

DISTRIBUZIONE DEGLI IONI METALLICI

Table 6.1. Representative Concentrations of Some Dissolved Heavy Metals in Natural Waters

Area	Cu (nM)	Zn (nM)	Cd (nM)	Pb (nM)	References
U.S. East Coast rivers	17	13	0.095	0.11	Windom et al. (1991)
Mississippi River	23	3	0.12	—	Shiller and Boyle (1987)
Amazon River	24	0.3–3.8	0.06	—	Shiller and Boyle (1987)
Lake Constance	5–20	15–60	0.05–0.1	0.2–0.5	Sigg et al. (1982)
Lake Michigan	10	9	0.17	0.25	Shafer and Armstrong (1990)
Lago Cristallina ^a	5	30	0.5	3	Sigg (1993, personal communication)
Pacific Ocean	0.5–5	0.1–10	0.01–1	0.005–0.08	Bruland and Franks (1983)
Rainwater ^b	10–300	80–900	0.4–7	10–200	Sigg (1993, personal communication)

^aAlpine lake at 2200 m altitude in the southern Swiss Alps. Its dissolved Al(III) concentration at pH 6 is 600 nM.

^bAs measured near Zürich, Switzerland.

Source: Sigg (1994).

Tabella 6.1 da Stumm & Morgan. Concentrazioni rappresentative di ioni metallici in alcune acque naturali

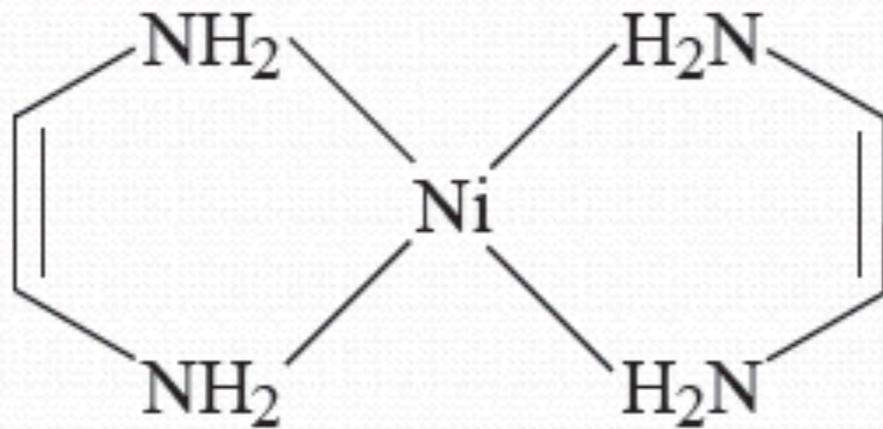
PERCHE LO STUDIO DELLA SPECIAZIONE E' COSI' IMPORTANTE ?

- La disponibilità biologica (biodisponibilità dei metalli e i loro effetti fisiologici e tossicologici dipendono dalle specie presenti
 - **Esempio:** CuCO_3^0 , Cu(en)_2^0 , e Cu^{2+} influenzano differenzialmente la crescita delle alghe
 - **Esempio:** il metilmercurio (CH_3Hg^+) che si forma nei processi biologici, è cineticamente inerte e passa facilmente attraverso la membrana cellulare. In quanto tale è significativamente più tossico delle forme inorganiche
- La solubilità e la mobilità degli ioni metallici dipendono dalla speciazione.

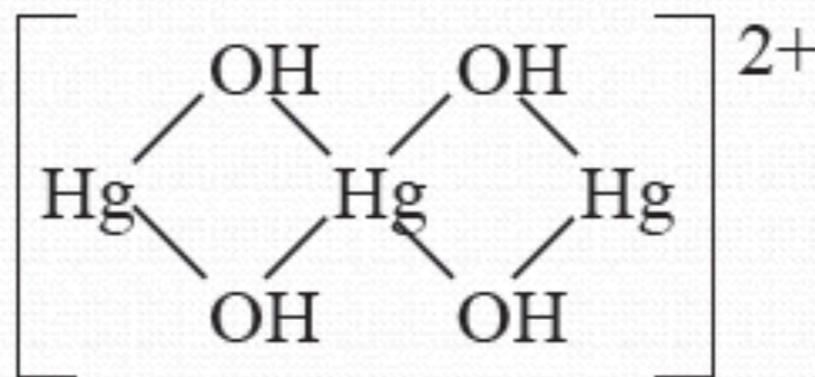
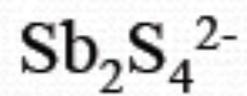
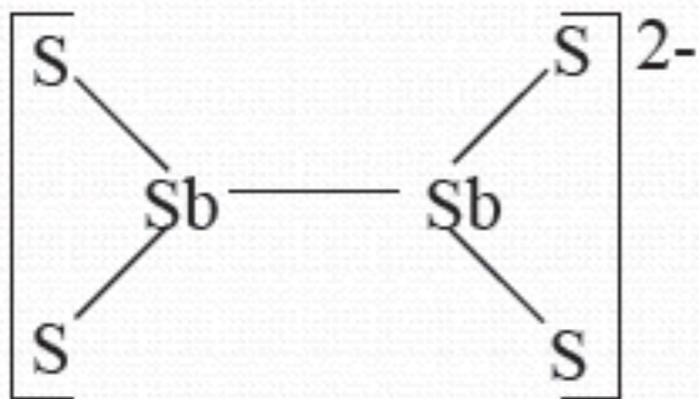
DEFINIZIONI

- *Composto di coordinazione (complesso)* – composto neutro, anionico o cationico costituito da un atomo o ione metallico centrale (accettore di doppietti elettronici) legato a uno o più anioni o molecole (donatori di doppietti elettronici). Il legame può essere prevalentemente elettrostatico o covalente.
- *Atomo centrale* – l'atomo o catione metallico.
- *Legante* – l'anione o la molecola con cui il metallo forma il complesso.
- *Legante multidentato* – un legante con più di un sito di legame.
- *Chelazione* – formazione di complessi con leganti multidentati.
- *Complessi multi- o poli-nucleari* – complessi con più di un atomo metallico centrale.
- *Numero di coordinazione* – numero totale di leganti che circondano uno ione metallico.

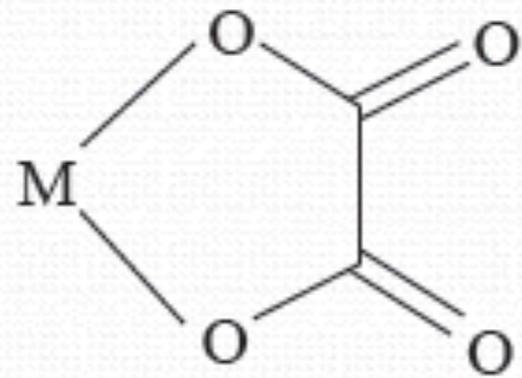
CHELAZIONE



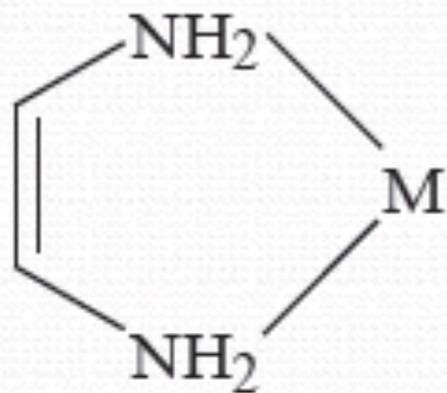
COMPLESSI POLINUCLEARI



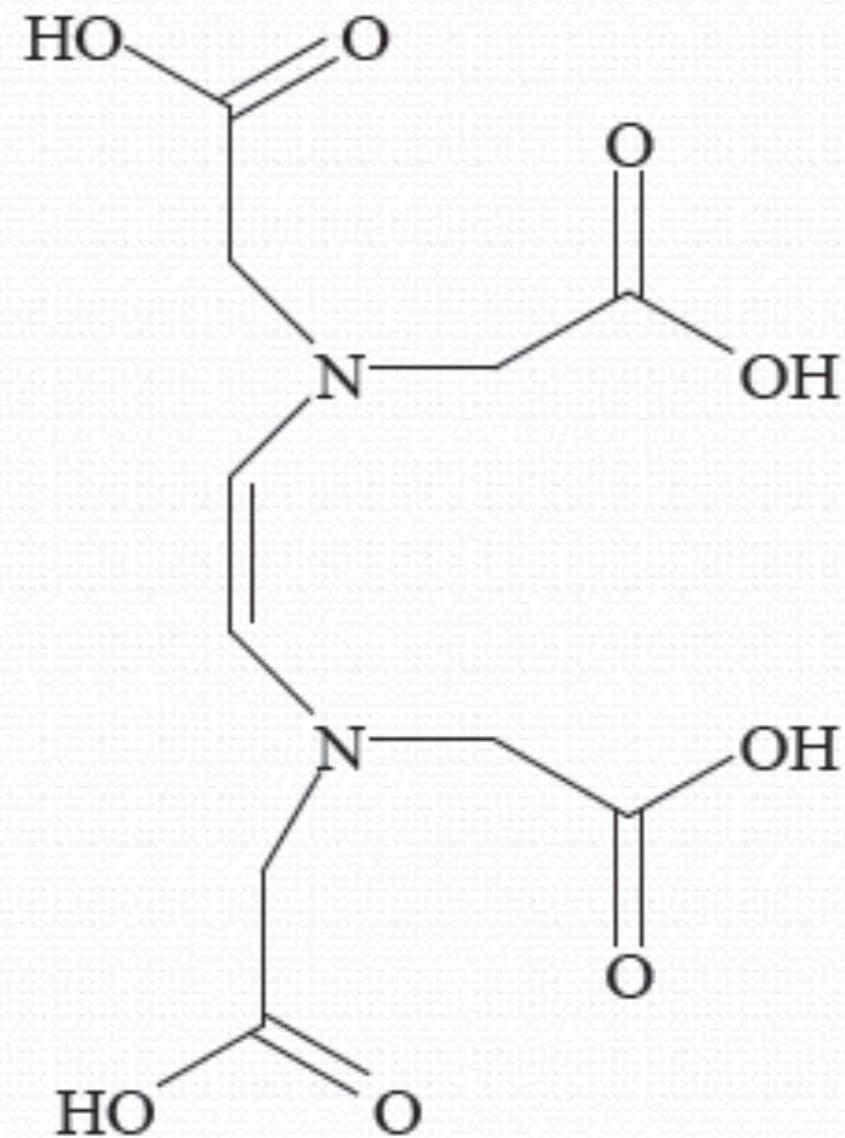
LEGANTI MULTIDENTATI



ossalato (bidentato)



Etilendiammina (bidentata)



Acido etilendiamminotetracetico
o EDTA (esadentato)

COPPIE IONICHE E COMPOSTI DI COORDINAZIONE

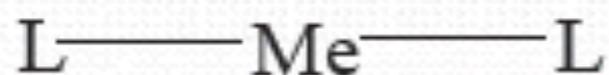
• COPPIE IONICHE

- Formati solo per attrazione elettrostatica
- Gli ioni sono spesso separati da molecole d'acqua di coordinazione
- specie a vita breve
- Geometria non definita
- Anche chiamati complessi a sfera esterna

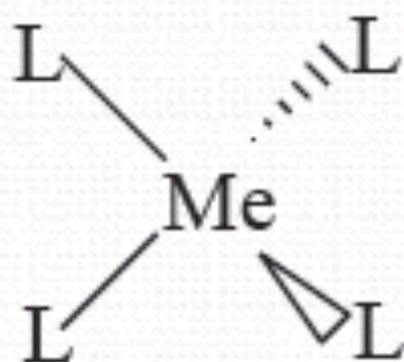
• COMPOSTI DI COORDINAZIONE

- Grande componente covalente nel legame
- Leganti e metallo legati direttamente
- Specie a lunga vita
- Geometria definita
- Anche chiamati complessi a sfera interna

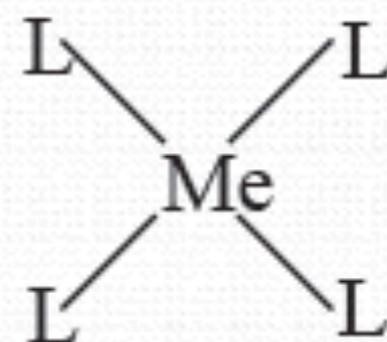
NUMERI DI COORDINAZIONE



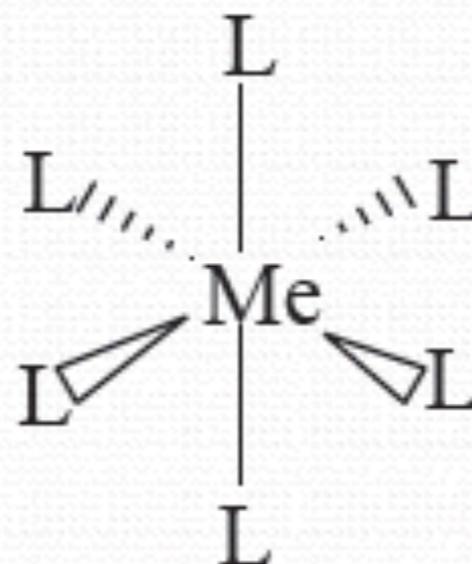
CN = 2 (lineare)



CN = 4 (tetraedrico)



CN = 4 (quadrato planare)

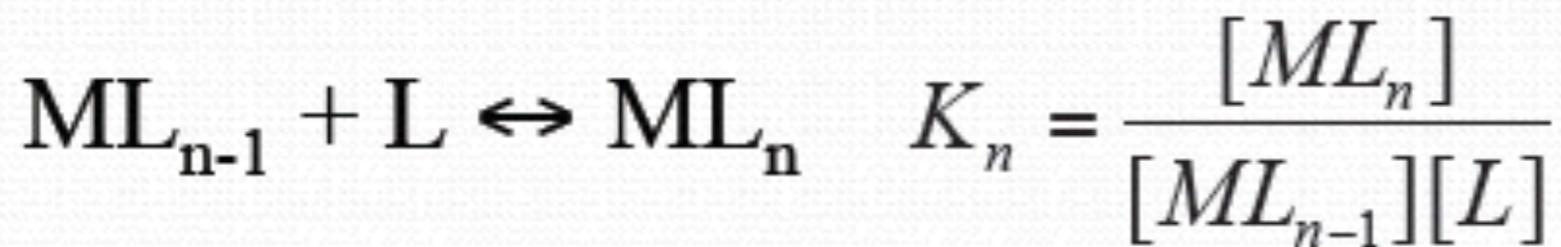
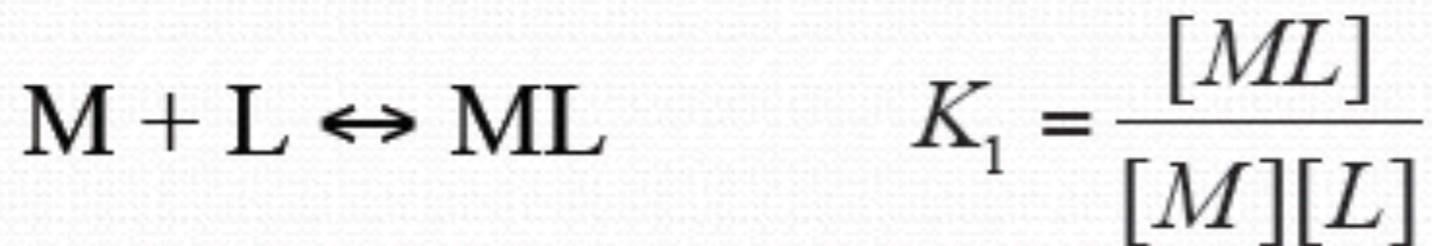


CN = 6 (ottaedrico)

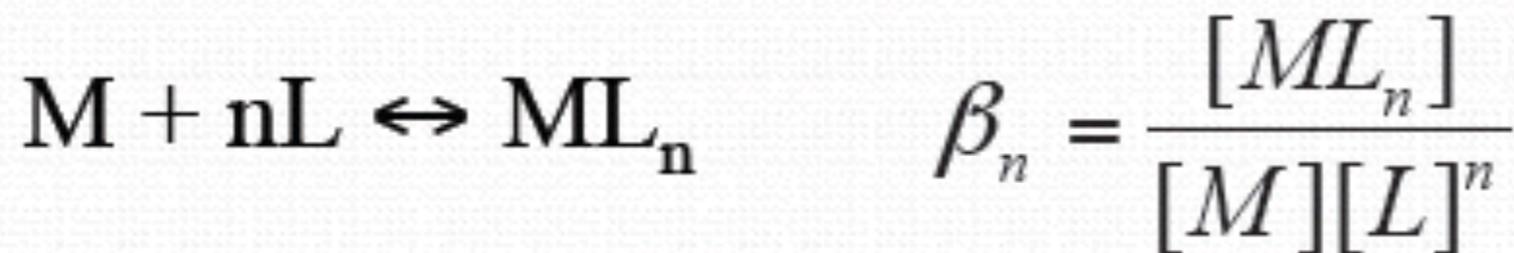
I numeri di coordinazione 2, 4, 6, 8, 9 e 12 sono i più comuni per i cationi

COSTANTI DI STABILITA' (O DI FORMAZIONE)

Costanti singole

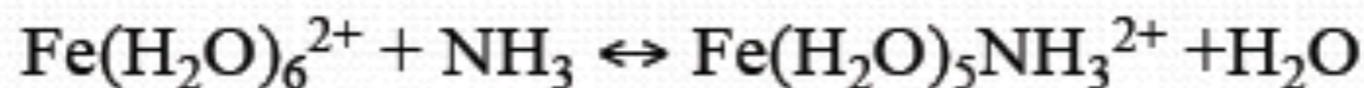


Costanti cumulative



$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdots K_n$$

COSTANTI DI STABILITA' (O DI FORMAZIONE)



$$K_1 = \frac{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NH}_3^{2+}]}{[\text{NH}_3][\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]}$$



$$K_2 = \frac{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{NH}_3][\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)^{2+}]}$$

.....



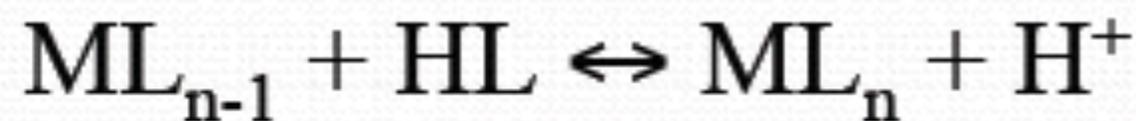
$$\beta = \frac{[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}{[\text{NH}_3]^6[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]}$$

$$\beta = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdots K_6$$

COSTANTI DI STABILITA' (O DI FORMAZIONE)

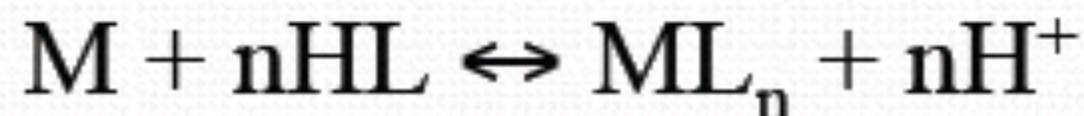
Per un legante protonato si ha:

Costante singola



$$*K_n = \frac{[ML_n][H^+]}{[ML_{n-1}][HL]}$$

Costante cumulativa

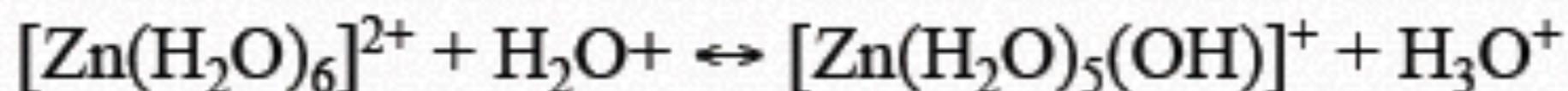


$$*\beta_n = \frac{[ML_n][H^+]^n}{[M][HL]^n}$$

Più grande è il valore della costante di formazione, maggiore sarà la stabilità del complesso e quindi maggiore sarà la proporzione di complesso formato rispetto allo ione libero.

IDROLISI DI IONI METALLICI

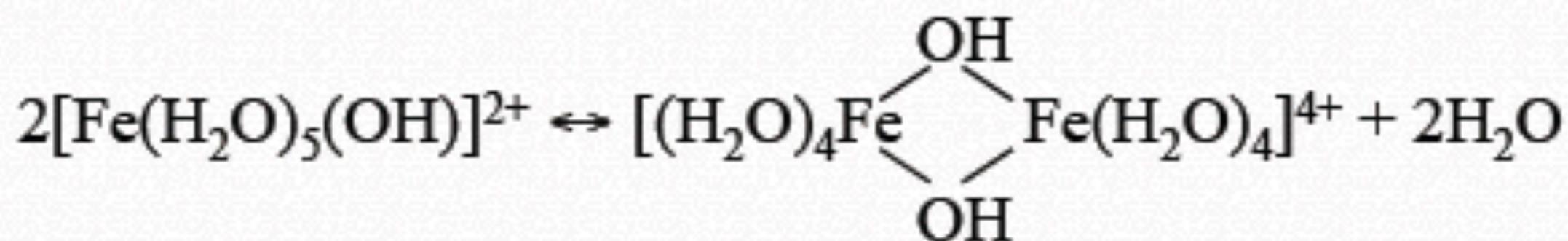
- L'acqua legata ad uno ione metallico aumenta la sua acidità.
- Per idrolisi di uno ione metallico si intende l'equilibrio di dissociazione acida dello ione metallico in soluzione acquosa.



- L'acidità dello ione metallico *aumenta* all'aumentare del *rapporto carica/raggio* (z/r).

IDROLISI DI IONI METALLICI

- L'idrolisi di uno ione metallico può anche produrre *specie polinucleari* (specialmente ad alte concentrazioni).



- Anche se lo studio di queste specie è *molto difficile*, è ormai dimostrato che la maggior parte degli ioni metallici può dare prodotti di idrolisi polinucleari.
- La cinetica di idrolisi mononucleare è in genere molto veloce, mentre la formazione di specie polinucleari è lenta.

SPECIAZIONE DI IONI METALLICI

- L'intervallo di concentrazione dei più comuni **leganti** nelle **acque dolci** è dato dalla seguente tabella:

Table 6.4. Concentration Range of Some Ligands in Natural Waters (log conc. (M))

	Fresh Water	Seawater
HCO_3^-	-4 to -2.3	-2.6
CO_3^{2-}	-6 to -4	-4.5
Cl^-	-5 to -3	-0.26
SO_4^{2-}	-5 to -3	-1.55
F^-	-6 to -4	-4.2
$\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ (anoxic conditions)	-6 to -3	—
Amino acids	-7 to -5	-7 to -6
Organic acids	-6 to -4	-6 to -5
Particle surface groups	-8 to -4	-9 to -6

SPECIAZIONE DI IONI METALLICI

- In molti casi si hanno leganti antropogenici come EDTA e NTA. Per esempio, nei fiumi svizzeri NTA e EDTA sono presenti in concentrazioni comprese tra 10^{-7} e 10^{-8} M.
- La complessazione con ioni SO_4^{2-} è piuttosto aspecifica e corrisponde principalmente a interazioni elettrostatiche ($\text{M} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{MSO}_4$ $\log K$ 1-3).
- Differenze significative si hanno invece per metalli diversi nella complessazione con Cl^- e CO_3^{2-} . Ad esempio gli ioni di metalli alcalini e alcalino-terrosi formano prevalentemente coppie ioniche con lo ione carbonato, mentre ioni quali Cd, Zn, Cu(II), Pb ecc. formano dei complessi metallo-carbonato stabili.

