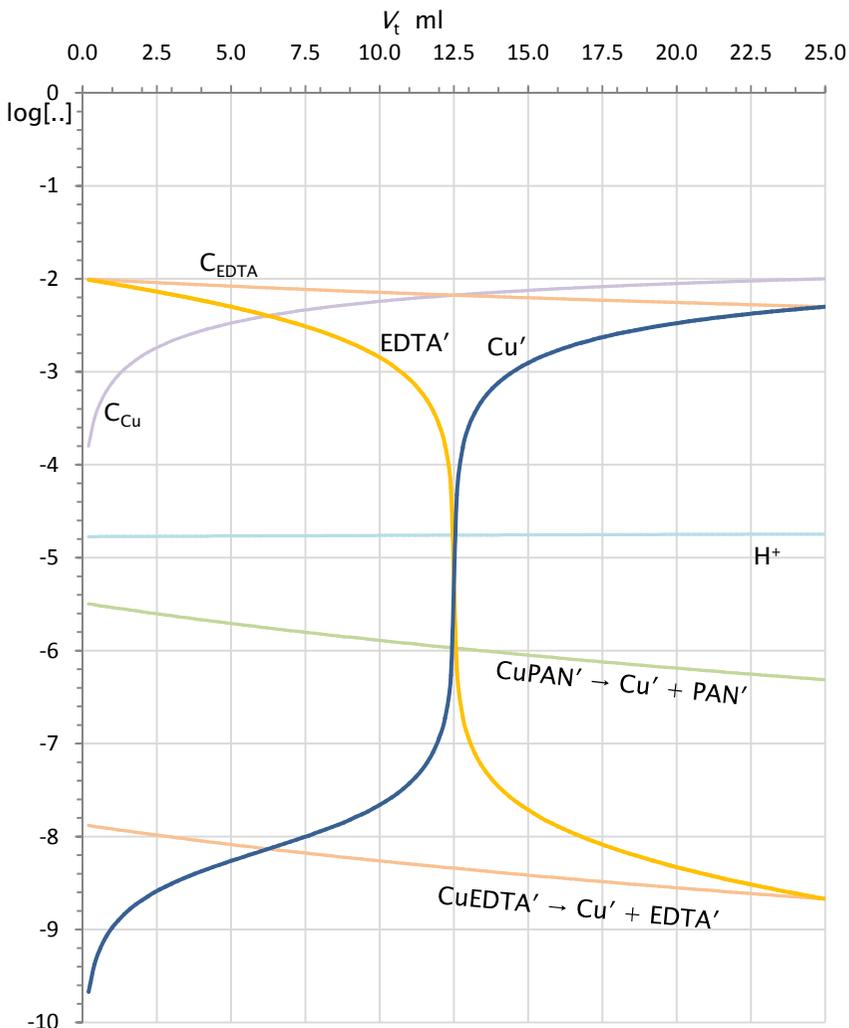


Figura 7.16 - Retrotitolazione di 25 ml di 0.010 M EDTA con soluzione standard 0.02 M di Cu^{2+} , in un tampone 1 M CH_3COOH + 1 M CH_3COO^- ($\text{pH} \approx 4.8$), in presenza di PAN come indicatore (viraggio dal giallo di PAN' al viola intenso dei complessi CuPAN'). La curva con etichetta $\text{CuPAN}' \rightarrow \text{Cu}' + \text{PAN}'$ rappresenta il punto di transizione del PAN (i.e., $-\log(\beta'_{\text{PAN}})$). La curva con etichetta $\text{CuEDTA}' \rightarrow \text{Cu}' + \text{EDTA}'$ rappresenta $-\log\beta'$ del complesso CuEDTA.

sull'EDTA e in difetto sullo zinco determinati dalla retrotitolazione.

Quindi, una retrotitolazione deve sempre essere eseguita con un catione che, sotto le condizioni della retrotitolazione, forma un complesso meno stabile con l'acido poliamminocarbossilico di quello del catione da determinare. Pertanto, l'errore sistematico di una retrotitolazione è sempre maggiore di quello di una titolazione diretta eseguita sotto condizioni simili. Evidentemente, ciò implica che una soluzione standard di Zn^{2+} non può, in generale, essere usata per retrotitolare il magnesio.

Il fatto che il magnesio forma con gli acidi poliamminocarbossilici complessi che sono più deboli di quelli della maggior parte degli altri cationi, è una delle ragioni della popolarità di cui godono le soluzioni standard di magnesio per eseguire retrotitolazioni in ambiente alcalino. Una retrotitolazione con una soluzione standard di Mg^{2+} è sempre la stessa indipendentemente dal catione determinato.

Una soluzione standard di Mg^{2+} , non può essere impiegata per retrotitolare un legante poliamminocarbossilico in ambiente acido, poiché la costante condizionale della reazione fra gruppi del magnesio con un acido poliamminocarbossilico, in ambiente acido, non è sufficientemente alta.

Una soluzione standard di un sale di Cu^{2+} è il titolante preferito per eseguire retrotitolazioni dell'EDTA in ambiente acido. Come indicatore si può usare il PAN, che è di colore giallo in ambiente acido e che forma complessi di colore rosso porpora o violetto con numerosi cationi metallici. Le retrotitolazioni sono terminate quando, dopo che è comparso il colore viola del gruppo complesso $CuPAN'$, è stato ristabilito il colore giallo dell'indicatore libero per aggiunta della soluzione standard di EDTA. Le retrotitolazioni con Cu^{2+} , in presenza di PAN come indicatore, sono di solito eseguite a caldo poiché le reazioni di formazione di complesso di Cu^{2+} con il PAN e con l'EDTA sono relativamente lente a temperatura ambiente. Adattando opportunamente l'ambiente di titolazione (specialmente il pH) una soluzione standard di Cu^{2+} può servire per la retrotitolazione di Bi^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} . Una simulazione della retrotitolazione dell'EDTA con una soluzione standard di Cu^{2+} in un tampone 1 M CH_3COOH + 1 M CH_3COO^- , a temperatura ambiente, è presentata nella Figura 7.16.

Una retrotitolazione che ha ricevuto molta attenzione per la sua importanza pratica è quella dell'alluminio. L'alluminio non può essere titolato direttamente con EDTA o altro acido poliamminocarbossilico poiché le sue reazioni di formazione di complessi sono molto lente. Inoltre, la titolazione diretta

dell'alluminio dovrebbe essere eseguita a pH relativamente alti, in modo che la costante condizionale del suo complesso con l'acido poliamminocarbossilico sia sufficientemente elevata. A tali pH l'alluminio forma idrossocomposti che precipitano in forma colloidale e sono ridissolti solo molto lentamente per aggiunta di EDTA. Per tale ragione, l'approccio preferito per la determinazione complessometrica dell'alluminio è una retrotitolazione.

Il campione contenente l'alluminio (40 - 50 mg) è alloggiato in una beuta e diluito con acqua distillata. Si aggiunge quindi un appropriato volume di una soluzione standard di EDTA e la soluzione, se acida, è neutralizzata a $\text{pH} \approx 3$ con NaOH. Si aggiunge quindi un volume sufficiente di tampone acido acetico - acetato per tamponare il pH a circa 5. La soluzione è quindi bollita per alcuni minuti, in modo che la reazione fra l'alluminio e l'EDTA, presente in eccesso, proceda a completezza. Dopo che la soluzione si è raffreddata, è aggiunto ≈ 1 ml di una soluzione diluita di ferrocianuro/ferricianuro (i.e., $\text{FeCN}_6^{4-}/\text{FeCN}_6^{3-}$) e alcune gocce di soluzione dell'indicatore redox 3,3'-dimetilnaftidina. L'eccesso di EDTA nella soluzione è retrotitolato lentamente con una soluzione standard di Zn^{2+} fino alla comparsa di un colore rosso. La titolazione è terminata aggiungendo goccia a goccia la soluzione standard di EDTA fino a che il colore rosso scompare e la soluzione ritorna incolore.

L'indicatore usato nella retrotitolazione dell'alluminio è un indicatore molto particolare. Infatti, la 3,3'-dimetilnaftidina è un indicatore redox che, nella sua forma ossidata, è di colore rosso. Durante la retrotitolazione dell'alluminio, il colore rosso della 3,3'-dimetilnaftidina è sviluppato dall'aumento del potenziale della soluzione causato dalla precipitazione di $\text{ZnFe}(\text{CN})_6(\text{s})$ (ferrocianuro di zinco) quando l'eccesso di EDTA ha completamente reagito.

Se si eccettua il fatto che l'errore di titolazione che si commette durante una retrotitolazione è, in astratto, maggiore di quello di una titolazione diretta, le retrotitolazioni sono molto convenienti e possono superare molte delle difficoltà che si incontrano nelle titolazioni dirette, fra cui la precipitazione di idrossidi o altri solidi del metallo titolato, il blocco degli indicatori da parte di tracce di metalli pesanti e la lentezza delle reazioni di formazione di complessi del metallo titolato con l'acido poliamminocarbossilico e con l'indicatore. Inoltre una retrotitolazione è sempre la stessa indipendentemente dal catione determinato.

ESEMPIO I

Un campione contenente alluminio venne trattato con 50 ml di soluzione standard di EDTA 0.05 M, tamponato a $\text{pH} \cong 5$ con un tampone $\text{CH}_3\text{COOH} \mid \text{CH}_3\text{COO}^-$ e lasciato bollire per 2 minuti. Dopo raffreddamento fu aggiunto 1 ml di una soluzione diluita di $\text{FeCN}_6^{4-}/\text{FeCN}_6^{3-}$ e cinque gocce di soluzione dell'indicatore redox 3,3'-dimetilnaftidina. La soluzione venne quindi retrotitolata con una soluzione standard 0.05 M di Zn^{2+} , fino a sviluppare un colore rosso. Furono consumati 20.1 ml di soluzione di zinco. Infine vennero aggiunti 0.8 ml di soluzione standard 0.05 M di EDTA per ristabilire il colore iniziale della soluzione. Calcolare i milligrammi di zinco nel campione analizzato.

In questa retrotitolazione sono stati aggiunti complessivamente $50 + 0.8 = 50.8$ ml di soluzione standard di EDTA 0.05 M, corrispondenti a 2.54 mmoli. Il numero di mmoli di EDTA in eccesso è pari a quello dello zinco consumato: $20.1 \times 0.05 = 1.005$ mmoli. L'EDTA che ha reagito con l'alluminio è quindi: $2.54 - 1.005 = 1.535$ mmoli. Queste sono anche le mmoli di alluminio, poiché la stechiometria del complesso alluminio - EDTA è 1:1. Infine, nel campione titolato erano presenti $1.535 \times 26.98 = 41.41$ mg di Al.

////

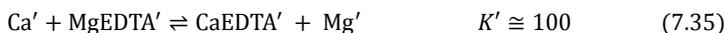
7.3 Titolazioni per sostituzione

Tecnicamente una titolazione per sostituzione di un dato catione metallico, M, con un acido poliamminocarbossilico è una titolazione diretta, eseguita impiegando una soluzione standard dell'acido poliamminocarbossilico. Tuttavia, durante la titolazione, non viene titolato il catione target M, ma un altro catione, N. Il catione N è aggiunto alla soluzione sotto forma di un composto appropriato che, reagendo con il catione iniziale M, produce nella soluzione titolata il catione N e contemporaneamente maschera il catione M. Le titolazioni per sostituzione sono utili quando, per una qualche ragione, la titolazione diretta del metallo M non può essere eseguita. Naturalmente il catione N che è sostituito al catione iniziale deve poter essere titolato direttamente senza problemi. Un esempio molto popolare è la determinazione del calcio con EDTA standard in ambiente ammoniacale, in presenza del NET come indicatore. Noi abbiamo già dimostrato che il NET non è un indicatore appropriato per la titolazione del calcio con EDTA, sia perché non ha una sensibilità adeguata, sia perché il complesso CaNET^- è inerte. Tuttavia, il calcio può essere determinato per sostituzione con il magnesio, il quale, per

contro, può essere titolato direttamente in ambiente alcalino usando il NET come indicatore. Ciò è consentito dal fatto che il sale $\text{Na}_2\text{MgEDTA(s)}$ è commercialmente disponibile e che il complesso del magnesio con EDTA è meno stabile del corrispondente complesso del calcio. Per esempio, in un tampone $5 \text{ M NH}_3 \mid 1 \text{ M NH}_4^+$ ($\text{pH} \approx 10$) le costanti condizionali delle due reazioni fra gruppi (7.33) e (7.34) sono rispettivamente $10^{8.35}$ e $10^{6.42}$:



Se a un campione contenente calcio si aggiunge sotto forma di solido o sotto forma di una soluzione un eccesso del sale $\text{Na}_2\text{MgEDTA(s)}$ (che è prontamente solubile) la reazione (7.35) decorre con un'ottima resa a causa della sua costante condizionale e dell'eccesso di reagente:



Come si può vedere, la reazione (7.35) genera nella soluzione un numero di moli di magnesio che sono esattamente uguali a quelle di calcio nel campione iniziale. Inoltre, il calcio nella soluzione resta mascherato sotto forma del suo complesso con EDTA. Se si aggiunge alla soluzione così trattata il Nero Eriocromo T, si formerà il complesso MgNET' , che non causa i problemi del complesso CaNET' , e il magnesio prodotto nella soluzione può essere ora titolato nel solito modo con l'EDTA e i risultati applicati al calcio.

Benché moltissimi cationi metallici possano essere determinati per sostituzione con magnesio, analogamente al calcio, in quanto il complesso del magnesio con EDTA è meno stabile di quelli della maggior parte dei metalli, la titolazione del calcio per sostituzione con magnesio in un tampone ammoniacale di $\text{pH} \approx 10$ è quella di maggior importanza pratica, in quanto è impiegata nella determinazione della durezza totale dell'acqua (i.e., Calcio + Magnesio). Infatti, se la procedura descritta sopra di determinazione del calcio per sostituzione con magnesio è applicata ad un campione che contiene magnesio, oltre a calcio, verrà determinata la somma dei due. Nel caso che nel campione si sospetti la presenza di metalli pesanti, che verrebbero determinati insieme a calcio e magnesio, questi possono essere mascherati con cianuro di potassio. Se si desidera decomporre la somma $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ nei suoi componenti, il calcio può essere determinato su un'altra aliquota del campione titolandolo con EDTA ad alti pH (≈ 13), in presenza di calcon come

indicatore. Il magnesio non interferisce poiché, agli elevati pH della titolazione del calcio con il calcon, è precipitato sotto forma di $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$.

Ag^+ forma un complesso con l'EDTA che non è sufficientemente stabile per una titolazione diretta. Esso è di norma determinato per sostituzione con nickel. A tal fine ≈ 0.5 g di $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ sono dissolti in circa 50 ml di acqua. La soluzione viene tamponata a pH 9 – 10 con un tampone diluito $\text{NH}_3 \mid \text{NH}_4^+$ e, quindi, si aggiunge una punta di spatola dell'indicatore muresside. Infine è aggiunto il campione contenente l'argento (non più di 50 mg di argento) e il nickel liberato dalla reazione $2\text{Ag}^+ + \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-} \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{Ni}^{2+}$ è titolato con una soluzione standard di EDTA, fino ad un netto viraggio dal giallo al viola. La concentrazione di ammoniaca nella soluzione durante la titolazione del nickel deve essere al di sotto di ≈ 0.5 M, o il viraggio della muresside avverrà prematuramente. Le moli di argento sono il doppio di quelle del nickel determinate dalla titolazione.

7.4 Determinazioni volumetriche indirette

In astratto, qualunque sostanza che può essere separata sotto forma di un composto stechiometrico, che contiene un catione metallico titolabile, può essere determinata indirettamente mediante una titolazione con EDTA o altro acido poliamminocarbossilico.

Per esempio, cloruro, bromuro e ioduro possono essere precipitati con argento nitrato sotto forma di $\text{AgCl}(\text{s})$, $\text{AgBr}(\text{s})$ e $\text{AgI}(\text{s})$ e il precipitato filtrato e lavato. L'argento cloruro e l'argento bromuro possono essere dissolti in ammoniaca acquosa e l'argento nella soluzione può essere determinato per sostituzione con nickel come descritto nel precedente paragrafo. L'argento ioduro, che è insolubile in ammoniaca, può essere direttamente trasferito nella soluzione di $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ e dissolto per riscaldamento. Il nickel liberato dalla reazione $2\text{AgI}(\text{s}) + \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-} \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{Ni}^{2+} + 2\text{I}^-$ è quindi determinato. In ogni caso, il cloruro, bromuro o ioduro nel precipitato può essere calcolato dal nickel determinato nella titolazione con EDTA.

La determinazione complessometrica indiretta del solfato è molto utile a causa della mancanza di metodi per la sua determinazione. Il solfato è precipitato da una sua soluzione sotto forma di $\text{BaSO}_4(\text{s})$ nella maniera consueta, aggiungendo bario cloruro. Il precipitato è quindi filtrato, lavato e trasferito in una beuta per titolazione. Si aggiunge quindi un eccesso noto di soluzione standard di EDTA, alcuni ml di un tampone $\text{NH}_3 \mid \text{NH}_4^+$ di pH ≈ 10 e la solu-

zione è riscaldata fino a dissoluzione completa del solido. Dopo raffreddamento, l'aggiunta di una punta di spatola di Nero Eriocromo T alla soluzione sviluppa un colore blu. L'EDTA in eccesso è retrotitolato con una soluzione standard di Mg^{2+} nel solito modo. Il solfato è determinato dalla differenza fra l'EDTA totale aggiunto per sciogliere il bario solfato e l'EDTA residuo determinato dalla retrotitolazione. È anche possibile determinare il solfato aggiungendo a una sua soluzione un volume noto di una soluzione standard di $BaCl_2$, che contenga bario in eccesso rispetto a quello necessario per la precipitazione del solfato. Il bario in eccesso è titolato con EDTA per sostituzione con magnesio, dopo aver aggiunto il complesso $K_2MgEDTA$, Nero Eriocromo T e aver tamponato la soluzione a $pH \approx 10$ con un tampone $NH_3 | NH_4^+$. Il solfato è determinato dalla differenza fra il bario totale aggiunto sotto forma della soluzione standard di $BaCl_2$ e il bario residuo, determinato dalla titolazione con EDTA

Anche il fosfato può essere determinato dopo precipitazione sotto forma del molto insolubile $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$. La precipitazione di $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ è eseguita aggiungendo ammoniaca e una soluzione di magnesio al campione contenente il fosfato. Il precipitato è quindi lavato e trasferito in una beuta per titolazione, dove è dissolto con la minima quantità di acido cloridrico. Si diluisce la soluzione con acqua e si aggiunge un eccesso misurato di soluzione standard di EDTA. Dopo neutralizzazione dell'acidità con $NaOH$, si aggiunge un tampone $NH_3 | NH_4^+$ di $pH \approx 10$ e l'indicatore Nero Eriocromo T, che sviluppa un colore blu nella soluzione. L'eccesso di EDTA è, infine, retrotitolato con una soluzione standard di Mg^{2+} , fino a un colore rosso puro della soluzione. La titolazione è terminata con l'aggiunta, goccia a goccia, della soluzione standard di EDTA per ristabilire il colore blu iniziale. Questo volume finale di EDTA è sommato a quello precedentemente aggiunto e il fosfato è determinato dalla differenza fra l'EDTA aggiunto e quello determinato nella retrotitolazione.

Da quanto esposto sopra si può facilmente dedurre che questa strategia complessometrica indiretta offre innumerevoli possibilità.

PROBLEMA 1

Il nickel può essere determinato via una titolazione diretta con EDTA in ambiente ammoniacale, in presenza di muresside (Mur^{3-}) come indicatore. Il viraggio dal giallo al porpora è molto netto. Supponi che la titolazione venga condotta a $\text{pH} = 9.3$ in un tampone $0.25 \text{ M NH}_4^+ + 0.25 \text{ M NH}_3$, e che le costanti di formazione dei complessi NiEDTA^{2-} e $\text{Ni}(\text{Mur})^-$ siano rispettivamente $10^{18.52}$ e $10^{11.3}$. Sotto le condizioni descritte, il nickel è presente essenzialmente sotto forma di amminocomplessi che predominano largamente sugli idrossocomplessi e non sono formate specie miste.

Leggendo α_{EDTA} dalla Figura6.6, α_{Mur} dalla Figura7.7 e α_{Ni} dalla Figura6.19, valuta le costanti condizionali delle due reazioni fra gruppi (I) e (II):



In alternativa, usare i dati del miniDataBase in Appendice2.

PROBLEMA 2

Supponendo che la titolazione del Nickel con EDTA venga condotta sotto le condizioni del PROBLEMA 1 (cioè, assumendo che la costante condizionale del complesso nickel - EDTA sia quella calcolata nel Problema 1), valuta V_{eq} , $[\text{Ni}']_{\text{eq}}$ e $[\text{EDTA}']_{\text{eq}}$, quando vengono titolati 50 ml di soluzione 0.01 molare di nickel con EDTA 0.02 M.

PROBLEMA 3

Sotto condizioni identiche a quelle descritte nel PROBLEMA 1, valuta il punto di transizione dell'indicatore muresside. Quindi, valuta l'errore di titolazione, espresso come (ΔV) , che si commette quando si titolano 50 ml della soluzione 0.010 molare di nickel descritta nel PROBLEMA 2. Assumi che la titolazione sia arrestata quando circa il 90% dell'indicatore è nella forma libera (di colore porpora).

Risposte

Problema 1: $\log\alpha_{\text{Ni}} \cong 6.1$; $\log\alpha_{\text{EDTA}} \cong 0.9$; $\log\alpha_{\text{Mur}} \cong 1.8$;
 $\log(\beta)_{\text{EDTA}} \cong 11.5$; $\log(\beta)_{\text{Mur}} \cong 3.4$

Problema 2: $V_{\text{eq}} = 25 \text{ ml}$; $\log[\text{Ni}'] = \log[\text{EDTA}'] = -6.75$;

Problema 3: punto di transizione Mur $\log[\text{Ni}'] = -3.4$;
 punto di arresto $\log[\text{Ni}'] \approx -4.4$;
 $\Delta\log[M'] \cong -6.75 + 4.4 \cong 2.35$;
 $\xi_{\text{max}} \approx -495 \text{ ml}^{-1}$;
 $(\Delta V) \cong 2.35/495 = 0.005 \text{ ml}$; l'errore è sottostimato poiché l'arresto della titolazione è lontano dal punto equivalente e l'uso di ξ_{max} al posto di ξ' non è completamente giustificato.

Capitolo 8

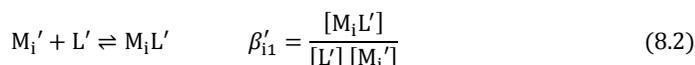
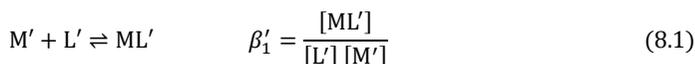
Selettività delle Titolazioni con Leganti PoliAmmino-Carbossilici

8.1 Titolazione simultanea di più cationi metallici

La capacità dell'EDTA e degli altri leganti poliamminocarbossilici di complessare un gran numero di cationi metallici rende possibile la titolazione diretta o la retrotitolazione di almeno trenta cationi metallici, in maniera rapida ed economica, utilizzando, in astratto, una sola soluzione titolante e un ristretto numero di indicatori metallocromici. Questo è sicuramente il caso, se il campione contiene un singolo catione titolabile. Tuttavia, si può facilmente intuire che la diffusa capacità di complessazione dei leganti poliamminocarbossilici crea problemi nel caso l'analista desideri determinare un singolo catione metallico in un campione che contiene altri cationi che reagiscono con il legante poliamminocarbossilico, o quando egli desideri determinare in successione diversi cationi titolabili presenti nello stesso campione.

Le possibilità di titolare simultaneamente e singolarmente due cationi che reagiscono con l'acido poliamminocarbossilico titolante sono estremamente ridotte, o addirittura inesistenti, specialmente se si considera accanto alla scarsa selettività del titolante l'altrettanto scarsa selettività degli indicatori metallocromici, che complessano una varietà di cationi metallici sviluppando colori simili.

Tecnicamente, per titolare in sequenza due cationi metallici, M e M_i , presenti nella stessa soluzione, occorre creare condizioni in cui la curva di titolazione della soluzione esibisca due punti equivalenti distinti, e che si sia in grado di rivelare ciascuno dei due punti equivalenti. In generale, durante la titolazione di una soluzione che contiene i due cationi, avranno luogo le due reazioni fra gruppi (8.1) e (8.2):



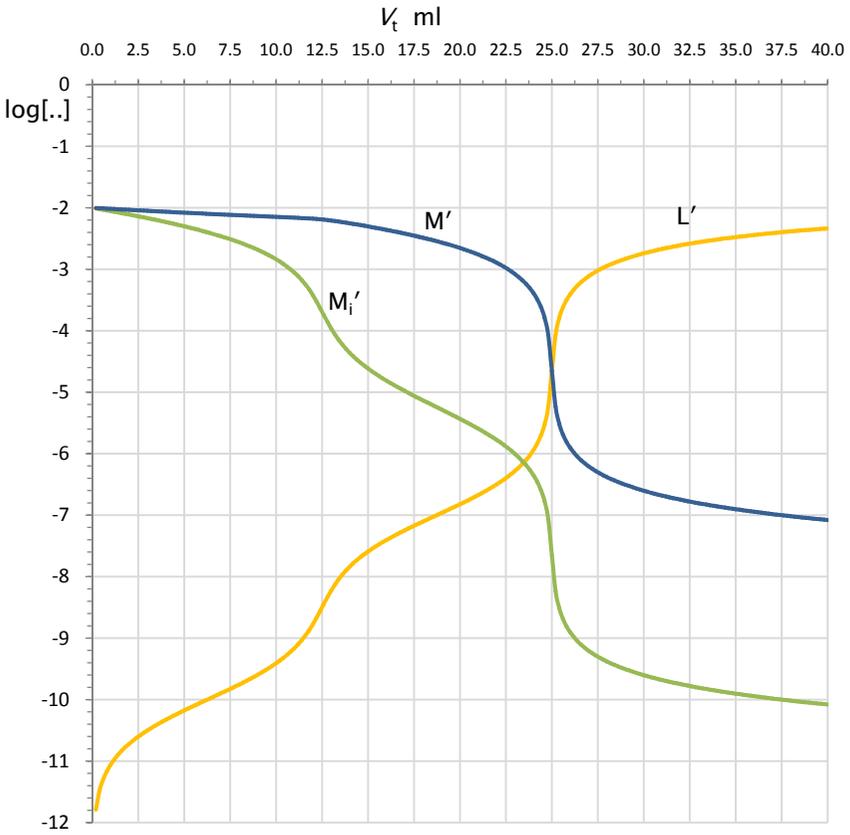


Figura 8.1 – Curva di titolazione di 25 ml di una soluzione contenente due cationi, M e M_i , ciascuno a concentrazione 0.01 mol/l con un legante poliamminocarbossilico, L, 0.02 M. Le curve sono state calcolate assumendo $\beta_1' = 10^7$ e $\beta_{11}' = 10^{10}$.

Il catione che sotto le condizioni della titolazione ha la costante condizionale più elevata, e sia questo il catione M_i , verrà titolato prima, e il catione con la costante condizionale più bassa verrà titolato dopo. Assumeremo, quindi, senza perdita di generalità, che $\beta_{11}' > \beta_1'$. Come dimostrato nel caso della titolazione di un singolo catione, per conseguire una sufficiente accuratezza sarà in genere necessario che la costante condizionale non sia inferiore a $\approx 10^7$. Quindi, possiamo fissare $\beta_1' = 10^7$ e vedere quanto deve essere grande β_{11}' per ottenere una curva di titolazione con due punti equivalenti ben distinti.

In Figura 8.1 si vede cosa si può prevedere per la titolazione simultanea, con un legante poliamminocarbossilico 0.02 M, dei due metalli, sotto l'ipotesi che la concentrazione analitica di ciascuno sia 0.010 M e che il rapporto fra le costanti condizionali sia 10^3 (i.e., $\beta_1' = 10^7$ e $\beta_{11}' = 10^{10}$). Nella figura sono riportate le curve $\log[M']$, $\log[M_i']$ e $\log[L']$ in funzione di V .

È utile considerare con attenzione la Figura 8.1, per capire cosa accade nella soluzione titolata quando sono presenti più cationi. Innanzitutto, si può osservare che sulla curva del catione M, che è quello che forma il complesso più debole, vi è un solo punto equivalente. Questo punto equivalente capita a $\log[M']_{\text{eq}} = -4.5$, che è ciò che si può prevedere se la soluzione contenesse solo il catione M. Tuttavia, l'ascissa del punto equivalente sulla curva M' capita a 25 ml, e corrisponde alla titolazione di entrambi i cationi. Questo punto equivalente può essere rivelato con un indicatore non selettivo che abbia una sensibilità adeguata per il catione M. Ciò è completamente possibile in quanto, a parte il fatto che dal volume equivalente viene determinata la somma $M + M_i$, tutto si svolge come se si stesse titolando una soluzione del solo catione M.

Cionondimeno, sia la curva di M_i' che la curva del legante L' hanno due punti equivalenti, e, in astratto, questi due punti equivalenti possono essere usati per determinare separatamente i due cationi. Tuttavia, per rivelare il punto equivalente a 12.5 ml, corrispondente alla titolazione del catione che forma il complesso più stabile, sarà necessario avere un indicatore metallocromico selettivo che non formi complessi con il catione M. Ciò è inevitabile, poiché, se l'indicatore non è selettivo, esso non potrà in nessun caso cambiare colore a 12.5 ml, dato che a questo punto il catione M è presente ancora ad una concentrazione elevata. Quindi, per rivelare i due punti equivalenti in una singola titolazione, occorreranno due indicatori metallocromici uno dei quali

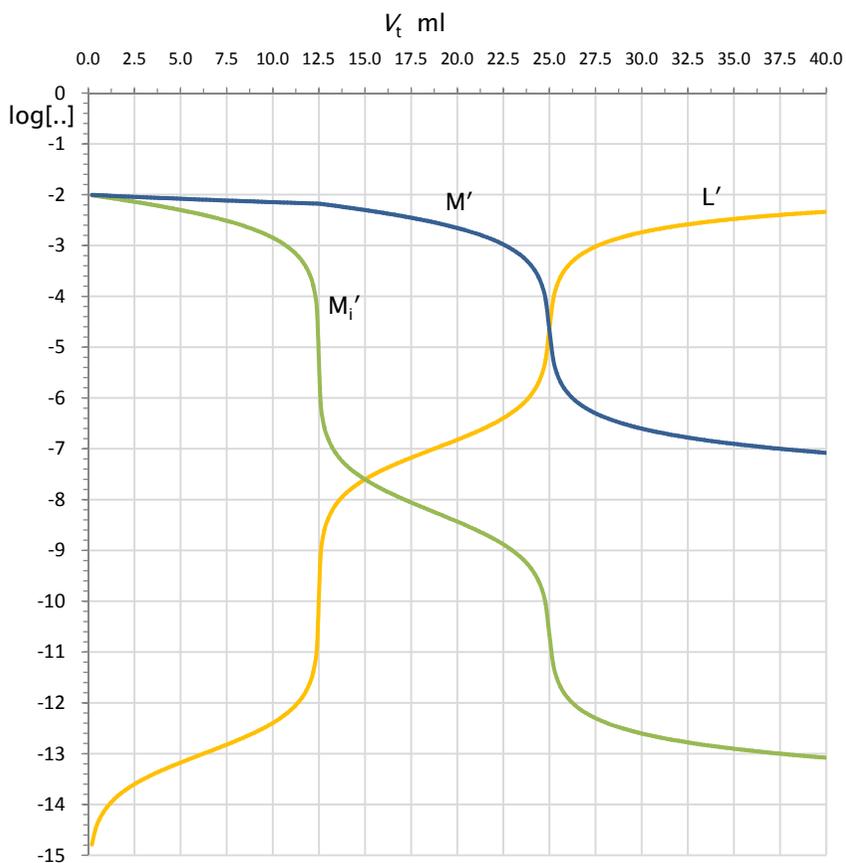


Figura 8.2 - Curva di titolazione di 25 ml di una soluzione contenente due cationi a concentrazione 0.01 M con un legante poliamminocarbossilico, L, 0.02 M. I valori delle costanti condizionali durante la titolazione sono $\beta_1' \cong 10^7$ e $\beta_1' \cong 10^{13}$.

selettivo al catione che forma il complesso più forte. Inoltre bisognerà considerare l'interferenza dei colori dei due indicatori. Infine, è evidente che, se anche ciò fosse possibile, la concentrazione o numero di moli dei due metalli ottenuti da una titolazione come quella descritta nella figura sarebbe affetta da un significativo errore sistematico, a causa della bassa pendenza della curva di titolazione del catione M_i' in corrispondenza del primo punto equivalente.

In Figura 8.2 è mostrato che per diminuire l'errore sistematico di titolazione è necessario aumentare la costante β_{11}' fino ad almeno 10^{13} , il che crea un rapporto $\beta_{11}' / \beta_1' = 10^6$. La titolazione simultanea di M e M_i descritta nella Figura 8.2 è qualitativamente simile a quella della Figura 8.1 e pone gli stessi problemi. Tuttavia, se, in astratto, si disponesse di un metodo per monitorare la concentrazione di M_i' nella soluzione, o anche di monitorare L' , essa darebbe risultati soddisfacenti, in quanto, la pendenza della curva di titolazione nei due punti equivalenti è sufficientemente alta. Deve quindi risultare che per avere due punti equivalenti distinti su una curva complessometrica occorrerà che la costante condizionale del catione che forma complessi più deboli sia dell'ordine di 10^7 e quella del catione che forma complessi più forti sia non meno di sei ordini di grandezza maggiore. Le possibilità di realizzare nella pratica una tale condizione sono davvero molto limitate o inesistenti, se si pensa che la maggior parte delle titolazioni di cationi singoli sono eseguite sotto condizioni in cui la costante condizionale è di molto inferiore a 10^{13} . Ci si può convincere di un tale fatto osservando le Figure da 6.14 a 6.17, in cui si può vedere che, anche i valori massimi delle costanti condizionali teoricamente realizzabili, difficilmente raggiungono valori dell'ordine di $10^{13} - 10^{15}$, e che tali valori massimi, in generale, non possono essere realizzati nella pratica, a causa dell'effetto di leganti ausiliari, che per una ragione o l'altra devono essere introdotti nella soluzione titolata, per esempio per impedire la precipitazione di idrossidi da soluzioni alcaline.

Un caso pratico che ha ricevuto molta attenzione è la determinazione simultanea di calcio e magnesio nelle acque. A tal fine, il legante poliamminocarbossilico che offrirebbe le maggiori possibilità è l'EGTA, a causa della sua capacità di complessare il calcio in maniera molto più efficiente del magnesio. Tuttavia, prima di considerare la titolazione con EGTA, considera cosa accade, se una soluzione che contiene 0.010 M ciascuno di Ca^{2+} e Mg^{2+} , in un tampone 3 M NH_3 + 0.5 M NH_4^+ di $pH \approx 10$, è titolata con una soluzione standard di EDTA 0.02 M, in presenza di NET come indicatore.

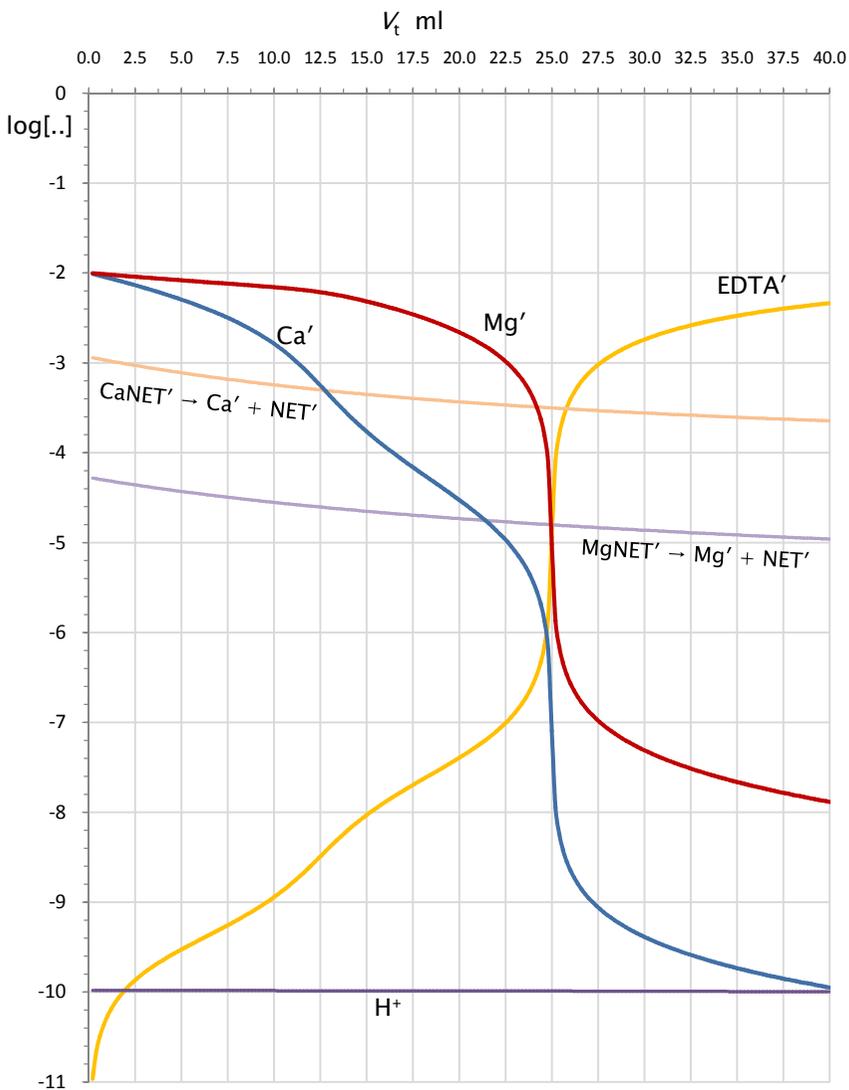


Figura 8.3 - Curva di titolazione di 25 ml di una soluzione contenente 0.01 M ciascuno di Mg^{2+} e Ca^{2+} con EDTA 0.02 M ($pH \approx 10$).

La curva con etichetta $CaNET' \rightarrow Ca' + NET'$ rappresenta il punto di transizione del NET rispetto al calcio (i.e., $-\log(\beta')_{NET-Ca}$). La curva con etichetta $MgNET' \rightarrow Mg' + NET'$ rappresenta il punto di transizione del NET rispetto al magnesio (i.e., $-\log(\beta')_{NET-Mg}$).

Tale titolazione è presentata in Figura 8.3. Sotto le condizioni della titolazione, il calcio ha la costante condizionale più elevata ($(\beta_1')_{Ca} \cong 10^{9.6}$ e $(\beta_1')_{Mg} \cong 10^{7.5}$) e viene titolato per primo. Cionondimeno, il rapporto fra le due costanti condizionali $(\beta_1')_{Ca}/(\beta_1')_{Mg}$ è molto minore di 10^6 , che è il valore necessario per avere due punti equivalenti ben distinti. La presenza del calcio non influenza il punto equivalente del magnesio sulla curva Mg' , eccetto per il fatto che esso è rinvenuto a un volume equivalente che è la somma di calcio + magnesio.

Tuttavia, il primo punto equivalente, a 12.5 ml, corrispondente al calcio, è appena percepibile sia sulla curva di Ca' che su quella di $EDTA'$.

È del tutto evidente che il calcio e il magnesio non potranno in nessun caso essere titolati simultaneamente con $EDTA$ poiché sarà impossibile aumentare $(\beta_1')_{Ca}$ fino al valore richiesto per avere due punti equivalenti distinti e ben sviluppati.

Ciò resta vero, anche se la titolazione venisse seguita non con un indicatore metallocromico ma con un metodo strumentale, per esempio, con un elettrodo ionoselettivo al calcio.

La sola possibilità è di determinare la somma dei due, e, a tal fine, è sufficiente un indicatore metallocromico non selettivo, come il NET , che abbia una sensibilità adeguata per il magnesio. Naturalmente, il NET forma complessi rossi sia con il magnesio che con il calcio, come si può vedere dalle curve rappresentanti le costanti condizionali di $CaNET'$ e $MgNET'$. Ma, nella situazione descritta, il NET aggiunto alla soluzione sviluppa il colore rosso del complesso $MgNET'$, che è il più stabile, e questo colore permane fintanto che la concentrazione di Mg' non è stata ridotta dall' $EDTA$ aggiunto a un valore al di sotto di $-\log(\beta_1')_{NET-Mg} = -4.7$. Come si vede, ciò accade in corrispondenza del punto equivalente sulla curva Mg' . In pratica, tutto avviene come se si stesse titolando una soluzione contenente solo magnesio, e persino il blocco del NET da parte del calcio è evitato, per il fatto che, sotto le condizioni descritte, che sono quelle impiegate per la determinazione della durezza totale dell'acqua, il complesso $CaNET$ non si forma affatto.

La Figura 8.4 mostra cosa accade se, sotto le stesse condizioni della Figura 8.3, la soluzione titolante 0.02 M $EDTA$ viene sostituita con 0.02 M $EGTA$.

Ancora una volta il calcio è titolato per primo ($(\beta_1')_{Ca} \cong 10^{10}$ e $(\beta_1')_{Mg} \cong 10^{4.2}$) e il rapporto $(\beta_1')_{Ca}/(\beta_1')_{Mg} \cong 10^6$, come richiesto per avere due punti equivalenti distinti. Tuttavia tale rapporto è stato realizzato non semplicemente aumentando $(\beta_1')_{Ca}$, ma, in grossa parte, diminuendo $(\beta_1')_{Mg}$, che è sceso ab-

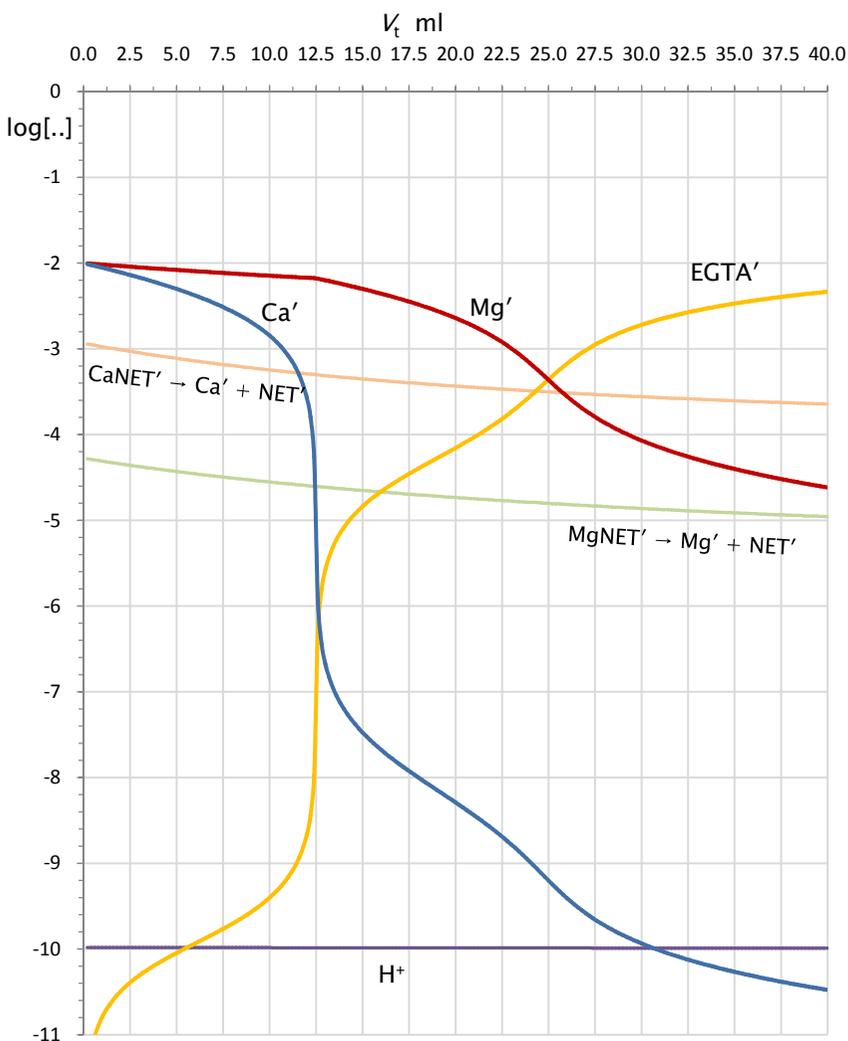


Figura 8.4 - Curva di titolazione di 25 ml di una soluzione contenente 0.01 M ciascuno di Mg^{2+} e Ca^{2+} con EGTA 0.02 M ($pH \approx 10$).

La curva con etichetta $CaNET' \rightarrow Ca' + NET'$ rappresenta il punto di transizione del NET rispetto al calcio (i.e., $-\log(\beta')_{NET-Ca}$). La curva con etichetta $MgNET' \rightarrow Mg' + NET'$ rappresenta il punto di transizione del NET rispetto al magnesio (i.e., $-\log(\beta')_{NET-Mg}$).

bondantemente al di sotto del limite di $\approx 10^7$.

Il risultato è che, in effetti, l'EGTA esalta il primo punto equivalente corrispondente alla titolazione del calcio, che appare ben delineato sia sulla curva di Ca' che sulla curva di EDTA', ma deprime il secondo punto equivalente, corrispondente alla titolazione del magnesio, che è appena discernibile. L'EGTA crea quindi una situazione opposta a quella dell'EDTA. Contrariamente a quello che si può pensare, con i comuni indicatori metallocromici non selettivi, la titolazione con EGTA non consentirà né di determinare il calcio né la somma calcio + magnesio. Infatti, qualunque indicatore che complessi sia il calcio che il magnesio non cambierà mai colore, in quanto la concentrazione di Mg' non scende mai al di sotto del valore richiesto per il viraggio dell'indicatore. Ciò è mostrato nella Figura 8.4 per il NET.

In definitiva, appare evidente che l'uso dell'EGTA in sostituzione dell'EDTA non apporta nessun concreto vantaggio per una titolazione visuale. Tuttavia, se si usa un elettrodo ionoselettivo a Ca^{2+} per rivelare il punto di fine, il calcio può essere determinato molto bene, in presenza di magnesio, per titolazione con EGTA, grazie all'elevata pendenza della curva di titolazione $\log[\text{Ca}']$ vs. V in corrispondenza del primo punto equivalente (vedi Figura 8.4).

8.2 Risoluzione di miscele di cationi metallici

Poiché, come dimostrato nel precedente paragrafo, è molto difficile o impossibile realizzare nella pratica una situazione come quella descritta nella Figura 8.2 e, inoltre, gli indicatori metallocromici noti non sono selettivi, l'idea di titolare in sequenza più cationi metallici con un acido poliamminocarbossilico deve essere abbandonata. Ciò non esclude, tuttavia, la possibilità di determinare un catione in presenza di molti altri cationi titolabili o di determinare la somma di un gruppo ristretto di cationi in presenza di molti altri, attraverso appropriate manipolazioni dell'ambiente chimico, che ha un drammatico effetto sul valore delle costanti condizionali. Tuttavia, la strategia da seguire è quella di ridurre a un valore molto basso le costanti condizionali di formazione dei complessi dei cationi metallici che non si vogliono titolare con l'acido poliamminocarbossilico, mantenendo contemporaneamente a un valore $\approx 10^7$ quelle di un singolo catione target, che sotto tali condizioni potrà quindi essere determinato senza interferenze da parte di altri cationi. Se si vuole usare un indicatore metallocromico nella titolazione del catione target, sarà, in generale, necessario ridurre sufficientemente an-

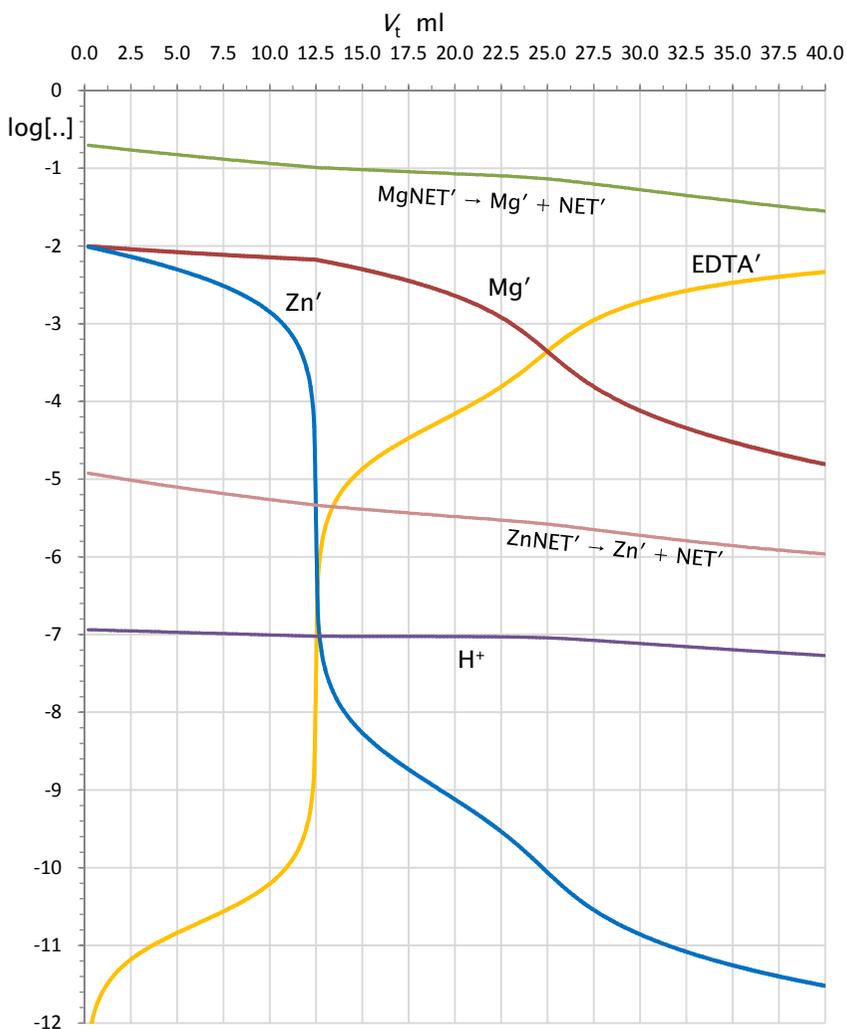


Figura 8.5 - Determinazione di zinco in presenza di magnesio per titolazione con EDTA 0.02 M, in un tampone 2 M NH_4CH_3COO ($pH \approx 7$). 25 ml di soluzione 0.010 M ciascuno di Zn^{2+} e Mg^{2+} . Indicatore: Nero Eriocromo T.

La curva con etichetta $MgNET' \rightarrow Mg' + NET'$ rappresenta il punto di transizione del NET rispetto al magnesio (i.e., $-\log(\beta_1')_{NET-Mg}$). La curva con etichetta $ZnNET' \rightarrow Zn' + NET'$ rappresenta il punto di transizione del NET rispetto allo zinco (i.e., $-\log(\beta_1')_{NET-Zn}$).

che le costanti di formazione dei complessi dei cationi che non si vogliono titolare con l'indicatore, in modo che i complessi dei metalli non titolati con l'indicatore non siano formati. L'applicazione ripetuta allo stesso campione o ad aliquote dello stesso campione di questa strategia potrà consentire la risoluzione analitica di soluzioni che contengono più cationi titolabili.

Per ridurre a un valore molto basso la costante condizionale di una data reazione occorrerà in generale ricorrere al suo *mascheramento*. In un senso ristretto e concreto, il mascheramento è, nel presente contesto, il processo attraverso cui un catione metallico presente in una soluzione è chimicamente così trasformato, senza separazione dalla soluzione, che esso diventa inattivo rispetto ad un reagente (il legante poliamminocarbosilico e l'indicatore) con cui, in assenza di mascheramento, esso reagirebbe. Il mascheramento di un catione è di norma eseguito aggiungendo a una soluzione un appropriato agente mascherante. Tuttavia, com'è stato stabilito al § 5.3, noi intenderemo il mascheramento di una reazione in un senso più ampio, e cioè come qualunque azione che riduce il valore della sua costante condizionale. In tal senso il mascheramento delle reazioni di formazione di complessi, di un dato catione metallico, può essere ottenuto, oltre che attraverso un agente mascherante, anche attraverso una semplice modifica del pH. Infatti, praticamente tutte le reazioni di formazione di complessi di cationi metallici con gli acidi poliamminocarbosilici e con gli indicatori sono sostanzialmente sopresse a pH sufficientemente bassi o sufficientemente alti.

Tuttavia, una reazione o un catione che siano stati mascherati possono essere, in genere, demascherati, e ciò è vero specialmente se il mascheramento avviene attraverso una modifica del pH.

8.2.1 Mascheramento e demascheramento attraverso modifiche del pH

Gli esempi di come una scelta appropriata del pH possa consentire la determinazione di un catione in presenza di molti altri sono numerosi. In generale, le costanti condizionali dei cationi tripositivi che formano complessi molto stabili con gli acidi poliamminocarbosilici, possono avere valori $\geq 10^7$ anche in soluzioni molto acide ($\text{pH} < 3$). A tali pH, le costanti condizionali dei complessi di molti cationi dipositivi di transizione, e specialmente dei cationi alcalino terrosi, hanno raggiunto valori così bassi che le loro reazioni con il

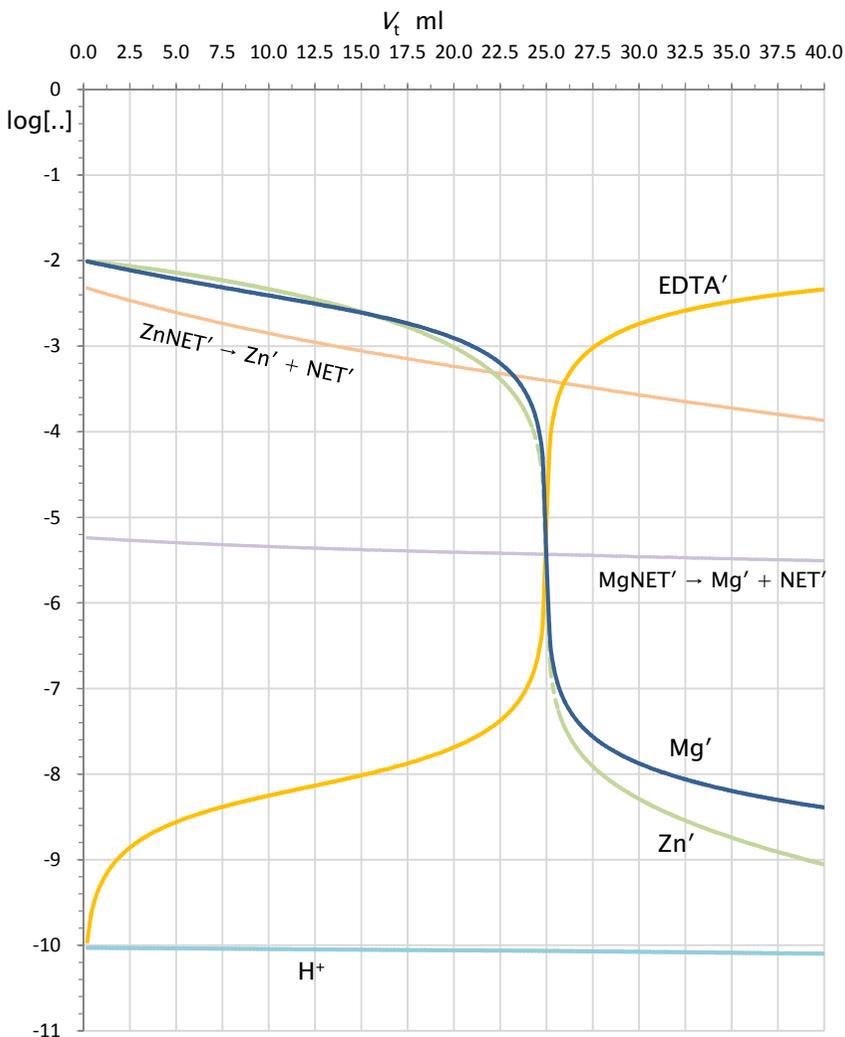


Figura 8.6 - Determinazione di zinco + magnesio per titolazione con EDTA 0.02 M, in un tampone 0.5 M NH_3 + 0.1 M NH_4^+ ($\text{pH} \approx 10$). 25 ml di soluzione 0.010 M ciascuno di Zn^{2+} e Mg^{2+} (indicatore: Nero Eriocromo T).

La curva con etichetta $\text{MgNET}' \rightarrow \text{Mg}' + \text{NET}'$ rappresenta il punto di transizione del NET rispetto al magnesio (i.e., $-\log(\beta'_1)_{\text{NET-Mg}}$). La curva con etichetta $\text{ZnNET}' \rightarrow \text{Zn}' + \text{NET}'$ rappresenta il punto di transizione del NET rispetto allo zinco (i.e., $-\log(\beta'_1)_{\text{NET-Zn}}$).

legante poliamminocarbossilico e con i comuni indicatori possono essere ignorate.

Per esempio, Fe^{3+} può essere titolato con EDTA a $\text{pH} \cong 3$, in presenza di ragionevoli quantità di Cu^{2+} , Pb^{2+} e altri cationi d'orbitale di transizione o anche di elevate concentrazioni di metalli alcalino terrosi.

Un esempio rappresentativo di come la manipolazione del pH possa servire a risolvere miscele di cationi è la risoluzione di una miscela di Zn^{2+} e Mg^{2+} . Per esempio, il pH di una soluzione che contiene 0.010 molare dei due cationi può essere inizialmente tamponato a ≈ 7 , con un tampone di $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO} \approx 2$ M. Si può quindi eseguire la titolazione con EDTA 0.02 in presenza di NET come indicatore. Una simulazione di una tale titolazione si può vedere nella Figura 8.5. Sotto le condizioni della figura 8.5, la costante condizionale $(\beta_1')_{\text{Zn}} \cong 10^{11}$ e $(\beta_1')_{\text{Mg}} \cong 10^{4.3}$. Evidentemente, la reazione del magnesio con l'EDTA non è completamente mascherata a $\text{pH} = 7$; cionondimeno essa avviene in una misura sufficientemente limitata da consentire la comparsa di un punto equivalente ben sviluppato, a 12.5 ml, sulla curva Zn'. Il fatto fondamentale è, tuttavia, il completo mascheramento della reazione del magnesio con il NET. Come si vede, dalla curva che rappresenta la costante condizionale del gruppo MgNET' , il complesso del magnesio con il NET non è formato affatto sotto le condizioni descritte. In tal modo è formato solo il gruppo ZnNET' , che è decomposto a NET' quando $\log[\text{Zn}'] \lesssim -5.4$, e cioè nell'immediato intorno del punto equivalente corrispondente alla titolazione dello zinco. Al $\text{pH} \approx 7$ della titolazione, il gruppo NET' è composto in proporzioni paragonabili di $\text{H}_2\text{NET}'$ (rosso) e HNET'^{3-} (blu) (vedi Figura 7.4) e, quindi, la formazione del gruppo NET' impartisce una colorazione verde alla soluzione. Infine, se una miscela di Zn^{2+} e Mg^{2+} viene titolata con EDTA fino al viraggio dal rosso al verde dell'indicatore NET, si ottiene un punto equivalente corrispondente alla titolazione dello zinco.

Supponi ora che una seconda aliquota della soluzione venga tamponata a $\text{pH} \approx 10$ con la minima quantità necessaria di un tampone $\text{NH}_3 \mid \text{NH}_4^+$. Se tale soluzione è titolata con EDTA fino al viraggio dal rosso al blu del NET, si otterrà un volume equivalente che corrisponde alla somma Zinco + Magnesio.

Ciò è dimostrato nella Figura 8.6. In questo caso il NET funziona come un indicatore del magnesio e il complesso ZnNET' , che è meno stabile di MgNET' , non è formato. Evidentemente combinando i dati delle due titolazioni è possibile calcolare sia il contenuto di magnesio sia quello dello zinco del campione. È anche possibile eseguire le due determinazioni sulla stessa soluzione.

ne, tamponandola prima a $\text{pH} \approx 7$, per determinare lo zinco, e quindi aumentando il pH a ≈ 10 con ammoniaca, per determinare la somma zinco + magnesio. Tuttavia, è necessario esercitare, durante la determinazione di $\text{Zn}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, uno stretto controllo sulla concentrazione dell'ammoniaca che non deve superare circa 0.5 M.

Un altro esempio di risoluzione di una miscela di due cationi, ottenuta attraverso una semplice manipolazione del pH , è costituito dalla determinazione sequenziale di calcio e magnesio. In questo caso il campione è reso nettamente alcalino per aggiunta di NaOH (pH 12.5 - 13). A tali pH la reazione del magnesio con EDTA è mascherata poiché il magnesio precipita sotto forma di $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$. La titolazione della soluzione, in presenza di calcon come indicatore, è proseguita fino al viraggio dal rosso al blu. Dal volume equivalente si calcola, quindi, il contenuto di calcio. A questo punto il pH della soluzione viene diminuito aggiungendo alcuni ml di un tampone concentrato $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ di $\text{pH} \approx 10$ e una punta di spatola di NET. Il magnesio, ridissolto a seguito della diminuzione del pH , complessa il NET e stabilisce il colore rosso del complesso MgNET . La soluzione è ora titolata fino a un nuovo viraggio dal rosso al blu. Il volume di EDTA consumato in questa seconda fase corrisponde al contenuto di magnesio.

8.2.2 Mascheramento e demascheramento attraverso agenti mascheranti e demascheranti.

La semplice manipolazione del pH non sarà in generale sufficiente a risolvere le svariate miscele di cationi che si possono presentare. Tuttavia, se gli aggiustamenti del pH sono combinati con l'uso di agenti mascheranti e demascheranti e con la preventiva precipitazione di alcuni cationi, le possibilità di risolvere miscele di cationi aumentano notevolmente.

I principali agenti mascheranti dei cationi metallici e il loro funzionamento sono stati descritti al § 5.3.2 e qui saranno analizzate solo alcune situazioni di interesse pratico.

L'agente mascherante più comunemente usato per risolvere miscele di cationi metallici per titolazione con EDTA è il cianuro, che forma complessi molto forti con un certo numero di cationi d'orbitale di transizione (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ag^+) i quali resistono all'azione dell'EDTA. Le reazioni di questi cationi sono quindi mascherate dalla presenza di un eccesso di cianuro nella soluzione titolata.

Probabilmente, l'applicazione più importante del cianuro come agente mascherante nelle titolazioni con EDTA è il mascheramento di cationi di metalli pesanti durante l'usuale determinazione di calcio e magnesio nelle acque. I metalli pesanti eventualmente presenti in un campione vengono determinati insieme a calcio e magnesio durante la titolazione con EDTA di questi elementi o durante la determinazione della durezza dell'acqua. Inoltre molti cationi di metalli pesanti bloccano il NET e il calcon, che sono gli indicatori usati nella determinazione di calcio e magnesio. Ciò è di norma evitato aggiungendo potassio cianuro alla soluzione prima della titolazione e prima dell'aggiunta dell'indicatore. I cationi complessati dal cianuro sono trasformati in cianurocomplessi e le loro reazioni con l'EDTA e con gli indicatori sono praticamente soppresse. Il complesso del ferro(III) con cianuro, $(\text{FeCN})_6^{3-}$, è un discreto ossidante in grado di ossidare alcuni indicatori, fra cui il NET. Ciò è evitato durante il mascheramento del ferro(III) con cianuro, riducendolo a $(\text{FeCN})_6^{4-}$ con acido ascorbico.

Un esempio molto suggestivo di cosa sia possibile ottenere, combinando l'uso di agenti mascheranti e demascheranti con appropriate manipolazioni del pH, è costituito dalla risoluzione di una miscela contenente ferro + piombo + rame + magnesio. Nell'analisi vengono usate quattro differenti aliquote del campione.

In una prima aliquota, viene impostato un pH sufficientemente basso ($\text{pH} \approx 2$) da ridurre a valori molto bassi le costanti condizionali delle reazioni di Pb^{2+} , Cu^{2+} e Mg^{2+} con l'EDTA. A $\text{pH} \approx 2$, $(\beta_1')_{\text{Pb}} \cong 10^{5.6}$, $(\beta_1')_{\text{Cu}} \cong 10^{7.5}$, $(\beta_1')_{\text{Mg}} \cong 10^{-3}$, mentre la costante condizionale $(\beta_1')_{\text{Fe}} \cong 10^{11.2}$. Le reazioni del piombo e, specialmente, del rame con EDTA non sono completamente soppresse. Tuttavia, la curva di titolazione del ferro ha un massimo ben sviluppato in corrispondenza del punto equivalente del ferro. L'indicatore usato in questa titolazione è il tiocianato, SCN^- , che forma un complesso rosso con il ferro che è decomposto alla fine della titolazione di Fe^{3+} con EDTA. Il volume equivalente di questa titolazione consente di determinare il ferro.

A una seconda aliquota del campione, si aggiunge un eccesso misurato della soluzione standard di EDTA e un tampone acido acetico - acetato ($\text{pH} \approx 5$). A questo pH la reazione del magnesio con EDTA è ancora mascherata, mentre tutti gli altri cationi sono complessati dall'EDTA. L'EDTA in eccesso può essere determinato con una retrotitolazione usando una soluzione standard di Cu^{2+} e il PAN come indicatore. La soluzione ha inizialmente un colore giallo e vira al viola. La retrotitolazione è arrestata dopo aver ristabilito il colore giallo

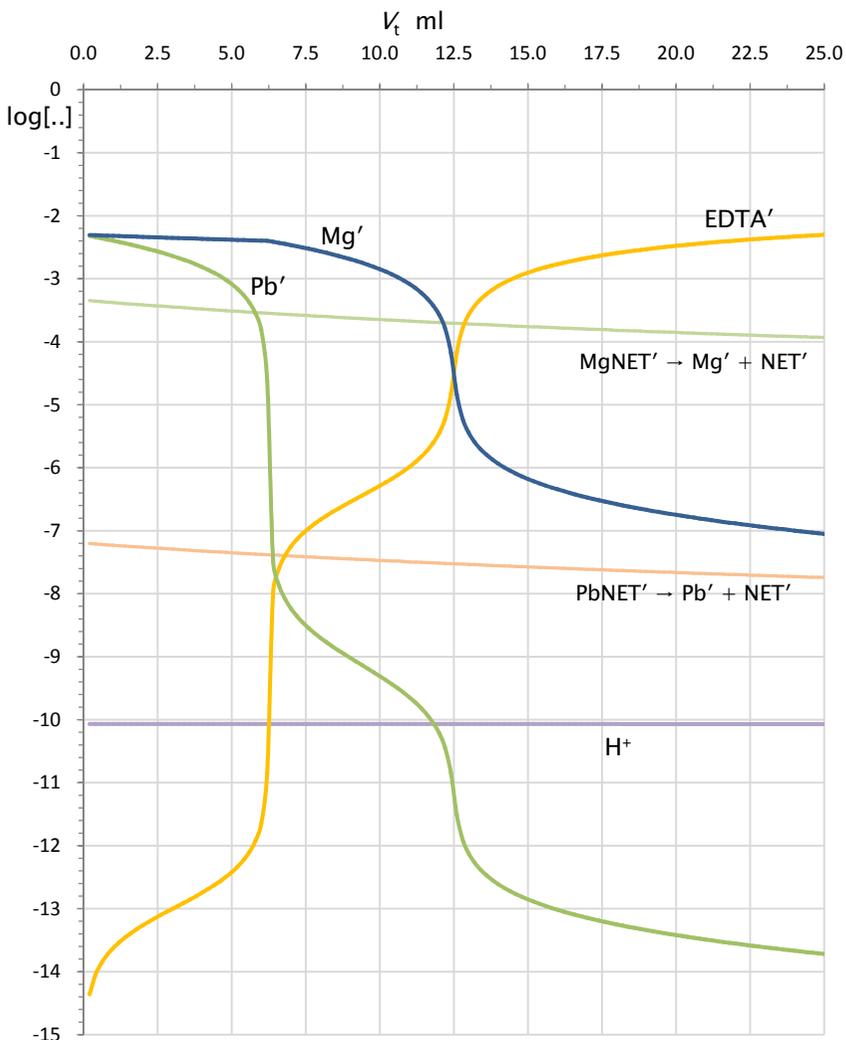


Figura 8.7 - Determinazione di $\text{Pb}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ($0.005 \text{ M} + 0.005 \text{ M}$) in un tampone $5 \text{ M NH}_3 + 1 \text{ M NH}_4^+$ ($\text{pH} \approx 10$) per titolazione con 0.02 M EDTA , in presenza di Nero Eriocromo T e di un eccesso ($\approx 2 \text{ M}$) di tartrato.

La curva con etichetta $\text{MgNET}' \rightarrow \text{Mg}' + \text{NET}'$ rappresenta il punto di transizione del NET rispetto al magnesio (i.e., $-\log(\beta')_{\text{NET-Mg}}$). La curva con etichetta $\text{PbNET}' \rightarrow \text{Pb}' + \text{NET}'$ rappresenta il punto di transizione del NET rispetto allo piombo (i.e., $-\log(\beta')_{\text{NET-Pb}}$).

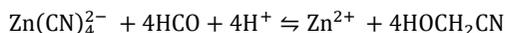
iniziale per aggiunta goccia a goccia della soluzione standard di EDTA. Dal dato di questa retrotitolazione si può calcolare la somma $\text{Cu} + \text{Pb} + \text{Fe}$.

A una terza aliquota di campione, è aggiunto un eccesso di tartrato e un tampone $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ di $\text{pH} \approx 10$. Il tartrato serve a evitare la precipitazione degli idrossidi di piombo e di ferro quando la soluzione è alcalinizzata. La soluzione è quindi trattata con cianuro di potassio in eccesso. Questo trattamento maschera le reazioni di Cu^{2+} e Fe^{3+} . La titolazione di una tale soluzione con EDTA, in presenza di Nero Eriocromo T come indicatore, corrisponde alla titolazione di una miscela di $\text{Pb}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, ed è molto favorevole, come si può vedere dalla Figura 8.7, che rappresenta la titolazione, con EDTA 0.02 M, di una soluzione 0.005 M ciascuno di Pb^{2+} e Mg^{2+} , in presenza di una concentrazione ≈ 2 M di tartrato.

Nella quarta e ultima aliquota sono mascherati tutti i cationi, per aggiunta di cianuro e 2,3-dimercaptopropanolo, eccetto il magnesio che è quindi titolato nella maniera usuale.

In alternativa alla sopradescritta procedura, la risoluzione di una miscela di $\text{Pb}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, può anche essere ottenuta determinando il piombo. Teoricamente, se a una miscela che contiene piombo e magnesio si aggiunge un eccesso di citrato (≥ 1 M) e tampone $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ di $\text{pH} \approx 9$, le reazioni del magnesio con EDTA e NET sono sufficientemente mascherate da consentire la determinazione del piombo per titolazione con EDTA in presenza di NET come indicatore. Ciò è mostrato nella Figura 8.8, che presenta la simulazione della titolazione, con EDTA 0.02 M, di una soluzione 0.010 M ciascuno di Pb^{2+} e Mg^{2+} a $\text{pH} \approx 9$, in presenza di Nero Eriocromo T come indicatore e di un eccesso di citrato. Sotto le condizioni descritte, il complesso MgNET^- , non è formato e il viraggio dal viola del complesso PbNET^- al blu di HNET^- avviene a $\log[\text{Pb}'] \cong -5.3$, e cioè nell'immediato intorno del punto equivalente della curva Pb' .

In alcuni casi, può essere utile demascherare un catione precedentemente mascherato, per poterlo titolare in sequenza con altri già titolati. Per esempio, nella risoluzione di miscele contenenti zinco, è spesso impiegato il demascheramento selettivo di Zn^{2+} dal suo complesso con cianuro per aggiunta di formaldeide. Nella reazione si forma glicolonitrile:



Occorre evitare un grosso eccesso di formaldeide che potrebbe decomporre anche i cianurocomplessi di altri metalli.

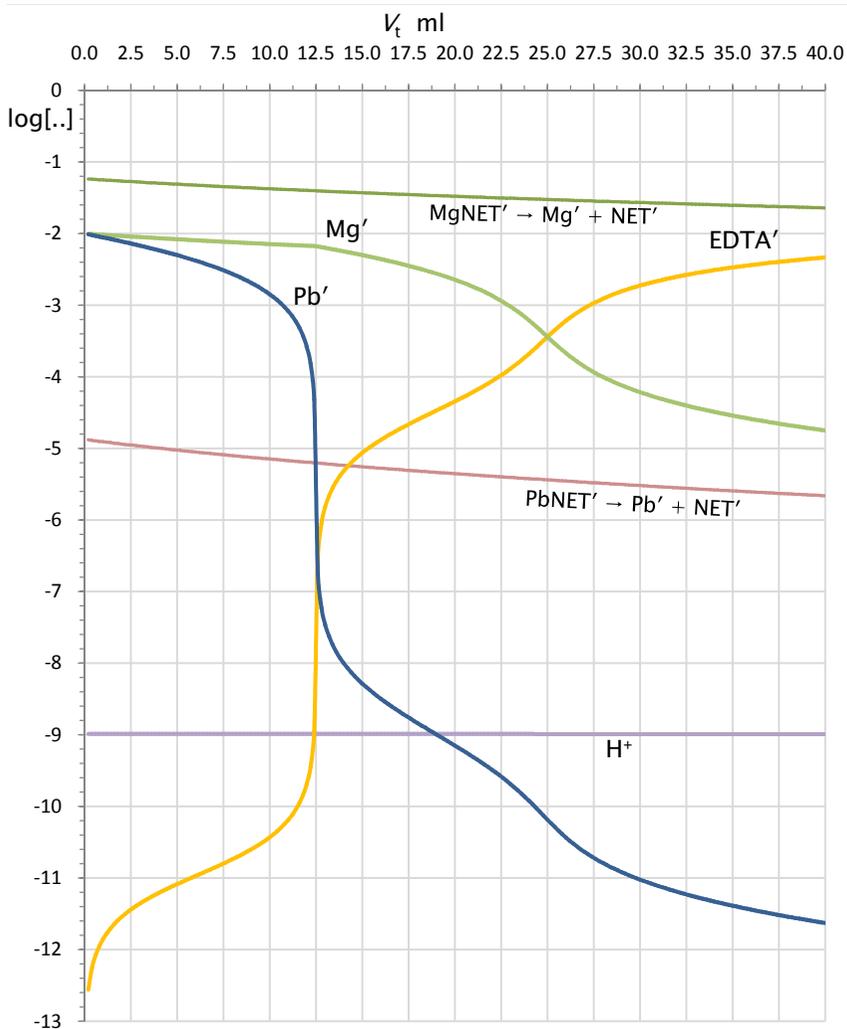


Figura 8.8 - Titolazione di una soluzione 0.010 M ciascuno di Pb^{2+} e Mg^{2+} in un tampone 2 M $NH_3 + 4$ M NH_4^+ ($pH \approx 9.0$) per titolazione con 0.02 M EDTA in presenza di Nero Eriocromo T e di un eccesso (≈ 1 M) di citrato.

La curva con etichetta $MgNET' \rightarrow Mg' + NET'$ rappresenta il punto di transizione del NET rispetto al magnesio (i.e., $-\log(\beta'_1)_{NET-Mg}$). La curva con etichetta $PbNET' \rightarrow Pb' + NET'$ rappresenta il punto di transizione del NET rispetto al piombo (i.e., $-\log(\beta'_1)_{NET-Pb}$).

Capitolo 9

Aspetti Pratici delle Titolazioni Complessometriche

9.1 Considerazioni generali

Benchè la chimica che si svolge nella soluzione titolata durante una titolazione con un legante poliamminocarbossilico sia complessa, risultati eccellenti si possono ottenere molto semplicemente, se si seguono con la dovuta attenzione i dettagli delle procedure di preparazione delle soluzioni standard dei reagenti impiegati, di preparazione del campione e di esecuzione della titolazione. Una comprensione degli aspetti teorici delle titolazioni complessometriche esposti nei precedenti capitoli è altamente desiderabile per superare difficoltà che possono sorgere durante il lavoro pratico o per immaginare nuove procedure.

Molti acidi poliamminocarbossilici sono insolubili in acqua e, di conseguenza, i loro sali di sodio e di potassio sono usati per le titolazioni. Per esempio, H_4EDTA è quasi insolubile in acqua ma il suo sale disodico, Na_2H_2EDTA , si scioglie prontamente. Anche i sali trisodico e tetrasodico di H_4EDTA sono molto solubili. Analogamente, le soluzioni di CDTA sono preparate dal sale tetrasodico Na_4CDTA . Le soluzioni titolanti di DTPA ed EGTA sono preparate dagli acidi, H_5DTPA e H_4EGTA , mescolandoli con un appropriato volume di soluzione di $NaOH$ 1 molare, in modo da ottenere una soluzione di Na_5DTPA o Na_4EGTA . Occorre, in ogni caso, tener presente che la soluzione titolante ha un pH diverso da quello imposto alla soluzione titolata e che ciò può provocare una deriva del pH durante la titolazione, che può avere un effetto sia sulla costante condizionale del complesso con il titolante che con l'indicatore. Ciò, in generale, si può evitare, in gran parte, scegliendo in maniera appropriata la soluzione titolante. Per esempio, una soluzione titolante di EDTA preparata dissolvendo Na_2H_2EDTA ha un pH di poco superiore a quattro, mentre se si usa Na_4EDTA il pH della soluzione titolante sarà superiore a 10.

Le concentrazioni usuali del titolante sono fra 0.01 e 0.05 moli/l ma, in casi particolari, risultati soddisfacenti si possono anche ottenere con concentrazioni di 0.001 moli/l. Queste soluzioni servono per titolare campioni che

preferenzialmente contengono concentrazioni di cationi metallici fra 0.02 e 0.001 molare.

L'EDTA è il titolante più usato nella pratica poiché ha proprietà pressoché ideali per questo impiego.

Le costanti di formazione di complessi del CDTA sono leggermente maggiori di quelle dell'EDTA, di circa un fattore $10^2 - 10^3$, e ciò, nella pratica, risulta particolarmente utile nella titolazione dei metalli alcalino terrosi, le cui costanti con EDTA sono relativamente basse. Tuttavia, la formazione di complessi di CDTA è più lenta di quella dei complessi di EDTA, e, quindi, la velocità di titolazione deve essere diminuita o la titolazione deve essere condotta a una temperatura elevata. Cionondimeno, la reazione fra CDTA e alluminio procede abbastanza velocemente che il consueto riscaldamento prima della retrotitolazione può essere evitato. Il CDTA consente la titolazione di zinco, nickel, piombo e persino calcio in ambiente acido. L'uso del DTPA è, nella pratica, limitato a pochi casi come, per esempio, la titolazione di cationi delle terre rare, di stronzio e bario. L'EGTA è essenzialmente usato per la determinazione del calcio in presenza di magnesio, usando un elettrodo ionoselettivo al calcio per la rivelazione del punto di fine. Recentemente, è stato trovato che l'acido idrossietilenediamminotriacetico (HEDTA) è particolarmente adatto alla titolazione di Fe^{3+} in condizioni acide.

Da un punto di vista pratico, impurezze metalliche nell'acqua e nei reagenti impiegati per le preparazioni possono essere una seria sorgente di errore. I reagenti dovrebbero preferenzialmente essere conservati in bottiglie di polietilene. Contenitori di vetro, beakers e bacchette di vetro per agitare dovrebbero essere di vetro duro e, comunque, sono da considerarsi possibili sorgenti di contaminazione da metalli alcalino terrosi.

L'aggiustamento del pH e il suo mantenimento durante la titolazione possono essere causa di difficoltà. In molti casi, un campione da titolare può essere fortemente acido e deve essere portato ad un pH più elevato; preferenzialmente ciò dovrebbe essere fatto con la semplice aggiunta di un tampone o di una base debole che aggiunta alla soluzione acida produce il corrispondente tampone. Se una soluzione acida è neutralizzata con ammoniaca, si forma ione ammonio; se a tale soluzione si aggiunge, poi, un tampone NH_3 | NH_4^+ di pH = 10, il rapporto ammoniaca : ammonio del tampone può essere alterato e il pH finale può essere inferiore a quello del tampone. L'approccio consigliato, se si teme questa difficoltà, è di neutralizzare, prima dell'aggiunta del tampone, la maggior parte dell'acidità del campione con

una soluzione di NaOH o di KOH, evitando, comunque, la precipitazione di idrossidi o ossidi solidi. La formazione di idrossocomposti solidi è particolarmente probabile con i piccoli cationi tripositivi e deve essere evitata poiché questi composti, una volta formati, si ridissolvono molto lentamente e sono causa di risultati scorretti. Anche la CO_2 , eventualmente presente nel campione acido, produce problemi quando la soluzione è alcalinizzata, a causa della precipitazione di carbonati solidi che si dissolvono molto lentamente durante la titolazione. L'anidride carbonica può facilmente essere eliminata bollendo la soluzione acida iniziale. Occasionalmente può essere necessario condurre una titolazione complessometrica in una soluzione non tamponata o scarsamente tamponata, per esempio perché manca un tampone appropriato. In tal caso, è consigliabile controllare il pH durante la titolazione, per esempio con un pH-metro, e ristabilire il pH desiderato con l'aggiunta di acido o base forte. Occorre sempre tener presente che quasi tutti i tamponi introducono agenti complessanti ausiliari e bisogna evitare di aggiungere una quantità eccessiva e non necessaria di tampone.

Può essere necessario condurre una titolazione complessometrica a una temperatura superiore a quella ambiente, per evitare le difficoltà connesse con una reazione lenta fra il catione target e il titolante o l'indicatore. Tuttavia, occorre tener presente che tutte le previsioni e simulazioni delle titolazioni complessometriche sono basate su valori delle costanti di equilibrio determinate a temperatura ambiente (e.g., 25 °C), e che quindi il decorso della titolazione ad una temperatura elevata può essere significativamente diverso da quello previsto a temperatura ambiente.

Molti indicatori metallocromici sono instabili in soluzione o sono solo stabili per un tempo limitato. In molti casi, è preferibile usare direttamente la polvere dell'indicatore che è, di solito, mescolata e diluita con una polvere inerte di NaCl o Na_2SO_4 . Molte procedure di titolazione non menzionano la concentrazione di indicatore da usare. Come guida generale, la quantità di indicatore da usare è la minima quantità che sviluppa un percepibile colore. Questa quantità può variare dipendentemente dall'operatore. Se durante il lavoro usuale si incontrano difficoltà con l'apprezzamento del punto di fine della titolazione, bisogna immediatamente sospettare la qualità dell'indicatore, specialmente se questo è usato sotto forma di una soluzione. Occorre tener presente sempre che un indicatore metallocromico può essere bloccato da tracce di impurezze. Nella determinazione di calcio, magnesio, e calcio + magnesio è molto appropriato aggiungere al campione, prima dell'indicatore, una pun-

ta di spatola di potassio cianuro e acido ascorbico e alcune gocce di trietanolamina per evitare interferenze da parte di metalli pesanti sul funzionamento dell'indicatore.

Per la maggior parte delle titolazioni con EDTA, è attualmente disponibile un appropriato indicatore metallocromico per eseguire una titolazione diretta. Questa è fondamentalmente la ragione del grande favore di cui gode l'EDTA. Cionondimeno, può essere necessario ricorrere a una retrotitolazione o a una titolazione per sostituzione, per esempio, durante una procedura complessa per la risoluzione di una miscela di cationi.

Nelle retrotitolazioni è essenziale aggiungere l'EDTA al campione acido, e solo in seguito aggiustare il pH al valore richiesto dalla procedura e aggiungere l'indicatore. Se la retrotitolazione è eseguita con una soluzione standard di magnesio, occorre osservare tutte le precauzioni necessarie per la titolazione del magnesio. Tale rilievo si applica anche quando il complesso magnesio - EDTA è usato in una titolazione per sostituzione.

In ogni titolazione con un legante poliamminocarbossilico (con rare eccezioni) si forma un complesso 1:1 fra il catione target e il titolante. Quindi il calcolo dei risultati è molto semplice.

In una titolazione diretta, il peso in mg del metallo titolato si ottiene dal volume in ml della soluzione dell'acido poliamminocarbossilico consumato nella titolazione, m_A , e dal suo titolo, C_A moli/l, usando la relazione (9.1) seguente:

$$(m_A) \times C_A \times (\text{peso atomico catione}) = \text{mg del catione} \quad (9.1)$$

In una retrotitolazione vengono usate due soluzioni standard, una soluzione del legante poliamminocarbossilico di concentrazione C_A moli/l, di cui viene aggiunto al campione un volume in millilitri, m_A ; e una soluzione standard di un catione di concentrazione C_C moli /l, di cui durante la retrotitolazione vengono consumati m_C millilitri. I risultati sono calcolati dalla relazione (9.2) seguente:

$$((m_A) \times C_A - (m_C) \times C_C) \times (\text{peso atomico catione}) = \text{mg del catione} \quad (9.2)$$

I millilitri di acido poliamminocarbossilico, m_A , da usare nella relazione (9.2), sono quelli complessivi e includono anche il volume consumato alla fine della retrotitolazione per ristabilire il colore dell'indicatore libero.

Come si vede dalla relazione (9.2), se la retrotitolazione è arrestata oltre il punto equivalente, si commette un errore in difetto sulla quantità di catione metallico determinato dalla titolazione.

In una titolazione per sostituzione, che tecnicamente è una titolazione diretta, i risultati sono calcolati da una relazione simile alla (9.1) in cui compare però il rapporto di sostituzione S :

$$S \times (\text{ml}_A) \times C_A \times (\text{peso atomico catione}) = \text{mg del catione} \quad (9.3)$$

Il rapporto di sostituzione S è uguale a uno quando la sostituzione è eseguita per aggiunta di un eccesso di un complesso metallo - legante poliammino-carbossilico. Questo è, per esempio, il caso quando si esegue la sostituzione con magnesio per aggiunta del complesso K_2MgEDTA o con zinco per aggiunta di Na_2ZnEDTA . Nel caso della sostituzione di Ag^+ con Ni^{2+} , $S = 2$ poiché la reazione di sostituzione è: $2\text{Ag}^+ + \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-} \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{Ni}^{2+}$.

La relazione (9.3) può essere estesa al calcolo dei risultati di una determinazione indiretta interpretando S come il rapporto di combinazione nel sale precipitato. Per esempio, il potassio può essere determinato indirettamente precipitandolo come cobalto nitrito di potassio, $\text{NaK}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$, e determinando il cobalto nel solido. In questo caso $S = 2$, poiché da due moli di potassio è ottenuta una sola mole di Co^{2+} . Se viene usata una procedura complessa e integrata per risolvere una miscela di diversi cationi sarà di solito necessario applicare ripetutamente e interpretare relazioni del tipo (9.1) e (9.2).

9.2 Reagenti per titolazioni con leganti PoliamminoCarbossilici

9.2.1 Soluzioni standard di EDTA, CDTA, DTPA ed EGTA

Vi è una varietà di modi in cui si possono preparare soluzioni di EDTA indipendentemente dal prodotto di partenza usato.

Il sale disodico diidrato dell'acido etilendiamminotetraacetico, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA} \times 2\text{H}_2\text{O}$ (PM = 372.24 uma), è commercialmente disponibile in un grado di purezza > 99%. Esso può essere impiegato tal quale o dopo che è stato essiccato per eliminare l'acqua in eccesso di quella stechiometrica (essiccazione a 80 °C per 24 ore). Si può preparare una soluzione 0.100 M di $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA} \times 2\text{H}_2\text{O}$ che può, poi, essere diluita, o si può preparare direttamente una soluzione della concentrazione desiderata, per esempio, tipicamente 0.02 molare. In ogni caso, trasferire la quantità appropriata del prodotto (per esempio, 7.4448 g per 1 litro di soluzione 0.02 M) in un matraccio

da un litro, dissolvere completamente in 500 – 800 ml di acqua di qualità analitica e infine portare a volume.

La preparazione della soluzione di EDTA dall'acido H_4EDTA (PM = 292.24 uma) è più laboriosa ma, in astratto, il titolo della soluzione risultante è molto accurato, poiché H_4EDTA è commercialmente disponibile in un grado di purezza standard primario (> 99.5 %). Esso è poco solubile in acqua e va disciolto con alcali. Prima dell'uso H_4EDTA viene essiccato per circa due ore a temperature intorno a 140 °C e, quindi, raffreddato in essiccatore. Per preparare un litro di soluzione di titolo accuratamente noto, pesare un'appropriata quantità dell'acido essiccato (per esempio 29.224 g per 1 litro di soluzione 0.100 M, da diluire) e trasferire in un beaker, con circa 500 ml di acqua di qualità analitica. Mentre la sospensione è tenuta sotto agitazione, aggiungere NaOH in pellets di grado analitico, una pellet per volta, fino a dissolvere completamente l'acido. Trasferire quantitativamente la soluzione in un matraccio tarato da 1 litro e portare a volume. Trasferire, infine, in una bottiglia di polietilene. Il titolo della soluzione, se la procedura è ben eseguita, è accurato entro ± 0.2 %. La procedura usata per la preparazione di soluzioni da H_4EDTA può essere estesa senza modifiche alla preparazione di soluzioni degli altri leganti poliamminocarbossilici che sono disponibili in commercio sotto forma dei loro acidi insolubili in acqua (i.e., $H_4CDTA \times H_2O$, PM = 364.35 uma; $H_5DTPA \times H_2O$, PM = 393.35 uma; $H_4EGTA \times H_2O$, PM = 380.35 uma;). Può essere necessario procedere a una standardizzazione della soluzione del legante poliamminocarbossilico.

Un modo molto popolare e pratico per standardizzare una soluzione di EDTA è di eseguire una titolazione di standardizzazione contro una soluzione standard di Ca^{2+} , preparata da una quantità esattamente pesata di $CaCO_3(s)$, previamente essiccato per qualche ora a circa 150 °C. Per standardizzare una soluzione 0.02 M di EDTA, si pesano alla bilancia analitica ≈ 500 mg del calcio carbonato, che vengono trasferiti in un beaker e dissolti nella minima quantità di HCl 1 M. Si aggiungono quindi circa 100 ml di acqua di qualità analitica e la soluzione è bollita, evitando che dal beaker fuoriescano schizzi, per qualche minuto per eliminare la CO_2 . Dopo raffreddamento, la soluzione è quantitativamente trasferita in un matraccio tarato da 250 ml e portata a volume. Un ml di questa soluzione consuma circa un ml di soluzione standard di EDTA 0.02 M. Dal matraccio, con una pipetta tarata, vengono estratte aliquote di 25 ml di soluzione di calcio e alloggiate in una beuta per titolazione. Si aggiungono quindi 5 – 10 ml di soluzione tampone $NH_3 | NH_4^+$ di

pH = 10, un eccesso del complesso Na_2MgEDTA solido o sotto forma di una sua soluzione, e una punta di spatola di Nero Eriocromo T fino a sviluppare un brillante colore rosso. Infine si titola con la soluzione di EDTA fino al viraggio al blu puro dell'indicatore. Il titolo della soluzione di EDTA si calcola dalla relazione seguente:

$$C_{\text{EDTA}}(\text{moli/l}) = \frac{0.1 \times \text{mg}_{\text{CaCO}_3}}{100.08 \times \text{ml}_{\text{EDTA}}}$$

Si può anche standardizzare la soluzione di EDTA titolando un volume misurato di una soluzione standard di zinco, preparata dissolvendo in acido cloridrico caldo ossido di zinco di grado analitico, previamente calcinato a 900 °C. 25 ml della soluzione standard di zinco, che deve avere una concentrazione paragonabile a quella dell'EDTA da standardizzare, sono prelevati con una pipetta tarata e alloggiati in una beuta per titolazione. Si aggiunge quindi, goccia a goccia, una soluzione concentrata di ammoniaca, prelevata direttamente dalla bottiglia del produttore, finché il precipitato che si forma inizialmente è ridissolto. Si aggiunge quindi l'indicatore Nero Eriocromo T e si titola fino al viraggio dal rosso al blu puro senza tonalità rosse. A questo punto si legge sulla buretta il volume, ml_{EDTA} , di EDTA consumato. La concentrazione dell'EDTA si calcola dalla concentrazione della soluzione di zinco, C_{Zn} molare, e dal volume titolato, ml_{Zn} , usando la seguente formula:

$$C_{\text{EDTA}}(\text{moli/l}) = \frac{C_{\text{Zn}}(\text{moli/l}) \times \text{ml}_{\text{Zn}}}{\text{ml}_{\text{EDTA}}}$$

Le soluzioni standard di CDTA, DTPA e EGTA si possono standardizzare in maniera analoga a quella delle soluzioni di EDTA.

9.2.2 Tamponi e soluzioni per l'aggiustamento del pH

Il tampone più frequentemente usato per impostare il pH della soluzione titolata prima della titolazione complessometrica è senza dubbio il cosiddetto tampone $\text{NH}_3 \mid \text{NH}_4^+$ di pH = 10. Questo tampone può essere acquistato pronto per l'uso da numerose ditte specializzate. In alternativa esso può essere preparato dissolvendo 70 g di cloruro di ammonio di grado analitico in 570 ml di soluzione acquosa al 28 - 30 % di ammoniaca di qualità analitica, prelevata direttamente dalla bottiglia del produttore. La soluzione è quindi portata a 1 litro con acqua distillata. La concentrazione dell'ammoniaca nel tampone così preparato è circa 10 M e quella dell'ammonio circa 1.3 M. A

causa del suo pH alcalino, il tampone deve essere conservato in bottiglie di polietilene per evitare contaminazioni da metalli estratti dal vetro. Il tampone ammoniacale – ammonio sviluppa vapori irritanti di ammoniaca. Per evitare questo disturbo, alcuni suggeriscono l'uso della trimetilammina al posto dell'ammoniaca.

Tampone acido acetico + acetato sono usati comunemente per tamponare il pH della soluzione titolata fra 4 e 6. Il cosiddetto tampone $\text{CH}_3\text{COOH} \mid \text{CH}_3\text{COO}^-$ di $\text{pH} = 5$ è quello più frequentemente usato e può essere acquistato da produttori specializzati. In alternativa, esso può essere preparato dissolvendo 27.3 g di sodio acetato triidrato, di qualità analitica, in acqua contenente 60 ml di acido cloridrico 1 M, e diluendo a un litro con acqua distillata di qualità. Il tampone è ≈ 0.22 M in acetato e ≈ 0.06 M in acido acetico. Modificando le quantità di acetato e HCl questa procedura è adatta per preparare tampone più o meno concentrati nel range di pH 4 - 6.

Una soluzione concentrata di ammonio acetato ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$) è spesso impiegata per tamponare il pH intorno a 7.

Soluzioni tampone basate sulla coppia acetato – acido tricloroacetico sono utili per tamponare il pH intorno a 4. Queste sono di solito preparate mescolando una soluzione 1 M di acetato di sodio con una soluzione di acido tricloroacetico 1 o 2 M, nelle proporzioni appropriate per ottenere il pH desiderato.

Se la titolazione deve essere eseguita a un pH inferiore a tre, è di solito sufficiente aggiustare il pH con un acido forte come acido cloridrico o acido nitrico. Una soluzione concentrata di bifluoruro acido di ammonio (NH_4HF_2) ha un $\text{pH} \cong 3.3$ e può essere usata come tampone in complessometria, tenendo però presente che questo tampone introduce una concentrazione elevata di fluoruro che complessa molti cationi.

Per aggiustare il pH fra 12 e 13 si impiega di solito una soluzione 1 - 2 M di NaOH o KOH.

Quando si titola una soluzione molto acida o molto alcalina con un legante poliamminocarbossilico, il pH di norma deriva rispettivamente verso alti e bassi pH durante la titolazione, a causa della diluizione dell'acido o della base forte e dell'aggiunta del titolante. È saggio, quindi, controllare e ristabilire il pH desiderato, con HCl o NaOH, all'avvicinarsi del punto equivalente.

9.3 Procedure di titolazione diretta

Il Nero Eriocromo T è usato per la titolazione diretta con EDTA di molti cationi metallici. La soluzione acida, contenente il catione target, è pressoché neutralizzata con NaOH e quindi tamponata aggiungendo alcuni ml del tampone $\text{NH}_3 \mid \text{NH}_4^+$ di $\text{pH} = 10$. Infine si aggiunge una polvere dell'indicatore, diluita con un carrier inerte, in modo da sviluppare un ben visibile colore rosso nella soluzione. La soluzione è quindi titolata con EDTA standard fino a sviluppare un intenso colore blu.

Questa procedura è idonea per la titolazione del magnesio, dello zinco e del cadmio. Con zinco e cadmio è necessario evitare una quantità troppo elevata di tampone. La titolazione del magnesio andrebbe condotta a caldo ($\approx 60^\circ\text{C}$) a causa della lentezza della reazione $\text{Mg} - \text{EDTA}$. Possono anche essere titolati calcio, bario e stronzio, previa l'aggiunta del complesso MgEDTA^{2-} . Con bario e stronzio il viraggio dell'indicatore è graduale a causa della bassa stabilità dei complessi di questi elementi con EDTA.

Si può anche determinare nello stesso modo il piombo, aggiungendo tartrato per evitare la precipitazione dell'idrossido o citrato che serve anche a mascherare alcuni interferenti. Il cambiamento di colore per il piombo è da violetto a blu ma è molto netto. Le terre rare possono essere titolate con lo stesso metodo del piombo, cioè in presenza di tartrato e/o citrato per evitare la precipitazione degli idrossidi. È anche utile diminuire il pH a ≈ 9 , il che si ottiene facilmente aggiungendo $\text{NH}_4\text{Cl}(s)$ alla soluzione tamponata a $\text{pH} = 10$. Per la titolazione di Mn^{2+} , è aggiunto acido ascorbico per evitare l'ossidazione e precipitazione del manganese.

Se la procedura non dà i risultati attesi, occorre sospettare il blocco del NET da parte di rame, nickel, cobalto e ferro(III). Quando il catione target non reagisce con il cianuro, il blocco dell'indicatore può facilmente essere evitato aggiungendo cianuro di potassio alla soluzione titolata. Ciò non è, tuttavia, possibile durante la titolazione di zinco e cadmio che sono mascherati dal cianuro. L'alluminio è un altro metallo che blocca il NET, ma ciò può essere evitato mascherandolo con trietanolammina.

Il NET può essere sostituito con il pirocatecolo violetto, che è molto meno suscettibile al blocco. Tuttavia, con questo indicatore è richiesto un più stretto controllo del pH che non deve superare dieci. Il pirocatecolo violetto è facilmente ossidato, cosa che è prevenuta aggiungendo acido ascorbico. Il

cambiamento di colore è da blu a violetto e, quindi, praticamente l'opposto di quello del NET.

Il pirocatecolo violetto è anche adatto per le titolazioni con EDTA in ambiente acido. Per esempio, Bi^{3+} può essere titolato direttamente con EDTA a pH fra 2 e 3 in presenza di pirocatecolo violetto. Il cambiamento di colore dal blu al giallo è molto netto.

La titolazione diretta del calcio con EDTA è solo possibile usando la muresside o il calcon come indicatore. Alla soluzione da titolare si aggiunge sufficiente NaOH o KOH 2 molare fino a pH 12 - 13. Aggiungere, poi, una polvere diluita di muresside o di calcon e titolare immediatamente. Il cambiamento di colore è da salmone a porpora per la muresside e da rosso a blu per il calcon. È opportuno controllare e ristabilire il pH per evitare che durante la titolazione scenda al di sotto di 12. La muresside non è molto stabile in soluzione alcalina e quindi la titolazione deve essere eseguita immediatamente e rapidamente. Il magnesio e molti altri metalli non interferiscono poiché sono precipitati come idrossidi.

Con il calcon è possibile la determinazione sequenziale di calcio e magnesio in un campione seguendo la seguente procedura. Al campione aggiungere alcune gocce di una soluzione 1% di alcool polivinilico e aggiustare il pH a ≈ 12.5 con 2 M KOH. Aggiungere una punta di spatola di KCN e riscaldare la soluzione a circa 60 °C. L'aggiunta del calcon alla soluzione deve produrre un'intensa colorazione rossa, altrimenti aggiungere ancora KOH. Titolare la soluzione calda fino al viraggio dal rosso al blu. Leggere il volume di EDTA consumato: questo volume corrisponde al calcio. A questo punto, aggiungere parecchi ml di tampone $\text{NH}_3 | \text{NH}_4^+$ di pH = 10 e bollire cautamente la soluzione per ridissolvere il magnesio idrossido. Aggiungere una piccola quantità di Nero Eriocromo T, e titolare la soluzione calda fino al viraggio dal rosso al blu. Leggere il volume di EDTA aggiunto complessivamente e sottrarre quello impiegato nella titolazione del calcio. Questo volume di EDTA corrisponde al magnesio. L'aggiunta di alcool polivinilico alla soluzione riduce l'adsorbimento dell'indicatore sul precipitato durante la titolazione del calcio.

9.4 Procedure di retrotitolazione

In soluzioni leggermente acide, molti metalli possono essere retrotitolati usando come indicatore il PAN. Di solito è impiegata una soluzione standard di Cu^{2+} come retrotitolante dell'EDTA, poiché il complesso Cu - PAN ha un

intenso colore viola, chiaramente distinguibile dal colore giallo dell'indicatore. La procedura è come segue. Dalla buretta contenente la soluzione standard di EDTA, aggiungere alla soluzione acida da titolare un volume accuratamente misurato di EDTA. Neutralizzare approssimativamente la soluzione con NaOH, e aggiungere vari ml di tampone acido acetico - acetato di pH = 5. Aggiungere varie gocce di soluzione di PAN, preparata sciogliendo 25 mg dell'indicatore in 50 ml di metanolo o etanolo, e riscaldare la soluzione fino a incipiente ebollizione. Retrotitolare con la soluzione standard di rame fino a che il colore vira al viola. Leggere sulla buretta il volume di soluzione di rame consumato. Continuare la titolazione con la buretta che contiene la soluzione standard di EDTA fino a ristabilire il colore giallo iniziale della soluzione. Leggere il volume di EDTA standard consumato complessivamente. Questo volume finale di EDTA è quello da impiegare nei calcoli.

Ora, aggiungere ancora 2 o 3 ml di soluzione standard di EDTA e continuare la titolazione fino a un nuovo punto finale. La procedura può essere ripetuta molte volte se si ritiene opportuno.

Questa procedura di retrotitolazione può essere applicata alla determinazione di nickel, cobalto, ferro(III), piombo, terre rare, gallio e indio. Per la retrotitolazione di zinco e cadmio è preferibile un pH di circa sei. Se la procedura è applicata all'alluminio, è necessario bollire la soluzione per alcuni minuti, dopo l'aggiunta dell'EDTA e l'aggiustamento del pH, per essere certi che tutto l'alluminio abbia reagito con l'EDTA.

La retrotitolazione con Cu^{2+} è eseguita a caldo poiché la formazione dei complessi del rame con l'EDTA e il PAN è piuttosto lenta. Occorre evitare di aggiungere un eccesso troppo grande di EDTA poiché il colore del complesso CuEDTA^{2-} formato nella retrotitolazione può oscurare il punto di fine.

Una retrotitolazione con una soluzione standard di zinco è molto conveniente, poiché è possibile impiegare come indicatore la 3,3'-dimetilnaftidina in presenza della coppia redox ferricianuro - ferrocianuro. A parte l'indicatore, la retrotitolazione con Zn^{2+} è eseguita in un modo simile alla retrotitolazione con Cu^{2+} . Il campione è approssimativamente neutralizzato con NaOH, e trattato con il tampone $\text{CH}_3\text{COOH} \mid \text{CH}_3\text{COO}^-$ di pH = 5. Si aggiungono alcune gocce di soluzione di 3,3'-dimetilnaftidina, preparata sciogliendo 100 mg del composto in 10 ml di acido acetico glaciale. Poi, ancora, alcune gocce di soluzione di ferricianuro - ferrocianuro, preparata sciogliendo 10 grammi di potassio ferricianuro e 1 g di potassio ferrocianuro in 100 ml di acqua. Si titola lentamente con la soluzione standard di Zn^{2+} fino a che il colore cambia

al rosso e si legge sulla buretta il volume di soluzione standard di zinco consumato. Quindi, si continua la titolazione con la soluzione standard di EDTA fino a scomparsa della colorazione rossa. Si legge, infine, sulla buretta dell'EDTA il volume totale di soluzione impiegata. Il punto equivalente può essere stabilito più volte come detto nel caso delle retrotitolazioni con Cu^{2+} . La retrotitolazione descritta è idonea per la determinazione di zinco, cadmio, rame, bismuto, piombo, ferro(III), nickel e cobalto. Facendo bollire la soluzione per alcuni minuti prima dell'aggiunta dell'indicatore è anche possibile determinare l'alluminio.

Come più volte menzionato, la retrotitolazione dell'EDTA in un tampone $\text{NH}_3 | \text{NH}_4^+$ di $\text{pH} = 10$ è quasi invariabilmente eseguita con una soluzione standard di magnesio, in presenza di Nero Eriocromo T come indicatore, osservando tutte le precauzioni della titolazione diretta del magnesio con EDTA. Se necessario una soluzione standard di zinco può essere sostituita alla soluzione di magnesio, avendo cura di mantenere la concentrazione dell'ammoniacca al di sotto di 1 molare.

Nelle retrotitolazioni sono usate come titolanti soluzioni standard di cationi metallici. Queste soluzioni sono commercialmente disponibili o sono preparate dissolvendo una quantità pesata di un sale appropriato e portando a volume in un matraccio tarato. Per esempio, 1 litro di soluzione 0.05 M di Mg^{2+} può essere preparato dissolvendo in acqua e diluendo a 1 litro 12.33 g di magnesio solfato eptaidrato ($\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ 99.5 %, $\text{PM} = 246.47$). In maniera analoga, si possono preparare soluzioni di rame e zinco dai corrispondenti solfati (CuSO_4 99.99 %, $\text{PM} = 159.61$; $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ 99.999 %, $\text{PM} = 287.56$). Il titolo delle soluzioni dei cationi usati nelle retrotitolazioni può essere controllato titolando un volume noto della soluzione standard di EDTA sotto condizioni identiche a quelle della retrotitolazione.

9.5 Procedure di titolazione per sostituzione

La determinazione della durezza totale dell'acqua, con il Nero Eriocromo T come indicatore, è certamente l'applicazione più popolare del modo di titolazione per sostituzione. La procedura è come segue. Prelevare e alloggiare in una beuta per titolazione un volume di acqua che consumi almeno 10 ml di soluzione standard di EDTA (e.g., 100 ml). Aggiungere 5 ml di tampone $\text{NH}_3 | \text{NH}_4^+$ di $\text{pH} = 10$ per ogni 50 ml di campione. Aggiungere una punta di spatola di acido ascorbico e di potassio cianuro, e 1 - 2 gocce di soluzione al

20 % di trietanolammina. Aggiungere 5 ml di una soluzione ≈ 0.05 M del complesso $K_2MgEDTA$ per ogni 50 ml di soluzione. Riscaldare a circa 60 °C, e aggiungere una quantità di polvere diluita di Nero Eriocromo T da sviluppare un intenso colore rosso. Titolare con la soluzione standard di EDTA fino a un colore blu puro. Infine, leggere il volume di EDTA consumato nella titolazione. Questo corrisponde alla somma calcio + magnesio.

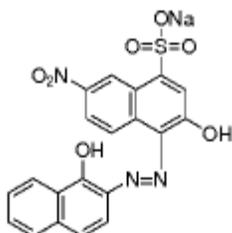
Un espediente utile nella pratica, che evita l'uso diretto del complesso $K_2MgEDTA$, è di aggiungere un sale di magnesio alla soluzione di EDTA durante la sua preparazione. In tal modo il complesso $MgEDTA^{2-}$ è formato nella soluzione titolante. La soluzione di EDTA, cui è stato aggiunto magnesio, deve poi essere standardizzata contro calcio carbonato, come descritto sopra, per determinare la concentrazione netta di EDTA nella soluzione. In questo caso il complesso $MgEDTA^{2-}$ è aggiunto gradualmente durante la titolazione ed è quindi consigliabile iniziare la titolazione aggiungendo alcuni ml di titolante prima dell'aggiunta del NET, che in assenza di magnesio resterebbe bloccato dal calcio.

Il complesso $Na_2ZnEDTA$ è usato per titolazioni di sostituzione a pH intorno a cinque in un tampone $CH_3COOH | CH_3COO^-$. Lo zinco prodotto dalla reazione di spostamento è determinato per titolazione con EDTA in presenza di PAN come indicatore. Il cambiamento di colore è da rosa a giallo. Questo metodo è idoneo per la determinazione dei cationi che sotto le condizioni descritte formano complessi con l'EDTA più stabili di quello dello zinco, per esempio, i cationi tripositivi di transizione.

Appendici

- 1 Strutture di comuni indicatori metallocromici
- 2 miniDataBase
- 3 Manuale WinComplex

Appendice 1 – Strutture di comuni indicatori metallocromici



Nero Eriocromo T (NET)

Sinonimi MordantBlack 11

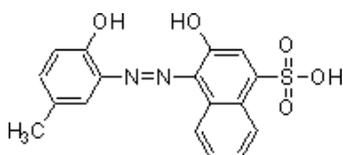
FormulaEmpirica: $C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$

PesoMolecolare: 461.38

H_3In rosso H_2In rosso

HIn blu In arancio;

Complessi: rossi



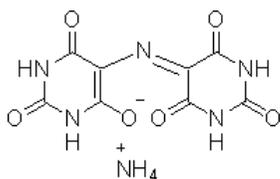
Calmagite (Calmg²⁻)

FormulaEmpirica: $C_{17}H_{14}N_2O_5S$

PesoMolecolare: 358.37

H_2In rosso HIn blu

In arancio; Complessi: rossi



Muresside (Mur³⁻)

Sinonimi Purpurato di ammonio

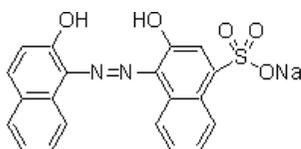
FormulaEmpirica: $C_8H_8N_6O_6$

PesoMolecolare: 284.19

H_3In giallo H_2In violetto

HIn viola In blu

Complessi: rossi (con Ca)/gialli (con (Ni, Co, Cu)



Calcon (Calc³⁻)

Sinonimi Eriochrome Blue Black R

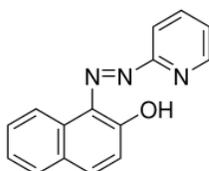
FormulaEmpirica: $C_{20}H_{13}N_2NaO_5S$

PesoMolecolare: 416.38

H_3In H_2In rosso

HIn blu In rosa

Complessi: rossi



PAN (PAN⁻)

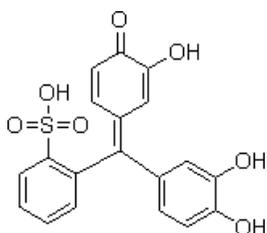
FormulaEmpirica: $C_{15}H_{11}N_3O$

PesoMolecolare: 249.27

H_2In^+ porpora HIn giallo

In rosa;

Complessi: rosso/viola



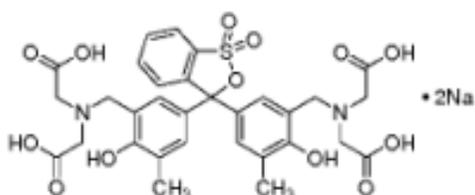
Violetto Pirocatecolo (PYV⁴⁻)

Sinonimi Catecolo Violetto

FormulaEmpirica: C₁₉H₁₄O₇S

PesoMolecolare: 386.38

H₄In rosso H₃In giallo
 H₂In viola H₁In rosso violetto
 In blu; Complessi: blu

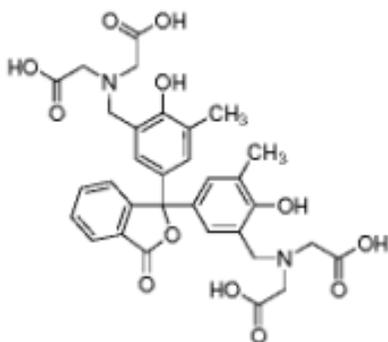


Arancio Xilenolo (XyOr⁶⁻)

FormulaEmpirica: C₃₁H₃₀N₂Na₂O₁₃S

PesoMolecolare: 716.62

H₆In
 H₅In giallo H₄In giallo
 H₃In giallo H₂In rosso
 H₁In rosso In blu;



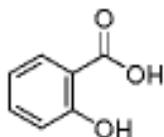
Ftaleina Complesone (PhtC⁶⁻)

Sinonimi Metallftaleina

FormulaEmpirica: C₃₂H₃₂N₂O₁₂

PesoMolecolare: 636.60

H₆In
 H₅In H₄In incolore
 H₃In incolore H₂In rosa
 H₁In rosso In blu;
 Complessi: rosso/rosa

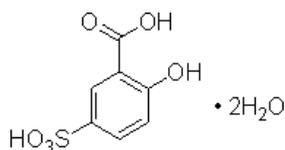


Acido Salicilico (Sal²⁻)

FormulaEmpirica: (HO)₂C₆H₄CO₂H

PesoMolecolare: 138.12

H₂In incolore H₁In incolore
 In incolore; Complessi: rosso con Fe³⁺



Acido SulfoSalicilico (ASS²⁻)

FormulaEmpirica: (HO)₂C₆H₄CO₂H

PesoMolecolare: 138.12

H₂In incolore H₁In incolore
 In incolore; Complessi: rosso con Fe³⁺

Appendice 2 – miniDataBase a 25°C

IDROSSOCOMPLESSI

Ione Idrossile; OH⁻

	logβ		
Catione: H ⁺			
H ⁺ + OH ⁻ ≈ H ₂ O	= 13.999		
Catione: Li ⁺			
Li ⁺ + OH ⁻ ≈ LiOH	= - 0.5		
Catione: Na ⁺			
Na ⁺ + OH ⁻ ≈ NaOH	= - 0.2		
Catione: K ⁺			
K ⁺ + OH ⁻ ≈ KOH	= 0.36		
Catione: Be ²⁺			
Be ²⁺ + OH ⁻ ≈ BeOH ⁺	= 8.60		
Be ²⁺ + 2OH ⁻ ≈ Be(OH) ₂	= 14.40		
Be ²⁺ + 3OH ⁻ ≈ Be(OH) ₃ ⁻	= 18.80		
Be ²⁺ + 4OH ⁻ ≈ Be(OH) ₄ ²⁻	= 18.60		
2Be ²⁺ + OH ⁻ ≈ Be ₂ OH ⁻³⁺	= 10.00		
3Be ²⁺ + 3OH ⁻ ≈ Be ₃ (OH) ₃ ³⁺	= 33.109		
6Be ²⁺ + 8OH ⁻ ≈ Be ₆ (OH) ₈ ⁴⁺	= 85.00		
Be ²⁺ + 2OH ⁻ ≈ Be(OH) ₂ (s)	= 21.00		
Catione: Mg ²⁺			
Mg ²⁺ + OH ⁻ ≈ MgOH ⁺	= 2.583		
Mg ²⁺ + 2OH ⁻ ≈ Mg(OH) ₂ (s)	= 11.15		
4Mg ²⁺ + 4OH ⁻ ≈ Mg ₄ (OH) ₄ ⁴⁺	= 16.30		
Catione: Ca ²⁺			
Ca ²⁺ + OH ⁻ ≈ CaOH ⁺	= 1.303		
Ca ²⁺ + 2OH ⁻ ≈ Ca(OH) ₂ (s)	= 5.19		
Catione: Sr ²⁺			
Sr ²⁺ + OH ⁻ ≈ SrOH ⁺	= 0.823		
Catione: Ba ²⁺			
Ba ²⁺ + OH ⁻ ≈ BaOH ⁺	= 0.643		
Ba ²⁺ + 2OH ⁻ ≈ Ba(OH) ₂ (s)	= 3.60		
Catione: Sc ³⁺			
Sc ³⁺ + OH ⁻ ≈ ScOH ²⁺	= 9.703		
Sc ³⁺ + 2OH ⁻ ≈ Sc(OH) ₂ ⁺	= 18.306		
Sc ³⁺ + 3OH ⁻ ≈ Sc(OH) ₃	= 25.909		
Sc ³⁺ + 4OH ⁻ ≈ Sc(OH) ₄ ⁻	= 30.012		
2Sc ³⁺ + 2OH ⁻ ≈ (Sc) ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	= 22.006		
3Sc ³⁺ + 5OH ⁻ ≈ (Sc) ₃ (OH) ₅ ⁴⁺	= 53.80		
Sc ³⁺ + 3OH ⁻ ≈ Sc(OH) ₃ (s)	= 32.70		
Catione: Y ³⁺			
Y ³⁺ + OH ⁻ ≈ YOH ²⁺	= 6.30		
2Y ³⁺ + 2OH ⁻ ≈ Y ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	= 13.806		
3Y ³⁺ + 5OH ⁻ ≈ Y ₃ (OH) ₅ ⁴⁺	= 38.40		
Y ³⁺ + 3OH ⁻ ≈ Y(OH) ₃ (s)	= 23.20		
Catione: La ³⁺			
La ³⁺ + OH ⁻ ≈ LaOH ²⁺	= 4.10		
La ³⁺ + 2OH ⁻ ≈ La(OH) ₂ ⁺	= 4.20		
5La ³⁺ + 9OH ⁻ ≈ La ₅ (OH) ₉ ⁶⁺	= 56.20		
La ³⁺ + 3OH ⁻ ≈ La(OH) ₃ (s)	= 20.70		
Catione: Ce ³⁺			
Ce ³⁺ + OH ⁻ ≈ CeOH ²⁺	= 5.66		
3Ce ³⁺ + 5OH ⁻ ≈ Ce ₃ (OH) ₅ ⁴⁺	= 36.50		
Ce ³⁺ + 3OH ⁻ ≈ Ce(OH) ₃ (s)	= 21.20		
Catione: Pr ³⁺			
Pr ³⁺ + OH ⁻ ≈ PrOH ²⁺	= 5.18		
Pr ³⁺ + 3OH ⁻ ≈ Pr(OH) ₃ (s)	= 21.50		
Catione: Nd ³⁺			
Nd ³⁺ + OH ⁻ ≈ NdOH ²⁺	= 6.00		
Nd ³⁺ + 4OH ⁻ ≈ Nd(OH) ₄ ⁻	= 18.60		
2Nd ³⁺ + 2OH ⁻ ≈ Nd ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	= 14.10		
Nd ³⁺ + 3OH ⁻ ≈ Nd(OH) ₃ (s)	= 23.10		
Catione: Sm ³⁺			
Sm ³⁺ + OH ⁻ ≈ SmOH ²⁺	= 5.39		
Sm ³⁺ + 3OH ⁻ ≈ Sm(OH) ₃ (s)	= 25.40		
Catione: Eu ³⁺			
Eu ³⁺ + OH ⁻ ≈ EuOH ²⁺	= 5.42		
Eu ³⁺ + 3OH ⁻ ≈ Eu(OH) ₃ (s)	= 25.60		
Catione: Gd ³⁺			
Gd ³⁺ + OH ⁻ ≈ GdOH ²⁺	= 5.38		
2Gd ³⁺ + 2OH ⁻ ≈ Gd ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	= 14.13		
Gd ³⁺ + 3OH ⁻ ≈ Gd(OH) ₃ (s)	= 25.70		
Catione: Tb ³⁺			
Tb ³⁺ + OH ⁻ ≈ TbOH ²⁺	= 5.570		
Tb ³⁺ + 3OH ⁻ ≈ Tb(OH) ₃ (s)	= 25.50		
Catione: Dy ³⁺			
Dy ³⁺ + OH ⁻ ≈ DyOH ²⁺	= 5.63		
Dy ³⁺ + 3OH ⁻ ≈ Dy(OH) ₃ (s)	= 25.60		
Catione: Ho ³⁺			
Ho ³⁺ + OH ⁻ ≈ HoOH ²⁺	= 5.690		
Ho ³⁺ + 3OH ⁻ ≈ Ho(OH) ₃ (s)	= 25.90		
Catione: Er ³⁺			
Er ³⁺ + OH ⁻ ≈ ErOH ²⁺	= 5.740		
Er ³⁺ + 3OH ⁻ ≈ Er(OH) ₃ (s)	= 24.90		
Catione: Yb ³⁺			
Yb ³⁺ + OH ⁻ ≈ YbOH ²⁺	= 5.81		
Yb ³⁺ + 3OH ⁻ ≈ Yb(OH) ₃ (s)	= 25.00		
Catione: Lu ³⁺			
Lu ³⁺ + OH ⁻ ≈ LuOH ²⁺	= 5.83		
Lu ³⁺ + 3OH ⁻ ≈ Lu(OH) ₃ (s)	= 26.10		
Catione: Ce ⁴⁺			
Ce ⁴⁺ + OH ⁻ ≈ CeOH ³⁺	= 13.17		
2Ce ⁴⁺ + 3OH ⁻ ≈ Ce ₂ (OH) ₃ ⁵⁺	= 40.90		
2Ce ⁴⁺ + 4OH ⁻ ≈ Ce ₂ (OH) ₄ ⁴⁺	= 54.50		
Catione: Th ⁴⁺			
Th ⁴⁺ + OH ⁻ ≈ ThOH ³⁺	= 10.80		
Th ⁴⁺ + 2OH ⁻ ≈ Th(OH) ₂ ²⁺	= 21.10		
2Th ⁴⁺ + 2OH ⁻ ≈ Th ₂ (OH) ₂ ⁶⁺	= 21.906		
2Th ⁴⁺ + 3OH ⁻ ≈ Th ₂ (OH) ₃ ⁵⁺	= 33.80		
4Th ⁴⁺ + 8OH ⁻ ≈ Th ₄ (OH) ₈ ⁸⁺	= 91.20		
Th ⁴⁺ + 4OH ⁻ ≈ Th(OH) ₄ (s)	= 44.70		

292

Catione: Pa ⁴⁺		2Cu ²⁺ + 2OH ⁻ ≈ Cu ₂ (OH) ₂ ²⁺	= 17.40
Pa ⁴⁺ + OH ⁻ ≈ PaOH ³⁺	= 14.04	3Cu ²⁺ + 4OH ⁻ ≈ Cu ₃ (OH) ₄ ²⁺	= 35.212
Pa ⁴⁺ + 2OH ⁻ ≈ Pa(OH) ₂ ²⁺	= 27.84	Cu ²⁺ + 2OH ⁻ ≈ Cu(OH) ₂ (s)	= 20.35
Pa ⁴⁺ + 3OH ⁻ ≈ Pa(OH) ₃ ⁺	= 40.70	Catione: Ti ³⁺	
Pa ⁴⁺ + 4OH ⁻ ≈ Pa(OH) ₄	= 51.40	Ti ³⁺ + OH ⁻ ≈ TiOH ²⁺	= 11.50
Catione: UO ₂ ²⁺		2Ti ³⁺ + 2OH ⁻ ≈ Ti ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	= 24.80
UO ₂ ²⁺ + OH ⁻ ≈ UO ₂ OH ⁺	= 8.20	Catione: V ³⁺	
2UO ₂ ²⁺ + OH ⁻ ≈ (UO ₂) ₂ (OH) ³⁺	= 9.60	V ³⁺ + OH ⁻ ≈ VOH ²⁺	= 11.70
2UO ₂ ²⁺ + 2OH ⁻ ≈ (UO ₂) ₂ (OH) ₂ ²⁺	= 22.40	2V ³⁺ + 2OH ⁻ ≈ V ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	= 24.20
3UO ₂ ²⁺ + 5OH ⁻ ≈ (UO ₂) ₃ (OH) ₅ ⁺	= 54.40	2V ³⁺ + 3OH ⁻ ≈ V ₂ (OH) ₃ ³⁺	= 34.50
UO ₂ ²⁺ + 2OH ⁻ ≈ UO ₂ (OH ⁻) ₂ (s)	= 22.40	V ³⁺ + 3OH ⁻ ≈ V(OH) ₃ (s)	= 34.40
Catione: U ⁴⁺		Catione: Cr ³⁺	
U ⁴⁺ + OH ⁻ ≈ UOH ³⁺	= 13.403	Cr ³⁺ + OH ⁻ ≈ CrOH ²⁺	= 10.07
U ⁴⁺ + 4OH ⁻ ≈ U(OH) ₄	= 46.00	Cr ³⁺ + 2OH ⁻ ≈ Cr(OH) ₂ ⁺	= 18.16
U ⁴⁺ + 5OH ⁻ ≈ U(OH) ₅ ⁻	= 54.00	Cr ³⁺ + 3OH ⁻ ≈ Cr(OH) ₃	= 25.81
U ⁴⁺ + 4OH ⁻ ≈ U(OH) ₄ (s)	= 56.20	Cr ³⁺ + 4OH ⁻ ≈ Cr(OH) ₄ ⁻	= 28.35
Catione: PuO ₂ ²⁺		2Cr ³⁺ + 2OH ⁻ ≈ Cr ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	= 23.00
PuO ₂ ²⁺ + OH ⁻ ≈ PuO ₂ OH ⁺	= 8.40	3Cr ³⁺ + 4OH ⁻ ≈ Cr ₃ (OH) ₄ ⁵⁺	= 45.25
2PuO ₂ ²⁺ + 2OH ⁻ ≈ (PuO ₂) ₂ (OH) ₂ ²⁺	= 19.60	Cr ³⁺ + 3OH ⁻ ≈ Cr(OH) ₃ (s)	= 29.80
3PuO ₂ ²⁺ + 5OH ⁻ ≈ (PuO ₂) ₃ (OH) ₅ ⁺	= 48.40	Catione: Fe ³⁺	
Catione: Mn ²⁺		Fe ³⁺ + OH ⁻ ≈ FeOH ²⁺	= 11.98
Mn ²⁺ + OH ⁻ ≈ MnOH ⁺	= 3.403	Fe ³⁺ + 2OH ⁻ ≈ Fe(OH) ₂ ⁺	= 22.25
Mn ²⁺ + 4OH ⁻ ≈ Mn(OH) ₄ ³⁻	= 7.712	Fe ³⁺ + 3OH ⁻ ≈ Fe(OH) ₃	= 27.00
2Mn ²⁺ + OH ⁻ ≈ Mn ₂ OH ³⁺	= 3.403	Fe ³⁺ + 4OH ⁻ ≈ Fe(OH) ₄ ⁻	= 33.30
2Mn ²⁺ + 3OH ⁻ ≈ Mn ₂ (OH) ₃ ⁺	= 18.109	2Fe ³⁺ + 2OH ⁻ ≈ Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	= 25.106
Mn ²⁺ + 2OH ⁻ ≈ Mn(OH) ₂ (s)	= 12.80	3Fe ³⁺ + 4OH ⁻ ≈ Fe ₃ (OH) ₄ ⁵⁺	= 49.712
Catione: Fe ²⁺		Fe ³⁺ + 3OH ⁻ ≈ Fe ³ (OH) ₃ (s)	= 38.80
Fe ²⁺ + OH ⁻ ≈ FeOH ⁺	= 4.500	Catione: VO ²⁺	
Fe ²⁺ + 2OH ⁻ ≈ Fe(OH) ₂	= 7.400	VO ²⁺ + OH ⁻ ≈ VOOH ⁺	= 8.300
Fe ²⁺ + 3OH ⁻ ≈ Fe(OH) ₃ ⁻	= 10.00	VO ²⁺ + 2OH ⁻ ≈ VO(OH) ₂	= 18.30
Fe ²⁺ + 4OH ⁻ ≈ Fe(OH) ₄ ²⁻	= 9.600	2VO ²⁺ + 2OH ⁻ ≈ VO ₂ (OH) ₂ ²⁺	= 21.30
Fe ²⁺ + 2OH ⁻ ≈ Fe(OH ⁻) ₂ (s)	= 15.10	VO ²⁺ + 2OH ⁻ ≈ VO(OH) ₂ (s)	= 23.50
Catione: Co ²⁺		Catione: Co ³⁺	
Co ²⁺ + OH ⁻ ≈ CoOH ⁺	= 4.303	Co ³⁺ + OH ⁻ ≈ CoOH ²⁺	= 12.709
Co ²⁺ + 2OH ⁻ ≈ Co(OH) ₂	= 8.400	Co ³⁺ + 3OH ⁻ ≈ Co(OH ⁻) ₃ (s)	= 44.50
Co ²⁺ + 3OH ⁻ ≈ Co(OH) ₃ ⁻	= 9.700	Catione: Zr ⁴⁺	
Co ²⁺ + 4OH ⁻ ≈ Co(OH) ₄ ²⁻	= 10.20	Zr ⁴⁺ + OH ⁻ ≈ ZrOH ³⁺	= 14.30
2Co ²⁺ + 1OH ⁻ ≈ Co ₂ OH ³⁺	= 2.700	Zr ⁴⁺ + 5OH ⁻ ≈ Zr(OH) ₅ ⁻	= 55.40
4Co ²⁺ + 4OH ⁻ ≈ Co ₄ (OH) ₄ ⁴⁺	= 25.60	3Zr ⁴⁺ + 4OH ⁻ ≈ Zr ₃ (OH) ₄ ⁸⁺	= 54.00
Co ²⁺ + 2OH ⁻ ≈ Co(OH) ₂ (s)	= 14.90	4Zr ⁴⁺ + 8OH ⁻ ≈ Zr ₄ (OH) ₈ ⁸⁺	= 106.0
Catione: Ni ²⁺		Zr ⁴⁺ + 4OH ⁻ ≈ Zr(OH ⁻) ₄ (s)	= 54.10
Ni ²⁺ + OH ⁻ ≈ NiOH ⁺	= 4.10	Catione: Hf ⁴⁺	
Ni ²⁺ + 2OH ⁻ ≈ Ni(OH) ₂	= 8.00	Hf ⁴⁺ + OH ⁻ ≈ HfOH ³⁺	= 13.70
Ni ²⁺ + 3OH ⁻ ≈ Ni(OH) ₃ ⁻	= 11.00	Hf ⁴⁺ + 5OH ⁻ ≈ Hf(OH) ₅ ⁻	= 52.80
2Ni ²⁺ + OH ⁻ ≈ Ni ₂ OH ³⁺	= 3.30	Hf ⁴⁺ + 4OH ⁻ ≈ Hf(OH) ₄ (s)	= 54.80
4Ni ²⁺ + 4OH ⁻ ≈ Ni ₄ (OH) ₄ ⁴⁺	= 28.30	Catione: Ag ⁺	
Ni ²⁺ + 2OH ⁻ ≈ Ni(OH) ₂ (s)	= 15.20	Ag ⁺ + OH ⁻ ≈ AgOH	= 2.003
Catione: Cu ²⁺		Ag ⁺ + 2OH ⁻ ≈ Ag(OH) ₂ ⁻	= 3.996
Cu ²⁺ + OH ⁻ ≈ CuOH ⁺	= 6.30	Ag ⁺ + OH ⁻ ≈ AgOH(s)	= 7.71
Cu ²⁺ + 2OH ⁻ ≈ Cu(OH) ₂	= 11.77	Catione: Hg ₂ ²⁺	
Cu ²⁺ + 3OH ⁻ ≈ Cu(OH) ₃ ⁻	= 15.36	Hg ₂ ²⁺ + OH ⁻ ≈ Hg ₂ OH ⁺	= 8.70
Cu ²⁺ + 4OH ⁻ ≈ Cu(OH) ₄ ²⁻	= 16.40	Catione: Tl ⁺	
2Cu ²⁺ + OH ⁻ ≈ Cu ₂ OH ³⁺	= 7.29	Tl ⁺ + OH ⁻ ≈ TlOH	= 0.793

Catione: Pd ²⁺		Ga ³⁺ + 3OH ⁻ ≈ Ga(OH) ₃ (s)	= 37.00
Pd ²⁺ + OH ⁻ ≈ PdOH ⁺	= 12.40	Catione: In ³⁺	
Pd ²⁺ + 2OH ⁻ ≈ Pd(OH) ₂	= 25.20	In ³⁺ + OH ⁻ ≈ InOH ²⁺	= 10.00
Pd ²⁺ + 2OH ⁻ ≈ Pd(OH) ₂ (s)	= 28.50	In ³⁺ + 2OH ⁻ ≈ In(OH) ₂ ⁺	= 20.20
Catione: Zn ²⁺		In ³⁺ + 3OH ⁻ ≈ In(OH) ₃	= 29.60
Zn ²⁺ + OH ⁻ ≈ ZnOH ⁺	= 5.003	In ³⁺ + 4OH ⁻ ≈ In(OH) ₄ ⁻	= 33.90
Zn ²⁺ + 2OH ⁻ ≈ Zn(OH) ₂	= 11.106	3In ³⁺ + 4OH ⁻ ≈ In ₃ (OH) ₄ ⁵⁺	= 50.20
Zn ²⁺ + 3OH ⁻ ≈ Zn(OH) ₃ ⁻	= 13.609	1In ³⁺ + 3OH ⁻ ≈ In(OH) ₃ (s)	= 36.90
Zn ²⁺ + 4OH ⁻ ≈ Zn(OH) ₄ ²⁻	= 14.812	Catione: Tl ³⁺	
2Zn ²⁺ + OH ⁻ ≈ Zn ₂ OH ³⁺	= 5.00	Tl ³⁺ + OH ⁻ ≈ TlOH ²⁺	= 13.40
Zn ²⁺ + 2OH ⁻ ≈ Zn(OH) ₂ (s)	= 15.52	Tl ³⁺ + 2OH ⁻ ≈ Tl(OH) ₂ ⁺	= 26.40
Catione: Cd ²⁺		Tl ³⁺ + 3OH ⁻ ≈ Tl(OH) ₃	= 38.70
Cd ²⁺ + OH ⁻ ≈ CdOH ⁺	= 3.903	Tl ³⁺ + 4OH ⁻ ≈ Tl(OH) ₄ ⁻	= 41.00
Cd ²⁺ + 2OH ⁻ ≈ Cd(OH) ₂	= 7.706	Tl ³⁺ + 3OH ⁻ ≈ Tl(OH) ₃ (s)	= 45.20
Cd ²⁺ + 3OH ⁻ ≈ Cd(OH) ₃ ⁻	= 8.70	Catione: Bi ³⁺	
Cd ²⁺ + 4OH ⁻ ≈ Cd(OH) ₄ ²⁻	= 8.712	Bi ³⁺ + OH ⁻ ≈ BiOH ²⁺	= 12.903
2Cd ²⁺ + OH ⁻ ≈ Cd ₂ OH ³⁺	= 4.603	Bi ³⁺ + 2OH ⁻ ≈ Bi(OH) ₂ ⁺	= 24.526
4Cd ²⁺ + 4OH ⁻ ≈ Cd ₄ (OH) ₄ ⁴⁺	= 23.20	Bi ³⁺ + 3OH ⁻ ≈ Bi(OH) ₃	= 33.009
Cd ²⁺ + 2OH ⁻ ≈ Cd(OH) ₂ (s)	= 14.35	Bi ³⁺ + 4OH ⁻ ≈ Bi(OH) ₄ ⁻	= 34.812
Catione: Hg ²⁺		Bi ³⁺ + 3OH ⁻ ≈ Bi(OH) ₃ (s)	= 38.60
Hg ²⁺ + OH ⁻ ≈ HgOH ⁺	= 10.60	Catione: Pu ³⁺	
Hg ²⁺ + 2OH ⁻ ≈ Hg(OH) ₂	= 21.836	Pu ³⁺ + OH ⁻ ≈ PuOH ²⁺	= 6.70
Hg ²⁺ + 3OH ⁻ ≈ Hg(OH) ₃ ⁻	= 20.90		////
2Hg ²⁺ + 1OH ⁻ ≈ (Hg ²⁺) ₂ (OH) ⁻	= 10.70		
3Hg ²⁺ + 3OH ⁻ ≈ Hg ₃ (OH) ₃ ³⁺	= 35.60		
Hg ²⁺ + 2OH ⁻ ≈ Hg(OH) ₂ (s)	= 25.44		
Catione: Sn ²⁺			
Sn ²⁺ + OH ⁻ ≈ SnOH ⁺	= 10.40		
2Sn ²⁺ + 2OH ⁻ ≈ Sn ₂ (OH) ₂ ²⁺	= 23.90		
3Sn ²⁺ + 4OH ⁻ ≈ Sn ₃ (OH) ₄ ²⁺	= 49.93		
Sn ²⁺ + 2OH ⁻ ≈ Sn(OH) ₂ (s)	= 26.20		
Catione: Pb ²⁺			
Pb ²⁺ + OH ⁻ ≈ PbOH ⁺	= 6.30		
Pb ²⁺ + 2OH ⁻ ≈ Pb(OH) ₂	= 10.906		
Pb ²⁺ + 3OH ⁻ ≈ Pb(OH) ₃ ⁻	= 13.909		
2Pb ²⁺ + OH ⁻ ≈ Pb ₂ OH ³⁺	= 7.603		
3Pb ²⁺ + 4OH ⁻ ≈ Pb ₃ (OH) ₄ ²⁺	= 32.112		
4Pb ²⁺ + 4OH ⁻ ≈ Pb ₄ (OH) ₄ ⁴⁺	= 35.112		
6Pb ²⁺ + 8OH ⁻ ≈ Pb ₆ (OH) ₈	= 67.4		
Pb ²⁺ + 2OH ⁻ ≈ Pb(OH) ₂ (s)	= 15.10		
Catione: Al ³⁺			
Al ³⁺ + OH ⁻ ≈ AlOH ²⁺	= 9.03		
Al ³⁺ + 2OH ⁻ ≈ Al(OH) ₂ ⁺	= 18.70		
Al ³⁺ + 3OH ⁻ ≈ Al(OH) ₃	= 27.00		
Al ³⁺ + 4OH ⁻ ≈ Al(OH) ₄ ⁻	= 33.00		
2Al ³⁺ + 2OH ⁻ ≈ Al ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	= 20.306		
3Al ³⁺ + 4OH ⁻ ≈ Al ₃ (OH) ₄ ⁵⁺	= 42.112		
Al ³⁺ + 3OH ⁻ ≈ Al(OH) ₃ (s)	= 33.50		
Catione: Ga ³⁺			
Ga ³⁺ + OH ⁻ ≈ GaOH ²⁺	= 11.40		
Ga ³⁺ + 2OH ⁻ ≈ Ga(OH) ₂ ⁺	= 22.10		
Ga ³⁺ + 3OH ⁻ ≈ Ga(OH) ₃	= 31.70		
Ga ³⁺ + 4OH ⁻ ≈ Ga(OH) ₄ ⁻	= 39.412		

LEGANTI PRIMARI

Etilendiamminotetraacetato: EDTA⁴⁻

logβ

Catione: H ⁺			
EDTA ⁴⁻ + H ⁺ ≈ HEDTA ³⁻			= 10.17
EDTA ⁴⁻ + 2H ⁺ ≈ H ₂ EDTA ²⁻			= 16.28
EDTA ⁴⁻ + 3H ⁺ ≈ H ₃ EDTA ⁻			= 18.96
EDTA ⁴⁻ + 4H ⁺ ≈ H ₄ EDTA			= 20.96
EDTA ⁴⁻ + 5H ⁺ ≈ H ₅ EDTA ⁺			= 22.46
EDTA ⁴⁻ + 6H ⁺ ≈ H ₆ EDTA ²⁺			= 22.46
Catione: Li ⁺			
Li ⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ LiEDTA ³⁻			= 2.79
Catione: Na ⁺			
Na ⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ NaEDTA ³⁻			= 1.66
Catione: K ⁺			
K ⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ KEDTA ³⁻			= 0.80
Catione: Be ²⁺			
Be ²⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ BeEDTA ²⁻			= 9.20
Catione: Mg ²⁺			
Mg ²⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ MgEDTA ²⁻			= 8.83
Mg ²⁺ + OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ Mg(OH) ⁻ ₁ EDTA ⁻			= - 1.32
Catione: Ca ²⁺			
Ca ²⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ CaEDTA ²⁻			= 10.61
Ca ²⁺ + OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ Ca(OH) ⁻ ₁ EDTA ⁻			= - 0.210
Catione: Sr ²⁺			
Sr ²⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ SrEDTA ²⁻			= 8.68
Sr ²⁺ + OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ Sr(OH) ⁻ ₁ EDTA ⁻			= - 1.39

294

Catione: Ba ²⁺		Mn ²⁺ + OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ Mn(OH) ₁ -EDTA ⁻	= 2.91
Ba ²⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ BaEDTA ²⁻	= 7.80	Catione: Fe ²⁺	
Ba ²⁺ + OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ Ba(OH) ₁ -EDTA ⁻	= - 1.63	Fe ²⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ FeEDTA ²⁻	= 14.27
Catione: Sc ³⁺		Fe ²⁺ + OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ Fe(OH) ₁ -EDTA ⁻	= 2.97
Sc ³⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ ScEDTA ⁻	= 23.10	Fe ²⁺ + OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ Fe(OH) ₂ EDTA ³⁻	= 19.20
Sc ³⁺ + OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ Sc(OH) ₁ -EDTA ⁻	= 11.10	Fe ²⁺ + 2OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ Fe(OH) ₂ EDTA ⁴⁻	= 23.26
Sc ³⁺ + OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ Sc(OH) ₂ EDTA ²⁻	= 26.44	Catione: Co ²⁺	
Catione: Y ³⁺		Co ²⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ CoEDTA ²⁻	= 16.26
Y ³⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ YEDTA ⁻	= 18.09	Co ²⁺ + OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ Co(OH) ₁ -EDTA ⁻	= 5.26
Catione: Ce ³⁺		Catione: Ni ²⁺	
Ce ³⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ CeEDTA ⁻	= 15.94	Ni ²⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ NiEDTA ²⁻	= 18.52
Catione: La ³⁺		Ni ²⁺ + OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ Ni(OH) ₁ -EDTA ⁻	= 7.76
La ³⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ LaEDTA ⁻	= 15.50	Ni ²⁺ + OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ Ni(OH) ₂ EDTA ³⁻	= 20.32
La ³⁺ + OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ La(OH) ₁ -EDTA ⁻	= 3.74	Catione: Cu ²⁺	
Catione: Pr ³⁺		Cu ²⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ CuEDTA ²⁻	= 18.70
Pr ³⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ PrEDTA ⁻	= 15.94	Cu ²⁺ + OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ Cu(OH) ₁ -EDTA ⁻	= 7.70
Catione: Nd ³⁺		Cu ²⁺ + OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ Cu(OH) ₂ (EDTA ³⁻)	= 21.20
Nd ³⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ NdEDTA ⁻	= 16.56	Catione: Ti ³⁺	
Nd ³⁺ + OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ Nd(OH) ₁ -EDTA ⁻	= - 4.61	Ti ³⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ TiEDTA ⁻	= 21.30
Catione: Sm ³⁺		Catione: V ³⁺	
Sm ³⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ SmEDTA ⁻	= 17.10	V ³⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ VEDTA ⁻	= 26.00
Catione: Eu ³⁺		V ³⁺ + OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ V(OH) ₁ EDTA ²⁻	= 30.46
Eu ³⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ EuEDTA ⁻	= 17.35	Catione: Cr ³⁺	
Catione: Gd ³⁺		Cr ³⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ CrEDTA ⁻	= 23.40
Gd ³⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ GdEDTA ⁻	= 17.37	Cr ³⁺ + OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ Cr(OH) ₁ -EDTA ⁻	= 11.35
Catione: Tb ³⁺		Cr ³⁺ + OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ Cr(O) ₂ EDTA ²⁻	= 30.01
Tb ³⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ TbEDTA ⁻	= 17.93	Catione: Fe ³⁺	
Catione: Dy ³⁺		Fe ³⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ FeEDTA ⁻	= 25.10
Dy ³⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ DyEDTA ⁻	= 18.28	Fe ³⁺ + OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ Fe ³⁺ (OH) ₁ -EDTA ⁻	= 12.30
Catione: Ho ³⁺		Fe ³⁺ + OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ Fe ³⁺ (OH) ₂ EDTA ²⁻	= 31.51
Ho ³⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ HoEDTA ⁻	= 18.600	Fe ³⁺ + 2OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ Fe(OH) ₂ EDTA ³⁻	= 36.10
Catione: Er ³⁺		Catione: VO ²⁺	
Er ³⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ ErEDTA ⁻	= 18.83	VO ²⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ VO(EDTA) ²⁻	= 18.80
Catione: Yb ³⁺		VO ²⁺ + OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ VO(OH) ₁ EDTA ³⁻	= 29.80
Yb ³⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ YbEDTA ⁻	= 19.480	Catione: Co ³⁺	
Catione: Lu ³⁺		Co ³⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ CoEDTA ⁻	= 41.40
Lu ³⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ LuEDTA ⁻	= 19.80	Co ³⁺ + OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ Co(OH) ₁ -EDTA ⁻	= 30.38
Catione: Th ⁴⁺		Catione: Zr ⁴⁺	
Th ⁴⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ ThEDTA	= 23.20	Zr ⁴⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ ZrEDTA	= 29.40
Th ⁴⁺ + OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ Th(OH) ₁ -EDTA ⁻	= 11.18	Zr ⁴⁺ + OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ Zr(OH)EDTA ⁻	= 37.20
Th ⁴⁺ + OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ Th(OH) ₂ EDTA ⁻	= 30.16	2Zr ⁴⁺ + 2OH ⁻ + 2EDTA ⁴⁻ ≈ Zr ₂ (OH) ₂ (EDTA) ₂ ²⁻	= 77.9
Catione: UO ₂ ²⁺		Catione: Hf ⁴⁺	
UO ₂ ²⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ UO ₂ EDTA ²⁻	= 7.55	Hf ⁴⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ HfEDTA	= 29.50
UO ₂ ²⁺ + OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ UO ₂ (OH) ₁ -EDTA ⁻	= 3.57	Catione: Ag ⁺	
2UO ₂ ²⁺ + 1EDTA ⁴⁻ ≈ (UO ₂) ₂ EDTA	= 17.87	Ag ⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ AgEDTA ³⁻	= 7.32
UO ₂ ²⁺ + OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ UO ₂ (OH) ₂ EDTA ³⁻	= 15.93	Ag ⁺ + OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ Ag(OH) ₁ -EDTA ²⁻	= - 0.67
Catione: U ⁴⁺		Catione: Tl ⁺	
U ⁴⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ U(EDTA)	= 25.70	Tl ⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ Tl(EDTA) ³⁻	= 6.54
U ⁴⁺ + OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ U(OH) ₁ EDTA ⁻	= 34.98	Tl ⁺ + OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ Tl(OH) ₁ -EDTA ²⁻	= - 1.69
Catione: PuO ₂ ²⁺		Catione: Pd ²⁺	
PuO ₂ ²⁺ + OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ PuO ₂ (OH) ₁ -EDTA ⁻	= 0.97	Pd ²⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ Pd(EDTA) ²⁻	= 18.50
Catione: Mn ²⁺		Pd ²⁺ + OH ⁻ + EDTA ⁴⁻ ≈ Pd(OH) ₁ -EDTA ⁻	= 7.6
Mn ²⁺ + EDTA ⁴⁻ ≈ MnEDTA ²⁻	= 13.81		

$\text{Pd}^{2+} - 2\text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \approx \text{Pd}(\text{OH})_2\text{EDTA}$	= - 5.50	Catione: Mg ²⁺	
Catione: Zn ²⁺		$\text{Mg}^{2+} + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{MgCDTA}^{2-}$	= 11.07
$\text{Zn}^{2+} + \text{EDTA}^{4-} \approx \text{ZnEDTA}^{2-}$	= 16.44	Catione: Ca ²⁺	
$\text{Zn}^{2+} - \text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \approx \text{Zn}(\text{OH})_1\text{EDTA}^-$	= 5.44	$\text{Ca}^{2+} + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{CaCDTA}^{2-}$	= 13.15
$\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \approx \text{Zn}(\text{OH})_2\text{EDTA}^{3-}$	= 18.54	Catione: Sr ²⁺	
Catione: Cd ²⁺		$\text{Sr}^{2+} + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{SrCDTA}^{2-}$	= 10.58
$\text{Cd}^{2+} + \text{EDTA}^{4-} \approx \text{Cd}(\text{EDTA})^{2-}$	= 16.36	Catione: Ba ²⁺	
$\text{Cd}^{2+} - \text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \approx \text{Cd}(\text{OH})_1\text{EDTA}^-$	= 5.26	$\text{Ba}^{2+} + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{BaCDTA}^{2-}$	= 8.60
Catione: Hg ²⁺		Catione: Sc ³⁺	
$\text{Hg}^{2+} + \text{EDTA}^{4-} \approx \text{HgEDTA}^{2-}$	= 21.50	$\text{Sc}^{3+} + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{ScCDTA}^-$	= 26.10
$\text{Hg}^{2+} - \text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \approx \text{Hg}(\text{OH})_1\text{EDTA}^-$	= 10.60	$\text{Sc}^{3+} + \text{OH}^- + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{Sc}(\text{OH})_1\text{CDTA}^{2-}$	= 28.70
$\text{Hg}^{2+} + \text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \approx \text{Hg}(\text{OH})_2\text{EDTA}^{3-}$	= 26.39	Catione: Y ³⁺	
Catione: Sn ²⁺		$\text{Y}^{3+} + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{Y}(\text{CDTA})^-$	= 19.85
$\text{Sn}^{2+} + \text{EDTA}^{4-} \approx \text{SnEDTA}^{2-}$	= 18.30	$\text{Y}^{3+} - \text{OH}^- + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{Y}(\text{OH})_1(\text{CDTA})$	= 8.03
$\text{Sn}^{2+} - \text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \approx \text{Sn}(\text{OH})_1\text{EDTA}^-$	= 6.80	Catione: Ce ³⁺	
$\text{Sn}^{2+} - 2\text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \approx \text{Sn}^{2+}(\text{OH})_2\text{EDTA}$	= - 5.70	$\text{Ce}^{3+} + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{Ce}(\text{CDTA})^-$	= 17.46
Catione: Pb ²⁺		Catione: La ³⁺	
$\text{Pb}^{2+} + \text{EDTA}^{4-} \approx \text{PbEDTA}^{2-}$	= 17.88	$\text{La}^{3+} + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{La}(\text{CDTA})^-$	= 16.96
$\text{Pb}^{2+} - \text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \approx \text{Pb}(\text{OH})_1\text{EDTA}^-$	= 6.880	$\text{La}^{3+} - \text{OH}^- + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{La}(\text{OH})_1(\text{CDTA})$	= 5.20
Catione: Al ³⁺		Catione: Pr ³⁺	
$\text{Al}^{3+} + \text{EDTA}^{4-} \approx \text{Al}(\text{EDTA})^-$	= 16.50	$\text{Pr}^{3+} + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{PrCDTA}^-$	= 18.01
$\text{Al}^{3+} - \text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \approx \text{Al}^{3+}(\text{OH})_1\text{EDTA}$	= 5.00	$\text{Pr}^{3+} - \text{OH}^- + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{Pr}(\text{OH})_1\text{CDTA}$	= 6.36
$\text{Al}^{3+} + \text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \approx \text{Al}(\text{OH})\text{EDTA}^{2-}$	= 24.67	Catione: Nd ³⁺	
$\text{Al}^{3+} + 2\text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \approx \text{Al}(\text{OH})_2\text{EDTA}^{3-}$	= 28.36	$\text{Nd}^{3+} + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{NdCDTA}^-$	= 18.38
Catione: Ga ³⁺		$\text{Nd}^{3+} - \text{OH}^- + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{Nd}(\text{OH})_1\text{CDTA}$	= 6.60
$\text{Ga}^{3+} + \text{EDTA}^{4-} \approx \text{Ga}(\text{EDTA})^-$	= 20.30	Catione: Sm ³⁺	
$\text{Ga}^{3+} - \text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \approx \text{Ga}(\text{OH})_1\text{EDTA}$	= 8.13	$\text{Sm}^{3+} + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{SmCDTA}^-$	= 19.08
$\text{Ga}^{3+} + \text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \approx \text{Ga}(\text{OH})\text{EDTA}^{2-}$	= 28.66	$\text{Sm}^{3+} - \text{OH}^- + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{Sm}(\text{OH})_1\text{CDTA}$	= 7.26
Catione: In ³⁺		Catione: Eu ³⁺	
$\text{In}^{3+} + \text{EDTA}^{4-} \approx \text{In}(\text{EDTA})^-$	= 24.90	$\text{Eu}^{3+} + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{EuCDTA}^-$	= 19.32
$\text{In}^{3+} - \text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \approx \text{In}^{3+}(\text{OH})_1\text{EDTA}$	= 12.40	$\text{Eu}^{3+} - \text{OH}^- + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{Eu}(\text{OH})_1\text{CDTA}$	= 7.49
$\text{In}^{3+} + \text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \approx \text{In}(\text{OH})\text{EDTA}^-$	= 30.27	Catione: Gd ³⁺	
Catione: Tl ³⁺		$\text{Gd}^{3+} + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{GdCDTA}^-$	= 19.47
$\text{Tl}^{3+} + \text{EDTA}^{4-} \approx \text{Ti}(\text{EDTA})^-$	= 35.30	$\text{Gd}^{3+} - \text{OH}^- + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{Gd}(\text{OH})_1\text{CDTA}$	= 7.70
$\text{Tl}^{3+} + \text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \approx \text{Ti}(\text{OH})\text{EDTA}^{2-}$	= 43.26	Catione: Tb ³⁺	
Catione: Bi ³⁺		$\text{Tb}^{3+} + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{TbCDTA}^-$	= 20.20
$\text{Bi}^{3+} + \text{EDTA}^{4-} \approx \text{BiEDTA}^-$	= 27.80	$\text{Tb}^{3+} - \text{OH}^- + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{Tb}(\text{OH})_1\text{CDTA}$	= 8.31
$\text{Bi}^{3+} - \text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \approx \text{Bi}(\text{OH})_1\text{EDTA}$	= 15.23	Catione: Dy ³⁺	
$\text{Bi}^{3+} + \text{OH}^- + \text{EDTA}^{4-} \approx \text{Bi}(\text{OH})\text{EDTA}^{2-}$	= 30.80	$\text{Dy}^{3+} + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{DyCDTA}^-$	= 20.39
	////	$\text{Dy}^{3+} - \text{OH}^- + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{Dy}(\text{OH})_1\text{CDTA}$	= 8.55
Legante: CDTA⁴⁻		Catione: Ho ³⁺	
	$\log\beta$	$\text{Ho}^{3+} + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{HoCDTA}^-$	= 20.60
Catione: H ⁺		$\text{Ho}^{3+} - \text{OH}^- + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{Ho}(\text{OH})_1\text{CDTA}$	= 9.01
$\text{CDTA}^{4-} + \text{H}^+ \approx \text{HCDTA}^{3-}$	= 12.40	Catione: Er ³⁺	
$\text{CDTA}^{4-} + 2\text{H}^+ \approx \text{H}_2\text{CDTA}^{2-}$	= 18.55	$\text{Er}^{3+} + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{ErCDTA}^-$	= 21.38
$\text{CDTA}^{4-} + 3\text{H}^+ \approx \text{H}_3\text{CDTA}^-$	= 22.08	$\text{Er}^{3+} - \text{OH}^- + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{Er}(\text{OH})_1\text{CDTA}$	= 9.81
$\text{CDTA}^{4-} + 4\text{H}^+ \approx \text{H}_4\text{CDTA}$	= 24.50	Catione: Yb ³⁺	
$\text{CDTA}^{4-} + 5\text{H}^+ \approx \text{H}_5\text{CDTA}^+$	= 26.22	$\text{Yb}^{3+} + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{YbCDTA}^-$	= 21.82
Catione: K ⁺		$\text{Yb}^{3+} - \text{OH}^- + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{Yb}(\text{OH})_1\text{CDTA}$	= 10.18
$\text{K}^+ + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{KCDTA}^{3-}$	= 0.2	Catione: Lu ³⁺	
Catione: Be ²⁺		$\text{Lu}^{3+} + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{LuCDTA}^-$	= 22.21
$\text{Be}^{2+} + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{BeCDTA}^{2-}$	= 11.51	$\text{Lu}^{3+} - \text{OH}^- + \text{CDTA}^{4-} \approx \text{Lu}(\text{OH})_1\text{CDTA}$	= 10.52

Catione: Th⁴⁺

Th ⁴⁺ + CDTA ⁴⁻ ≈ ThCDTA	= 25.60
Th ⁴⁺ - OH ⁻ + CDTA ⁴⁻ ≈ Th(OH) ₁ CDTA ⁺	= 14.10
Th ⁴⁺ + OH ⁻ + CDTA ⁴⁻ ≈ Th(OH)CDTA ⁻	= 31.75
2Th ⁴⁺ + 2OH ⁻ + 2CDTA ⁴⁻ ≈ Th ₂ (OH) ₂ CDTA ²⁻	= 68.36

Catione: U⁴⁺

U ⁴⁺ + CDTA ⁴⁻ ≈ U(CDTA)	= 27.60
U ⁴⁺ + OH ⁻ + CDTA ⁴⁻ ≈ U(OH) ₁ CDTA ⁻	= 36.75
2U ⁴⁺ + 2OH ⁻ + 2CDTA ⁴⁻ ≈ U ₂ (OH) ₂ CDTA ²⁻	= 76.96

Catione: Mn²⁺

Mn ²⁺ + CDTA ⁴⁻ ≈ MnCDTA ²⁻	= 17.43
Mn ²⁺ - OH ⁻ + CDTA ⁴⁻ ≈ Mn(OH) ₁ CDTA ⁻	= 6.23

Catione: Fe²⁺

Fe ²⁺ + CDTA ⁴⁻ ≈ FeCDTA ²⁻	= 18.90
Fe ²⁺ - OH ⁻ + CDTA ⁴⁻ ≈ Fe(OH) ₁ CDTA ⁻	= 7.60

Catione: Co²⁺

Co ²⁺ + CDTA ⁴⁻ ≈ CoCDTA ²⁻	= 19.58
Co ²⁺ - OH ⁻ + CDTA ⁴⁻ ≈ Co(OH) ₁ CDTA ⁻	= 8.48

Catione: Ni²⁺

Ni ²⁺ + CDTA ⁴⁻ ≈ NiCDTA ²⁻	= 20.20
Ni ²⁺ - OH ⁻ + CDTA ⁴⁻ ≈ Ni(OH) ₁ CDTA ⁻	= 8.94

Catione: Cu²⁺

Cu ²⁺ + CDTA ⁴⁻ ≈ CuCDTA ²⁻	= 21.92
Cu ²⁺ - OH ⁻ + CDTA ⁴⁻ ≈ Cu(OH) ₁ CDTA ⁻	= 11.02

Catione: Fe³⁺

Fe ³⁺ + CDTA ⁴⁻ ≈ FeCDTA ⁻	= 30.10
Fe ³⁺ + OH ⁻ + CDTA ⁴⁻ ≈ Fe ³⁺ (OH) ₁ CDTA ²⁻	= 34.40
2Fe ³⁺ + 2OH ⁻ + 2CDTA ⁴⁻ ≈ Fe ₂ (OH) ₂ (CDTA) ₂ ⁴⁻	= 69.81

Catione: VO²⁺

VO ²⁺ + CDTA ⁴⁻ ≈ VO(CDTA) ²⁻	= 20.10
--	---------

Catione: Zr⁴⁺

Zr ⁴⁺ + CDTA ⁴⁻ ≈ ZrCDTA	= 29.90
--	---------

Catione: Ag⁺

Ag ⁺ + CDTA ⁴⁻ ≈ AgCDTA ³⁻	= 9.03
---	--------

Catione: Tl⁺

Tl ⁺ + CDTA ⁴⁻ ≈ Tl(CDTA) ³⁻	= 6.70
---	--------

Catione: Zn²⁺

Zn ²⁺ + CDTA ⁴⁻ ≈ ZnCDTA ²⁻	= 19.35
Zn ²⁺ - OH ⁻ + CDTA ⁴⁻ ≈ Zn(OH) ₁ CDTA ⁻	= 8.25

Catione: Cd²⁺

Cd ²⁺ + CDTA ⁴⁻ ≈ Cd(CDTA) ²⁻	= 19.84
Cd ²⁺ - OH ⁻ + CDTA ⁴⁻ ≈ Cd(OH) ₁ CDTA ⁻	= 8.84

Catione: Hg²⁺

Hg ²⁺ + CDTA ⁴⁻ ≈ HgCDTA ²⁻	= 24.79
Hg ²⁺ - OH ⁻ + CDTA ⁴⁻ ≈ Hg(OH) ₁ CDTA ⁻	= 13.89
Hg ²⁺ + OH ⁻ + CDTA ⁴⁻ ≈ Hg(OH)CDTA ³⁻	= 28.33

Catione: Sn²⁺

Sn ²⁺ + CDTA ⁴⁻ ≈ SnCDTA ²⁻	= 17.80
Sn ²⁺ - OH ⁻ + CDTA ⁴⁻ ≈ Sn(OH) ₁ CDTA ⁻	= 6.90
Sn ²⁺ - 2OH ⁻ + CDTA ⁴⁻ ≈ Sn ²⁺ (OH) ₂ CDTA	= - 4.60

Catione: Pb²⁺

Pb ²⁺ + CDTA ⁴⁻ ≈ PbCDTA ²⁻	= 20.24
Pb ²⁺ - OH ⁻ + CDTA ⁴⁻ ≈ Pb(OH) ₁ CDTA ⁻	= 9.04

Catione: Al³⁺

Al ³⁺ + CDTA ⁴⁻ ≈ Al(CDTA) ⁻	= 19.60
Al ³⁺ - OH ⁻ + CDTA ⁴⁻ ≈ Al ³⁺ (OH) ₁ CDTA	= 7.89
Al ³⁺ + OH ⁻ + CDTA ⁴⁻ ≈ Al(OH)CDTA ²⁻	= 25.78

Catione: Ga³⁺

Ga ³⁺ + CDTA ⁴⁻ ≈ Ga(CDTA) ⁻	= 23.20
Ga ³⁺ - OH ⁻ + CDTA ⁴⁻ ≈ Ga(OH) ₁ CDTA	= 11.62
Ga ³⁺ + OH ⁻ + CDTA ⁴⁻ ≈ Ga(OH)CDTA ²⁻	= 29.66

Catione: In³⁺

In ³⁺ + CDTA ⁴⁻ ≈ In(CDTA) ⁻	= 28.80
In ³⁺ + OH ⁻ + CDTA ⁴⁻ ≈ In(OH)CDTA ⁻	= 33.80

Catione: Tl³⁺

Tl ³⁺ + CDTA ⁴⁻ ≈ Tl(CDTA) ⁻	= 38.30
---	---------

Catione: Bi³⁺

Bi ³⁺ + CDTA ⁴⁻ ≈ Bi(CDTA) ⁻	= 31.90
Bi ³⁺ - OH ⁻ + CDTA ⁴⁻ ≈ Bi(OH) ₁ CDTA	= 19.15
Bi ³⁺ + OH ⁻ + CDTA ⁴⁻ ≈ Bi(OH)CDTA ²⁻	= 34.90

////

Legante: EGTA⁴⁻

logβ

Catione: H⁺

EGTA ⁴⁻ + H ⁺ ≈ HEGTA ³⁻	= 9.47
EGTA ⁴⁻ + 2H ⁺ ≈ H ₂ EGTA ²⁻	= 18.32
EGTA ⁴⁻ + 3H ⁺ ≈ H ₃ EGTA ⁻	= 20.98
EGTA ⁴⁻ + 4H ⁺ ≈ H ₄ EGTA	= 22.98
EGTA ⁴⁻ + 5H ⁺ ≈ H ₅ EGTA ⁺	= 22.13

Catione: Mg²⁺

Mg ²⁺ + EGTA ⁴⁻ ≈ MgEGTA ²⁻	= 5.28
Mg ²⁺ - OH ⁻ + EGTA ⁴⁻ ≈ Mg(OH) ₁ EGTA ⁻	= - 1.10

Catione: Ca²⁺

Ca ²⁺ + EGTA ⁴⁻ ≈ CaEGTA ²⁻	= 10.86
Ca ²⁺ - OH ⁻ + EGTA ⁴⁻ ≈ Ca(OH) ₁ EGTA ⁻	= 0.65

Catione: Sr²⁺

Sr ²⁺ + EGTA ⁴⁻ ≈ SrEGTA ²⁻	= 8.43
Sr ²⁺ - OH ⁻ + EGTA ⁴⁻ ≈ Sr(OH) ₁ EGTA ⁻	= - 0.24

Catione: Ba²⁺

Ba ²⁺ + EGTA ⁴⁻ ≈ BaEGTA ²⁻	= 8.30
Ba ²⁺ - OH ⁻ + EGTA ⁴⁻ ≈ Ba(OH) ₁ EGTA ⁻	= - 0.39

Catione: Sc³⁺

Sc ³⁺ + EGTA ⁴⁻ ≈ ScEGTA ⁻	= 18.20
---	---------

Catione: Y³⁺

Y ³⁺ + EGTA ⁴⁻ ≈ Y(EGTA) ⁻	= 17.16
---	---------

Catione: Ce³⁺

Ce ³⁺ + EGTA ⁴⁻ ≈ Ce(EGTA) ⁻	= 16.06
---	---------

Catione: La³⁺

La ³⁺ + EGTA ⁴⁻ ≈ a(EGTA) ⁻	= 15.77
--	---------

Catione: Pr³⁺

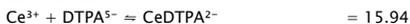
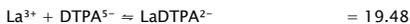
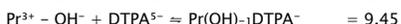
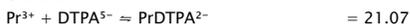
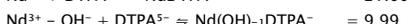
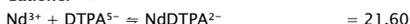
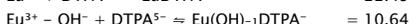
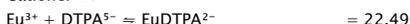
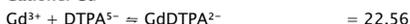
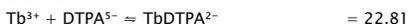
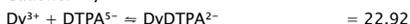
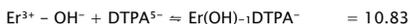
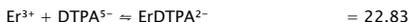
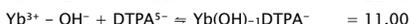
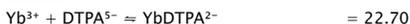
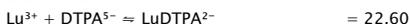
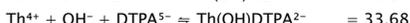
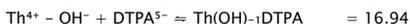
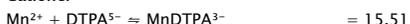
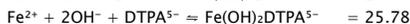
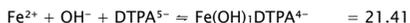
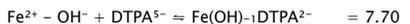
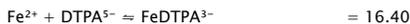
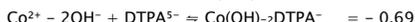
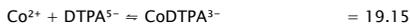
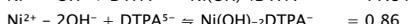
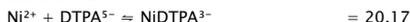
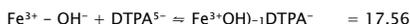
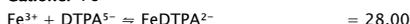
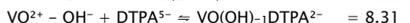
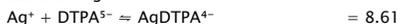
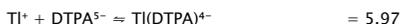
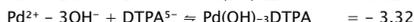
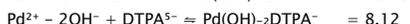
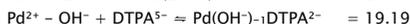
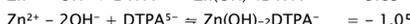
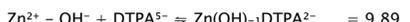
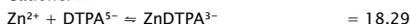
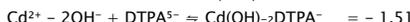
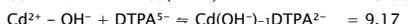
Pr ³⁺ + EGTA ⁴⁻ ≈ PrEGTA ⁻	= 16.17
---	---------

Catione: Nd³⁺

Nd ³⁺ + EGTA ⁴⁻ ≈ NdEGTA ⁻	= 16.59
---	---------

Catione: Sm³⁺

Sm ³⁺ + EGTA ⁴⁻ ≈ SmEGTA ⁻	= 17.25
---	---------

Catione: Y³⁺**Catione:** Ce³⁺**Catione:** La³⁺**Catione:** Pr³⁺**Catione:** Nd³⁺**Catione:** Sm³⁺**Catione:** Eu³⁺**Catione:** Gd³⁺**Catione:** Tb³⁺**Catione:** Dy³⁺**Catione:** Ho³⁺**Catione:** Er³⁺**Catione:** Yb³⁺**Catione:** Lu³⁺**Catione:** Th⁴⁺**Catione:** Mn²⁺**Catione:** Fe²⁺**Catione:** Co²⁺**Catione:** Ni²⁺**Catione:** Cu²⁺**Catione:** Fe³⁺**Catione:** VO²⁺**Catione:** Zr⁴⁺**Catione:** Hf⁴⁺**Catione:** Ag⁺**Catione:** Ti⁴⁺**Catione:** Pd²⁺**Catione:** Zn²⁺**Catione:** Cd²⁺

Catione: Hg ²⁺		Mn ²⁺ + 4NH ₃ ≈ Mn(NH ₃) ₄ ²⁺	= 1.30
Hg ²⁺ + DTPA ⁵⁻ ≈ HgDTPA ³⁻	= 28.40	Catione: Fe ²⁺	
Hg ²⁺ + OH ⁻ + DTPA ⁵⁻ ≈ Hg(OH) ₋₁ DTPA ²⁻	= 18.64	Fe ²⁺ + NH ₃ ≈ FeNH ₃ ²⁺	= 1.404
Catione: Sn ²⁺		Fe ²⁺ + 2NH ₃ ≈ Fe(NH ₃) ₂ ²⁺	= 2.248
Sn ²⁺ + DTPA ⁵⁻ ≈ SnDTPA ³⁻	= 20.70	Fe ²⁺ + 3NH ₃ ≈ Fe(NH ₃) ₃ ²⁺	= 2.682
Sn ²⁺ + OH ⁻ + DTPA ⁵⁻ ≈ Sn(OH) ₋₁ DTPA ²⁻	= 10.80	Fe ²⁺ + 4NH ₃ ≈ Fe(NH ₃) ₄ ²⁺	= 2.746
Sn ²⁺ + 2OH ⁻ + DTPA ⁵⁻ ≈ Sn ²⁺ (OH) ₋₂ DTPA ⁻	= - 0.70	Catione: Co ²⁺	
Catione: Pb ²⁺		Co ²⁺ + NH ₃ ≈ CoNH ₃ ²⁺	= 2.10
Pb ²⁺ + DTPA ⁵⁻ ≈ PbDTPA ³⁻	= 18.80	Co ²⁺ + 2NH ₃ ≈ Co(NH ₃) ₂ ²⁺	= 3.67
Pb ²⁺ + OH ⁻ + DTPA ⁵⁻ ≈ Pb(OH) ₋₁ DTPA ²⁻	= 9.32	Co ²⁺ + 3NH ₃ ≈ Co(NH ₃) ₃ ²⁺	= 4.78
2Pb ²⁺ + DTPA ⁵⁻ ≈ Pb ₂ DTPA ⁻	= 22.21	Co ²⁺ + 4NH ₃ ≈ Co(NH ₃) ₄ ²⁺	= 5.53
Catione: Al ³⁺		Co ²⁺ + 5NH ₃ ≈ Co(NH ₃) ₅ ²⁺	= 5.75
Al ³⁺ + DTPA ⁵⁻ ≈ Al(DTPA) ²⁻	= 18.70	Co ²⁺ + 6NH ₃ ≈ Co(NH ₃) ₆ ²⁺	= 5.14
Al ³⁺ + OH ⁻ + DTPA ⁵⁻ ≈ Al ³⁺ (OH) ₋₁ DTPA ⁻	= 9.00	Catione: Ni ²⁺	
Al ³⁺ + OH ⁻ + DTPA ⁵⁻ ≈ Al(OH)DTPA ³⁻	= 25.30	Ni ²⁺ + NH ₃ ≈ NiNH ₃ ²⁺	= 2.81
Catione: Ga ³⁺		Ni ²⁺ + 2NH ₃ ≈ Ni(NH ₃) ₂ ²⁺	= 5.08
Ga ³⁺ + DTPA ⁵⁻ ≈ Ga(DTPA) ²⁻	= 25.54	Ni ²⁺ + 3NH ₃ ≈ Ni(NH ₃) ₃ ²⁺	= 6.85
Ga ³⁺ + OH ⁻ + DTPA ⁵⁻ ≈ Ga(OH) ₋₁ DTPA ⁻	= 15.89	Ni ²⁺ + 4NH ₃ ≈ Ni(NH ₃) ₄ ²⁺	= 8.12
Ga ³⁺ + OH ⁻ + DTPA ⁵⁻ ≈ Ga(OH)DTPA ³⁻	= 32.06	Ni ²⁺ + 5NH ₃ ≈ Ni(NH ₃) ₅ ²⁺	= 8.93
Catione: In ³⁺		Ni ²⁺ + 6NH ₃ ≈ Ni(NH ₃) ₆ ²⁺	= 9.08
In ³⁺ + DTPA ⁵⁻ ≈ In(DTPA) ²⁻	= 29.00	Catione: Cu ²⁺	
In ³⁺ + OH ⁻ + DTPA ⁵⁻ ≈ In(OH)DTPA ²⁻	= 31.06	Cu ²⁺ + NH ₃ ≈ CuNH ₃ ²⁺	= 4.24
Catione: Tl ³⁺		Cu ²⁺ + 2NH ₃ ≈ Cu(NH ₃) ₂ ²⁺	= 7.83
Tl ³⁺ + DTPA ⁵⁻ ≈ TlDTPA ²⁻	= 46.00	Cu ²⁺ + 3NH ₃ ≈ Cu(NH ₃) ₃ ²⁺	= 10.80
Catione: Bi ³⁺		Cu ²⁺ + 4NH ₃ ≈ Cu(NH ₃) ₄ ²⁺	= 13.00
Bi ³⁺ + DTPA ⁵⁻ ≈ BiDTPA ²⁻	= 35.60	Cu ²⁺ + 5NH ₃ ≈ Cu(NH ₃) ₅ ²⁺	= 12.430
Bi ³⁺ + OH ⁻ + DTPA ⁵⁻ ≈ Bi(OH) ₋₁ DTPA ⁻	= 24.20	Catione: Cr ³⁺	
Bi ³⁺ + 2OH ⁻ + DTPA ⁵⁻ ≈ Bi(OH) ₋₂ DTPA ⁻	= 12.00	Cr ³⁺ + NH ₃ ≈ CrNH ₃ ³⁺	= 4.40
Bi ³⁺ + OH ⁻ + DTPA ⁵⁻ ≈ Bi(OH)DTPA ³⁻	= 38.30	Cr ³⁺ + 2NH ₃ ≈ Cr(NH ₃) ₃ ³⁺	= 4.10
	////	Catione: Fe ²⁺	
		Fe ²⁺ + NH ₃ ≈ FeNH ₃ ²⁺	= 1.404
		Fe ²⁺ + 2NH ₃ ≈ Fe(NH ₃) ₂ ²⁺	= 2.248
		Fe ²⁺ + 3NH ₃ ≈ Fe(NH ₃) ₃ ²⁺	= 2.682
		Fe ²⁺ + 4NH ₃ ≈ Fe(NH ₃) ₄ ²⁺	= 2.746
		Catione: Co ³⁺	
		Co ³⁺ + 4NH ₃ ≈ Co(NH ₃) ₄ ³⁺	= 25.64
		Co ³⁺ + 5NH ₃ ≈ Co(NH ₃) ₅ ³⁺	= 30.71
		Co ³⁺ + 6NH ₃ ≈ Co(NH ₃) ₆ ³⁺	= 35.21
		Co ³⁺ + OH ⁻ + 6NH ₃ ≈ Co(OH)(NH ₃) ₆ ⁺	= 21.740
		Catione: Ag ⁺	
		Ag ⁺ + NH ₃ ≈ AgNH ₃ ⁺	= 3.30
		Ag ⁺ + 2NH ₃ ≈ Ag(NH ₃) ₂ ⁺	= 7.200
		Catione: Tl ⁺	
		Tl ⁺ + NH ₃ ≈ TlNH ₃ ⁺	= - 0.90
		Catione: Pd ²⁺	
		Pd ²⁺ + NH ₃ ≈ PdNH ₃ ²⁺	= 9.60
		Pd ²⁺ + 2NH ₃ ≈ Pd(NH ₃) ₂ ²⁺	= 18.50
		Pd ²⁺ + 3NH ₃ ≈ Pd(NH ₃) ₃ ²⁺	= 26.00
		Pd ²⁺ + 4NH ₃ ≈ Pd(NH ₃) ₄ ²⁺	= 32.80
		Catione: Zn ²⁺	
		Zn ²⁺ + NH ₃ ≈ ZnNH ₃ ²⁺	= 3.28
		Zn ²⁺ + 2NH ₃ ≈ Zn(NH ₃) ₂ ²⁺	= 4.88
		Zn ²⁺ + 3NH ₃ ≈ Zn(NH ₃) ₃ ²⁺	= 7.43

TAMPONI	
Ammoniacca: NH₃	
	<i>logβ</i>
Catione: H ⁺	
NH ₃ + H ⁺ ≈ NH ₄ ⁺	= 9.29
Catione: Mg ²⁺	
Mg ²⁺ + NH ₃ ≈ MgNH ₃ ²⁺	= 0.23
Mg ²⁺ + 2NH ₃ ≈ Mg(NH ₃) ₂ ²⁺	= 0.08
Mg ²⁺ + 3NH ₃ ≈ Mg(NH ₃) ₃ ²⁺	= - 0.30
Catione: Ca ²⁺	
Ca ²⁺ + NH ₃ ≈ CaNH ₃ ²⁺	= - 0.20
Ca ²⁺ + 2NH ₃ ≈ Ca(NH ₃) ₂ ²⁺	= - 0.80
Ca ²⁺ + 3NH ₃ ≈ Ca(NH ₃) ₃ ²⁺	= - 0.30
Catione: Sr ²⁺	
Sr ²⁺ + NH ₃ ≈ SrNH ₃ ²⁺	= 0.004
Catione: Ba ²⁺	
Ba ²⁺ + NH ₃ ≈ BaNH ₃ ²⁺	= - 0.096
Catione: Mn ²⁺	
Mn ²⁺ + NH ₃ ≈ MnNH ₃ ²⁺	= 1.00
Mn ²⁺ + 2NH ₃ ≈ Mn(NH ₃) ₂ ²⁺	= 1.54
Mn ²⁺ + 3NH ₃ ≈ Mn(NH ₃) ₃ ²⁺	= 1.70

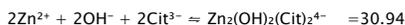
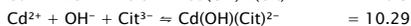
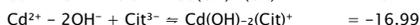
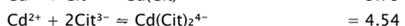
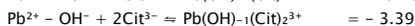
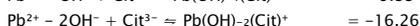
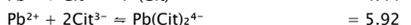
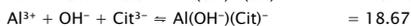
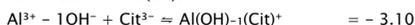
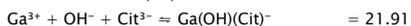
300

$Zn^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+}$	= 9.65	Catione: Pd ²⁺	
Catione: Cd ²⁺		$Pd^{2+} + 2en \rightleftharpoons Pd(en)_2^{2+}$	= 18.4
$Cd^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons CdNH_3^{2+}$	= 2.72	Catione: Pt ²⁺	
$Cd^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_2^{2+}$	= 4.90	$Pt^{2+} + 2en \rightleftharpoons Pt(en)_2^{2+}$	= 36.5
$Cd^{2+} + 3NH_3 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_3^{2+}$	= 6.32	Catione: Zn ²⁺	
$Cd^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_4^{2+}$	= 7.38	$Zn^{2+} + en \rightleftharpoons Zn(en)^{2+}$	= 5.70
$Cd^{2+} + 5NH_3 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_5^{2+}$	= 7.02	$Zn^{2+} + 2en \rightleftharpoons Zn(en)_2^{2+}$	= 10.62
$Cd^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_6^{2+}$	= 5.410	$Zn^{2+} + 3en \rightleftharpoons Zn(en)_3^{2+}$	= 13.23
Catione: Hg ²⁺		Catione: Cd ²⁺	
$Hg^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons HgNH_3^{2+}$	= 8.80	$Cd^{2+} + en \rightleftharpoons Cd(en)^{2+}$	= 5.41
$Hg^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons Hg(NH_3)_2^{2+}$	= 17.40	$Cd^{2+} + 2en \rightleftharpoons Cd(en)_2^{2+}$	= 9.91
$Hg^{2+} + 3NH_3 \rightleftharpoons Hg(NH_3)_3^{2+}$	= 18.40	$Cd^{2+} + 3en \rightleftharpoons Cd(en)_3^{2+}$	= 12.69
$Hg^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Hg(NH_3)_4^{2+}$	= 19.20	Catione: Hg ²⁺	
	////	$Hg^{2+} + en \rightleftharpoons Hg(en)^{2+}$	= 14.30
		$Hg^{2+} + 2en \rightleftharpoons Hg(en)_2^{2+}$	= 23.24
Etilediammina: H₂NCH₂CH₂NH₂ = en		$Hg^{2+} + OH^- + en \rightleftharpoons Hg^2(OH)(en)^+$	= 23.80
	logβ	$Hg^{2+} - 1OH^- + 2en \rightleftharpoons Hg(OH)_{-1}(en)_2^{3+}$	= 13.44
Catione: H ⁺		$Hg^{2+} - 2OH^- + 2en \rightleftharpoons Hg(OH)_{-2}(en)_2^{4+}$	= 4.64
$en + H^+ \rightleftharpoons H(en)^+$	= 9.928	Catione: Pb ²⁺	
$en + 2H^+ \rightleftharpoons H_2(en)^{2+}$	= 16.776	$Pb^{2+} + en \rightleftharpoons Pb(en)^{2+}$	= 7.00
Catione: Mg ²⁺		$Pb^{2+} + 2en \rightleftharpoons Pb(en)_2^{2+}$	= 8.45
$Mg^{2+} + en \rightleftharpoons Mg(en)^{2+}$	= 0.370		////
Catione: Mn ²⁺			
$Mn^{2+} + en \rightleftharpoons Mn(en)^{2+}$	= 2.77	Glicinato: H₂NCH₂COO⁻ = Gly⁻	
$Mn^{2+} + 2en \rightleftharpoons Mn(en)_2^{2+}$	= 4.87		logβ
$Mn^{2+} + 3en \rightleftharpoons Mn(en)_3^{2+}$	= 5.81	Catione: H ⁺	
Catione: Fe ²⁺		$Gly^- + H^+ \rightleftharpoons HGly$	= 9.778
$Fe^{2+} + en \rightleftharpoons Fe(en)^{2+}$	= 4.34	$Gly^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2Gly^+$	= 12.128
$Fe^{2+} + 2en \rightleftharpoons Fe(en)_2^{2+}$	= 7.66	Catione: Mg ²⁺	
$Fe^{2+} + 3en \rightleftharpoons Fe(en)_3^{2+}$	= 9.72	$Mg^{2+} + Gly^- \rightleftharpoons Mg(Gly)^+$	= 2.08
Catione: Co ²⁺		$Mg^{2+} - OH^- + Gly^- \rightleftharpoons Mg(OH)_{-1}(Gly)^{2+}$	= - 3.85
$Co^{2+} + en \rightleftharpoons Co(en)^{2+}$	= 5.96	Catione: Ca ²⁺	
$Co^{2+} + 2en \rightleftharpoons Co(en)_2^{2+}$	= 10.80	$Ca^{2+} + Gly^- \rightleftharpoons Ca(Gly)^+$	= 1.39
$Co^{2+} + 3en \rightleftharpoons Co(en)_3^{2+}$	= 14.10	$Ca^{2+} - OH^- + Gly^- \rightleftharpoons Ca(OH)_{-1}(Gly)^{2+}$	= - 3.930
Catione: Ni ²⁺		Catione: Sr ²⁺	
$Ni^{2+} + en \rightleftharpoons Ni(en)^{2+}$	= 7.47	$Sr^{2+} + Gly^- \rightleftharpoons Sr(Gly)^+$	= 0.910
$Ni^{2+} + 2en \rightleftharpoons Ni(en)_2^{2+}$	= 13.82	Catione: Ba ²⁺	
$Ni^{2+} + 3en \rightleftharpoons Ni(en)_3^{2+}$	= 18.130	$Ba^{2+} + Gly^- \rightleftharpoons Ba(Gly)^+$	= 0.770
Catione: Cu ²⁺		Catione: Y ³⁺	
$Cu^{2+} + en \rightleftharpoons Cu(en)^{2+}$	= 10.71	$Y^{3+} + Gly^- \rightleftharpoons Y(Gly)^{2+}$	= 4.15
$Cu^{2+} + 2en \rightleftharpoons Cu(en)_2^{2+}$	= 20.04	Catione: La ³⁺	
$Cu^{2+} + OH^- + en \rightleftharpoons Cu(OH)(en)^+$	= 11.44	$La^{3+} + Gly^- \rightleftharpoons La(Gly)^{2+}$	= 3.75
Catione: Co ³⁺		Catione: Ce ³⁺	
$Co^{3+} + 2en \rightleftharpoons Co(en)_2^{3+}$	= 34.69	$Ce^{3+} + Gly^- \rightleftharpoons Ce(Gly)^{2+}$	= 0.53
$Co^{3+} + 3en \rightleftharpoons Co(en)_3^{3+}$	= 48.68	Catione: Eu ³⁺	
$Co^{3+} + OH^- + 2en \rightleftharpoons Co(OH)(en)_2^{2+}$	= 42.89	$Eu^{3+} + Gly^- \rightleftharpoons Eu(Gly)^{2+}$	= 0.7
$Co^{3+} + 2OH^- + 2en \rightleftharpoons Co(OH)_2(en)_2^{2+}$	= 48.79	Catione: Th ⁴⁺	
Catione: Ag ⁺		$Th^{4+} + Gly^- \rightleftharpoons Th(Gly)^{3+}$	= 12.23
$Ag^+ + en \rightleftharpoons Ag(en)^+$	= 4.70	$Th^{4+} - 2OH^- + 2Gly^- \rightleftharpoons Th(OH)_{-2}(Gly)_2^{4+}$	= - 4.42
$Ag^+ + 2en \rightleftharpoons Ag(en)_2^+$	= 7.70	$Th^{4+} - 3OH^- + 3Gly^- \rightleftharpoons Th(OH)_{-3}(Gly)_3^{4+}$	= - 7.41
$Ag^+ - OH^- + en \rightleftharpoons Ag(OH)_{-1}(en)$	= - 1.62	Catione: Mn ²⁺	
$2Ag^+ + en \rightleftharpoons Ag_2(en)^{2+}$	= 6.50	$Mn^{2+} + Gly^- \rightleftharpoons Mn(Gly)^+$	= 3.19
$2Ag^+ + 2en \rightleftharpoons Ag_2(en)_2^{2+}$	= 13.20		

$Mn^{2+} + 2Gly^- \rightleftharpoons Mn(Gly)_2$	= 5.46	Catione: Ga^{3+}	
Catione: Fe^{2+}		$Ga^{3+} + Gly^- \rightleftharpoons Ga(Gly)_2^+$	= 9.98
$Fe^{2+} + Gly^- \rightleftharpoons Fe(Gly)^+$	= 4.31	Catione: Bi^{3+}	
$Fe^{2+} + 2Gly^- \rightleftharpoons Fe(Gly)_2$	= 8.31	$Bi^{3+} + Gly^- \rightleftharpoons Bi(Gly)_2^+$	= 10.81
$Fe^{2+} + 3Gly^- \rightleftharpoons Fe(Gly)_3^-$	= 9.48	$Bi^{3+} + OH^- + Gly^- \rightleftharpoons Bi(OH)(Gly)^+$	= 21.15
Catione: Co^{2+}			////
$Co^{2+} + Gly^- \rightleftharpoons Co(Gly)^+$	= 5.07		
$Co^{2+} + 2Gly^- \rightleftharpoons Co(Gly)_2$	= 9.07	Acetato: $CH_3COO^- = Ac^-$	
$Co^{2+} + 3Gly^- \rightleftharpoons Co(Gly)_3^-$	= 11.60		$\log\beta$
$Co^{2+} + OH^- + Gly^- \rightleftharpoons Co(OH)(Gly)$	= 8.990	Catione: H^+	
Catione: Ni^{2+}		$Ac^- + H^+ \rightleftharpoons HAc$	= 4.757
$Ni^{2+} + Gly^- \rightleftharpoons Ni(Gly)^+$	= 6.15	Catione: Be^{2+}	
$Ni^{2+} + 2Gly^- \rightleftharpoons Ni(Gly)_2$	= 11.12	$Be^{2+} + Ac^- \rightleftharpoons Be(Ac)^+$	= 2.05
$Ni^{2+} + 3Gly^- \rightleftharpoons Ni(Gly)_3^-$	= 14.80	$Be^{2+} + 2Ac^- \rightleftharpoons Be(Ac)_2$	= 3.00
Catione: Cu^{2+}		Catione: Mg^{2+}	
$Cu^{2+} + Gly^- \rightleftharpoons Cu(Gly)^+$	= 8.56	$Mg^{2+} + Ac^- \rightleftharpoons Mg(Ac)^+$	= 1.260
$Cu^{2+} + 2Gly^- \rightleftharpoons Cu(Gly)_2$	= 15.70	Catione: Ca^{2+}	
Catione: Cr^{3+}		$Ca^{2+} + Ac^- \rightleftharpoons Ca(Ac)^+$	= 1.18
$Cr^{3+} + Gly^- \rightleftharpoons Cr(Gly)^{2+}$	= 8.86	Catione: Sr^{2+}	
$Cr^{3+} + 2Gly^- \rightleftharpoons Cr(Gly)_2^+$	= 15.76	$Sr^{2+} + Ac^- \rightleftharpoons Sr(Ac)^+$	= 1.140
$Cr^{3+} + 3Gly^- \rightleftharpoons Cr(Gly)_3$	= 21.76	Catione: Ba^{2+}	
Catione: Fe^{3+}		$Ba^{2+} + Ac^- \rightleftharpoons Ba(Ac)^+$	= 1.07
$Fe^{3+} + Gly^- \rightleftharpoons Fe(Gly)^{2+}$	= 9.38	Catione: Sc^{3+}	
$Fe^{3+} + OH^- + Gly^- \rightleftharpoons Fe(OH)-_1(Gly)^{3+}$	= - 2.50	$Sc^{3+} + Ac^- \rightleftharpoons Sc(Ac)^{2+}$	= 4.12
Catione: Ag^+		Catione: Y^{3+}	
$Ag^+ + Gly^- \rightleftharpoons Ag(Gly)$	= 3.51	$Y^{3+} + Ac^- \rightleftharpoons Y(Ac)_2^+$	= 1.68
$Ag^+ + 2Gly^- \rightleftharpoons Ag(Gly)_2^-$	= 6.89	$Y^{3+} + 2Ac^- \rightleftharpoons Y(Ac)_2^+$	= 3.17
Catione: Tl^+		$Y^{3+} + 3Ac^- \rightleftharpoons Y(Ac)_3$	= 3.50
$Tl^+ + Gly^- \rightleftharpoons Tl(Gly)$	= 1.73	$Y^{3+} + 4Ac^- \rightleftharpoons Y(Ac)_4^-$	= 3.30
Catione: Pd^{2+}		Catione: La^{3+}	
$Pd^{2+} + Gly^- \rightleftharpoons Pd(Gly)^+$	= 15.25	$La^{3+} + Ac^- \rightleftharpoons La(Ac)^{2+}$	= 2.55
$Pd^{2+} + 2Gly^- \rightleftharpoons Pd(Gly)_2$	= 27.5	$La^{3+} + 2Ac^- \rightleftharpoons La(Ac)_2^+$	= 4.12
Catione: Zn^{2+}		$La^{3+} + 3Ac^- \rightleftharpoons La(Ac)_3$	= 3.04
$Zn^{2+} + Gly^- \rightleftharpoons Zn(Gly)^+$	= 5.38	$La^{3+} + 4Ac^- \rightleftharpoons La(Ac)_4^-$	= 2.90
$Zn^{2+} + 2Gly^- \rightleftharpoons Zn(Gly)_2$	= 9.81	Catione: Ce^{3+}	
$Zn^{2+} + 3Gly^- \rightleftharpoons Zn(Gly)_3^-$	= 12.30	$Ce^{3+} + Ac^- \rightleftharpoons Ce(Ac)^{2+}$	= 1.91
Catione: Cd^{2+}		$Ce^{3+} + 2Ac^- \rightleftharpoons Ce(Ac)_2^+$	= 3.09
$Cd^{2+} + Gly^- \rightleftharpoons Cd(Gly)^+$	= 4.69	$Ce^{3+} + 3Ac^- \rightleftharpoons Ce(Ac)_3$	= 3.68
$Cd^{2+} + 2Gly^- \rightleftharpoons Cd(Gly)_2$	= 8.40	Catione: Pr^{3+}	
$Cd^{2+} + 3Gly^- \rightleftharpoons Cd(Gly)_3^-$	= 10.70	$Pr^{3+} + Ac^- \rightleftharpoons Pr(Ac)^{2+}$	= 1.83
Catione: Hg^{2+}		$Pr^{3+} + 2Ac^- \rightleftharpoons Pr(Ac)_2^+$	= 2.86
$Hg^{2+} + Gly^- \rightleftharpoons Hg(Gly)^+$	= 10.89	$Pr^{3+} + 3Ac^- \rightleftharpoons Pr(Ac)_3$	= 3.33
$Hg^{2+} + 2Gly^- \rightleftharpoons Hg(Gly)_2$	= 20.11	$Pr^{3+} + 4Ac^- \rightleftharpoons Pr(Ac)_4^-$	= 3.300
Catione: Pb^{2+}		Catione: Nd^{3+}	
$Pb^{2+} + Gly^- \rightleftharpoons Pb(Gly)^+$	= 5.15	$Nd^{3+} + Ac^- \rightleftharpoons Nd(Ac)^{2+}$	= 1.92
$Pb^{2+} + 2Gly^- \rightleftharpoons Pb(Gly)_2$	= 8.36	$Nd^{3+} + 2Ac^- \rightleftharpoons Nd(Ac)_2^+$	= 3.06
$Pb^{2+} + OH^- + Gly^- \rightleftharpoons Pb(OH)-_1(Gly)^{2+}$	= - 2.73	$Nd^{3+} + 3Ac^- \rightleftharpoons Nd(Ac)_3$	= 3.56
$Pb^{2+} + OH^- + 2Gly^- \rightleftharpoons Pb(OH)-_1(Gly)_2^+$	= 1.26	$Nd^{3+} + 4Ac^- \rightleftharpoons Nd(Ac)_4^-$	= 3.50
$Pb^{2+} + 2OH^- + 2Gly^- \rightleftharpoons Pb(OH)-_2(Gly)_2^{2+}$	= - 7.13	Catione: Sm^{3+}	
Catione: Al^{3+}		$Sm^{3+} + Ac^- \rightleftharpoons Sm(Ac)^{2+}$	= 2.03
$Al^{3+} + Gly^- \rightleftharpoons Al(Gly)^{2+}$	= 6.56	$Sm^{3+} + 2Ac^- \rightleftharpoons Sm(Ac)_2^+$	= 3.30
$Al^{3+} + OH^- + Gly^- \rightleftharpoons Al(OH)(Gly)^+$	= 15.94	$Sm^{3+} + 3Ac^- \rightleftharpoons Sm(Ac)_3$	= 3.90
$2Al^{3+} + OH^- + Gly^- \rightleftharpoons Al(OH)(Gly)^{4+}$	= 18.56	$Sm^{3+} + 4Ac^- \rightleftharpoons Sm(Ac)_4^-$	= 3.80

Catione: Eu ³⁺		Catione: Mn ²⁺	
Eu ³⁺ + Ac ⁻ ≈ Eu(Ac) ²⁺	= 2.13	Mn ²⁺ + Ac ⁻ ≈ Mn(Ac) ⁺	= 1.40
Eu ³⁺ + 2Ac ⁻ ≈ Eu(Ac) ²⁺	= 3.64	Catione: Fe ²⁺	
Eu ³⁺ + 3Ac ⁻ ≈ Eu(Ac) ₃	= 4.24	Fe ²⁺ + Ac ⁻ ≈ Fe(Ac) ⁺	= 1.40
Catione: Gd ³⁺		Catione: Co ²⁺	
Gd ³⁺ + Ac ⁻ ≈ Gd(Ac) ²⁺	= 1.86	Co ²⁺ + Ac ⁻ ≈ Co(Ac) ⁺	= 1.38
Gd ³⁺ + 2Ac ⁻ ≈ Gd(Ac) ₂ ⁺	= 3.16	Co ²⁺ + 2Ac ⁻ ≈ Co(Ac) ₂	= 0.76
Gd ³⁺ + 3Ac ⁻ ≈ Gd(Ac) ₃	= 3.76	Catione: Ni ²⁺	
Gd ³⁺ + 4Ac ⁻ ≈ Gd(Ac) ₄ ⁻	= 3.70	Ni ²⁺ + Ac ⁻ ≈ Ni(Ac) ⁺	= 1.44
Catione: Tb ³⁺		Ni ²⁺ + 2Ac ⁻ ≈ Ni(Ac) ₂	= 2.40
Tb ³⁺ + Ac ⁻ ≈ Tb(Ac) ²⁺	= 1.91	Catione: Cu ²⁺	
Tb ³⁺ + 2Ac ⁻ ≈ Tb(Ac) ₂ ⁺	= 3.23	Cu ²⁺ + Ac ⁻ ≈ Cu(Ac) ⁺	= 2.21
Tb ³⁺ + 3Ac ⁻ ≈ Tb(Ac) ₃	= 4.39	Cu ²⁺ + 2Ac ⁻ ≈ Cu(Ac) ₂	= 3.4
Catione: Dy ³⁺		Cu ²⁺ + 3Ac ⁻ ≈ Cu(Ac) ₃ ⁻	= 3.94
Dy ³⁺ + Ac ⁻ ≈ Dy(Ac) ²⁺	= 1.71	Catione: Cr ³⁺	
Dy ³⁺ + 2Ac ⁻ ≈ Dy(Ac) ₂ ⁺	= 3.03	Cr ³⁺ + Ac ⁻ ≈ Cr(Ac) ²⁺	= 5.44
Dy ³⁺ + 3Ac ⁻ ≈ Dy(Ac) ₃	= 3.84	Cr ³⁺ + 2Ac ⁻ ≈ Cr(Ac) ₂ ⁺	= 8.42
Dy ³⁺ + 4Ac ⁻ ≈ Dy(Ac) ₄ ⁻	= 3.900	Cr ³⁺ + 3Ac ⁻ ≈ Cr(Ac) ₃	= 11.21
Catione: Ho ³⁺		Catione: Fe ³⁺	
Ho ³⁺ + Ac ⁻ ≈ Ho(Ac) ²⁺	= 1.67	Fe ³⁺ + Ac ⁻ ≈ Fe(Ac) ²⁺	= 4.24
Ho ³⁺ + 2Ac ⁻ ≈ Ho(Ac) ₂ ⁺	= 2.92	Fe ³⁺ + 2Ac ⁻ ≈ Fe(Ac) ₂ ⁺	= 7.57
Ho ³⁺ + 3Ac ⁻ ≈ Ho(Ac) ₃	= 3.81	Fe ³⁺ + 3Ac ⁻ ≈ Fe(Ac) ₃	= 9.59
Ho ³⁺ + 4Ac ⁻ ≈ Ho(Ac) ₄ ⁻	= 3.600	Catione: Ag ⁺	
Catione: Er ³⁺		Ag ⁺ + Ac ⁻ ≈ Ag(Ac)	= 0.73
Er ³⁺ + Ac ⁻ ≈ Er(Ac) ²⁺	= 1.64	Ag ⁺ + 2Ac ⁻ ≈ Ag(Ac) ₂ ⁻	= 0.64
Er ³⁺ + 2Ac ⁻ ≈ Er(Ac) ₂ ⁺	= 2.90	Catione: Tl ⁺	
Er ³⁺ + 3Ac ⁻ ≈ Er(Ac) ₃	= 3.72	Tl ⁺ + Ac ⁻ ≈ Tl(Ac)	= - 0.12
Er ³⁺ + 4Ac ⁻ ≈ Er(Ac) ₄ ⁻	= 3.60	Catione: Zn ²⁺	
Catione: Yb ³⁺		Zn ²⁺ + Ac ⁻ ≈ Zn(Ac) ⁺	= 1.57
Yb ³⁺ + Ac ⁻ ≈ Yb(Ac) ²⁺	= 1.68	Zn ²⁺ + 2Ac ⁻ ≈ Zn(Ac) ₂	= 1.91
Yb ³⁺ + 2Ac ⁻ ≈ Yb(Ac) ₂ ⁺	= 2.91	Catione: Cd ²⁺	
Yb ³⁺ + 3Ac ⁻ ≈ Yb(Ac) ₃	= 3.62	Cd ²⁺ + Ac ⁻ ≈ Cd(Ac) ⁺	= 1.92
Yb ³⁺ + 4Ac ⁻ ≈ Yb(Ac) ₄ ⁻	= 3.60	Cd ²⁺ + 2Ac ⁻ ≈ Cd(Ac) ₂	= 2.72
Catione: Lu ³⁺		Cd ²⁺ + 3Ac ⁻ ≈ Cd(Ac) ₃ ⁻	= 2.99
Lu ³⁺ + Ac ⁻ ≈ Lu(Ac) ²⁺	= 1.85	Catione: Hg ²⁺	
Lu ³⁺ + 2Ac ⁻ ≈ Lu(Ac) ₂ ⁺	= 3.16	Hg ²⁺ + Ac ⁻ ≈ Hg(Ac) ⁺	= 4.35
Lu ³⁺ + 3Ac ⁻ ≈ Lu(Ac) ₃	= 4.020	Hg ²⁺ + 2Ac ⁻ ≈ Hg(Ac) ₂	= 7.69
Catione: Th ⁴⁺		Hg ²⁺ + 3Ac ⁻ ≈ Hg(Ac) ₃ ⁻	= 2.99
Th ⁴⁺ + Ac ⁻ ≈ Th(Ac) ³⁺	= 4.69	Catione: Sn ²⁺	
Th ⁴⁺ + 2Ac ⁻ ≈ Th(Ac) ₂ ²⁺	= 8.18	Sn ²⁺ + Ac ⁻ ≈ Sn(Ac) ⁺	= 2.93
Th ⁴⁺ + 3Ac ⁻ ≈ Th(Ac) ₃ ⁺	= 10.85	Sn ²⁺ + 2Ac ⁻ ≈ Sn(Ac) ₂	= 5.23
Th ⁴⁺ + 4Ac ⁻ ≈ Th(Ac) ₄	= 12.44	Sn ²⁺ + 3Ac ⁻ ≈ Sn(Ac) ₃ ⁻	= 6.46
Th ⁴⁺ + 5Ac ⁻ ≈ Th(Ac) ₅ ⁻	= 13.04	Catione: Pb ²⁺	
Catione: UO ₂ ²⁺		Pb ²⁺ + Ac ⁻ ≈ Pb(Ac) ⁺	= 2.58
UO ₂ ²⁺ + Ac ⁻ ≈ UO ₂ (Ac) ⁺	= 2.61	Pb ²⁺ + 2Ac ⁻ ≈ Pb(Ac)	= 4.02
UO ₂ ²⁺ + 2Ac ⁻ ≈ UO ₂ (Ac) ₂	= 4.90	Catione: Al ³⁺	
UO ₂ ²⁺ + 3Ac ⁻ ≈ UO ₂ (Ac) ₃ ⁻	= 6.30	Al ³⁺ + Ac ⁻ ≈ Al(Ac) ²⁺	= 2.75
Catione: U ⁴⁺		Al ³⁺ + 2Ac ⁻ ≈ Al(Ac ⁺) ₂	= 4.60
U ⁴⁺ + Ac ⁻ ≈ U(Ac) ³⁺	= 0.23	2Al ³⁺ + 2OH ⁻ + Ac ⁻ ≈ Al ₂ (OH) ₂ (Ac)	= 25.586
Catione: PuO ₂ ²⁺		Catione: In ³⁺	
PuO ₂ ²⁺ + Ac ⁻ ≈ PuO ₂ (Ac) ⁺	= 2.31	In ³⁺ + Ac ⁻ ≈ In(Ac) ²⁺	= 3.50
PuO ₂ ²⁺ + 2Ac ⁻ ≈ PuO ₂ (Ac) ₂	= 3.80	In ³⁺ + 2Ac ⁻ ≈ In(Ac) ₂ ⁺	= 5.95
		In ³⁺ + 3Ac ⁻ ≈ In(Ac) ₃	= 7.90

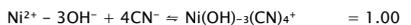
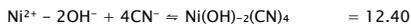
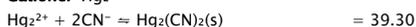
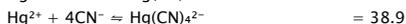
$\text{In}^{3+} + 4\text{Ac}^- \rightleftharpoons \text{In}(\text{Ac})_4^-$	= 9.08	Catione: Nd ³⁺	
Catione: Tl ³⁺		$\text{Nd}^{3+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Nd}(\text{Cit})$	= 7.96
$\text{Tl}^{3+} + \text{Ac}^- \rightleftharpoons \text{Tl}(\text{Ac})_2^+$	= 6.17	Catione: Sm ³⁺	
$\text{Tl}^{3+} + 2\text{Ac}^- \rightleftharpoons \text{Tl}(\text{Ac})_2^+$	= 11.28	$\text{Sm}^{3+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Sm}(\text{Cit})$	= 8.04
$\text{Tl}^{3+} + 3\text{Ac}^- \rightleftharpoons \text{Tl}(\text{Ac})_3$	= 15.10	Catione: Eu ³⁺	
$\text{Tl}^{3+} + 4\text{Ac}^- \rightleftharpoons \text{Tl}(\text{Ac})_4^-$	= 18.30	$\text{Eu}^{3+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{Cit})$	= 7.91
$\text{Tl}^{3+} - \text{OH}^- + 2\text{Ac}^- \rightleftharpoons \text{Tl}(\text{OH})_-(\text{Ac})_2^+$	= -1.76	Catione: Gd ³⁺	
$\text{Tl}^{3+} + \text{OH}^- + \text{Ac}^- \rightleftharpoons \text{Tl}(\text{OH})(\text{Ac})^+$	= 18.41	$\text{Gd}^{3+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Gd}(\text{Cit})$	= 7.83
$\text{Tl}^{3+} + 2\text{OH}^- + \text{Ac}^- \rightleftharpoons \text{Tl}(\text{OH})_2(\text{Ac})$	= 30.10	Catione: Tb ³⁺	
	////	$\text{Tb}^{3+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Tb}(\text{Cit})$	= 7.75
Citrato: C₃H₄(OH)(CO₂)₃ = Cit³⁻		Catione: Dy ³⁺	
	logβ	$\text{Dy}^{3+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Dy}(\text{Cit})$	= 7.79
Catione: H ⁺		Catione: Ho ³⁺	
$\text{Cit}^{3-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}(\text{Cit})^{2-}$	= 5.69	$\text{Ho}^{3+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Ho}(\text{Cit})$	= 7.84
$\text{Cit}^{3-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{Cit})^-$	= 10.04	Catione: Er ³⁺	
$\text{Cit}^{3-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3(\text{Cit})$	= 12.91	$\text{Er}^{3+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Er}(\text{Cit})$	= 7.86
Catione: Li ⁺		Catione: Yb ³⁺	
$\text{Li}^+ + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Li}(\text{Cit})^{2-}$	= 0.83	$\text{Yb}^{3+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Yb}(\text{Cit})$	= 8.10
Catione: Na ⁺		Catione: Lu ³⁺	
$\text{Na}^+ + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Na}(\text{Cit})^{2-}$	= 0.70	$\text{Lu}^{3+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Lu}(\text{Cit})$	= 8.12
Catione: K ⁺		Catione: UO ₂ ²⁺	
$\text{K}^+ + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{K}(\text{Cit})^{2-}$	= 0.59	$\text{UO}_2^{2+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{Cit})^-$	= 7.40
Catione: Be ²⁺		$2\text{UO}_2^{2+} + 2\text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2(\text{Cit})_2^+$	= 18.87
$\text{Be}^{2+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Be}(\text{Cit})^-$	= 4.50	Catione: Mn ²⁺	
$\text{Be}^{2+} - \text{OH}^- + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Be}(\text{OH})_-(\text{Cit})$	= -6.11	$\text{Mn}^{2+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{Cit})^-$	= 4.15
$\text{Be}^{2+} - 2\text{OH}^- + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Be}(\text{OH})_2(\text{Cit})^+$	= -16.56	$\text{Mn}^{2+} - \text{OH}^- + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_-(\text{Cit})$	= -6.150
Catione: Mg ²⁺		Catione: Fe ²⁺	
$\text{Mg}^{2+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{Cit})^-$	= 3.37	$\text{Fe}^{2+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{Cit})^-$	= 4.40
$\text{Mg}^{2+} - \text{OH}^- + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_-(\text{Cit})$	= -6.39	$\text{Fe}^{2+} - \text{OH}^- + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_-(\text{Cit})$	= -5.66
$\text{Mg}^{2+} - 2\text{OH}^- + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{Cit})^+$	= -17.120	$\text{Fe}^{2+} - 2\text{OH}^- + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{Cit})^+$	= -16.86
Catione: Ca ²⁺		Catione: Co ²⁺	
$\text{Ca}^{2+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{Cit})^-$	= 3.50	$\text{Co}^{2+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{Cit})^-$	= 5.00
$\text{Ca}^{2+} - \text{OH}^- + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_-(\text{Cit})$	= -6.21	$\text{Co}^{2+} - \text{OH}^- + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})_-(\text{Cit})$	= -5.29
$\text{Ca}^{2+} - 2\text{OH}^- + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{Cit})^+$	= -16.91	$\text{Co}^{2+} - 2\text{OH}^- + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})_2(\text{Cit})^+$	= -16.71
Catione: Sr ²⁺		Catione: Ni ²⁺	
$\text{Sr}^{2+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Sr}(\text{Cit})^-$	= 3.05	$\text{Ni}^{2+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{Cit})^-$	= 5.40
Catione: Ba ²⁺		$\text{Ni}^{2+} - \text{OH}^- + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_-(\text{Cit})$	= -5.01
$\text{Ba}^{2+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{Cit})^-$	= 2.76	$\text{Ni}^{2+} - 2\text{OH}^- + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{Cit})^+$	= -16.21
$\text{Ba}^{2+} - \text{OH}^- + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{OH})_-(\text{Cit})$	= -6.56	Catione: Cu ²⁺	
$\text{Ba}^{2+} - 2\text{OH}^- + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{OH})_2(\text{Cit})^+$	= -17.17	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{Cit})^-$	= 5.90
Catione: Y ³⁺		$\text{Cu}^{2+} - \text{OH}^- + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_-(\text{Cit})$	= -4.89
$\text{Y}^{3+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Y}(\text{Cit})$	= 7.87	$\text{Cu}^{2+} - 2\text{OH}^- + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{Cit})^+$	= -15.70
Catione: La ³⁺		$\text{Cu}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})(\text{Cit})^{2-}$	= 15.56
$\text{La}^{3+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{La}(\text{Cit})$	= 7.63	Catione: Fe ³⁺	
$\text{La}^{3+} + 2\text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{La}(\text{Cit})_2^{3-}$	= 10.20	$\text{Fe}^{3+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{Cit})$	= 11.20
$\text{La}^{3+} - \text{OH}^- + 2\text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{La}(\text{OH})_-(\text{Cit})_2^+$	= 1.52	$\text{Fe}^{3+} - \text{OH}^- + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_-(\text{Cit})^+$	= -1.61
Catione: Ce ³⁺		$\text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})(\text{Cit})^-$	= 22.50
$\text{Ce}^{3+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Ce}(\text{Cit})$	= 7.39	$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{OH}^- + 2\text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{Cit})_2^{2-}$	= 49.20
$\text{Ce}^{3+} + 2\text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Ce}(\text{Cit})_2^{3-}$	= 10.40	Catione: Zn ²⁺	
$\text{Ce}^{3+} - \text{OH}^- + 2\text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Ce}(\text{OH})_-(\text{Cit})_2^{2-}$	= 1.720	$\text{Zn}^{2+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{Cit})^-$	= 4.86
Catione: Pr ³⁺		$\text{Zn}^{2+} + 2\text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{Cit})_2^{4-}$	= 5.50
$\text{Pr}^{3+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Pr}(\text{Cit})$	= 7.95	$\text{Zn}^{2+} - \text{OH}^- + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_-(\text{Cit})$	= -4.44
		$\text{Zn}^{2+} - \text{OH}^- + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{Cit})^+$	= -16.71

**Catione:** Cd²⁺**Catione:** Hg²⁺**Catione:** Pb²⁺**Catione:** Al³⁺**Catione:** Ga³⁺**Catione:** Bi³⁺

////

LEGANTI AUSILIARI**Cianuro: CN⁻**

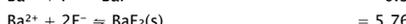
logβ

Catione: H⁺**Catione:** Fe²⁺**Catione:** Ni²⁺**Catione:** Cu⁺**Catione:** Fe³⁺**Catione:** Ag⁺**Catione:** Hg₂²⁺**Catione:** Pd²⁺**Catione:** Zn²⁺**Catione:** Cd²⁺**Catione:** Hg²⁺

////

Fluoruro: F⁻

logβ

Catione: H⁺**Catione:** Be²⁺**Catione:** Mg²⁺**Catione:** Ca²⁺**Catione:** Sr²⁺**Catione:** Ba²⁺**Catione:** Sc³⁺**Catione:** Y³⁺

$Y^{3+} + 3F^- \rightleftharpoons YF_3$	= 10.30	$PuO_2^{2+} + F^- \rightleftharpoons PuO_2F^+$	= 4.21
$Y^{3+} + 3F^- \rightleftharpoons YF_3(s)$	= 18.300	Catione: Mn^{2+}	
Catione: La^{3+}		$Mn^{2+} + F^- \rightleftharpoons MnF^+$	= 0.70
$La^{3+} + F^- \rightleftharpoons LaF^{2+}$	= 2.69	Catione: Fe^{2+}	
$La^{3+} + 3F^- \rightleftharpoons LaF_3(s)$	= 18.700	$Fe^{2+} + F^- \rightleftharpoons FeF^+$	= 0.80
Catione: Ce^{3+}		Catione: Co^{2+}	
$Ce^{3+} + F^- \rightleftharpoons CeF^{2+}$	= 4.00	$Co^{2+} + F^- \rightleftharpoons CoF^+$	= 0.40
$Ce^{3+} + 3F^- \rightleftharpoons CeF_3(s)$	= 19.10	Catione: Ni^{2+}	
Catione: Pr^{3+}		$Ni^{2+} + F^- \rightleftharpoons NiF^+$	= 0.50
$Pr^{3+} + F^- \rightleftharpoons PrF^{2+}$	= 3.010	Catione: Cu^{2+}	
Catione: Nd^{3+}		$Cu^{2+} + F^- \rightleftharpoons CuF^+$	= 0.90
$Nd^{3+} + F^- \rightleftharpoons NdF^{2+}$	= 3.09	Catione: Cr^{3+}	
$Nd^{3+} + 3F^- \rightleftharpoons NdF_3(s)$	= 20.300	$Cr^{3+} + F^- \rightleftharpoons CrF^{2+}$	= 4.36
Catione: Sm^{3+}		$Cr^{3+} + 2F^- \rightleftharpoons CrF_2^+$	= 7.70
$Sm^{3+} + F^- \rightleftharpoons SmF^{2+}$	= 3.120	$Cr^{3+} + 3F^- \rightleftharpoons CrF_3$	= 10.20
Catione: Eu^{3+}		Catione: Fe^{3+}	
$Eu^{3+} + F^- \rightleftharpoons EuF^{2+}$	= 3.19	$Fe^{3+} + F^- \rightleftharpoons FeF^{2+}$	= 5.18
$Eu^{3+} + 3F^- \rightleftharpoons EuF_3(s)$	= 21.90	$Fe^{3+} + 2F^- \rightleftharpoons FeF_2^+$	= 9.13
Catione: Gd^{3+}		$Fe^{3+} + 3F^- \rightleftharpoons FeF_3$	= 11.90
$Gd^{3+} + F^- \rightleftharpoons GdF^{2+}$	= 3.310	Catione: VO^{2+}	
Catione: Tb^{3+}		$VO^{2+} + F^- \rightleftharpoons VOF^+$	= 3.37
$Tb^{3+} + F^- \rightleftharpoons TbF^{2+}$	= 3.420	$VO^{2+} + 2F^- \rightleftharpoons VOF_2$	= 5.74
Catione: Dy^{3+}		$VO^{2+} + 3F^- \rightleftharpoons VOF_3^-$	
$Dy^{3+} + F^- \rightleftharpoons DyF^{2+}$	= 3.461	= 7.29	
Catione: Ho^{3+}		$VO^{2+} + 4F^- \rightleftharpoons VOF_4^{2-}$	= 8.10
$Ho^{3+} + F^- \rightleftharpoons HoF^{2+}$	= 3.520	Catione: Zr^{4+}	
Catione: Er^{3+}		$Zr^{4+} + F^- \rightleftharpoons ZrF^{3+}$	= 9.80
$Er^{3+} + F^- \rightleftharpoons ErF^{2+}$	= 3.54	$Zr^{4+} + 2F^- \rightleftharpoons ZrF_2^{2+}$	= 17.20
$Er^{3+} + 3F^- \rightleftharpoons ErF_3(s)$	= 18.00	$Zr^{4+} + 3F^- \rightleftharpoons ZrF_3^+$	= 23.70
Catione: Yb^{3+}		$Zr^{4+} + 4F^- \rightleftharpoons ZrF_4$	= 29.50
$Yb^{3+} + F^- \rightleftharpoons YbF^{2+}$	= 3.58	$Zr^{4+} + 5F^- \rightleftharpoons ZrF_5^-$	= 23.50
Catione: Lu^{3+}		$Zr^{4+} + 6F^- \rightleftharpoons ZrF_6^{2-}$	= 28.30
$Lu^{3+} + F^- \rightleftharpoons LuF^{2+}$	= 3.61	Catione: Hf^{4+}	
Catione: Th^{4+}		$Hf^{4+} + F^- \rightleftharpoons HfF^{3+}$	= 9.00
$Th^{4+} + F^- \rightleftharpoons Th^{4}F^{3+}$	= 8.44	$Hf^{4+} + 2F^- \rightleftharpoons HfF_2^{2+}$	= 16.50
$Th^{4+} + 2F^- \rightleftharpoons ThF_2^{2+}$	=	$Hf^{4+} + 3F^- \rightleftharpoons HfF_3^+$	= 23.10
15.08		$Hf^{4+} + 4F^- \rightleftharpoons HfF_4$	= 28.80
$Th^{4+} + 3F^- \rightleftharpoons ThF_3^+$	= 19.80	$Hf^{4+} + 5F^- \rightleftharpoons HfF_5^-$	= 34.00
$Th^{4+} + 4F^- \rightleftharpoons ThF_4$	= 23.20	$Hf^{4+} + 6F^- \rightleftharpoons HfF_6^{2-}$	= 38.00
$Th^{4+} + 4F^- \rightleftharpoons ThF_4(s)$	= 28.30	Catione: Ag^+	
Catione: Pa^{4+}		$Ag^+ + F^- \rightleftharpoons AgF$	= - 0.17
$Pa^{4+} + F^- \rightleftharpoons PaF^{3+}$	= 8.03	Catione: Zn^{2+}	
$Pa^{4+} + 2F^- \rightleftharpoons PaF_2^{2+}$	= 14.86	$Zn^{2+} + F^- \rightleftharpoons ZnF^+$	= 1.15
Catione: UO_2^{2+}		Catione: Cd^{2+}	
$UO_2^{2+} + F^- \rightleftharpoons UO_2F^+$	= 4.54	$Cd^{2+} + F^- \rightleftharpoons CdF^+$	= 0.57
$UO_2^{2+} + 2F^- \rightleftharpoons UO_2F_2$	= 7.97	$Cd^{2+} + 2F^- \rightleftharpoons CdF_2$	= 0.85
$UO_2^{2+} + 3F^- \rightleftharpoons UO_2F_3^-$	= 10.55	Catione: Hg^{2+}	
$UO_2^{2+} + 4F^- \rightleftharpoons UO_2F_4^{2-}$	= 12.00	$Hg^{2+} + F^- \rightleftharpoons HgF^+$	= 1.03
Catione: U^{4+}		Catione: Sn^{2+}	
$U^{4+} + F^- \rightleftharpoons UF^{3+}$	= 9.00	$Sn^{2+} + F^- \rightleftharpoons SnF^+$	= 4.08
$U^{4+} + 2F^- \rightleftharpoons UF_2^{2+}$	= 15.70	$Sn^{2+} + 2F^- \rightleftharpoons SnF_2$	= 6.68
$U^{4+} + 3F^- \rightleftharpoons UF_3^+$	= 21.20	$Sn^{2+} + 3F^- \rightleftharpoons SnF_3^-$	= 9.50
Catione: PuO_2^{2+}			

Catione: In ³⁺		Catione: Sm ³⁺	
In ³⁺ + Cl ⁻ ≈ InCl ²⁺	= 2.58	Sm ³⁺ + Tart ²⁻ ≈ Sm(Tart) ⁺	= 4.27
In ³⁺ + 2Cl ⁻ ≈ InCl ₂ ⁺	= 3.84	Catione: Eu ³⁺	
In ³⁺ + 3Cl ⁻ ≈ InCl ₃	= 4.20	Eu ³⁺ + Tart ²⁻ ≈ Eu(Tart) ⁺	= 4.33
In ³⁺ + OH ⁻ + Cl ⁻ ≈ In(OH)Cl ⁺	= 12.88	Catione: Gd ³⁺	
2In ³⁺ + OH ⁻ + Cl ⁻ ≈ In ₂ (OH)Cl ⁴⁺	= 14.48	Gd ³⁺ + Tart ²⁻ ≈ Gd(Tart) ⁺	= 4.15
Catione: Tl ³⁺		Catione: Tb ³⁺	
Tl ³⁺ + Cl ⁻ ≈ TlCl ²⁺	= 7.72	Tb ³⁺ + Tart ²⁻ ≈ Tb(Tart) ⁺	= 4.06
Tl ³⁺ + 2Cl ⁻ ≈ TlCl ₂ ⁺	= 13.48	Catione: Dy ³⁺	
Tl ³⁺ + 3Cl ⁻ ≈ TlCl ₃	= 16.50	Dy ³⁺ + Tart ²⁻ ≈ Dy(Tart) ⁺	= 4.13
Tl ³⁺ + 4Cl ⁻ ≈ TlCl ₄ ⁻	= 18.30	Catione: Ho ³⁺	
Tl ³⁺ + OH ⁻ + Cl ⁻ ≈ Tl(OH)Cl ⁺	= 19.85	Ho ³⁺ + Tart ²⁻ ≈ Ho(Tart) ⁺	= 4.14
Catione: Bi ³⁺		Catione: Er ³⁺	
Bi ³⁺ + Cl ⁻ ≈ BiCl ²⁺	= 2.20	Er ³⁺ + Tart ²⁻ ≈ Er(Tart) ⁺	= 4.14
Bi ³⁺ + 2Cl ⁻ ≈ BiCl ₂ ⁺	= 3.50	Catione: Yb ³⁺	
Bi ³⁺ + 3Cl ⁻ ≈ BiCl ₃	= 5.80	Yb ³⁺ + Tart ²⁻ ≈ Yb(Tart) ⁺	= 4.260
Bi ³⁺ + 4Cl ⁻ ≈ BiCl ₄ ⁻	= 6.80	Catione: Lu ³⁺	
Bi ³⁺ + 5Cl ⁻ ≈ BiCl ₅ ²⁻	= 7.30	Lu ³⁺ + Tart ²⁻ ≈ Lu(Tart) ⁺	= 4.320
Bi ³⁺ + 6Cl ⁻ ≈ BiCl ₆ ³⁻	= 7.40	Catione: Mn ²⁺	
Bi ³⁺ + 2OH ⁻ + Cl ⁻ ≈ Bi(OH) ₂ Cl(s)	= 25.80	Mn ²⁺ + Tart ²⁻ ≈ Mn(Tart)	= 2.49
	////	Catione: Fe ²⁺	
Tarttrato: ⁻ O ₂ CCH(OH)CH(OH)COO ⁻ = Tart ²⁻		Fe ²⁺ + Tart ²⁻ ≈ Fe(Tart)	= 2.20
	logβ	Fe ²⁺ + 2Tart ²⁻ ≈ Fe(Tart) ₂ ²⁻	= 2.50
Catione: H ⁺		Catione: Co ²⁺	
Tart ²⁻ + H ⁺ ≈ H(Tart) ⁻	= 3.95	Co ²⁺ + Tart ²⁻ ≈ Co(Tart)	= 3.05
Tart ²⁻ + 2H ⁺ ≈ H ₂ (Tart)	= 6.77	Co ²⁺ + 2Tart ²⁻ ≈ Co(Tart) ₂ ²⁻	= 4.00
Catione: Be ²⁺		Catione: Ni ²⁺	
Be ²⁺ + Tart ²⁻ ≈ Be(Tart)	= 1.76	Ni ²⁺ + Tart ²⁻ ≈ Ni(Tart)	= 2.06
Be ²⁺ + OH ⁻ + Tart ²⁻ ≈ Be(OH)(Tart) ⁻	= 11.36	Ni ²⁺ - OH ⁻ + Tart ²⁻ ≈ Ni(OH) ₋₁ (Tart) ⁺	= - 9.25
2Be ²⁺ + 2OH ⁻ + 2Tart ²⁻ ≈ Be ₂ (OH) ₂ (Tart) ₂ ²⁻	= 26.54	Catione: Cu ²⁺	
4Be ²⁺ + 6OH ⁻ + 2Tart ²⁻ ≈ Be ₄ (OH) ₆ (Tart) ₂ ²⁻	= 68.73	Cu ²⁺ + Tart ²⁻ ≈ Cu(Tart)	= 3.39
Catione: Mg ²⁺		2Cu ²⁺ + 2Tart ²⁻ ≈ Cu ₂ (Tart) ₂	= 8.24
Mg ²⁺ + Tart ²⁻ ≈ Mg(Tart)	= 1.36	2Cu ²⁺ + OH ⁻ + 2Tart ²⁻ ≈ Cu ₂ (OH)(Tart) ₂ ⁻	= - 1.34
Mg ²⁺ - OH ⁻ + Tart ²⁻ ≈ Mg(OH) ₋₁ (Tart) ⁺	= - 8.94	2Cu ²⁺ + 2OH ⁻ + 2Tart ²⁻ ≈ Cu ₂ (OH) ₂ (Tart) ₂ ²⁻	= - 11.0
Catione: Ca ²⁺		Catione: Fe ³⁺	
Ca ²⁺ + Tart ²⁻ ≈ Ca(Tart)	= 1.80	Fe ³⁺ + Tart ²⁻ ≈ Fe(Tart) ⁺	= 5.73
Ca ²⁺ - 1OH ⁻ + Tart ²⁻ ≈ Ca ² (OH) ₋₁ (Tart) ⁺	= - 9.130	2Fe ³⁺ + 2OH ⁻ + 2Tart ²⁻ ≈ Fe ₂ (OH) ₂ (Tart) ₂	= 40.85
Catione: Sr ²⁺		2Fe ³⁺ + 2OH ⁻ + 3Tart ²⁻ ≈ Fe ₂ (OH) ₂ (Tart) ₃ ²⁻	= 45.85
Sr ²⁺ + Tart ²⁻ ≈ Sr(Tart)	= 1.65	3Fe ³⁺ + 5OH ⁻ + 4Tart ²⁻ ≈ Fe ₃ (OH) ₅ (Tart) ₄ ⁴⁺	= 82.00
Sr ²⁺ - 1OH ⁻ + Tart ²⁻ ≈ Sr(OH) ₋₁ (Tart) ⁺	= - 9.14	Catione: VO ²⁺	
Catione: Ba ²⁺		VO ²⁺ + Tart ²⁻ ≈ VO(Tart)	= 5.05
Ba ²⁺ + Tart ²⁻ ≈ Ba(Tart)	= 1.62	VO ²⁺ + 2Tart ²⁻ ≈ VO(Tart) ₂ ²⁻	= 9.40
Ba ²⁺ - 1OH ⁻ + Tart ²⁻ ≈ Ba(OH) ₋₁ (Tart) ⁺	= - 9.11	Catione: Zn ²⁺	
Catione: Sc ³⁺		Zn ²⁺ + Tart ²⁻ ≈ Zn(Tart)	= 2.68
Sc ³⁺ + 2Tart ²⁻ ≈ Sc(Tart) ₂ ⁻	= 12.50	Zn ²⁺ + 2Tart ²⁻ ≈ Zn(Tart) ₂ ²⁻	= 5.00
Catione: Y ³⁺		Catione: Hg ²⁺	
Y ³⁺ + Tart ²⁻ ≈ Y(Tart) ⁻	= 4.03	Hg ²⁺ + Tart ²⁻ ≈ Hg(Tart)	= 7.00
Catione: La ³⁺		Catione: Sn ²⁺	
La ³⁺ + Tart ²⁻ ≈ La(Tart) ⁺	= 3.740	Sn ²⁺ + Tart ²⁻ ≈ Sn(Tart)	= 5.20
Catione: Pr ³⁺		Sn ²⁺ + 2Tart ²⁻ ≈ Sn(Tart) ₂ ²⁻	= 9.91
Pr ³⁺ + Tart ²⁻ ≈ Pr(Tart) ⁺	= 4.08	Catione: Pb ²⁺	
Catione: Nd ³⁺		Pb ²⁺ + Tart ²⁻ ≈ Pb(Tart)	= 3.12
Nd ³⁺ + Tart ²⁻ ≈ Nd(Tart) ⁺	= 4.200		

$Pb^{2+} + 2Tart^{2-} \approx Pb(Tart)_2^{2-}$	= 4.00	$Zn^{2+} - 2OH^- + Mur^{3-} \approx Zn(OH)_{-2}(Mur)^+$ (giallo)	
$Pb^{2+} - OH^- + Tart^{2-} \approx Pb(OH)_{-1}(Tart)^+$	= - 8.29		= - 4.90
$Pb^{2+} - 2OH^- + 2Tart^{2-} \approx Pb(OH)_{-2}(Tart)_2$	= - 6.50	Catione: Cd ²⁺	
Catione: Al ³⁺		$Cd^{2+} - 2OH^- + Mur^{3-} \approx Cd(OH)_{-2}(Mur)^+$ (giallo)	
$Al^{3+} + Tart^{2-} \approx Al(Tart)^+$	= 5.32		= - 3.80
$Al^{3+} + 2Tart^{2-} \approx Al(Tart)_2^+$	= 9.77		////

Calcon: C₂₀H₁₁N₂O₅S³⁻ = Calc³⁻ (rosa)

INDICATORI		logβ	
Nero Eriocromo T: C₂₀H₁₀N₃O₇S³⁻ = NET³⁻ (arancio)			
			logβ
Catione: H ⁺		Catione: H ⁺	
$NET^{3-} + H^+ \approx H(NET)^{2-}$ (blu)	= 11.39	$Calc^{3-} + H^+ \approx H(Calc)^{2-}$ (blu)	= 13.50
$NET^{3-} + 2H^+ \approx H_2(NET)^-$ (rosso)	= 18.29	$Calc^{3-} + 2H^+ \approx H_2(Calc)^-$ (rosso)	= 20.80
$NET^{3-} + 3H^+ \approx H_3(NET)$ (rosso)	= 18.29	$Calc^{3-} + 3H^+ \approx H_3(Calc)$	= 21.80
Catione: Mg ²⁺		Catione: Mg ²⁺	
$Mg^{2+} + NET^{3-} \approx Mg(NET)^-$ (rosso)	= 7.00	$Mg^{2+} + Calc^{3-} \approx Mg(Calc)^-$ (rosso)	= 7.60
Catione: Ca ²⁺		Catione: Ca ²⁺	
$Ca^{2+} + NET^{3-} \approx Ca(NET)^-$ (rosso)	= 5.40	$Ca^{2+} + Calc^{3-} \approx Ca(Calc)^-$ (rosso)	= 5.30
Catione: Ba ²⁺		Catione: Ni ²⁺	
$Ba^{2+} + NET^{3-} \approx Ba(NET)^-$ (rosso)	= 3.00	$Ni^{2+} - 2OH^- + Calc^{3-} \approx Ni(OH)_{-2}(Calc)^+$ (rosa)	= - 3.30
Catione: Co ²⁺		Catione: Cu ²⁺	
$Co^{2+} + NET^{3-} \approx Co^{2+}(NET^{3-})_1$ (rosso)	= 20.00	$Cu^{2+} + Calc^{3-} \approx Cu(Calc)^-$ (rosa)	= 21.20
Catione: Cu ²⁺		$Cu^{2+} + OH^- + Calc^{3-} \approx Cu(OH)(Calc)$	= 4.00
$Cu^{2+} + NET^{3-} \approx Cu(NET)^-$ (rosso)	= 21.38	Catione: Zn ²⁺	
Catione: Zn ²⁺		$Zn^{2+} + Calc^{3-} \approx Zn(Calc)^-$ (rosa)	= 12.50
$Zn^{2+} + NET^{3-} \approx Zn(NET)^-$ (rosso)	= 12.31	Catione: Cd ²⁺	
$Zn^{2+} + 2NET^{3-} \approx Zn(NET)_2^{4-}$	= 20.00	$Cd^{2+} - 2OH^- + Calc^{3-} \approx Cd(OH)_{-2}(Calc)^+$ (rosa)	= - 3.80
Catione: Cd ²⁺			////
$Cd^{2+} + NET^{3-} \approx Cd(NET)^-$ (rosso)	= 12.74	Calmagite; C₁₇H₁₂O₈N₂S²⁻ = Calmg²⁻ (arancio)	
Catione: Pb ²⁺			logβ
$Pb^{2+} + NET^{3-} \approx Pb(NET)^-$ (rosso)	= 13.19	Catione: H ⁺	
	////	$Calmg^{2-} + H^+ \approx H(Calmg)^-$ (blu)	= 12.40
		$Calmg^{2-} + 2H^+ \approx H_2(Calmg)$ (rosso)	= 20.50
		Catione: Mg ²⁺	
		$Mg^{2+} + Calmg^{2-} \approx Mg(Calmg)$ (rosso)	= 8.10
		Catione: Ca ²⁺	
		$Ca^{2+} + Calmg^{2-} \approx Ca(Calmg)$ (rosso)	= 6.10
			////

Muresside: C₈H₂N₅O₆S³⁻ = Mur³⁻

INDICATORI		logβ	
Violetto Pirocatecolo; C₁₅H₁₀O₇S⁴⁻ = PYV⁴⁻ (blu)			
			logβ
Catione: H ⁺		Catione: H ⁺	
$Mur^{3-} + H^+ \approx H(Mur)^{2-}$ (blu)	= 10.90	$PYV^{4-} + H^+ \approx H(PYV)^{3-}$ (magenta)	= 11.80
$Mur^{3-} + 2H^+ \approx H_2(Mur)^-$ (viola)	= 20.10	$PYV^{4-} + 2H^+ \approx H_2(PYV)^{2-}$ (viola)	= 21.60
$Mur^{3-} + 3H^+ \approx H_3(Mur)$ (giallo)	= 20.10	$PYV^{4-} + 3H^+ \approx H_3(PYV)^-$ (giallo)	= 29.40
Catione: Mg ²⁺		$PYV^{4-} + 4H^+ \approx H_4(PYV)$ (rosso)	= 30.20
$Mg^{2+} - 2OH^- + Mur^{3-} \approx Mg(OH)_{-2}(Mur)^+$	= - 5.70	Catione: Mg ²⁺	
Catione: Ca ²⁺		$Mg^{2+} + PYV^{4-} \approx Mg(PYV)^{2-}$ (blu)	= 4.40
$Ca^{2+} + Mur^{3-} \approx Ca(Mur)^-$ (rosso)	= 5.08	$Mg^{2+} - OH^- + PYV^{4-} \approx Mg(OH)_{-1}(PYV)^-$	= 1.40
$Ca^{2+} - OH^- + Mur^{3-} \approx Ca(OH)_{-1}(Mur)$	= 0.58	Catione: Mn ²⁺	
$Ca^{2+} - 2OH^- + Mur^{3-} \approx Ca(OH)_{-2}(Mur)^+$	= - 5.20	$Mn^{2+} + PYV^{4-} \approx Mn(PYV)^{2-}$ (blu)	= 7.10
Catione: Ni ²⁺		$Mn^{2+} - OH^- + PYV^{4-} \approx Mn(OH)_{-1}(PYV)^-$	= 3.10
$Ni^{2+} + Mur^{3-} \approx Ni(Mur)^-$ (giallo)	= 11.30		
Catione: Cu ²⁺			
$Cu^{2+} + Mur^{3-} \approx Cu(Mur)^-$ (arancio)	= 15.00		
$Cu^{2+} + 2Mur^{3-} \approx Cu(Mur)_2^{4-}$	= 17.90		
Catione: Zn ²⁺			

Catione: Co ²⁺	
Co ²⁺ + PYV ⁴⁻ ≈ Co(PYV) ²⁻ (blu)	= 9.00
Co ²⁺ - OH ⁻ + PYV ⁴⁻ ≈ Co(OH) ₋₁ (PYV) ⁻	= 4.20
Catione: Ni ²⁺	
Ni ²⁺ + PYV ⁴⁻ ≈ Ni(PYV) ²⁻ (blu)	= 9.40
Ni ²⁺ - OH ⁻ + PYV ⁴⁻ ≈ Ni(OH) ₋₁ (PYV) ⁻	= 4.60
Catione: Zr ⁴⁺	
Zr ⁴⁺ + PYV ⁴⁻ ≈ Zr(PYV) (blu)	= 27.40
2Zr ⁴⁺ + PYV ⁴⁻ ≈ Zr ₂ (PYV) ⁴⁺	= 31.60
Catione: Cu ²⁺	
Cu ²⁺ + PYV ⁴⁻ ≈ Cu(PYV) ²⁻ (blu)	= 16.50
Cu ²⁺ - OH ⁻ + PYV ⁴⁻ ≈ Cu(OH) ₋₁ (PYV) ⁻	= 8.900
Catione: Zn ²⁺	
Zn ²⁺ + PYV ⁴⁻ ≈ Zn(PYV) ²⁻ (blu)	= 10.40
Zn ²⁺ - OH ⁻ + PYV ⁴⁻ ≈ Zn(OH) ₋₁ (PYV) ⁻	= 4.90
Catione: Cd ²⁺	
Cd ²⁺ + PYV ⁴⁻ ≈ Cd(PYV) ²⁻ (blu)	= 8.10
Cd ²⁺ - OH ⁻ + PYV ⁴⁻ ≈ Cd(OH) ₋₁ (PYV) ⁻	= 3.60
Catione: Pb ²⁺	
Pb ²⁺ + PYV ⁴⁻ ≈ Pb(PYV) ²⁻ (blu)	= 13.30
Pb ²⁺ - OH ⁻ + PYV ⁴⁻ ≈ Pb(OH) ₋₁ (PYV) ⁻	= 8.00
Catione: Al ³⁺	
Al ³⁺ + PYV ⁴⁻ ≈ Al(PYV) ⁻ (blu)	= 19.30
2Al ³⁺ + PYV ⁴⁻ ≈ Al ₂ (PYV) ²⁺	= 24.10
Catione: Ga ³⁺	
Ga ³⁺ + PYV ⁴⁻ ≈ Ga(PYV) ⁻ (blu)	= 22.2
2Ga ³⁺ + PYV ⁴⁻ ≈ Ga ₂ (PYV) ²⁺	= 26.8
Catione: In ³⁺	
In ³⁺ + PYV ⁴⁻ ≈ In(PYV) ⁻ (blu)	= 18.1
2In ³⁺ + PYV ⁴⁻ ≈ In ₂ (PYV) ²⁺	= 22.9
Catione: Bi ³⁺	
Bi ³⁺ + PYV ⁴⁻ ≈ Bi(PYV) ⁻ (blu)	= 27.1
2Bi ³⁺ + PYV ⁴⁻ ≈ Bi ₂ (PYV) ²⁺	= 32.3

PAN: C₁₅H₉N₃O²⁻ = PAN²⁻ (rosa)

	logβ
Catione: H ⁺	
PAN ²⁻ + H ⁺ ≈ H(PAN) ⁻ (giallo)	= 11.20
PAN ²⁻ + 2H ⁺ ≈ H ₂ (PAN) (porpora)	= 14.10
Catione: Mn ²⁺	
Mn ²⁺ + PAN ²⁻ ≈ Mn(PAN) (rosso)	= 8.50
Catione: Co ²⁺	
Co ²⁺ + PAN ²⁻ ≈ Co(PAN) (rosso)	= 12.150
Catione: Cu ²⁺	
Cu ²⁺ + PAN ²⁻ ≈ Cu(PAN) (viola scuro)	= 16.000
Catione: Zn ²⁺	
Zn ²⁺ + PAN ²⁻ ≈ Zn(PAN) (rosso)	= 11.20

////

////

Arancio xilenolo: C₃₁H₂₆N₂O₁₅S⁶⁻ = XyOr⁶⁻ (rosso)

	logβ
Catione: H ⁺	
XyOr ⁶⁻ + H ⁺ ≈ H(XyOr) ⁵⁻ (rosso)	= 12.30
XyOr ⁶⁻ + 2H ⁺ ≈ H ₂ (XyOr) ⁴⁺ (rosso)	= 22.70
XyOr ⁶⁻ + 3H ⁺ ≈ H ₃ (XyOr) ³⁻ (giallo)	= 29.30
XyOr ⁶⁻ + 4H ⁺ ≈ H ₄ (XyOr) ²⁻ (giallo)	= 32.15
XyOr ⁶⁻ + 5H ⁺ ≈ H ₅ (XyOr) ⁻ (giallo)	= 34.50
XyOr ⁶⁻ + 6H ⁺ ≈ H ₆ (XyOr)	= 33.25
Catione: Mg ²⁺	
Mg ²⁺ + XyOr ⁶⁻ ≈ Mg(XyOr) ⁴⁻ (viola)	= 9.02
Mg ²⁺ - OH ⁻ + XyOr ⁶⁻ ≈ Mg(OH) ₋₁ (XyOr) ³⁻	= 5.32
Mg ²⁺ - 2OH ⁻ + XyOr ⁶⁻ ≈ Mg(OH) ₋₂ (XyOr) ²⁻	= - 2.12
Mg ²⁺ + OH ⁻ + XyOr ⁶⁻ ≈ Mg(OH)(XyOr) ⁵⁻	= 11.450
Catione: Ca ²⁺	
Ca ²⁺ + XyOr ⁶⁻ ≈ Ca(XyOr) ⁴⁻ (viola)	= 8.65
Ca ²⁺ - OH ⁻ + XyOr ⁶⁻ ≈ Ca(OH) ₋₁ (XyOr) ³⁻	= 5.05
Ca ²⁺ - 2OH ⁻ + XyOr ⁶⁻ ≈ Ca(OH) ₋₂ (XyOr) ²⁻	= 2.24
Ca ²⁺ + OH ⁻ + XyOr ⁶⁻ ≈ Ca(OH)(XyOr) ⁵⁻	= 14.67
Catione: Sr ²⁺	
Sr ²⁺ + XyOr ⁶⁻ ≈ Sr(XyOr) ⁴⁻ (viola)	= 7.71
Sr ²⁺ - OH ⁻ + XyOr ⁶⁻ ≈ Sr ² (OH) ₋₁ (XyOr) ³⁻	= 4.11
Sr ²⁺ - 2OH ⁻ + XyOr ⁶⁻ ≈ Sr(OH) ₋₂ (XyOr) ²⁻	= - 2.53
2Sr ²⁺ + XyOr ⁶⁻ ≈ Sr ₂ (XyOr) ²⁻	= 12.60
Catione: Ba ²⁺	
Ba ²⁺ + XyOr ⁶⁻ ≈ Ba(XyOr) ⁴⁻ (viola)	= 6.67
Ba ²⁺ - OH ⁻ + XyOr ⁶⁻ ≈ Ba(OH) ₋₁ (XyOr) ³⁻	= 3.17
Ba ²⁺ - 2OH ⁻ + XyOr ⁶⁻ ≈ Ba(OH) ₋₂ (XyOr) ²⁻	= - 3.29
2Ba ²⁺ + 1XyOr ⁶⁻ ≈ Ba ₂ (XyOr) ²⁻	= 11.24
Catione: Sc ³⁺	
Th ⁴⁺ - 2OH ⁻ + XyOr ⁶⁻ ≈ Th(OH) ₋₂ (XyOr) (viola)	= 7.05
Th ⁴⁺ - 4OH ⁻ + 2XyOr ⁶⁻ ≈ Th ⁴ (OH) ₋₄ (XyOr) ₂ ²⁺	= 8.71
2Th ⁴⁺ - 2OH ⁻ + XyOr ⁶⁻ ≈ Th ₂ (OH) ₋₂ (XyOr) ⁴⁺	= 16.75
Catione: UO ₂ ²⁺	
UO ₂ ²⁺ - 2OH ⁻ + XyOr ⁶⁻ ≈ UO ₂ (OH) ₋₂ (XyOr) ²⁻ (viola)	= 1.82
Catione: U ⁴⁺	
U ⁴⁺ - 4OH ⁻ + 2XyOr ⁶⁻ ≈ U(OH) ₋₄ (XyOr) ₂ ⁴⁻ (viola)	= 0.76
Catione: Co ²⁺	
Co ²⁺ + XyOr ⁶⁻ ≈ Co(XyOr) ⁴⁻ (viola)	= 12.63
Co ²⁺ - OH ⁻ + XyOr ⁶⁻ ≈ Co(OH) ₋₁ (XyOr) ³⁻	= 8.70
Co ²⁺ - 2OH ⁻ + XyOr ⁶⁻ ≈ Co(OH) ₋₂ (XyOr) ²⁻	= - 0.79
2Co ²⁺ + XyOr ⁶⁻ ≈ Co ₂ (XyOr) ²⁺	= 24.24
Catione: Ni ²⁺	
Ni ²⁺ + XyOr ⁶⁻ ≈ Ni(XyOr) ⁴⁻ (viola)	= 12.37
Ni ²⁺ - OH ⁻ + XyOr ⁶⁻ ≈ Ni(OH) ₋₁ (XyOr) ³⁻	= 8.64
Ni ²⁺ - 2OH ⁻ + XyOr ⁶⁻ ≈ Ni(OH) ₋₂ (XyOr) ²⁻	= - 0.65
2Ni ²⁺ + XyOr ⁶⁻ ≈ Ni ₂ (XyOr) ²⁺	= 24.73

310

Catione: Cu²⁺

Cu²⁺ + XyOr⁶⁻ ≈ Cu(XyOr)⁴⁻ (viola) = 12.52
 Cu²⁺ - OH⁻ + XyOr⁶⁻ ≈ Cu(OH)₋₁(XyOr)³⁻ = 6.56
 Cu²⁺ - 2OH⁻ + XyOr⁶⁻ ≈ Cu(OH)₋₂(XyOr)²⁻ = - 2.54
 2Cu²⁺ + XyOr⁶⁻ ≈ Cu₂(XyOr)²⁺ = 23.95

Catione: Fe³⁺

Fe³⁺ + XyOr⁶⁻ ≈ Fe(XyOr)³⁺ (viola) = 24.70
 Fe³⁺ - OH⁻ + XyOr⁶⁻ ≈ Fe(OH)₋₁(XyOr)⁴⁺ = 17.10
 2Fe³⁺ + XyOr⁶⁻ ≈ Fe₂(XyOr) = 37.20
 Fe³⁺ + OH⁻ + XyOr⁶⁻ ≈ Fe(OH)₁(XyOr)⁴⁻ = 26.00

Catione: Zn²⁺

Zn²⁺ + XyOr⁶⁻ ≈ Zn(XyOr)⁴⁻ (viola) = 13.41
 Zn²⁺ - OH⁻ + XyOr⁶⁻ ≈ Zn(OH)₋₁(XyOr)³⁻ = 8.57
 Zn²⁺ - 2OH⁻ + XyOr⁶⁻ ≈ Zn(OH)₋₂(XyOr)²⁻ = - 0.98
 2Zn²⁺ + XyOr⁶⁻ ≈ Zn₂(XyOr)²⁻ = 25.04

Catione: Cd²⁺

Cd²⁺ + XyOr⁶⁻ ≈ Cd(XyOr)⁴⁻ (viola) = 9.67
 Cd²⁺ - OH⁻ + XyOr⁶⁻ ≈ Cd(OH)₋₁(XyOr)³⁻ = 3.59
 2Cd²⁺ + XyOr⁶⁻ ≈ Cd₂(XyOr)²⁻ = 18.21

Catione: Pb²⁺

Pb²⁺ + XyOr⁶⁻ ≈ Pb(XyOr)⁴⁻ (viola) = 13.68
 Pb²⁺ - OH⁻ + XyOr⁶⁻ ≈ Pb(OH)₋₁(XyOr)³⁻ = 9.65
 Pb²⁺ - 2OH⁻ + XyOr⁶⁻ ≈ Pb(OH)₋₂(XyOr)²⁻ = - 0.14
 2Pb²⁺ + XyOr⁶⁻ ≈ Pb₂(XyOr)²⁻ = 26.13

Catione: Al³⁺

Al³⁺ + XyOr⁶⁻ ≈ Al(XyOr)³⁻ (viola) = 22.72
 Al³⁺ - OH⁻ + XyOr⁶⁻ ≈ Al(OH)₋₁(XyOr)²⁻ = 14.42
 2Al³⁺ + XyOr⁶⁻ ≈ Al₂(XyOr) = 27.00
 2Al³⁺ + OH⁻ + XyOr⁶⁻ ≈ Al₂(OH)(XyOr)⁻ = 27.70

////

Ftaleina Complexone: C₃₂H₂₆O₁₂N₂6⁻ = PhtC⁶⁻ (rosso)

logβ

Catione: H⁺

PhtC⁶⁻ + H⁺ ≈ H(PhtC)⁵⁻ (rosa) = 12.00
 PhtC⁶⁻ + 2H⁺ ≈ H₂(PhtC)⁴⁻ (rosa) = 23.40
 PhtC⁶⁻ + 3H⁺ ≈ H₃(PhtC)³⁻ (inc.) = 31.20
 PhtC⁶⁻ + 4H⁺ ≈ H₄(PhtC)²⁻ (inc.) = 38.20
 PhtC⁶⁻ + 5H⁺ ≈ H₅(PhtC)⁻ (inc.) = 41.10
 PhtC⁶⁻ + 6H⁺ ≈ H₆(PhtC) (inc.) = 43.10

Catione: Mg²⁺

Mg²⁺ + PhtC⁶⁻ ≈ Mg(PhtC)⁴⁻ (rosso) = 8.90
 Mg²⁺ - OH⁻ + PhtC⁶⁻ ≈ Mg(OH)₋₁(PhtC)³⁻ = 5.50
 Mg²⁺ - 2OH⁻ + PhtC⁶⁻ ≈ Mg(OH)₋₂(PhtC)²⁻ = - 1.10
 2Mg²⁺ + PhtC⁶⁻ ≈ Mg₂(PhtC)²⁻ = 14.10

Catione: Ca²⁺

Ca²⁺ + PhtC⁶⁻ ≈ Ca²⁺(PhtC)⁴⁻ (rosso) = 7.80
 Ca²⁺ - OH⁻ + PhtC⁶⁻ ≈ Ca(OH)₋₁(PhtC)³⁻ = 4.90
 Ca²⁺ - 2OH⁻ + PhtC⁶⁻ ≈ Ca(OH)₋₂(PhtC)²⁻ = - 1.50
 2Ca²⁺ + PhtC⁶⁻ ≈ Ca₂(PhtC)²⁻ = 12.8

Catione: Ba²⁺

Ba²⁺ + PhtC⁶⁻ ≈ Ba(PhtC)⁴⁻ (rosso) = 6.20
 Ba²⁺ - OH⁻ + PhtC⁶⁻ ≈ Ba²⁺(OH)₋₁(PhtC)³⁻ = 2.20

Ba²⁺ - 2OH⁻ + PhtC⁶⁻ ≈ Ba(OH)₋₂(PhtC)²⁻ = - 5.10
 2Ba²⁺ + PhtC⁶⁻ ≈ Ba₂(PhtC)²⁻ = 9.20

Catione: Zn²⁺

Zn²⁺ + PhtC⁶⁻ ≈ Zn(PhtC)⁴⁻ (rosso) = 15.10
 Zn²⁺ - OH⁻ + PhtC⁶⁻ ≈ Zn(OH)₋₁(PhtC)³⁻ = 11.80
 Zn²⁺ - 2OH⁻ + PhtC⁶⁻ ≈ Zn(OH)₋₂(PhtC)²⁻ = 5.50
 2Zn²⁺ + PhtC⁶⁻ ≈ Zn₂(PhtC)²⁻ = 24.90

////

Sulfosalicilato; C₇H₄O₆S²⁻ = ASS²⁻

logβ

Catione: H⁺

ASS²⁻ + H⁺ ≈ H(ASS)⁻ = 11.74
 ASS²⁻ + 2H⁺ ≈ H₂(ASS) = 14.44

Catione: Fe³⁺

Fe³⁺ + ASS²⁻ ≈ Fe(ASS)⁺ (rosso) = 14.60
 Fe³⁺ + 2ASS²⁻ ≈ Fe(ASS)₂⁻ (rosso) = 25.20
 Fe³⁺ + 3ASS²⁻ ≈ Fe(ASS)₃³⁻ (rosso) = 32.10

////

Salicilato; C₇H₄O₃²⁻ = Sal²⁻

logβ

Catione: H⁺

Sal²⁻ + H⁺ ≈ H(Sal)⁻ = 13.40
 Sal²⁻ + 2H⁺ ≈ H₂(Sal) = 16.21

Catione: Fe³⁺

Fe³⁺ + Sal²⁻ ≈ Fe(Sal)⁺ (rosso) = 16.10
 Fe³⁺ + 2Sal²⁻ ≈ Fe(Sal)₂⁻ (rosso) = 28.25
 Fe³⁺ + 3Sal²⁻ ≈ Fe(Sal)₃³⁻ (rosso) = 35.30

////

Tiocianato; SCN⁻

logβ

Catione: H⁺

SCN⁻ + H⁺ ≈ HSCN = 0.90

Catione: Fe³⁺

Fe³⁺ + SCN⁻ ≈ Fe(SCN)²⁺ (rosso) = 2.21
 Fe³⁺ + 2SCN⁻ ≈ Fe(SCN)₂⁺ (rosso) = 3.64
 Fe³⁺ + 3SCN⁻ ≈ Fe(SCN)₃ (rosso) = 5.00
 Fe³⁺ + 4SCN⁻ ≈ Fe(SCN)₄⁻ (rosso) = 6.30
 Fe³⁺ + 5SCN⁻ ≈ Fe(SCN)₅²⁻ (rosso) = 6.20
 Fe³⁺ + 6SCN⁻ ≈ Fe(SCN)₆³⁻ (rosso) = 6.10

////

Appendice 3 – Manuale WinComplex

1. Introduzione

WinComplex è un programma per il calcolo delle concentrazioni di equilibrio delle specie presenti in una soluzione di laboratorio, in cui hanno luogo reazioni AcidoBase e/o di formazione di complessi fra cationi metallici e leganti secondo schemi predefiniti.

I calcoli sono eseguiti usando la Legge di Azione di Massa (LAM) espressa con le concentrazioni delle specie all'equilibrio e non si possono eseguire correzioni per i coefficienti di attività. Tuttavia, l'utente può usare costanti di equilibrio pratiche al posto delle costanti termodinamiche per tener conto degli effetti della forza ionica. Questa scelta è stata eseguita per semplicità, poiché WinComplex è inteso come un'introduzione propedeutica al calcolo di equilibrio computerizzato e si è cercato di creare un'interfaccia semplice e intuitiva, che guidasse l'utente attraverso la chimica che si intende presentare attraverso il programma.

Tutte le funzionalità del programma sono accessibili da una singola finestra che è chiamata <Form>. Il <Form>, che appare all'avvio del programma, è diviso in tre pannelli ridimensionabili identificati come <Pannello1>, a sinistra in alto, <Pannello2>, a sinistra in basso, e <Pannello3> che occupa quasi completamente la metà destra del <Form>. La maggior parte del lavoro dell'utente si svolge nei <Pannello1> e nel <Pannello2>, mentre il <Pannello3> è un'area grafica per la presentazione grafica dei risultati (vedi Schema1).

Sia il <Pannello1> che il <Pannello2> contengono varie schede organizzate in gruppi a cui si accede facendo click sulle icone:

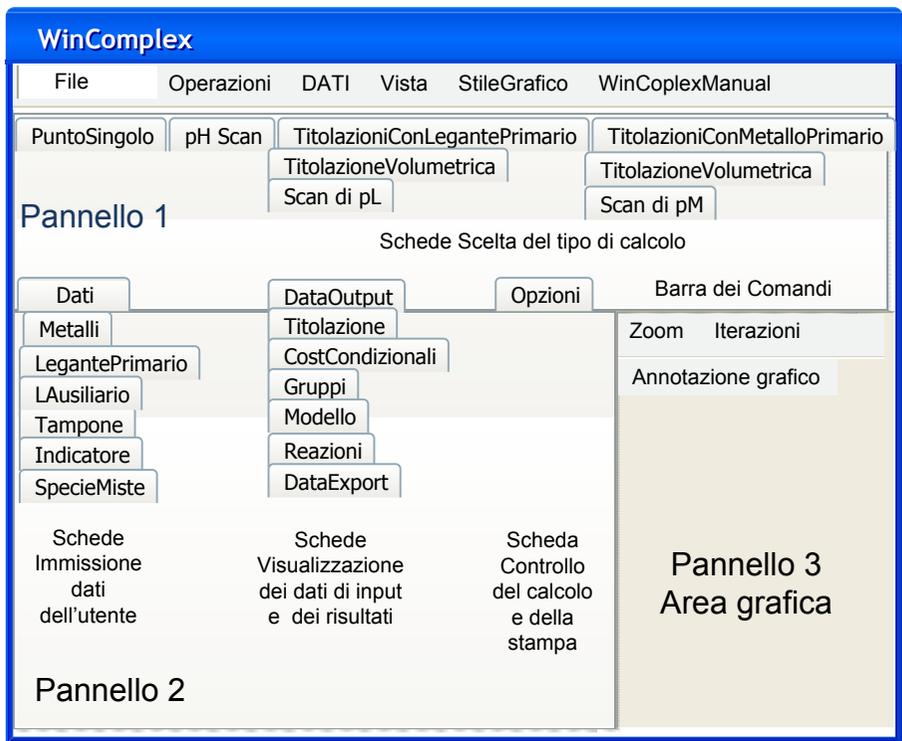
Le schede nel <Pannello1> servono per la scelta del tipo di calcolo da eseguire su una data soluzione e sono organizzate nei quattro gruppi:

<PuntoSingolo>, <TitolazioniConLegantePrimario>, <TitolazioniConMetalloPrimario> e <pHScan>.

Le schede del <Pannello2> servono per immettere i componenti, le reazioni fra i componenti e per visualizzare i risultati di un calcolo, e sono organizzate nei tre gruppi:

<Dati>, <DataOutput> e <Opzioni>.

La scheda <Opzioni> è una scheda singola che serve per immettere alcune opzioni che controllano il calcolo e la stampa.



Schema 1 – Rappresentazione concettuale del <Form> di WinComplex.

Le schede <Dati> del <Pannello2> hanno lo scopo di acquisire i dati dell'utente che verranno utilizzati per un determinato calcolo e il loro contenuto è fondamentale per il calcolo:

Gruppo di schede <Dati>: <Metalli>, <LegantePrimario>, <Tampone>, <LAusiliario>, <Indicatore> e <SpecieMiste>

Le schede <DataOutput> del <Pannello2> servono per visualizzare sia i dati d'input, sia diversi tipi di risultati di calcolo:

Gruppo di schede <DataOutput>: <Titolazione>, <CostCondizionali>, <Gruppi>, <Modello>, <Reazioni> e <DataExport>.

WinComplex è basato su un modello predefinito in cui una soluzione è pensata essere costituita da uno o due cationi metallici (il primo dei quali è designato come catione primario), da un legante designato come primario, da un tampone AcidoBase, da un legante ausiliario e da un indicatore. Si noterà che questi sono i tipici costituenti di una soluzione durante una titolazione complessometrica. Infatti, lo scopo principale di WinComplex è di simulare titolazioni complessometriche. Cionondimeno, si possono eseguire varie simulazioni e calcoli che non sono titolazioni complessometriche. Per esempio, si possono simulare titolazioni AcidoBase e di precipitazione, o eseguire calcoli del pH di soluzioni di acidi e basi, o calcolare la solubilità di un solido in una data soluzione.

Prima di qualunque calcolo occorre immettere i dati pertinenti nel gruppo di schede <Dati> del <Pannello2>. L'organizzazione dell'interfaccia è pensata per guidare l'utente in maniera molto naturale nell'immissione dei dati, sebbene ciò comporti il sacrificio di molto spazio. I dati si possono anche estrarre da un miniDatabase che è implementato nel programma. I dati estratti dal miniDataBase possono essere modificati dall'utente prima dell'esecuzione, ma il miniDataBase è imm modificabile.

Il calcolo di equilibrio fondamentale in WinComplex è chiamato <PuntoSingolo>, in cui, semplicemente, sono calcolate le concentrazioni di equilibrio delle specie formate in una soluzione dai componenti specificati dall'utente, e fra cui possono avvenire specificate reazioni con definite costanti di equilibrio.

I componenti possibili sono predefiniti in WinComplex, e per ciascuno sono già visualizzate reazioni predefinite, dipendentemente dalla sua natura. Ciò agevola l'immissione dei dati ma sacrifica molto spazio e, di fatto, costituisce il limite per il numero di componenti che si possono aggiungere in WinComplex.

Dati		DataOutput	Opzioni
Metalli	LegantePrimario	Tampone	LAusiliario
Indicatore	SpecieMiste	Altro	
NuovoMetallo:		Meⁿ⁺	MetalloPrimario
ConcMetallo1, moli/l	0.010000000000000	1.00E-02	
H(AcidoBaseForte) mol/l	0.000000000000000		
Reazione	x	z	Logβ =
H⁺ + OH⁻ ⇌ H₂O			14.000
<input type="checkbox"/> Me ⁿ⁺ + OH ⁻ ⇌ Me ⁿ⁺ (OH ⁻)	1	1	0.000
<input type="checkbox"/> Me ⁿ⁺ + 2OH ⁻ ⇌ Me ⁿ⁺ (OH ⁻) ₂	1	2	0.000
<input type="checkbox"/> Me ⁿ⁺ + 3OH ⁻ ⇌ Me ⁿ⁺ (OH ⁻) ₃	1	3	0.000
<input type="checkbox"/> Me ⁿ⁺ + 4OH ⁻ ⇌ Me ⁿ⁺ (OH ⁻) ₄	1	4	0.000
<input type="checkbox"/> Me ⁿ⁺ + 5OH ⁻ ⇌ Me ⁿ⁺ (OH ⁻) ₅	1	5	0.000
<input type="checkbox"/> Me ⁿ⁺ + 6OH ⁻ ⇌ Me ⁿ⁺ (OH ⁻) ₆	1	6	0.000
<input type="checkbox"/> x ₁ Me ⁿ⁺ + z ₁ OH ⁻ ⇌ (Me ⁿ⁺) _{x₁} (OH ⁻) _{z₁}	0	0	0.000
<input type="checkbox"/> x ₂ Me ⁿ⁺ + z ₂ OH ⁻ ⇌ (Me ⁿ⁺) _{x₂} (OH ⁻) _{z₂}	0	0	0.000
<input type="checkbox"/> x ₃ Me ⁿ⁺ + z ₃ OH ⁻ ⇌ (Me ⁿ⁺) _{x₃} (OH ⁻) _{z₃}	0	0	0.000
<input checked="" type="checkbox"/> xMe ⁿ⁺ + zOH ⁻ ⇌ (Me ⁿ⁺) _x (OH ⁻) _z (s)	1	2	0.000
NuovoMetallo:		Mⁿ⁺	Metallo2
ConcMetallo2, moli/l	0.000000000000000		
Reazione	x	z	Logβ =
<input type="checkbox"/> M ⁿ⁺ + OH ⁻ ⇌ M ⁿ⁺ (OH ⁻)	1	1	8.000
<input type="checkbox"/> M ⁿ⁺ + 2OH ⁻ ⇌ M ⁿ⁺ (OH ⁻) ₂	1	2	14.000
<input type="checkbox"/> M ⁿ⁺ + 3OH ⁻ ⇌ M ⁿ⁺ (OH ⁻) ₃	1	3	18.000
<input type="checkbox"/> M ⁿ⁺ + 4OH ⁻ ⇌ M ⁿ⁺ (OH ⁻) ₄	1	4	24.000
<input type="checkbox"/> M ⁿ⁺ + 5OH ⁻ ⇌ M ⁿ⁺ (OH ⁻) ₅	1	5	30.000
<input type="checkbox"/> M ⁿ⁺ + 6OH ⁻ ⇌ M ⁿ⁺ (OH ⁻) ₆	1	6	36.000
<input type="checkbox"/> x ₁ M ⁿ⁺ + z ₁ OH ⁻ ⇌ (M ⁿ⁺) _{x₁} (OH ⁻) _{z₁}	0	0	27.000
<input type="checkbox"/> x ₂ M ⁿ⁺ + z ₂ OH ⁻ ⇌ (M ⁿ⁺) _{x₂} (OH ⁻) _{z₂}	0	0	39.000
<input type="checkbox"/> x ₃ M ⁿ⁺ + z ₃ OH ⁻ ⇌ (M ⁿ⁺) _{x₃} (OH ⁻) _{z₃}	0	0	30.000
<input type="checkbox"/> xM ⁿ⁺ + zOH ⁻ ⇌ (M ⁿ⁺) _x (OH ⁻) _z (s)	1	2	6.300

Schema 2 - Scheda Metalli del <Form> di WinComplex

2. Input dei dati in WinComplex.

Per specificare la composizione analitica di una soluzione su cui eseguire un calcolo o una simulazione si devono compilare le schede del gruppo <Dati> nel <Pannello2>.

2.1 Specificare un catione nella soluzione e il suo meccanismo d'idrolisi

Per aggiungere un catione alla soluzione corrente, accedere alla scheda <Metalli> del gruppo <Dati>, posta nel <Pannello2> del <Form>. La scheda <Metalli> è in parte precompilata e predisposta per acquisire i dati relativi a un primo catione metallico, identificato come <Metallo1>, e un secondo catione, identificato come <Metallo2>. Il catione immesso come <Metallo1> è assunto da WinComplex come catione primario, e ha uno speciale significato per le titolazioni e simulazioni (vedi Schema 2).

Nella scheda <Metalli> vi sono, per ciascuno dei due cationi che si possono aggiungere, i seguenti elementi che devono essere compilati dall'utente:

1) Una casella di testo che contiene il simbolo del catione. Immettere nella casella di testo il simbolo del catione, consistente, in generale, del simbolo chimico dell'elemento e della carica. La carica deve essere specificata con caratteri apice che si possono copiare (ctrl+C) dalla scheda <PuntoSingolo> del <Pannello1> e incollare (ctrl+V) nella casella di testo del simbolo del catione. Anche i pedici, se necessari, devono essere copiati e incollati nella casella di testo con il simbolo del catione. In alternativa, scegliere un catione dalla lista di suggerimenti che si apre quando si inizia la digitazione nella casella di testo del catione. La lista dei suggerimenti contiene i seguenti cationi:

Na⁺, K⁺, Li⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, Ag⁺, Tl⁺, Be²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Sc³⁺, Y³⁺, La³⁺, Ce³⁺, Co³⁺, Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺, Tl³⁺, Bi³⁺, Cr³⁺, U⁴⁺, Th⁴⁺, Nd³⁺, Pr³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Yb³⁺, Lu³⁺, Pu³⁺, Am³⁺, Ce⁴⁺, Pa⁴⁺, UO₂²⁺, Ti³⁺, V³⁺, Zr⁴⁺, Hf⁴⁺, VO₂²⁺, Hg₂²⁺, Pd²⁺, PuO₂²⁺;

Fare click sul bottone <NuovoMetallo>, in modo che il simbolo immesso sia acquisito da WinComplex e sostituito in tutte le reazioni predefinite in cui è coinvolto il catione.

2) Due caselle a contenuto numerico identificate con le etichette <ConcMetallo1, mol/l> e <H(AcidoBaseForte) mol/l>. Immettere in queste caselle numeriche la concentrazione analitica del catione nella soluzione corrente e la concentrazione, eventuale, di acido o base forte presente insieme al catione. Le concentrazioni degli acidi sono specificate da valori positivi di H e quelle delle basi da valori negativi.

Dati		DataOutput	Opzioni
Metalli	LegantePrimario	Tampone	LAusiliario
NuovoLegantePrimario:		Y	LegantePrimario
ConcY, moli/l:	0.020000000000000	2.00E-02	
H moli/l (da HnY):	0.000000000000000		
ProtonazioneLegantePrimario			
	y	z	Logβ =
<input type="checkbox"/> $Y + H^+ \rightleftharpoons H(Y)$	1	1	10.170
<input type="checkbox"/> $Y + 2H^+ \rightleftharpoons H_2(Y)$	1	2	6.110
<input type="checkbox"/> $Y + 3H^+ \rightleftharpoons H_3(Y)$	1	3	2.680
<input type="checkbox"/> $Y + 4H^+ \rightleftharpoons H_4(Y)$	1	4	2.000
<input type="checkbox"/> $Y + 5H^+ \rightleftharpoons H_5(Y)$	1	5	1.500
<input type="checkbox"/> $Y + 6H^+ \rightleftharpoons H_6(Y)$	1	6	0.000
ComplessiLegantePrimario-MetalloPrimario			
	x	z	y
<input type="checkbox"/> $Me^{n+} + Y \rightleftharpoons Me^{n+}(Y)_1$	1		1
<input type="checkbox"/> $Me^{n+} + 2Y \rightleftharpoons Me^{n+}(Y)_2$	1		2
<input type="checkbox"/> $Me^{n+} + 3Y \rightleftharpoons Me^{n+}(Y)_3$	1		3
<input type="checkbox"/> $Me^{n+} + 4Y \rightleftharpoons Me^{n+}(Y)_4$	1		4
<input type="checkbox"/> $Me^{n+} + 5Y \rightleftharpoons Me^{n+}(Y)_5$	1		5
<input type="checkbox"/> $Me^{n+} + 6Y \rightleftharpoons Me^{n+}(Y)_6$	1		6
<input type="checkbox"/> $x_1 Me^{n+} + z_1 OH^- + y_1 Y \rightleftharpoons (Me^{n+})_{x_1}(OH^-)_{z_1}(Y)_{y_1}$	2	2	2
<input type="checkbox"/> $x_2 Me^{n+} + z_2 OH^- + y_2 Y \rightleftharpoons (Me^{n+})_{x_2}(OH^-)_{z_2}(Y)_{y_2}$	2	2	2
<input type="checkbox"/> $x_3 Me^{n+} + z_3 OH^- + y_3 Y \rightleftharpoons (Me^{n+})_{x_3}(OH^-)_{z_3}(Y)_{y_3}$	2	2	2
<input type="checkbox"/> $x Me^{n+} + z OH^- + y Y \rightleftharpoons (Me^{n+})_x(OH^-)_z(Y)_y(s)$	2	0	1
ComplessiLegantePrimario-Metallo2			
	x	z	y
<input type="checkbox"/> $M^{n+} + Y \rightleftharpoons M^{n+}(Y)_1$	1		1
<input type="checkbox"/> $M^{n+} + 2Y \rightleftharpoons M^{n+}(Y)_2$	1		2
<input type="checkbox"/> $M^{n+} + 3Y \rightleftharpoons M^{n+}(Y)_3$	1		3
<input type="checkbox"/> $M^{n+} + 4Y \rightleftharpoons M^{n+}(Y)_4$	1		4
<input type="checkbox"/> $M^{n+} + 5Y \rightleftharpoons M^{n+}(Y)_5$	1		5
<input type="checkbox"/> $M^{n+} + 6Y \rightleftharpoons M^{n+}(Y)_6$	1		6
<input type="checkbox"/> $x_1 M^{n+} + z_1 OH^- + y_1 Y \rightleftharpoons (M^{n+})_{x_1}(OH^-)_{z_1}(Y)_{y_1}$	2	2	2
<input type="checkbox"/> $x_2 M^{n+} + z_2 OH^- + y_2 Y \rightleftharpoons (M^{n+})_{x_2}(OH^-)_{z_2}(Y)_{y_2}$	2	2	2
<input type="checkbox"/> $x_3 M^{n+} + z_3 OH^- + y_3 Y \rightleftharpoons (M^{n+})_{x_3}(OH^-)_{z_3}(Y)_{y_3}$	2	2	2
<input type="checkbox"/> $x M^{n+} + z OH^- + y Y \rightleftharpoons (M^{n+})_x(OH^-)_z(Y)_y(s)$	2	0	1

Schema 3 - Scheda LegantePrimario del <Form> di WinComplex

3) Il resto della scheda <Metalli> è costituito da una serie di dieci CheckBox, ciascuno dei quali espone una reazione di formazione di idrossocomplesso predefinita. Per immettere una reazione spuntare il CheckBox corrispondente e immettere nella casella di testo sulla destra il log della costante di formazione corrispondente alla reazione selezionata. I CheckBox da 7 a 9 sono predisposti per accettare idrossocomplessi polinucleari, $(M^{n+})_x(OH)_z$. Per questi complessi specificare, oltre alla costante di formazione, il valore di x e z nelle apposite caselle numeriche sulla destra del CheckBox, e quindi spuntare il CheckBox per acquisire la stechiometria dei complessi immessi e aggiornare la reazione. L'ultimo CheckBox, del primo catione, con il testo in rosso, serve per immettere la stechiometria e la costante di formazione dell'idrossido solido $(M^{n+})_x(OH)_z(s)$.

Il risultato finale da conseguire dalla compilazione della scheda <Metalli> è di specificare un catione metallico, con una definita concentrazione analitica e un definito meccanismo di idrolisi.

4) Il meccanismo di idrolisi dei cationi della lista dei suggerimenti può essere estratto dal miniDataBase implementato nel programma. A tale scopo, spuntare la voce <DataBase> del menù <Modo> (se non già spuntata), della barra dei menù del <Form>, e fare di nuovo click sul bottone <NuovoMetallo> della scheda <Metalli> per avviare la ricerca nel miniDataBase. I dati immessi automaticamente possono essere modificati liberamente dall'utente sia per il valore delle costanti di formazione sia aggiungendo o togliendo reazioni (spuntando o cancellando il segno di spunta dei CheckBox). WinComplex acquisisce i dati dalle schede e non direttamente dal miniDataBase.

Per tornare all'immissione manuale dei dati scegliere la voce <Custom> del menù <Modo> della barra dei menù. Per default, il modo di operazione è <DataBase>, se non viene modificato.

5) Se nella soluzione sono presenti due cationi, ripetere le operazioni da 1) a 4) per il secondo catione, i cui controlli sono posti nella parte in basso della scheda <Metalli>, immediatamente sotto i controlli del primo catione. I controlli del primo e secondo catione sono, nel significato e nella forma, identici.

2.2 Specificare il legante primario, le sue costanti di protonazione e le costanti di formazione di complessi con il catione.

Per aggiungere un legante primario alla soluzione corrente, accedere alla scheda <LegantePrimario> del gruppo <Dati>, posta nel <Pannello2> del <Form> (vedi Schema3). La scheda <LegantePrimario> è in parte precompilata e predisposta per acquisire i dati relativi al legante primario e alle sue reazioni di formazione di complessi con i cationi.

Nella scheda <LegantePrimario> vi sono i seguenti elementi che devono esse-

re compilati dall'utente:

1) Una casella di testo che contiene il simbolo del legante primario. All'apertura del programma il legante primario è denotato <Y>. Sostituire <Y> con il simbolo del proprio legante (per esempio EDTA⁴⁻). La carica eventuale del legante deve essere specificata con caratteri apice, che si possono copiare (ctrl+C) dalla scheda <PuntoSingolo> del <Pannello1> e incollare nella casella di testo del simbolo del legante primario (ctrl+V). Analogamente se sono necessari pedici per specificare la formula del legante copiarli e incollarli. In alternativa scegliere una legante dalla lista suggerita quando si comincia la digitazione nella casella di testo del simbolo del legante primario. I leganti suggeriti sono:

EDTA⁴⁻, EGTA⁴⁻, DTPA⁵⁻, CDTA⁴⁻, Etd (= en), NH₃, CH₃COO⁻, PO₄³⁻, F⁻, Ft²⁻ (Ftalato), Gly⁻ (Glicinato), Cl⁻, CO₃²⁻, SCN⁻, SO₄²⁻, S²⁻, I⁻, CN⁻, AsO₄³⁻, CrO₄²⁻, Sal²⁻ (Salicilato), Tart²⁻ (Tartrato), HO(CH₂)₂NH₂, CH₃NH₂, CH₃CH₂NH₂, ClO₄⁻, Cit³⁻ (Citrato);

Dopo aver immesso il legante, fare click sul bottone <NuovoLegantePrimario> per acquisire il simbolo e sostituirlo in tutte le reazioni predefinite in cui è coinvolto il legante primario.

2) Due caselle a contenuto numerico identificate con le etichette <ConcY, mol/l> e <H mol/l (daH_nY)>. Immettere in queste caselle numeriche la concentrazione analitica del legante nella soluzione corrente e la concentrazione, eventuale, dei protoni (H) introdotta insieme al legante. In WinComplex, il componente introdotto con un legante è sempre la forma completamente deprotonata del legante, il cui simbolo deve apparire nella casella di testo del legante. Quindi se per esempio si aggiunge alla soluzione 0.01 moli/l di H₂EDTA²⁻, che è una forma protonata del componente EDTA⁴⁻, occorre specificare per EDTA⁴⁻ (che appare nella casella di testo del legante) una concentrazione di 0.01 moli/l, e per <H mol/l (daH_nY)> una concentrazione di 0.02 moli/l.

3) Il resto della scheda è costituito da una serie di sedici CheckBox ciascuno dei quali espone una reazione predefinita del legante primario. Il testo dei primi sei CheckBox è costituita da una reazione predefinita di protonazione del legante. Spuntare i CheckBox pertinenti in un particolare caso e immettere il log della costante di protonazione nella casella di testo a contenuto numerico corrispondente sulla destra. Le reazioni esposte dai CheckBox da 7 a 15 sono reazioni predisposte di formazione di complessi fra il legante primario e il catione primario. Per i complessi mononucleari Mⁿ⁺(Y)_y, spuntare il CheckBox per selezionare la reazione e immettere il log della costante di formazione. Per i complessi polinucleari e misti (Mⁿ⁺)_x(OH⁻)_z(Y)_y immettere i valori di x, z e y nelle caselle di testo a contenuto numerico sulla destra del CheckBox, e, infine, spuntare il CheckBox in modo che i coefficienti stechiometrici immessi vengano acquisiti e la reazione venga aggiornata.

nata. L'ultimo CheckBox, con il testo in rosso, è riservato per immettere la stechiometria e la costante di formazione di un eventuale solido, $(M^{n+})_x(OH^-)_z(Y)_y(s)$, formato fra il legante primario e il catione metallico primario.

5) Se nella scheda <Metalli> sono stati selezionati due cationi, ripetere tutte le operazioni descritte per il primo catione nella parte della scheda <LegantePrimario> dedicata al secondo catione (nella parte bassa della scheda <LegantePrimario>)

4) Il miniDataBase contiene dati sul meccanismo di formazione di complessi fra molti cationi metallici della lista suggerita dei cationi e i leganti della lista suggerita dei leganti (comprese le costanti di protonazione dei leganti suggeriti). I dati si possono estrarre e immettere automaticamente nella scheda <LegantePrimario> spuntando (se non già spuntata) la voce <DataBase> dal menù <Modo> della barra dei menù del <Form>, e facendo di nuovo click sul bottone <NuovoLegantePrimario> della scheda <LegantePrimario>.

I dati estratti dal miniDatabase possono essere modificati manualmente e vengono acquisiti da WinComplex dalla scheda e non dal miniDataBase.

2.3 Specificare il tampone, il legante ausiliario e l'indicatore (se presenti nella soluzione).

Per aggiungere un tampone, un legante ausiliario o un indicatore alla soluzione corrente, accedere, rispettivamente, alle schede <Tampone>, <LAusiliario> e <Indicatore> del gruppo di schede <Dati> del <Pannello2>. Ciascuna di queste schede è identica alla scheda <LegantePrimario> nella sua struttura e contiene CheckBox predisposti per le reazioni di protonazione e di formazione di complessi della base del tampone, del legante ausiliario e dell'indicatore. In ciascuna di queste schede sono anche presenti CheckBox con reazioni predefinite in cui sono formati eventuali solidi dei cationi con il componente in questione, analogamente alla scheda <LegantePrimario>.

Il tampone è denotato all'apertura di WinComplex con il simbolo <T>, che appare nella casella di testo del tampone della scheda <Tampone>. Sostituire <T> con il simbolo della base del tampone (per esempio NH_3). Usare nella formula caratteri apici e pedici copiandoli dalla scheda <PuntoSingolo> del <Pannello1>. In alternativa scegliere fra i leganti che sono suggeriti dalla casella di testo quando si inizia la digitazione della prima lettera del nome del legante.

Dopo aver immesso il simbolo, fare click sul bottone <NuovoTampone> per acquisire il simbolo e sostituirlo in tutte le reazioni predefinite che coinvolgono il tampone. Il componente immesso con un tampone è sempre la base del tampone, che deve apparire nella casella di testo del tampone. Quindi, se si vuole specificare, per esempio, un tampone $0.1 \text{ M } HPO_4^{2-} + 0.1 \text{ M } H_2PO_4^-$, occorre immettere il

simbolo PO_4^{3-} nella casella di testo del tampone e nella casella numerica <ConcT, moli/l> occorre immettere 0.2 moli/l, che è la concentrazione totale del tampone. Poiché introducendo 0.1 M HPO_4^{2-} + 0.1 M H_2PO_4^- si introducono anche 0.3 moli/l di protoni, occorre immettere nella casella numerica <H moli/ (daHnT)> una concentrazione di 0.3 moli/l.

Il legante ausiliario è denotato all'apertura con <Q>. Accedere alla scheda <LAusiliario> e sostituire il simbolo <Q> con il simbolo appropriato, che deve essere la forma completamente deprotonata del legante (per esempio CN^-). Fare click sul bottone <NuovoLAusiliario>, della scheda <LAusiliario>, per acquisire il simbolo e sostituirlo nelle reazioni predefinite del legante ausiliario. È possibile anche in questo caso scegliere il legante ausiliario dalla lista dei leganti suggeriti dalla casella di testo. Procedere nello stesso modo che per il tampone e il legante primario alla selezione delle reazioni del legante ausiliario dalla lista delle reazioni predefinite che appaiono nella scheda <LAusiliario>.

L'indicatore è denotato all'apertura con <In>. Accedere alla scheda <Indicatore> e sostituire il simbolo <In> con il simbolo appropriato, che deve essere la forma completamente deprotonata dell'indicatore (per esempio NET^{3-}), procedendo nello stesso modo che per il legante ausiliario, il tampone e il legante primario. Fare click sul bottone <NuovoIndicatore> per acquisire il simbolo e sostituirlo nelle reazioni predefinite dell'indicatore. In alternativa si può scegliere l'indicatore dalla seguente lista di suggerimenti della casella di testo del simbolo dell'indicatore:

NET^{3-} (Nero Eriocromo T), Mur^{3-} (Muresside), Calc^{3-} (Calcon), PhtC^{6-} (Ftalocianina Complexon), Calmg^{2-} (Calmagite), PYV^{4-} (Violetto Pirocatecolo), ASS^{2-} (Acido Sulfosalicilico), XyOr^{6-} (Arancio Xilenolo), Sal^{2-} (Acido salicilico), PAN^{2-} (PAN).

Per questi indicatori, così come per i tamponi e i leganti ausiliari suggeriti, sono disponibili dati nel miniDataBase che possono essere estratti selezionando la voce <DataBase> del menù <Modo> (se non già selezionata), della barra dei menù del <Form>, e facendo di nuovo click sul bottone <NuovoLAusiliario>, <NuovoTampone> o <NuovoIndicatore> delle schede <Tampone>, <LAusiliario> e <Indicatore>.

La scheda <SpecieMiste> del gruppo <Dati> è una scheda in cui compaiono in un elenco tutti i componenti immessi nelle schede precedenti. Con questi componenti si possono specificare specie che non hanno potuto essere specificate attraverso le reazioni predefinite. Per specificare una specie accedere alla scheda <SpecieMiste>, che è divisa nelle tre sezioni <SpecieMista1>, <SpecieMista2> e <SpecieMista3>, in ciascuna delle quali si può aggiungere una specie, che contiene una combinazione qualsiasi dei componenti scelti nelle schede precedenti.

Nella casella numerica sulla destra di ciascun componente specificare il coefficiente con cui compare nella specie che si desidera aggiungere. Infine, digitare il log della sua costante di formazione nell'apposita casella numerica etichettata $\langle \log \beta \Rightarrow \rangle$ e spuntare il CheckBox posto in alto con etichetta $\langle \Rightarrow \text{SpecieMista } i \rangle$, per acquisire la stechiometria della specie, e visualizzare la reazione di formazione della specie immessa, che appare come il testo del CheckBox $\langle \Rightarrow \text{SpecieMista } i \rangle$. Si possono inserire fino a tre specie miste aggiuntive spuntando i tre CheckBox $\langle \Rightarrow \text{SpecieMista1} \rangle$, $\langle \Rightarrow \text{SpecieMista2} \rangle$ e $\langle \Rightarrow \text{SpecieMista3} \rangle$.

2.4 Menù per la gestione dei dati di input

1) Un componente a cui è attribuita una concentrazione analitica nulla non viene considerato da WinComplex come componente nel calcolo. Quindi, per escludere un componente immesso dal calcolo, semplicemente azzerare la sua concentrazione. Per azzerare la concentrazione di tutti i componenti scegliere la voce $\langle \text{AzzerConcentrazioni} \rangle$ dal menù $\langle \text{Operazioni} \rangle$ della barra dei menù del $\langle \text{Form} \rangle$.

2) Il valore di H attribuito alla soluzione è quello che risulta dalla somma algebrica dei valori di H immessi nelle apposite caselle numeriche delle schede dei componenti compilate. Il valore di H associato a un componente con concentrazione nulla non viene sommato, in quanto il componente è supposto del tutto assente.

3) Per visualizzare un elenco delle reazioni immesse scegliere la voce $\langle \text{MostraReazioni} \rangle$ dal menù $\langle \text{DATI} \rangle$ della barra dei menù del $\langle \text{Form} \rangle$. Le reazioni che sono state selezionate appaiono nella scheda $\langle \text{Reazioni} \rangle$ del gruppo $\langle \text{Data-Output} \rangle$, che viene aperta automaticamente da WinComplex. Compaiono anche reazioni di componenti che hanno una concentrazione nulla e che, di fatto, non saranno utilizzate nei calcoli.

4) Per cancellare il segno di spunta da tutte le reazioni selezionate scegliere la voce $\langle \text{DeselezionaTutteLeReazioni} \rangle$ del menù $\langle \text{Operazioni} \rangle$ della barra dei menù.

5) Per aggiornare tutte le schede, (i.e., $\langle \text{Metalli} \rangle$, $\langle \text{LegantePrimario} \rangle$, $\langle \text{Tampone} \rangle$, $\langle \text{LAusiliario} \rangle$ e $\langle \text{Indicatore} \rangle$) con i dati del miniDatabase, aprire il menù $\langle \text{Modo} \rangle$, della barra dei menù del $\langle \text{Form} \rangle$, espandere la voce $\langle \text{DataBase} \rangle$ e quindi fare click sulla voce $\langle \text{AggiornaAlDataBase} \rangle$.

6) Per verificare la consistenza dei dati fare click sul bottone $\langle \text{CalcolaPunto} \rangle$ della scheda $\langle \text{PuntoSingolo} \rangle$ nel $\langle \text{Pannello1} \rangle$ del $\langle \text{Form} \rangle$. Vengono calcolate le concentrazioni di equilibrio di tutte le specie nella soluzione specificata, assumendo che abbiano luogo le reazioni selezionate fra i componenti immessi. I va-

PuntoSingolo
TitolazioniConLegantePrimario
TitolazioniConMetalloPrimario
pH Scan

Apici: 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 n + - ^ x () 2+ 2- 3+ 3- 4+ 4- Pedici: 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 + -

Simboli: α β γ δ ϵ μ η ξ Δ Σ $\sqrt{\quad}$ $\sqrt[3]{\quad}$ $\sqrt[4]{\quad}$ \pm \cong \neq \leq \geq \ll \gg ∞ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{4}$

\int \rightarrow \leftarrow $=$ H^+ OH^- H_2O

CalcolaPunto

Scheda per l'avvio del calcolo <PuntoSingolo> e caratteri speciali

PuntoSingolo
TitolazioniConLegantePrimario
TitolazioniConMetalloPrimario
pH Scan

TitolazioneVolumetrica
Scan di pL

VolumeBuretta ml:

MinimaAggiunta ml:

VolumeTitolato ml:

Ascissa: Vt pH pL

TitolaConLegantePrimario

PuntoSingolo
TitolazioniConLegantePrimario
TitolazioniConMetalloPrimario
pH Scan

TitolazioneVolumetrica
Scan di pM

VolumeBuretta ml:

MinimaAggiunta ml:

VolumeTitolato ml:

Ascissa: Vt pH pM

TitolazioneConMetalloPrimario

PuntoSingolo
TitolazioniConLegantePrimario
TitolazioniConMetalloPrimario
pH Scan

DeltapH:

pH minimo:

pH massimo:

pH Scan

Schema 4 - Schede per la scelta del tipo di calcolo del <Form> di WinComplex.

lori calcolati sono visualizzati come una lista a due colonne nella scheda <Titolazione> del gruppo <DataOutput>, che viene aperta automaticamente da WinComplex. Verificare che le concentrazioni analitiche dei componenti, che compaiono nella lista insieme con le concentrazioni di equilibrio delle specie, siano state correttamente acquisite. Accedere alla scheda <Modello> del gruppo <DataOutput> e verificare le reazioni considerate nel calcolo e le loro costanti di equilibrio.

Se il calcolo non ha successo verificare la consistenza dei dati immessi ed eventualmente aumentare il numero di iterazioni eseguite. Per default WinComplex esegue 200 iterazioni, che sono sufficienti per la maggior parte degli scopi. In caso di insuccesso raddoppiare o triplicare il numero di iterazioni modificando il contenuto della casella numerica <Iterazioni> della <BarraDeiComandi> posta in alto nel <Pannello3> del <Form>.

3. Tipi di Calcolo in WinComplex

I tipi di calcolo disponibili in WinComplex possono essere selezionati e avviati accedendo ai gruppi di schede: : <PuntoSingolo>, <TitolazioniConLegantePrimario>, <TitolazioniConMetalloPrimario> e <pHScan> poste nel <Pannello1>, in alto a sinistra del <Form> (vedi Schema1 e Schema4).

1) <PuntoSingolo> è una scheda singola dal cui si avvia il calcolo delle composizione di equilibrio della soluzione specificata nelle schede <Dati> del <Pannello2>, facendo click sul bottone <CalcolaPunto>.

2) <TitolazioniConLegantePrimario> comprende due schede identificate come <TitolazioneVolumetrica> e <Scan di pL> da cui si avviano, rispettivamente, una titolazione volumetrica e uno scan di pL usando come titolante il legante primario specificato nella scheda <LegantePrimario>.

3) <TitolazioniConMetalloPrimario> comprende due schede identificate come <TitolazioneVolumetrica> e <Scan di pM> da cui si avviano, rispettivamente, una titolazione volumetrica e uno scan di pM usando come titolante il metallo primario specificato nella scheda <Metalli>.

4) <pH Scan> è una scheda singola da cui si avvia una scansione del pH sulla soluzione specificata nelle schede <Dati>.

3.1 Modalità di calcolo <PuntoSingolo>.

La modalità di calcolo punto singolo è il tipo fondamentale di calcolo eseguito da WinComplex, che produce come risultato il valore di tutte le concentrazioni di equilibrio delle specie presenti in una soluzione, formate per reazione fra i componenti. Queste sono mostrate in una lista con due colonne che appare nella

scheda <Titolazione> del gruppo <DataOutput>, e che è aperta automaticamente da WinComplex. La lista di specie e concentrazioni può essere selezionata, copiata e incollata in un foglio di calcolo come MS Excel per ulteriori elaborazioni.

La lista dei risultati contiene:

1) La concentrazione in moli/l delle specie formate per reazione fra i componenti assunti. Per esempio la riga dei risultati: <Zn²⁺(OH⁻) 3.14E-06 mol/l>, significa [ZnOH⁺] = 3.14×10⁻⁶ molare nella soluzione calcolata.

Prego nota che in WinComplex la formula delle specie è ottenuta combinando, senza modifiche, il simbolo dei componenti immessi secondo i coefficienti di ciascun componente nella specie.

2) Le concentrazioni analitiche dei componenti della soluzione usate nel calcolo. Per esempio la riga dei risultati: <C_Zn²⁺ 1.00E-02 mol/l>, significa che la concentrazione analitica del catione Zn²⁺, C_{Zn}, nella soluzione calcolata è stata assunta uguale a 0.01 molare; <C_H⁺ 0.00E+00 mol/l>, significa che il valore totale dell'eccesso anatomico dei protoni, H, è stato assunto uguale a 0 M.

In generale la sequenza <C_simbolo della specie> indica una concentrazione analitica acquisita dall'input dell'utente.

3) Nella lista dei risultati compaiono anche risultati del tipo <ConcAnCalc_EDTA⁴⁻ 2.00E-02 mol/l>. Questa riga indica ancora che la concentrazione analitica del componente indicato è 2.00×10⁻² molare, ma il valore riportato è stato calcolato sommando le concentrazioni di equilibrio nella soluzione di tutte le specie che contengono il componente indicato. La <ConcAnCalc_componente> è identica a <C_componente> se dalla soluzione non precipitano solidi. Tuttavia se dalla soluzione viene precipitato un solido o se nella soluzione viene dissolto un solido <ConcAnCalc_componente> sarà diversa da <C_componente>

4) Per default i solidi specificati dall'utente nelle schede <Dati> non vengono inclusi nel calcolo. Tuttavia, per tutti i solidi, viene calcolato l'indice di insaturazione (IS). Il valore dell'indice di insaturazione di ciascun solido appare in una riga dei risultati del tipo <(Zn²⁺)₁(OH⁻)₂(s) IS 7.55E-08 mol/l>. Ciò significa che l'indice di insaturazione dell'idrossido di zinco nella soluzione considerata è 7.55×10⁻⁸ e che, quindi, la soluzione è insatura rispetto a Zn(OH)₂(s). Per contro, un indice di insaturazione maggiore dell'unità indica che la soluzione è sovrasatura rispetto al solido indicato, che, quindi, precipiterà dalla soluzione. Per includere i solidi nei calcoli occorre una scelta dell'utente, come sarà detto più avanti.

5) Le concentrazioni dei gruppi di specie nella soluzione. Le specie nella soluzione sono riunite in gruppi di specie definiti rispetto al legante primario e

all'indicatore (se presente). Per esempio, nel calcolo di una soluzione che contiene zinco e EDTA vengono riportate le concentrazioni dei gruppi $[Zn^{2+}]'$, $[EDTA^{4-}]'$ e $[Zn^{2+}(EDTA^{4-})_1]'$. La riga dei risultati: $\langle [Zn^{2+}(EDTA^{4-})_1]'$ 1.00E-02 mol/l \rangle significa che il gruppo complesso di specie ZnEDTA' nella soluzione ha una concentrazione di 0.01 M. Per vedere la composizione dei gruppi di specie accedere alla scheda <Gruppi> delle schede <DataOutput>.

Le concentrazioni di gruppo sono utilizzate per valutare le costanti condizionali delle reazioni di formazione di complessi fra i cationi presenti nella soluzione e il legante primario (reazioni di formazione di complessi primarie) e/o l'indicatore. Per calcolare le costanti condizionali spuntare la voce <CalcolaCostantiCondizionali> del menù <DATI> della barra dei menù. I valori calcolati sono mostrati nella scheda <CostCondizionali> delle schede <DataOutput>, che è aperta automaticamente da WinComplex. Prego nota che le costanti condizionali di formazione di complessi sono calcolate come costanti di dissociazione (che sono il reciproco delle costanti di formazione). Per esempio, $\langle [Zn^{2+}(EDTA^{4-})_1]'$ = $[Zn^{2+}]'$ + $[EDTA^{4-}]'$ → 3.62E-12 \rangle significa che la costante condizionale della reazione fra i gruppi Zn' e EDTA' per formare il gruppo ZnEDTA' è $1/(3.62E-12)$. Se nella soluzione è presente un indicatore, vengono anche calcolate le costanti condizionali delle reazioni dei cationi metallici con l'indicatore.

Uno degli usi principali del modo di calcolo <PuntoSingolo>, nel contesto della strategia dei gruppi di specie e delle reazioni fra gruppi di specie, a cui WinComplex è fortemente orientato, è proprio il calcolo delle costanti condizionali in un dato ambiente chimico specificato nelle schede <Dati>. Il calcolo delle concentrazioni di gruppo può essere disattivato eliminando il segno di spunta dalla voce <CalcolaConcentrazioniDiGruppo> del menù <DATI> della barra dei menù.

3.2 Tipo di calcolo <TitolazioniConLegantePrimario>.

Il tipo di calcolo <TitolazioniConLegantePrimario> può essere eseguito nella modalità <TitolazioneVolumetrica> e <Scan di pL>. Entrambe queste modalità di calcolo implicano una variazione predeterminata della concentrazione del legante primario nella soluzione.

La modalità <TitolazioneVolumetrica> è la simulazione di una comune titolazione volumetrica eseguita con la soluzione del legante primario specificata nella scheda <LegantePrimario>. Il calcolo è eseguito accedendo al gruppo di schede <TitolazioniConLegantePrimario> e selezionando la scheda <TitolazioneVolumetrica>. Prima di avviare il calcolo immettere nelle apposite caselle numeriche della scheda <TitolazioneVolumetrica>: **a)** Il volume totale, in ml, di soluzione titolan-

te da aggiungere nel corso della titolazione. Questo volume è identificato con l'etichetta <VolumeBuretta ml:>. Il valore di default è 25 ml. **b)** Il volume di soluzione titolante, in ml, da aggiungere fra un punto e il successivo della titolazione. Questo volume è identificato con l'etichetta <MinimaAggiunta, ml:>. Il valore di default è 1 ml. Se si desiderano molti punti lungo la titolazione diminuire il valore di <MinimaAggiunta, ml:>. Tuttavia, il tempo di calcolo aumenta al diminuire di <MinimaAggiunta, ml:>. **c)** Il volume di soluzione titolata in ml. Questo volume è identificato con l'etichetta <VolumeTitolato, ml:> e ha un valore di default di 25 ml. Avviare il calcolo della titolazione facendo click sul bottone <TitolaConLegantePrimario> (vedi Schema 4).

Alla soluzione titolata vengono aggiunti volumi incrementali della soluzione del legante primario e, dopo ogni aggiunta vengono calcolate le concentrazioni analitiche dei componenti, le concentrazioni di equilibrio delle singole specie formate nella soluzione per reazione fra i componenti e le concentrazioni dei gruppi (se non disattivata).

I risultati vengono visualizzati, nella scheda <Titolazione> del gruppo <DataOutput>, come una collezione di liste a due colonne (una lista per ciascun punto della titolazione), del tipo di quella visualizzata nel caso del tipo di calcolo <PuntoSingolo> (vedere paragrafo precedente). Ciascuna lista rappresenta un punto della titolazione, identificato dal volume totale di titolante aggiunto, V_t ml, alla soluzione titolata.

Per esportare i dati calcolati in MS Excel, selezionare la voce <EsportaDati> del menù <File> della barra dei menù del <Form>. Tutti i dati disponibili sono riversati sotto forma di righe nella scheda <DataExport> del gruppo <DataOutput>, e possono essere copiati integralmente o in parte e incollati nel foglio di Excel per ulteriori elaborazioni.

In generale, una titolazione volumetrica produrrà una grande quantità di numeri. Il modo migliore per svelare la chimica che si cela dietro tali numeri è di passare a una rappresentazione grafica dei risultati. Ciò è molto semplice in WinComplex ed è ottenuto accedendo alla scheda <Curve> del gruppo <DataOutput>. WinComplex crea in questa scheda un CheckBox per ciascuna delle specie presenti nella soluzione, per le concentrazioni analitiche dei componenti e per i gruppi di specie. Per vedere in che modo la concentrazione di una data specie è variata durante la titolazione spuntare il CheckBox identificato con il simbolo della specie o concentrazione di interesse. Nell'area grafica integrata nel <Pannello3> del <Form> appare una curva che rappresenta il log della concentrazione della specie selezionata in funzione del volume di titolante aggiunto, V_t in ml. Qualora la specie selezionata è un catione metallico o il legante primario o, ancora, i cor-

rispondenti gruppi di specie la curva tracciata è la curva di titolazione. Si possono visualizzare più curve contemporaneamente e persino le curve di tutte le specie presenti, creando una rappresentazione grafica della titolazione molto intricata.

Il modo in cui le curve sono tracciate si può modificare accedendo al menù <StileGrafico> della barra dei menù del <Form>. Per default lo stile grafico selezionato è <Punti + Linee>. Aprire il menù <StileGrafico> ed espandere le voci per vedere le opzioni disponibili.

Si possono inserire annotazioni nel grafico spuntando la voce <AnnotaGrafico> del menù <Operazioni>. Nell'area grafica appare una casella di testo in cui si scrive l'annotazione. La casella di testo è posizionata nel grafico facendo click con il mouse nel punto desiderato. Infine fare doppio click nella casella di testo per immettere l'annotazione nel grafico o usare i pulsanti nella <BarraDeiComandi>. Quando si è finito di annotare il grafico cancellare il segno di spunta della voce <AnnotaGrafico> del menù <Operazioni>.

Il contenuto dell'area grafica integrata nel <Pannello3> di WinComplex può essere stampato dalla voce <StampaGrafico> del menù <File> della barra dei menù.

Per calcolare le costanti condizionali delle reazioni primarie e delle reazioni dei cationi con l'indicatore (se presente), spuntare la voce <CalcolaCostantiCondizionali> del menù <DATI> della barra dei menù. Le costanti condizionali vengono calcolate in ogni punto della titolazione. Il loro valore può non essere costante, se durante la titolazione si modifica il pH o l'ambiente chimico in cui hanno luogo le reazioni fra gruppi di specie. Nella scheda <Curve> vengono creati CheckBox per le reazioni fra gruppi. Se si spunta il CheckBox di una reazione fra gruppi, nell'area grafica appare una curva che rappresenta $-\log\beta'$ della reazione fra gruppi in funzione di χ (e.g., il punto di transizione dell'indicatore).

Le voci <OrdinaCheckBoxes>, <DeselezionaCheckBoxes> del menù <Operazioni> della barra dei menù servono per riportare i CheckBox della scheda <Curve> allo stato iniziale (ordinati e deselezionati).

La modalità di calcolo <Scan di pL> (prego nota che $pL = -\log[L]$ e L rappresenta il legante primario) è una forma astratta di titolazione che è molto utile per creare rappresentazioni grafiche di vario tipo. Durante uno scan di pL la concentrazione di equilibrio, [L], del legante primario specificato nella scheda <Legante-Primario> viene modificata, senza modificare il volume della soluzione, e per ogni valore assunto di [L], vengono calcolate le concentrazioni di equilibrio delle specie presenti nella soluzione, le concentrazioni analitiche dei componenti, e le concentrazioni dei gruppi. Per eseguire uno <Scan di pL> accedere alla scheda <Scan di

pL> del gruppo <TitolazioniConLegantePrimario> e immettere i seguenti dati che definiscono lo scan: **a)** Immettere il valore minimo del pL da raggiungere durante lo scan, nella casella numerica identificata dall'etichetta <pL minimo:>. Il valore di default è zero, il che implica che durante lo scan verrà raggiunto un valore di [L] di 1 molare. **b)** Immettere, nella casella numerica identificata con l'etichetta <Delta pL:>, la variazione del pL da eseguire fra un punto dello scan e il successivo. Questo valore determina il numero di punti calcolati e ha un valore di default di 0.5. **c)** Immettere nella casella numerica identificata con l'etichetta <pL massimo:> il valore massimo del pL da raggiungere durante lo scan. Il valore di default è $pL = 14$, il che implica che il valore più basso di [L] durante lo scan sarà 10^{-14} molare.

I risultati di uno <Scan di pL> vengono visualizzati in maniera identica a quella di una titolazione volumetrica, a parte il fatto che la variabile pL sostituisce il volume di titolante. Si può produrre una rappresentazione grafica di uno scan di pL accedendo alla scheda <Curve>, si possono calcolare le costanti condizionali delle reazioni fra gruppi dal menù <DATI> → <CalcolaCostantiCondizionali>, si possono esportare i dati calcolati dal menù <File> → <EsportaDati>, etc.

Prego nota che la concentrazione del legante primario presente nella scheda <LegantePrimario> non è utilizzata durante uno scan di pL, mentre essa è, naturalmente, utilizzata durante una titolazione volumetrica, in cui rappresenta la concentrazione del titolante. La concentrazione analitica del legante primario è determinata dal valore di pL imposto alla soluzione durante lo scan di pL ed è una variabile che è calcolata da WinComplex.

3.3 Tipo di calcolo <TitolazioniConMetalloPrimario>.

Il tipo di calcolo <TitolazioniConMetalloPrimario> può essere eseguito nella modalità <TitolazioneVolumetrica> e <Scan di pM>. Entrambe queste modalità di calcolo implicano una variazione predeterminata della concentrazione del catione primario nella soluzione. Il catione primario è quello identificato come <Metallo1> nella scheda <Metalli>.

L'obiettivo immediato della modalità di calcolo <TitolazioniConMetalloPrimario> → <TitolazioneVolumetrica> è quello di eseguire la simulazione di una re-titolazione, in cui un eccesso del legante primario viene titolato con la soluzione standard del catione primario specificata nella scheda <Metalli>.

Il calcolo è eseguito accedendo al gruppo di schede <TitolazioniConMetalloPrimario> e selezionando la scheda <TitolazioneVolumetrica>. Prima di avviare il calcolo immettere nelle apposite caselle numeriche della scheda <TitolazioneVo-

lometrica>: **a)** Il volume totale, in ml, di soluzione titolante da aggiungere nel corso della titolazione. Questo volume è identificato con l'etichetta <VolumeBuretta ml:>. Il valore di default è 25 ml. **b)** Il volume di soluzione titolante, in ml, da aggiungere fra un punto e il successivo della titolazione. Questo volume è identificato con l'etichetta <MinimaAggiunta, ml:>. Il valore di default è 1 ml. **c)** Il volume di soluzione titolata in ml. Questo volume è identificato con l'etichetta <VolumeTitolato, ml:> e ha un valore di default di 25 ml. Avviare il calcolo della titolazione facendo click sul bottone <TitolaConMetalloPrimario>.

Alla soluzione titolata vengono aggiunti volumi incrementali della soluzione del metallo primario specificata nella scheda <Metalli> e, dopo ogni aggiunta vengono calcolate le concentrazioni analitiche dei componenti, le concentrazioni di equilibrio delle singole specie formate nella soluzione per reazione fra i componenti e le concentrazioni dei gruppi (se non disattivata).

Il modo di calcolo <TitolazioniConMetalloPrimario> → <TitolazioneVolumetrica> è simile al modo di calcolo <TitolazioniConLegantePrimario> → <TitolazioneVolumetrica>, eccetto per il fatto che il ruolo del titolante e del titolato sono invertiti. Pertanto, a questo modo di calcolo si applicano tutte le osservazioni, circa la visualizzazione dei risultati e la loro esportazione, il calcolo delle costanti condizionali e la rappresentazione grafica dei calcoli, fatte per la titolazione con il legante primario.

La modalità di calcolo <Scan di pM> (prego nota che $pM = -\log[M]$ e M rappresenta il metallo primario) è una forma astratta di titolazione con il metallo primario, molto simile allo scan di pL, eccetto il fatto che viene variata autonomamente la concentrazione di equilibrio del metallo primario, [M], nella soluzione, e la variabile pM sostituisce la variabile pL. Per eseguire uno <Scan di pM> accedere alla scheda <Scan di pM> del gruppo <TitolazioniConMetalloPrimario> e immettere i seguenti dati che definiscono lo scan: **a)** Immettere il valore minimo del pM da raggiungere durante lo scan, nella casella numerica identificata dall'etichetta <pM minimo:>. Il valore di default è zero, il che implica che durante lo scan verrà raggiunto un valore di [M] di 1 molare. **b)** Immettere, nella casella numerica identificata con l'etichetta <Delta pM:>, la variazione del pM da eseguire fra un punto dello scan e il successivo. Questo valore determina il numero di punti calcolati e ha un valore di default di 0.5. **c)** Immettere nella casella numerica identificata con l'etichetta <pM massimo:> il valore massimo del pM da raggiungere durante lo scan. Il valore di default è $pM = 14$, il che implica che il valore più basso di [M] durante lo scan sarà 10^{-14} molare. Avviare lo scan di pM facendo click sul bottone <pM Scan>.

I risultati di uno <Scan di pM> vengono visualizzati in maniera identica a quella di una titolazione volumetrica con il metallo primario a parte il fatto che la variabile pM sostituisce il volume di titolante. Si può produrre una rappresentazione grafica di uno scan di pM accedendo alla scheda <Curve>, si possono calcolare le costanti condizionali delle reazioni fra gruppi dal menù <DATI> → <CalcolaCostantiCondizionali>, si possono esportare i dati calcolati dal menù <File> → <EsportaDati>, etc...

Prego nota che la concentrazione del metallo primario presente nella scheda <Metalli> non è utilizzata durante uno scan di pM, mentre essa è naturalmente utilizzata durante una titolazione volumetrica, in cui rappresenta la concentrazione della soluzione del catione metallico usata come titolante. La concentrazione analitica del metallo primario è determinata dal valore di pM imposto alla soluzione durante lo scan di pM ed è una variabile che è calcolata da WinComplex.

3.4 Tipo di calcolo <pH Scan>.

Per eseguire uno scan del pH di una soluzione specificata nelle schede <Dati>, accedere alla scheda <pH Scan> nel <Pannello1> del <Form> e immettere i dati necessari a definire lo scan di pH: **a)** Immettere il pH minimo raggiunto durante lo scan nella casella numerica identificata dall'etichetta <pH minimo:>. **b)** Immettere il pH massimo raggiunto durante lo scan nella casella numerica con etichetta <pH massimo:>. **c)** Immettere la variazione del pH fra un punto e il successivo dello scan nella casella numerica <Delta pH:>. Avviare lo scan facendo click sul bottone <pH Scan>. Durante uno scan di pH, il pH della soluzione specificata nelle schede <Dati> è modificato autonomamente e per ogni valore assunto dal pH viene calcolata la concentrazione di tutte le specie presenti nella soluzione, dei gruppi di specie e le concentrazioni analitiche dei componenti. I valori di H immessi dall'utente e presenti nelle varie schede dei dati non vengono utilizzati. Infatti, H è durante uno scan di pH una variabile il cui valore è determinato dal pH imposto alla soluzione e che viene calcolata da WinComplex.

I risultati di uno scan di pH vengono visualizzati e trattati nello stesso modo che negli altri tipi di calcolo, eccetto che ciascun punto dello scan è identificato dal valore del pH imposto alla soluzione.

Uno scan di pH è usato principalmente per eseguire rappresentazioni grafiche della chimica che si svolge in una soluzione quando si modifica il suo pH, per esempio, grafici logaritmici AcidoBase dei leganti e dei cationi metallici. Questi sono costruiti accedendo alla scheda <Curve> e visualizzando nell'area grafica le curve di interesse in funzione del pH, spuntando gli appropriati CheckBox. Per stampare i grafici scegliere la voce <StampaGrafico> dal menù <File>.

Durante uno Scan di pH si possono calcolare anche le costanti condizionali delle reazioni primarie e delle reazioni dei cationi con l'indicatore (se presente), selezionando la voce <CalcolaCostantiCondizionali> del menù <DATI>. Poiché le costanti condizionali delle reazioni fra gruppi variano al variare del pH, i valori delle costanti condizionali varieranno durante uno scan di pH. Infatti, il calcolo delle costanti condizionali durante uno scan di pH serve proprio per rappresentare la loro variazione con il pH.

4. Trattamento degli equilibri eterogenei in WinComplex

Ispezionando le varie schede del gruppo <Dati> del <Pannello2> di WinComplex si potrà vedere che è possibile immettere come dati da usare nel calcolo la reazione di formazione e la relativa costante di equilibrio di numerosi solidi, formati per reazione fra i componenti assunti. Per default i solidi immessi non vengono considerati da WinComplex, che solo calcola, per ciascun solido, l'indice di insaturazione che può essere visto accedendo dopo un calcolo alla scheda <Modello> del gruppo <DataOutput> del <Pannello2> del <Form>. L'indice di insaturazione (IS) di un solido è una variabile che assume un valore maggiore di uno se la soluzione è sovratura rispetto al solido (e quindi all'equilibrio dalla soluzione è prevista la precipitazione del solido). Per contro, se l'indice di insaturazione di un solido è minore di uno, la soluzione è insatura e il solido non precipiterà dalla soluzione.

Per esempio, la riga: $\langle \text{Zn}^{2+} \rangle_1 \langle \text{OH}^- \rangle_2 \langle \text{s} \rangle$ $\text{LogK} = -12.48$ $\text{IS} = 3.80\text{E}+01$, della scheda <Modello>, significa che fra i dati è stato immesso il solido $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$, che il log della costante della reazione: $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{H}^+$ è -12.48 e che dalla soluzione calcolata è prevista la precipitazione dell'idrossido di zinco, in quanto il suo indice di insaturazione è 38.

Tuttavia, è possibile indicare a WinComplex che, qualora un soluzione risulti sovratura rispetto a un particolare solido, questo venga lasciato precipitare fino a ridurre il suo indice di insaturazione a uno (che corrisponde all'equilibrio fra il solido e la soluzione). Ciò si ottiene spuntando la voce <PrecipitaSolidi> del menù <Modo> della barra dei menù del <Form>. Questa scelta si applicherà a tutti i tipi di calcolo di cui WinComplex è capace. Lavorando con l'opzione <PrecipitaSolidi> spuntata, WinComplex depaupera la soluzione dei componenti del solido o dei solidi rispetto a cui la soluzione è sovratura e calcola la composizione analitica e di equilibrio della soluzione in equilibrio con i solidi precipitati (il sistema finale è in uno stato di equilibrio eterogeneo). Le concentrazioni analitiche calcolate dei componenti della soluzione sono specificate nella lista dei risultati da una riga del tipo <ConcAnCalc_componente x.xxE-yy mol/l>.

Quando un solido è precipitato dalla soluzione durante un calcolo, nella lista dei risultati appare il solido, a cui è attribuita una concentrazione di 1 mol/l. Per esempio, se nella lista dei risultati appare la riga: < C_(Zn²⁺)₁(OH⁻)₂(s) 1.00E+00 mol/l >, significa che dalla soluzione è stato precipitato Zn(OH)₂(s).

Nella scheda <Curve> del gruppo <DataOutput> viene anche creato un CheckBox con un'etichetta che indica il solido (per esempio, C_(Zn²⁺)₁(OH⁻)₂(s)). Se si spunta questo CheckBox, nell'area grafica appare una retta orizzontale, di ordinata zero, che indica i punti del calcolo in cui è stato precipitato il solido.

In alternativa alla voce <PrecipitaSolidi>, si può scegliere l'opzione <DissolviSolidi> del menù <Modo>. Se si lavora con questa opzione selezionata, WinComplex assume che, in contatto con la soluzione specificata nelle schede <Dati>, vi sia una quantità illimitata di ciascun solido immesso, e calcola la composizione della soluzione satura rispetto a ciascuno di questi solidi. Questa opzione può essere usata per calcolare la solubilità dei solidi in definite soluzioni. Come nel caso dell'opzione <PrecipitaSolidi>, fra i risultati sono indicati i solidi presenti all'equilibrio, a cui è attribuita una concentrazione di 1 mol/l, e sono calcolate le concentrazioni totali dei componenti nella soluzione satura, che sono specificate, nella lista dei risultati, da righe del tipo: <ConcAnCalc_componente x.xxE-yy mol/l >. Viene creato, anche in questo caso, un CheckBox, per ciascun solido presente all'equilibrio, nella scheda <Curve>. Se si spunta un CheckBox corrispondente ad un solido, nell'area grafica compare una retta orizzontale, di ordinata zero, che si estende su tutti i punti calcolati. Infatti, nel modo <DissolviSolidi>, per assunto, tutti i solidi presenti sono dissolti nella soluzione, fino a raggiungere l'equilibrio con la soluzione, che è arricchita dei componenti dei solidi dissolti.

Le opzioni <PrecipitaSolidi> o <DissolviSolidi> sono molto utili per prevedere gli effetti, sulla composizione della soluzione, della precipitazione o della dissoluzione di solidi, tuttavia, è bene immettere fra i dati un numero minimo di solidi (per esempio 1 o 2) la cui formazione si giudica particolarmente probabile, sulla base degli indici di insaturazione, calcolati da WinComplex, quando le opzioni <PrecipitaSolidi> o <DissolviSolidi> sono deselezionate. Infatti, il lavoro di calcolo aumenta all'aumentare del numero di solidi che precipitano dalla soluzione o si dissolvono nella soluzione.

Quando più solidi precipitano da una soluzione, esiste un problema circa l'ordine di precipitazione dei solidi che, può influenzare la composizione calcolata della soluzione. Per superare questo problema l'opzione <PrecipitaSolidi> può essere eseguita in due modalità (<Modo1> e <Modo2>) che si possono scegliere come sottomenù della voce <PrecipitaSolidi>. Nel <Modo1> i solidi sono precipitati nell'ordine del loro indice di insaturazione (il solido con indice di insaturazio-

ne più elevato è precipitato per primo, e quindi gli altri in ordine decrescente di indice di insaturazione). Nel <Modo2> il calcolo dell'ordine di precipitazione dei solidi è più complesso ed è basato su una procedura collaterale al calcolo principale.

5. How to

5.1 Simulare una titolazione di 25 ml di soluzione 0.01 molare di Zn^{2+} con Na_2H_2EDTA 0.02 molare, in un tampone 0.25 M di $NH_3 + 0.25$ M di NH_4^+ , in presenza di Nero Eriochromo T come indicatore.

1) Avviare WinComplex, fare click sul gruppo di schede <Dati> e quindi sulla scheda <Metalli> nel <Pannello2> del <Form>. Nella casella di testo del catione digitare la lettera "z", quindi scegliere Zn^{2+} dalla lista dei suggerimenti. Fare click sul bottone <NuovoMetallo>. Nei CheckBox delle reazioni di idrolisi viene immesso il meccanismo di idrolisi di Zn^{2+} estratto dal miniDataBase. Immettere nella casella numerica della concentrazione del catione 0.01.

2) Fare click sulla scheda <LegantePrimario> e nella casella di testo del simbolo del legante primario digitare la lettera "e" e scegliere dalla lista dei suggerimenti $EDTA^{4-}$. Fare click sul bottone <NuovoLegantePrimario>. Le reazioni di protonazione di $EDTA^{4-}$ e di formazione di complessi con Zn^{2+} sono estratte dal miniDataBase e immesse nei CheckBox delle reazioni predefinite del legante primario. Nella casella numerica della concentrazione del legante primario immettere 0.02 e in quella di H immettere 0.04.

3) Fare click sulla scheda <Tampone>, e nella casella di testo del simbolo del tampone digitare la lettera "n", e scegliere dalla lista dei suggerimenti NH_3 . Fare click sul bottone <NuovoTampone>. Le reazioni di NH_3 con H^+ e Zn^{2+} sono estratte dal miniDataBase e immesse nei CheckBox delle reazioni predefinite del tampone. Nella casella numerica della concentrazione del tampone immettere 0.5 e nella casella di H (posta immediatamente sotto) immettere 0.25.

4) Fare click sulla scheda <Indicatore>, e nella casella di testo del simbolo dell'indicatore digitare la lettera "n", e scegliere dalla lista dei suggerimenti NET^{3-} . Fare click sul bottone <NuovoIndicatore>. Le reazioni di NET^{3-} con H^+ e Zn^{2+} sono estratte dal miniDataBase e immesse nei CheckBox delle reazioni predefinite dell'indicatore. Nella casella numerica della concentrazione dell'indicatore immettere 0.00001 e nella casella di H (posta immediatamente sotto) immettere 0.

Nel <Pannello1> del <Form> fare click sul gruppo di schede <TitolazioniConLegantePrimario> e quindi selezionare la scheda <TitolazioneVolumetrica>. Immettere nelle caselle numeriche appropriate 25, per il volume della buretta, 0.2

per la minima aggiunta di titolante e 25 per il volume di soluzione titolata. Avviare la titolazione facendo click sul bottone <TitolaConLegantePrimario>.

5) I dati calcolati dopo ogni aggiunta di 0.2 ml di $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 0.02 M a 25 ml di soluzione 0.01 M di Zn^{2+} scorrono nella scheda <Titolazione> del gruppo <Dati>, che è aperta automaticamente da WinComplex. Si potranno osservare una gran quantità di numeri, poiché nella soluzione sono presenti numerose specie e per ogni punto vengono calcolate e visualizzate le concentrazioni di tutte le specie, le concentrazioni analitiche dei componenti, H, le concentrazioni dei gruppi di specie, etc...

6) Selezionare dal menù <DATI> la voce <CalcolaCostantiCondizionali>. Vengono calcolate e visualizzate le costanti condizionali (calcolate come costanti di dissociazione) delle reazioni fra gruppi che hanno luogo nella soluzione. Per vedere la composizione dei gruppi fare click sulla scheda <Gruppi>.

7) Fare click sulla scheda <Curve> e selezionare la curva che si desidera visualizzare nell'area grafica. Per esempio, spuntare i CheckBox con etichette $[\text{Zn}^{2+}]'$ e $[\text{EDTA}^{4-}]'$. Vengono mostrate le curve di titolazione $\log[\text{Zn}']$ e $\log[\text{EDTA}']$ in funzione di V . Selezionare dal menù <StileGrafico> la voce <Polilinea> per vedere solo le curve senza i punti.

8) Per vedere il punto di transizione dell'indicatore, spuntare il CheckBox con etichetta $\langle [\text{Zn}^{2+}(\text{NET}^{3-})_1]' = [\text{Zn}^{2+}]' + [\text{NET}^{3-}]' \rangle$. Viene tracciata una curva rappresentante $-\log(\beta')$ della reazione del NET con lo zinco calcolata nei vari punti della titolazione.

9) Per vedere come si modifica il pH durante la titolazione spuntare il CheckBox con etichetta H^+ .

10) Per vedere l'indice di insaturazione dell'idrossido di zinco spuntare il CheckBox con etichetta $\langle (\text{Zn}^{2+})_1(\text{OH}^-)_2(\text{s}) \text{ IS} \rangle$.

////

5.2 Costruire il grafico logaritmico AcidoBase dell'EDTA 0.1 M.

1) Avviare WinComplex, fare click sul gruppo di schede <Dati> e quindi sulla scheda <LegantePrimario>. Nella casella di testo del simbolo del legante primario digitare la lettera "e" e scegliere dalla lista dei suggerimenti EDTA^{4-} . Fare click sul bottone <NuovoLegantePrimario>. Le reazioni di protonazione di EDTA^{4-} sono estratte dal miniDataBase e immesse nei CheckBox delle reazioni predefinite del legante primario. Nella casella numerica della concentrazione del legante primario immettere 0.1.

2) Nel <Pannello1> del <Form> fare click sul gruppo di schede <pH Scan>. Nella casella numerica <Delta pH> immettere 0.2. Avviare lo scan facendo click sul bottone <pH Scan>.

3) I dati calcolati dopo ogni variazione, di 0.2 unità di pH, del pH della soluzione 0.1 M di EDTA^{4-} scorrono nella scheda <Titolazione> del gruppo <Data-Output>, che è aperta automaticamente da WinComplex..

4) Fare click sulla scheda <Curve> e selezionare i CheckBox con etichette: <H⁺>, <OH⁻>, <EDTA⁴⁻>, <H(EDTA⁴⁻)>, <H₂(EDTA⁴⁻)>, <H₃(EDTA⁴⁻)>, <H₄(EDTA⁴⁻)>, <H₅(EDTA⁴⁻)>, <H₆(EDTA⁴⁻)>. Le curve del grafico appaiono nell'area grafica man mano che vengono selezionate.

5) Scegliere dal menù <StileGrafico> il modo in cui si preferisce visualizzare le curve del grafico.

6) Per inserire etichette nel grafico, spuntare la voce <AnnotaGrafico> del menù <Operazioni> e digitare o selezionare le etichette predefinite nella casella di testo che compare nell'area grafica. Spostare la casella delle annotazioni facendo click con il mouse nell'area grafica nel punto desiderato. Per trasferire l'annotazione dalla casella di testo al grafico fare doppio click nella casella di testo, oppure usare gli appositi bottoni nella barra degli strumenti. Infine deselezionare la voce <AnnotaGrafico>.

7) Stampare il grafico (comprese le annotazioni) scegliendo <StampaGrafico> del menù <File>. Eventualmente definire le dimensioni dell'area di stampa da stampare accedendo alla scheda <Opzioni>. Si troveranno due caselle numeriche il cui contenuto definisce le dimensioni dell'area di stampa lungo la direzione X e lungo la direzione Y.

////

5.3 Eseguire la simulazione della titolazione acidimetrica di 25 ml di NaOH 0.1 M con HCl 0.1 M, e viceversa.

1) Avviare WinComplex, fare click sul gruppo di schede <Dati> e quindi sulla scheda <Metalli>. Nella casella di testo del simbolo del metallo primario digitare "Cl", quindi copiare l'apice meno (-), e incollarlo in modo che nella casella del simbolo del metallo primario compaia "Cl⁻". Fare click su <NuovoMetallo>. Digitare nella casella numerica <ConcMetallo1, moli/l>, 0.1 e nella casella numerica <H(AcidoBaseForte) moli/l>, 0.1. Queste operazioni definiscono una soluzione 0.1 M di HCl.

2) Fare click sulla scheda <LegantePrimario>. Nella casella di testo del simbolo del legante primario digitare "Na", quindi copiare l'apice più (+), e incollarlo in

modo che nella casella del simbolo del legante primario compaia “Na⁺”. Fare click su <NuovoLegantePrimario>. Digitare nella casella numerica <ConcY, moli/l>, 0.1, e nella casella numerica <H moli/l (da HnY):>, - 0.1. Queste operazioni definiscono una soluzione 0.1 M di NaOH.

3) Nel <Pannello1> del <Form> fare click sul gruppo di schede <Titolazioni-ConMetalloPrimario> e quindi selezionare la scheda <TitolazioneVolumetrica>. Nella casella numerica <VolumeBuretta ml:> immettere 50, nella casella numerica <MinimaAggiunta ml:> immettere 0.2 e nella casella numerica <VolumeTitolato ml:> immettere 25. Avviare la titolazione facendo click sul bottone <TitolaConMetalloPrimario>.

4) Fare click sulla scheda <Curve> e selezionare i CheckBox con etichette: <H⁺> e <OH⁻>. Le curve di titolazione di una base forte con un acido forte appaiono nell'area grafica.

5) Nel <Pannello1> del <Form> fare click sul gruppo di schede <Titolazioni-ConLegantePrimario> e quindi selezionare la scheda <TitolazioneVolumetrica>. Nella casella numerica <VolumeBuretta ml:> immettere 50, nella casella numerica <MinimaAggiunta ml:> immettere 0.2 e nella casella numerica <VolumeTitolato ml> immettere 25. Avviare la titolazione facendo click sul bottone <TitolaConLegantePrimario>.

6) Fare click sulla scheda <Curve> e selezionare i CheckBox con etichette: <H⁺> e <OH⁻>. Le curve di titolazione di un acido forte con una base forte appaiono nell'area grafica.

////

5.4 Valutare la solubilità di AgCl(s) in NaCl 0.01 M.

1) Avviare WinComplex, fare click sul gruppo di schede <Dati> e quindi sulla scheda <Metalli>. Nella casella di testo del simbolo del metallo primario digitare “a”, quindi scegliere dalla lista dei suggerimenti Ag⁺. Fare click su <NuovoMetallo>. Digitare nella casella numerica <ConcMetallo1, moli/l>, un numero molto piccolo, ma comunque diverso da zero, per esempio 0.00000000000001, e nella casella numerica <H(AcidoBaseForte) moli/l>, digitare 0.0.

2) Nella lista delle reazioni di idrolisi di Ag⁺, deselezionare la reazione di formazione dell'idrossido di argento solido, che si suppone non precipiti quando AgCl(s) è dissolto in NaCl.

3) Fare click sulla scheda <LegantePrimario>. Nella casella di testo del simbolo del legante primario digitare “c”, e quindi scegliere dalla lista dei suggerimenti “Cl⁻”. Fare click su <NuovoLegantePrimario>. Digitare nella casella numerica

<ConcY, moli/l>, 0.01 e nella casella numerica <H moli/l (da HnY)>, 0.0. Queste operazioni definiscono una soluzione 0.1 M di NaCl (il sodio è irrilevante). Prego nota che nel CheckBox riservato ai solidi formati fra il legante primario e il metallo primario è ora presente la reazione di formazione di AgCl(s) e la relativa costante di formazione.

4) Dal menù <Modo> scegliere <DissolviSolidi>. Quindi accedere alla scheda <PuntoSingolo> del <Pannello1> e fare click sul bottone <CalcolaPunto>.

5) AgCl(s) viene dissolto nella soluzione fino a che è raggiunto l'equilibrio. Nella lista dei risultati la concentrazione totale di argento nella soluzione, che coincide con la solubilità di AgCl(s), è contenuta nella variabile <ConcAnCalc_Ag+>. Il risultato è mostrato nella lista dei risultati nel seguente modo: <ConcAnCalc_Ag+ 7.60E-07 mol/l>

6) Aprire la scheda <Curve> e spuntare, uno per volta, i vari CheckBox. Nell'area grafica appare un istogramma costituito da linee orizzontali, ciascuna delle quali rappresenta una specie nella soluzione. La linea rappresentante una data specie è tracciata a un'ordinata uguale al log della sua concentrazione. Il formato dell'istogramma rappresentante la soluzione cambia facendo doppio click nell'area grafica.

////

6. Descrizione dell'algoritmo di WinComplex

Come la maggior parte dei programmi per il calcolo di equilibrio computerizzato, WinComplex usa un algoritmo iterativo per risolvere un sistema di equazioni non lineari. Il sistema di equazioni non lineari è costituito dalle espressioni delle costanti di formazione di ciascuna specie formata per reazione fra i componenti (che sono i mattoni con cui le specie sono costruite attraverso reazioni di formazione, che decorrono con specificate costanti di equilibrio) e dal bilancio di massa di ciascun componente, compreso H⁺ (o OH⁻) che è sempre considerato un componente. Anche H₂O è sempre considerato un componente, ma il bilancio di massa dell'acqua non viene usato nel calcolo, ed è sempre assunto che l'attività dell'acqua sia unitaria. L'utente è sollevato dal problema della scelta dei componenti che sono predefiniti in WinComplex per semplificare l'uso del programma.

L'algoritmo matematico di WinComplex è dotato della logica per sostituire le espressioni delle specie, derivate dalla LAM applicata alle loro reazioni di formazione, nei bilanci di massa dei componenti. Il problema è quindi ridotto alla soluzione di un sistema di equazioni non lineari costituito da tante equazioni quanti sono i componenti. Il numero massimo di componenti in WinComplex è sette. Questo

limite è stato posto a causa dello spazio occupato nell'interfaccia del programma per l'input dei dati relativi alle reazioni fra i componenti. L'uso del programma mostrerà che avere la possibilità di simulare la chimica in una soluzione acquosa con sette componenti è sufficiente per la stragrande maggioranza delle situazioni di interesse pratico e analitico.

Il sistema, costituito da tante equazioni quanti sono i componenti, è risolto con il metodo di Raphson–Newton multidimensionale. Il metodo di Raphson–Newton inizia il calcolo con un valore iniziale delle concentrazioni di equilibrio di ciascun componente, e raffina questi valori iniziali attraverso un processo iterativo in cui, in ogni iterazione, viene calcolato un nuovo valore delle concentrazioni di equilibrio dei componenti. Il processo è terminato quando sono stati trovati valori delle concentrazioni di equilibrio dei componenti che soddisfano i rispettivi bilanci di massa, entro una certa tolleranza. Durante ogni iterazione, il metodo di Raphson–Newton richiede la soluzione di un sistema di equazioni lineari che, in WinComplex, è risolto con il metodo di eliminazione di Gauss.

Quando, il metodo di Newton–Raphson converge, converge molto rapidamente, e il tempo di calcolo è molto ridotto. Tuttavia, la convergenza non è garantita, e dipende in maniera critica dai valori iniziali assegnati alle concentrazioni di equilibrio dei componenti, quando l'iterazione è avviata. I valori iniziali dovrebbero essere i più vicini possibile a quelli finali. Il valore iniziale delle concentrazioni dei componenti è stimato automaticamente da WinComplex.

Tuttavia, in casi difficili, in cui metodo di Raphson–Newton non converge, è consentito all'utente di influenzare la scelta delle concentrazioni iniziali dei componenti. Ciò si fa accedendo alla scheda <Opzioni>, del <Pannello2> del <Form>, e facendo click sul bottone <Attiva Fattori di Controllo del Calcolo>. Nella scheda <Opzioni> sono attivate due caselle a contenuto numerico etichettate rispettivamente <FattoreH> e <FattoreS>, che hanno come valori di default $1E-15$ e $1E-200$, rispettivamente. Il <FattoreH> controlla la concentrazione di H^+ all'inizio dell'iterazione e non dovrebbe in nessun caso essere posto inferiore a $1E-15$ o superiore a 1 in quanto, molto difficilmente, una soluzione può avere $pH > 15$ o $pH < 0$. Il valore immesso dovrebbe essere il più vicino possibile alla concentrazione di H^+ nella soluzione all'equilibrio. Analogamente il <FattoreS> controlla la concentrazione iniziale delle altre specie e il valore di default ($1E-200$) è da considerarsi un valore minimo, che deve essere aumentato in casi difficili (di molti ordini di grandezza per ogni tentativo).

Nell'immettere nuovi valori del <FattoreH> e <FattoreS> nelle caselle numeriche attenersi al formato numerico "x.xxE-yy" o "x.xxE-yy".

La modifica del <FattoreH> e del <FattoreS> da parte dell'utente può determinare la non convergenza dell'algoritmo anche in casi che prima della modifica risultavano convergere. Per ripristinare la situazione di default, riavviare il programma.

Una migliore e più semplice strategia in casi difficili è di aumentare il numero di iterazioni. Ciò può essere fatto modificando il contenuto della casella numerica <Iterazioni> della <BarraDeiComandi> nel <Pannello3> del <Form>.

Se si sceglie il modo di operazione <PrecipitaSolidi> del menù <Modo>, il calcolo è prima eseguito assumendo che i solidi non precipitano dalla soluzione, per verificare se la soluzione è sovrasatura rispetto a qualcuno dei solidi immessi dall'utente. In caso affermativo, il solido sovrasaturato è trasformato in un componente di concentrazione costante e unitaria, attraverso una trasformazione della base dei componenti, e uno dei componenti predefiniti è trasformato in specie. Tale trasformazione della base dei componenti riduce di una unità il numero delle incognite e delle equazioni da risolvere. La subroutine principale di calcolo di WinComplex è quindi chiamata con questo nuovo set di componenti. Questa operazione di trasformazione della base dei componenti è ripetuta fino a che tutti i solidi considerati hanno un indice di insaturazione unitario o minore di uno.

Nel modo di operazione <DissolviSolidi>, è imposto che tutti i solidi immessi dall'utente, nelle schede <Dati>, siano presenti all'equilibrio, e, quindi, la trasformazione della base dei componenti è eseguita immediatamente, e la subroutine principale è chiamata con questa nuova base, in cui ciascun solido è diventato un componente con una concentrazione fissa di 1, ed altrettanti componenti sono diventati specie.

È evidente che il numero massimo di solidi che si possono precipitare o dissolvere in una soluzione deve essere inferiore al numero di componenti, in modo che vi sia almeno un componente variabile e un'equazione da risolvere. Ciò è garantito in WinComplex, in quanto è impossibile immettere un numero di solidi pari al numero dei componenti. È comunque consigliabile tenere a un minimo il numero di fasi solide da dissolvere o da precipitare, considerando il problema da risolvere da un punto di vista chimico.

L'algoritmo di WinComplex è asimmetrico rispetto al catione considerato come primario e al legante primario, poiché questi sono usati come titolanti nei tipi di calcolo che implicano una titolazione e come variabili indipendenti negli scans di pL e di pM. Per il resto, l'algoritmo e l'interfaccia sono perfettamente simmetrici, e la designazione di un legante come tampone, legante ausiliario o indicatore non ha alcun significato per l'algoritmo. Quindi, si può immettere un qualunque altro legante al posto, per esempio, dell'indicatore o del tampone. La sostituzione

dell'indicatore con un legante ausiliario è utile per eseguire calcoli di soluzioni che contengono due leganti ausiliari (il che può accadere in un certo numero di casi pratici).

Adattando opportunamente l'input, specialmente il valore di H immesso in ogni scheda <Dati>, si possono eseguire titolazioni AcidoBase, di singoli acidi o singole basi, o di miscele di acidi e basi. Si possono anche simulare titolazioni di precipitazione di singoli anioni o di miscele di anioni, spuntando la voce <PrecipitaSolidi> del menù <Modo>.

7. Installazione di WinComplex

WinComplex è stato sottoposto dall'autore a un testing limitato, ed errori possono essere presenti nel miniDataBase o nell'algorithm.

Prego informare l'autore (frsalvat@unina.it) per eventuali problemi e per delucidazioni sull'uso del programma e per risolvere problemi di installazione.

Poiché il programma ha bisogno di prerequisiti (WindowsInstaller3.1 e .NET Framework3.5 SP1), che potrebbero non essere installati sul computer, è bene che l'installazione avvenga mentre il computer è collegato a Internet, in modo che eventuali prerequisiti mancanti possano essere automaticamente scaricati dal sito della Microsoft Corporation.

WindowsInstaller3.1 e .NET Framework3.5 SP1 possono anche essere scaricati e installati separatamente dal sito:

<http://www.microsoft.com/downloads/en/default.aspx>

Dopo l'installazione accedere al Pannello di Controllo di Windows e nelle <Opzioni Internazionali> selezionare una lingua anglosassone (per esempio Inglese Regno Unito) in modo che il punto (.), e non la virgola (,), venga riconosciuto come separatore dei decimali. Continui messaggi di errore quando si avvia WinComplex e si procede a un calcolo indicano che la lingua, selezionata nelle <Opzioni Internazionali> del Pannello di controllo, usa la virgola come separatore dei decimali, che è presentemente una convenzione desueta.

////

INDICE ANALITICO

- α_M , 107, 187, 191
- α_L , 108, 181, 191
- α_{MLn} , 109, 285, 191
- $\alpha_{M(OH)}$, 106, 199
- $\alpha_{M(Q)}$, 107, 223
- β_m , 49, 55
- β_m' , 106
- β_x , 29, 107, 121
- β_{mx} , 29, 39
- β_{mxn} , 49
- β_{xn} , 109
- ξ , 169, 233 (vedi csi)
- 2,3-dimercaptopropanolo, 157, 161
- 3,3'-dimetilnaftidina, 248, 283
- 8-idrossichinolina, 10, 13, 19
- acidi
 - di Brönsted, 11, 26
 - di Lewis, 11
- acidi poliamminocarbossilici, 64, 163
- acido ascorbico, 269, 276, 281, 284
- acido forte non complessante, 88
- acido N-(2-amminoetil) imminodiacetico, 62
- acido salicilico, 223, 289
- acido sulfosalicilico, 223, 289
- acqua infinitamente pura, 24
- acquocomplessi, 25
- Ag⁺, 157
 - sostituzione con nickel, 204, 277
 - titolazione con ammoniaca, 168
- agente demascherante, 265, 268, 271
- agente mascherante, 151, 157, 181
- Al³⁺,
 - determinazione, 248
 - solubilità della gibbsite, 42
 - complessi misti Al(OH)_xEDTA, 182
- alcol polivinilico, 282
- alogenuri, 17, 43, 97, 251
- amminoacidi, 61
- ammoniaca,
 - grafico logaritmico AcidoBase, 44
 - grafico log $\alpha_{M(NH_3)}$, 200
- ammonio acetato, 209, 280
- ammonio purpurato, 288
- analisi chimica gravimetrica classica, 13
- analita, 163
- anelli eterociclici, 61,
 - a cinque o sei termini, 19
- anidride carbonica, 275
- arancio xilenolo, 67, 223, 289
- atomo donatore, 9
- attività nucleofila, 9
- Ba²⁺, 251, 281
- basi di Lewis, 9
- bayerite, 41
- Bi³⁺, 154, 227, 247, 282
 - grafico dei gruppi, 152
- bifluoruro acido di ammonio, 125, 280
- blocco dell'indicatore, 221, 269, 275
- Ca²⁺, 176, 250,
 - costanti condizionali, 194
 - grafico dei gruppi, 156
 - grafico logaritmico AcidoBase, 188
 - titolazione con EDTA, 208, 210, 260, 282
 - titolazione con EGTA, 262
 - titolazione per sostituzione, 203, 250
- calcolo della quantità di metallo, 276
- calcolo delle costanti condizionali, 109, 119, 217
- calcon, 251, 268, 282
 - grafico logaritmico AcidoBase, 224
- calmagite, 227, 231, 288
 - grafico logaritmico AcidoBase, 220
- carbonato, 17, 278
- catione primario, 139, 146
- cationi interferenti, 157, 171
- Cd²⁺, 284
 - mascheramento con cianuro, 157

- CDTA, 66
grafico logaritmico AcidoBase, 176
chelati, 18, 20, 55, 64
cianuro (CN⁻), 157, 161, 271, 274, 276
mascheramento del cadmio, 158
mascheramento del nickel, 133
cisplatino, 14
citrato, 161, 281
come agente mascherante, 271
clorocomplessi di Hg²⁺, 69, 74, 100
clorocomplessi di TI³⁺, 99
cobalto nitrito di potassio, 277
coefficienti alfa, 109
calcolo dei coefficienti alfa, 119
coloranti azoici, 223
complessi, 9
acidi, 82, 120, 183, 188
basici, 82, 120, 183, 188
chelati policiclici, 58
geometria, 15
misti, 82, 91, 109
componenti, 23
composizione analitica, 23
composto di coordinazione, 9
contaminazione delle soluzioni, 274
costante assoluta di formazione, 106, 119
costante condizionale, 106, 109
effetto dell'idrolisi del catione, 187
effetto protonazione del legante, 179
effetto dei complessi acidi e basici, 183
effetto dei leganti ausiliari, 197
effetto combinato, 191
relazione fra costanti condizionali e
assolute, 109
calcolo, 119
costante di formazione, 29, 49
costante di idrolisi, 29
costanti graduali di formazione, 54
CPDTA, 65
csi (ξ), 169, 232
csi max (ξ_{max}), 232
csi segnato (ξ'), 232
Cu²⁺,
grafico logaritmico AcidoBase, 30, 32
amminocomplessi, 49, 78, 87, 200
retrotitolazioni con Cu²⁺, 247, 283
curva di titolazione, 165, 205
calcolo della curva di titolazione, 205
determinazione in sequenza di Ca + Mg, 282
determinazioni indirette, 251
di cloruro, bromuro e ioduro, 251
di potassio, 277
di fosfato, 252
di solfato, 252
dimetilgliosima, 13, 151
DTPA, 68, 273
grafico logaritmico AcidoBase, 172
durezza dell'acqua, 250, 261, 260, 262,
269, 284
eccesso analitico dei protoni, 24
EDTA,
costanti di dissociazione acida, 45
costanti condizionali, 190-196
grafico logaritmico AcidoBase, 46, 174
soluzioni standard, 273, 277
standardizzazione, 278, 279
struttura complessi, 64
EEDTA, 66
effetti entalpici, 53
effetti entropici, 53
effetto chelante, 55, 59, 175
effetto dei leganti ausiliari, 197
EGTA, 144, 263
grafico logaritmico AcidoBase, 178
elettrodo ionoselettivo al calcio, 261, 274
elettrofili, 9
elettroni solitari, 9, 16, 18
en. vedi etilendiammina
errore di titolazione
errore sistematico di titolazione, 231,
233, 245, 259
sotto il controllo dell'indicatore, 232
sotto il controllo della buretta, 232
eteri corona, 22

- etilendiammina (en), 20, 50, 55, 94
 Fe³⁺, 11, 157, 267
 costanti condizionali, 192
 complesso con ossalato, 19
 determinazione, 269, 283
 grafico logaritmico AcidoBase, 38, 186
 ferrocianuro/ferricianuro, 248, 283
 fluoruro, 126, 159, 280
 formaldeide, 271
 fosfato, determinazione indiretta, 252
 ftaleine, 223
 Ga³⁺, 161, 247, 283
 gibbsite, 41
 glicina (Gly), 60,
 calcolo concentrazioni di gruppo, 111
 istogramma complessi Ni²⁺ – Gly, 116
 glicolonitrile, 271
 grafici di distribuzione, 69
 dei cloro complessi di Hg²⁺, 74
 grafico di Ringbom, 195, 198
 gruppi di specie chimiche, 81, 103
 gruppi complessi, 83
 gruppi ML_n^r, 83, 183
 gruppo L', 83, 179
 gruppo M', 81, 187
 calcolo concentrazioni di gruppo, 110
 HEDTA, 68
 heme, 11
 Hg²⁺, 69
 costanti condizionali, 196
 grafico logaritmico AcidoBase, 34, 36
 meccanismo di idrolisi, 33
 titolazione con cloruro, 167
 IDA, 62, 173
 idrolisi, 27, 35
 idrossocomplessi, 25, 27, 29, 39, 187
 indicatori metallocromici, 215
 punto di transizione, 219, 223, 243
 sensibilità, 221
 interlocked, 58, 61
 ioduro, come mascherante di Hg²⁺, 161
 ionofori, 61
 K⁺, determinazione indiretta, 377
 K₂MgEDTA × 5H₂O(s), 203, 250, 285
 LAM (Legge di Azione di Massa), 29, 106
 legame covalente di coordinazione, 9
 legante a ponte, 17, 18, 27, 56
 legante esterno, 48, 75
 legante polidentato, 21, 55, 173
 legante primario, 77, 82
 leganti ausiliari, 77, 82, 107, 197
 leganti, 9, 11
 mascheramento di una reazione, 151, 293
 per controllo del pH, 153, 265
 con agenti mascheranti, 157, 268
 meccanismo di idrolisi, 31, 35
 meccanismo formazione di complessi, 49,
 75,
 primario, 80, 101
 segnato, 101
 Metaftaleina, 289
 Mg²⁺, 146, 195
 sensibilità del NET per Mg²⁺, 229
 sensibilità della calmagite per Mg²⁺, 231
 errore di titolazione, 237
 retrotitolazione con Mg²⁺, 244, 280
 determinazione, 259, 271, 281
 soluzione standard, 284
 Mn²⁺, 281
 modi di coordinazione, 14, 18
 MS Excel, 123, 206
 muresside, 203, 225, 251, 282
 grafico logaritmico AcidoBase, 222
 Na₂ZnEDTA, 277, 285
 Nero Eriocromo T (NET), 225, 234, 241,
 244, 252, 264, 271, 279
 grafico logaritmico AcidoBase, 214
 Ni²⁺, 50, 58, 114, 133, 157, 200, 274
 grafici dei complessi Ni²⁺ – en, 94, 96
 determinazione, 251, 283
 sostituzione di Ag⁺, 251, 377
 costanti condizionali Ni – Gly, 119
 NTA, 63
 numero di coordinazione (M), 14, 26

344

- PAN, 285, 288
grafico logaritmico AcidoBase, 228
retrotitolazioni con Cu^{2+} , 247, 269, 283
- Pb^{2+} , 161, 271, 281
- pendenza della curva di titolazione, 169, 231, 233, 243
- polinucleari, 17, 27, 48, 187
- porfirina, 21, 60
- precisione della buretta, 232
- procedure di titolazione, 281, 282, 284
- punto di arresto, 232
- punto equivalente, 165
calcolo del punto equivalente, 212
- reazione AcidoBase secondo Lewis, 9
- reazione di protonazione, 43, 108, 177, 216
- reazioni collaterali, 79, 82, 177, 197
- reazioni di formazione di complessi, 27, 43
primarie, 79
- reazioni di idrolisi, 27
- reazioni di sostituzione, 48
- reazioni fra gruppi, 101
- retrotitolazioni, 202, 239
- risolutore di MS excel, 122, 206
- risoluzione di miscele di cationi, 263
 $\text{Zn} + \text{Mg}$, 267
- scan di pH, 35
grafici logaritmici AcidoBase, 214 – 228, 172 – 188
- scan di pL a pH costante, 93, 94 – 100
- scan di pL, 75
grafici logaritmici dei gruppi, 84, 86, 90
- sensibilità dell'indicatore, 221
- sfera di coordinazione, 15, 53
- solfato, determinazione indiretta, 251
- soluzione standard di zinco, 279, 284
- soluzioni standard di cationi metallici, 284
- soluzioni standard di EDTA, CDTA, ..., 277
- speciazione, 23
- specie, 23
- Sr^{2+} , 281
- sulfonftaleine, 223
- tampone $\text{CH}_3\text{COOH} | \text{CH}_3\text{COO}^-$, 280
- tampone $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ di pH = 10, 279
- tamponi, 279
- tartrato, 271, 281
- terre rare, 281, 283
- tiron, 11, 223
- titolante, 163
- titolato, 163
- titolazione complessometrica, 163
- titolazione del calcio con EGTA, 194, 262
- titolazione diretta, 201, 205, 281
- titolazione per sostituzione, 203, 285
- titolazioni simultanee, 255
calcio + magnesio, 260, 282
zinco + magnesio, 264, 267
piombo + magnesio, 270, 272
- titolazioni visuali, 213
- Ti^{3+} ,
grafico dei clorocomplessi, 98
titolazione con cloruro, 166
- TMDTA, 65
- trietanolammina, 157, 161, 276, 281
- TTHA, 68
- valore massimo delle costanti condizionali, 191
- violetto pirocatecolo, 223, 281, 282
grafico logaritmico AcidoBase, 226
- volume equivalente, 165, 234, 243, 276
- WinComplex, 311
- Zn^{2+} , 50, 89, 144, 189
amminocomplessi, 200
complessi misti $\text{Zn}(\text{OH})_2\text{EDTA}$, 180
costanti condizionali, 190
demascheramento, 271
grafici dei gruppi, 90, 92
grafico logaritmico AcidoBase, 184
mascheramento, 157, 268
retrotitolazione, 268, 283, 315
titolazione con EDTA, 236
titolazione in presenza di Mg, 264, 267

