

BOX 10.2

Il colore dei composti di coordinazione

I composti di coordinazione dei metalli di transizione mostrano una grande varietà di colori; queste sostanze, dunque, possiedono elettroni che possono effettuare salti energetici indotti dalle radiazioni del visibile.

Questo fenomeno si spiega, almeno in parte, in base alle interazioni fra gli orbitali d dello ione del metallo e gli orbitali dei leganti (molecole come H_2O , NH_3 oppure ioni come CN^- , NO_2^- , SCN^- , e così via), che sono determinanti anche per la configurazione spaziale del complesso.

Consideriamo il caso classico, e molto frequente, di uno ione complesso a struttura ottaedrica (un ottaedro, in pratica, è una bipyramide tetragonale): per esempio, lo ione esacquocobalto(II) $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (►fig. 1), che dà soluzioni di colore rosa.

La **teoria del campo cristallino** (o **del campo dei leganti**) offre un buon modello teorico (e di facile comprensione intuitiva) per lo studio di questo tipo di composti. Pur avvalendosi del modello orbitalico, questa teoria prende in considerazione esclusivamente la repulsione elettrostatica

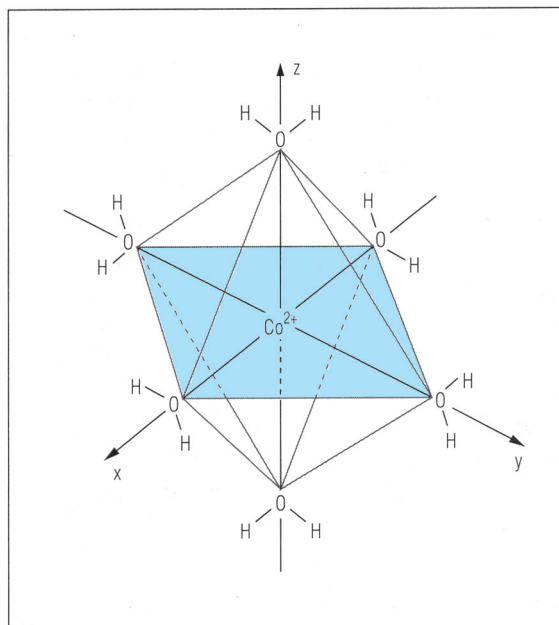
fra i doppietti elettronici dei leganti e gli elettroni che occupano gli orbitali d del metallo, la cui energia viene alterata in modo significativo nella interazione con i leganti.

In assenza di leganti, i cinque orbitali d sono degeneri, cioè hanno la stessa energia. Supponiamo ora di avvicinare i sei leganti allo ione centrale, lungo le direzioni che puntano ai vertici di un ottaedro (collocati sugli assi x , y , z). Man mano che si avvicinano, gli orbitali d dello ione interagiscono con quelli dei leganti e si destabilizzano, a causa della repulsione fra gli elettroni; l'interazione, però, è massima lungo le tre direzioni ortogonali x , y , z . Perciò l'energia degli orbitali d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$, i cui lobi giacciono proprio sui tre assi, aumenta più di quella degli orbitali d_{xz} e d_{yz} i cui lobi giacciono fra i tre assi.

In definitiva, quindi, il livello energetico degli orbitali d degeneri si suddivide in due diversi livelli (►fig. 2): uno a maggiore energia (e_g) e uno a minore energia (t_{2g}). Il dislivello fra gli orbitali e_g e gli orbitali t_{2g} è detto energia di separazione del campo cristallino.

Figura 1

Struttura ottaedrica dell'acquoione $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. L'interazione con i leganti è massima lungo le tre direzioni degli assi ortogonali x , y , z .

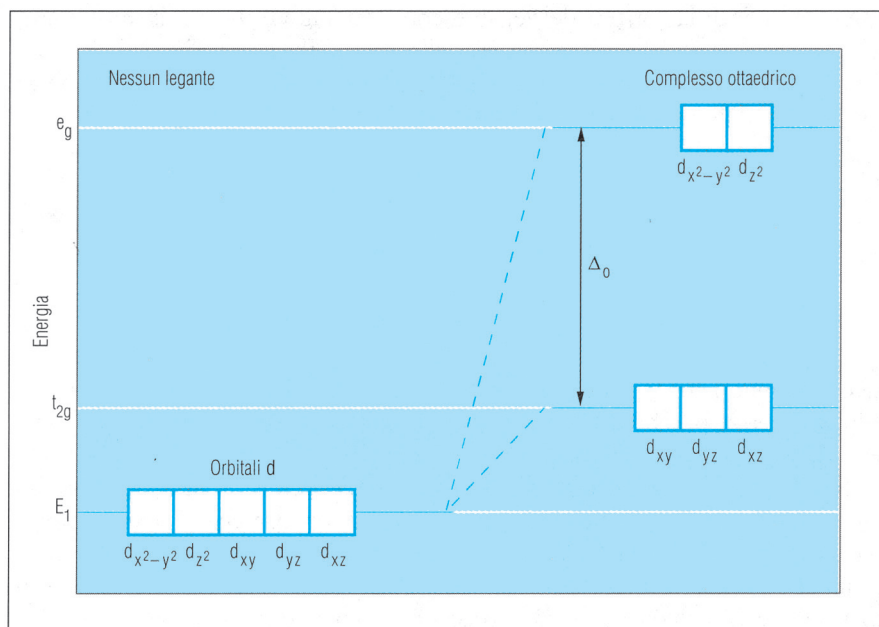


L'interazione di alcuni leganti (come NH_3 o CN^-) è intensa e quindi Δ_0 è grande; altri leganti (come H_2O), invece, danno interazioni relativamente deboli e quindi Δ_0 è modesta.

L'ordine di riempimento degli orbitali d da parte degli elettroni del metallo dipende dal valore di Δ_0 . Per esempio nel caso dello ione Co^{3+} si possono verificare sostanzialmente due diverse situazioni (►fig. 3): se il dislivello, è piccolo (come in CoF_6^{3-}), alcuni elettroni occupano anche gli orbitali a maggiore energia e si forma un **complesso ad alto spin**, che ha degli elettroni spaiati; se invece il dislivello è

grande [come in $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$], tutti gli elettroni occupano i livelli a minore energia e si forma un **complesso a basso spin** (con meno, o addirittura nessun elettrone spaiato).

Il colore dei composti di coordinazione dipende dalla ampiezza del dislivello Δ_0 , e quindi, in definitiva, dalle interazioni fra il metallo e i leganti. Lo ione Ni^{2+} , per esempio, interagisce con NH_3 in modo più intenso che con H_2O (donatore più debole di doppietti elettronici) e quindi la separazione dei livelli di energia è maggiore nello ione ammoniacale che nell'acquoione. Per questo motivo, lo ione Ni^{2+} dà soluzioni ammoniacali di colore blu (cioè assorbe

**Figura 2**

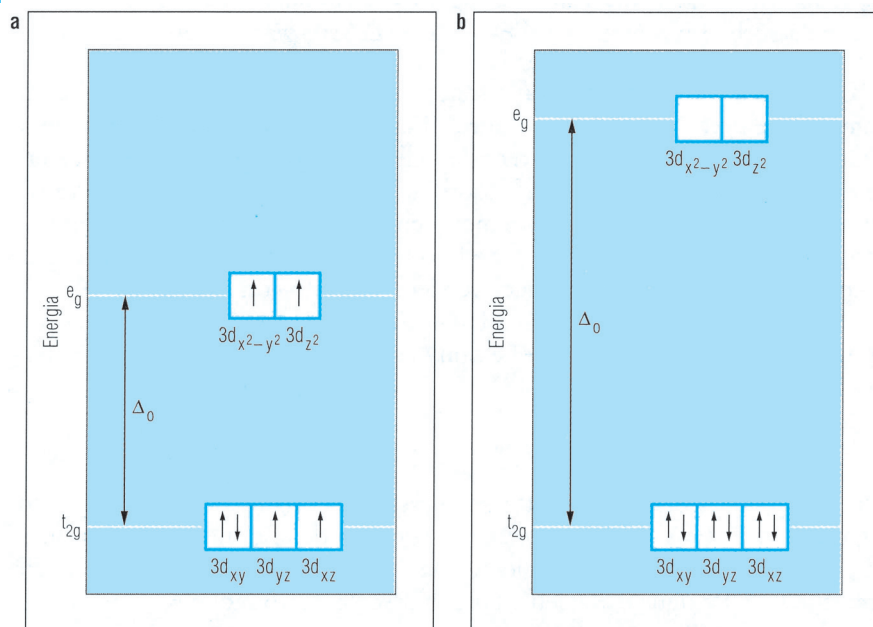
(A sinistra) In assenza di leganti gli orbitali d del metallo sono degeneri, cioè hanno la stessa energia. (A destra) In un complesso ottaedrico le interazioni con i leganti provocano una separazione (Δ_0) dei livelli di energia.

nel giallo) e soluzioni acquose di colore verde (assorbe nel rosso); l'assorbimento nel giallo richiede infatti più energia di quello nel rosso.

Un altro esempio. Lo ione Co^{2+} , in acqua, forma un esacquoione di colore rosa (assorbimento nel verde); in ambiente anidro, invece, forma un tetracquoione di colore blu (assorbimento nel giallo). In ambiente anidro, l'interazione con le molecole d'acqua diventa meno intensa e quindi il

dislivello Δ_0 si riduce, per cui l'assorbimento si sposta verso lunghezze d'onda maggiori (dal verde al giallo).

Infine, il solfato di rame pentaidrato è blu, ma diventa incolore quando perde le molecole di acqua di cristallizzazione. Ciò accade perché lo ione solfato è un legante tanto debole che la separazione del campo cristallino da esso prodotta richiede, per l'assorbimento, radiazioni nella regione dell'IR.

**Figura 3**

Secondo l'ampiezza del dislivello Δ_0 , uno stesso ione (in figura Co^{3+}) può formare (a) complessi ad alto spin (come CoF_6^{3-} , verde; $\lambda_{\text{max}} = 700 \text{ nm}$) oppure (b) complessi a basso spin [come $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, gialloarancio; $\lambda_{\text{max}} = 475 \text{ nm}$].

BOX 10.3

Dimostrazione matematica della legge di Beer

La legge generale cui obbediscono i fenomeni di assorbimento è detta **legge di Beer** (o di **Bouguer-Lambert-Beer**), dai nomi di coloro che contribuirono a definirla. Beer, in particolare, si occupò dell'assorbimento delle radiazioni elettromagnetiche da parte di soluzioni dimostrando che l'intensità (I) del raggio uscente è funzione della concentrazione (C) e del cammino ottico (b), oltre che dell'intensità della radiazione incidente (I_0).

In realtà (►fig. 1), l'intensità del raggio trasmesso dal campione si indebolisce non solo per l'assorbimento, ma anche per altri fattori, come la riflessione, che si verifica all'interfaccia fra i diversi mezzi trasparenti di cui è composto il sistema di misura (aria, pareti della cella, soluzione), o la diffusione, causata da disomogeneità e dalle fluttuazioni termiche del campione. Tuttavia, poiché si tratta di effetti trascurabili, che possono essere minimizzati durante la misura, si può assumere che l'assorbimento sia dovuto esclusivamente alla soluzione.

Immaginiamo di suddividere la soluzione in un numero molto grande, praticamente infinito, di strati assorbenti posti uno di seguito all'altro nella direzione del raggio incidente; ogni strato, quindi, ha uno spessore infinitesimo (db). Per effetto dell'assorbimento, l'intensità (I_b) della radiazione che investe ogni straterello di spessore db si smorza di una quantità infinitesima (dI_b). Per ogni strato, dI_b , si correla al numero di specie chimiche (atomi, molecole, ioni) assorbenti incontrate dal raggio lungo il suo cammino. Più precisamente, dI_b è direttamente proporzionale a db , a I_b e alla concentrazione della soluzione (C), che è costante in tutta la cella:

$$dI_b = -K I_b C db$$

Il raggio in entrata, per effetto dell'assorbimento, viene smorzato e quindi dI_b è sempre negativo; per questo motivo il secondo membro della precedente equazione viene fatto precedere dal segno meno. La costante di proporzionalità (K), detta **coefficiente di assorbimento**, è una caratteristica del mezzo assorbente e dipende dalla lunghezza d'onda della radiazione incidente.

L'equazione può essere scritta anche nella forma seguente, che chiarisce il significato fisico di K :

$$K = \frac{dI_b}{I_b \cdot C db}$$

La costante K rappresenta la frazione di luce assorbita dalla soluzione, per unità di spessore, alla concentrazione costante C . Tutti gli strati di un determinato spessore db , quindi, assorbono una uguale frazione della luce che li attraversa.

In totale, la radiazione assorbita lungo l'intero cammino ottico (b) è uguale alla somma degli assorbimenti di ogni strato infinitesimo db ; in termini matematici ciò equivale a calcolare un integrale, tenendo presente che I_b varia per ogni

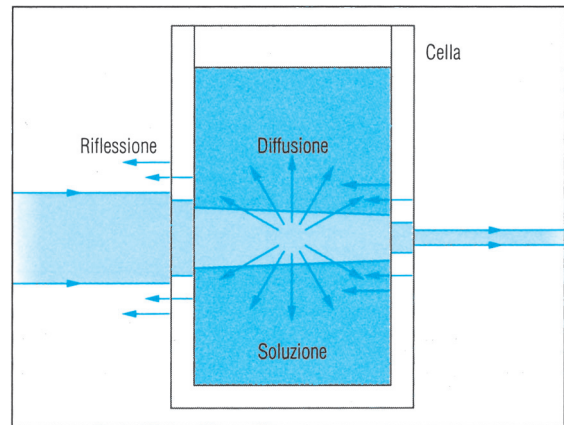


Figura 1

Effetto della cella e del campione sull'intensità della radiazione trasmessa. La radiazione trasmessa ha un'intensità minore di quella incidente sia a causa dell'assorbimento dovuto alle specie in soluzione, sia a causa di altri fattori, come la riflessione e la diffusione. L'assorbimento della radiazione da parte della soluzione è visualizzato dal progressivo restringimento del fascio.

strato, man mano che il raggio penetra nella soluzione.

Separando le due variabili (intensità e spessore) si ottiene una equazione differenziale:

$$\frac{dI_b}{I_b} = -KCdb$$

L'integrale del primo membro viene calcolato fra il valore iniziale I_0 (intensità della radiazione incidente) e il valore finale I (all'uscita della cella); l'integrale del secondo membro viene calcolato fra 0 (I_0 spessore all'inizio della cella) e b (lo spessore all'uscita):

$$\int_{I_0}^I \frac{dI_b}{I_b} = \int_0^b -KCdb$$

Supponendo che la concentrazione (C) sia la stessa in ogni punto della soluzione, si può anche scrivere:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI_b}{I_b} = -KC \int_0^b db$$

Integrando, si ottiene:

$$[\ln I_b] = -KC[b]_0^b$$

ovvero:

$$\ln I - \ln I_0 = -KC(b - 0)$$

E, in definitiva, quindi:

$$\ln \frac{I}{I_0} = -KCb$$

E, in termini di logaritmi decimali:

$$\log \frac{I}{I_0} = -\frac{KCb}{2,303}$$

Se C è espressa in g/L, ponendo $a = K/2,303$ e moltiplicando entrambi i membri per -1 , si ottiene:

$$\log \frac{I_0}{I} = abC$$

Ma questa, dal momento che $\log I_0/I = A$, è la legge di Beer:

$$A = abC$$