

Corso di Analisi Chimico-Farmaceutica e Tossicologica I (M-Z)

*Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche
Facoltà di Farmacia e Medicina
Anno Accademico 2014/2015*

Dott. Giuseppe La Regina



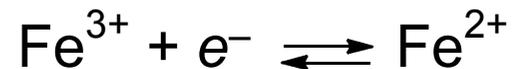
SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

*“Tu, disperato pilota, frangi ora fra gli scogli la mia
barca già stanca e squassata per tante tempeste!
A te accanto, mio amore! Oh schietto farmacista!
Efficace è la tua droga. Con questo bacio io muoio.”
W. Shakespeare. Giulietta e Romeo, Atto 5, Scena 3.*

Complessi e Ossidoriduzione

Variazione proprietà ossidoriduttive

- Il potenziale di una coppia redox può variare sensibilmente a causa della formazione di complessi.
- Si consideri una soluzione contenente la coppia $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, che dà luogo all'equilibrio:



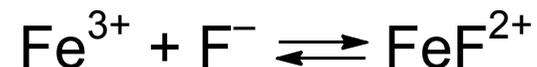
con un potenziale:

$$E = E^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Complessi e Ossidoriduzione

Variazione proprietà ossidoriduttive

- Se alla soluzione vengono aggiunti ioni F^- , gli ioni Fe^{3+} vengono impegnati nella formazione di complessi:



- Diminuendo $[Fe^{3+}]$, diminuisce il rapporto $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ e dalla formula di Nernst risulta che diminuisce anche E , diventando la soluzione più riducente.
- Infatti, il ferro(III) in presenza di ioni F^- non è più in grado di ossidare ad esempio lo ione ioduro a iodio molecolare.

Complessi e Ossidoriduzione

Variazione proprietà ossidoriduttive

- E' dunque possibile modificare, secondo le necessità, il potenziale redox di una data coppia, aggiungendo un opportuno complessante.

Complessi e Ossidoriduzione

Influenza della costante di instabilità sul potenziale

- Il potenziale di una coppia redox di cui uno ione sia impegnato in un complesso dipende dalla stabilità del complesso stesso e dalla concentrazione del complessante.
- Nel caso della coppia $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ in presenza di ioni F^- , poiché il complesso FeF^{2+} ha una costante di instabilità

$$K_i = \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{F}^-]}{[\text{FeF}^{2+}]}$$

Complessi e Ossidoriduzione

Influenza della costante di instabilità sul potenziale

la concentrazione degli ioni Fe^{3+} è data da:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_i [\text{FeF}^{2+}]}{[\text{F}^-]}$$

- Sostituendo tale valore nell'equazione di Nernst si ha:

$$E = E^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E^0 + 0,06 \log \frac{K_i [\text{FeF}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}] [\text{F}^-]}$$

da cui si evince che il potenziale è tanto minore quanto minore è K_i (cioè quanto più stabile è il complesso) e quanto maggiore è la concentrazione dello ione complessante.

Complessi e Ossidoriduzione

Influenza della costante di instabilità sul potenziale

- Se gli ioni di una coppia redox sono entrambi complessati, il potenziale dipende dal rapporto delle costanti di instabilità.
- Pertanto, esso può risultare anche notevolmente diverso dal potenziale della coppia semplice.
- Così, per esempio, la coppia $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ è molto ossidante, mentre la coppia $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ è molto riducente.
- Si consideri una soluzione contenente la coppia redox $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, che è molto ossidante, avendo un potenziale:

Complessi e Ossidoriduzione

Influenza della costante di instabilità sul potenziale

$$E = 1,8 + 0,06 \log \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]}$$

- Se si aggiungono ioni CN^- in quantità sufficiente, gli ioni Co^{3+} e Co^{2+} vengono entrambi impegnati nella formazione di complessi, $\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ e $\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$.
- Le costanti di instabilità di questi complessi, $K_i\text{Co(III)}$ e $K_i\text{Co(II)}$, sono tali che il rapporto $K_i\text{Co(III)}/K_i\text{Co(II)} = 1 \cdot 10^{-44}$.

Complessi e Ossidoriduzione

Influenza della costante di instabilità sul potenziale

- Poiché il complesso cianocobaltato(III) è di gran lunga più stabile del cianocobaltato(II), il rapporto $[\text{Co}^{3+}]/[\text{Co}^{2+}]$ diminuisce a tal punto che la nuova coppia redox $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ assume un potenziale molto basso.
- Infatti, dalle costanti di instabilità dei complessi, si ha:

$$[\text{Co}^{3+}] = \frac{K_i \text{Co(III)} [\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{CN}^-]^6} \quad [\text{Co}^{2+}] = \frac{K_i \text{Co(II)} [\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}]}{[\text{CN}^-]^6}$$

Complessi e Ossidoriduzione

Influenza della costante di instabilità sul potenziale

- Tali valori rappresentano le concentrazioni degli ioni Co^{3+} e Co^{2+} liberi, presenti in quantità piccolissime e non misurabili direttamente, in equilibrio con gli ioni cianocomplessi corrispondenti.
- Sostituendo tali valori nella formula di Nernst, si ha:

$$E = 1,8 + 0,06 \log \frac{[K_i\text{Co(III)}]}{[K_i\text{CO(II)}]} + 0,06 \log \frac{[\text{Co(CN)}_6^{3-}]}{[\text{Co(CN)}_6^{4-}]}$$

Complessi e Ossidoriduzione

Influenza della costante di instabilità sul potenziale

cioè la coppia $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ ha un potenziale normale $E^0 = 1,8 + 0,06 \log 1 \cdot 10^{-44} = -0,8 \text{ V}$, il cui segno negativo indica che la soluzione è diventata riducente.

- In generale, tutti i complessi di cobalto(II) sono facilmente ossidabili.
- In particolare, il complesso $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ si ossida all'aria, formando $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$.

Complessi e Ossidoriduzione

Stabilizzazione di uno stato di ossidazione

- La formazione di complessi può stabilizzare certi stati di ossidazione che ordinariamente sono poco stabili.
- Così, ad esempio, se un sale di manganese(II) viene trattato con un ossidante in presenza di ossalati, l'ossidazione dello ione Mn^{2+} si ferma a Mn^{3+} per la formazione di un complesso stabile $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ ($\text{pK}_i \approx 20$).
- Precisamente, il manganese(III) viene complessato dagli ioni ossalato molto più fortemente di Mn^{II} e Mn^{IV} .

Complessi e Ossidoriduzione

Stabilizzazione di uno stato di ossidazione

- Per le coppie $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ e $\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ i potenziali sono:

$$E = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Mn}^{\text{III}}]}{[\text{Mn}^{\text{II}}]} \quad E = E_2^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Mn}^{\text{IV}}]}{[\text{Mn}^{\text{III}}]}$$

- Nelle suddette condizioni, il rapporto $[\text{Mn}^{\text{III}}]/[\text{Mn}^{\text{II}}]$ diminuisce e quindi diminuisce anche il potenziale E_1 ; di conseguenza Mn^{II} diventa più riducente, cioè più ossidabile.
- Viceversa, il rapporto $[\text{Mn}^{\text{IV}}]/[\text{Mn}^{\text{III}}]$ aumenta e quindi aumenta anche il potenziale E_2 ; di conseguenza Mn^{IV} diventa più ossidante, cioè più riducibile.

Complessi e Ossidoriduzione

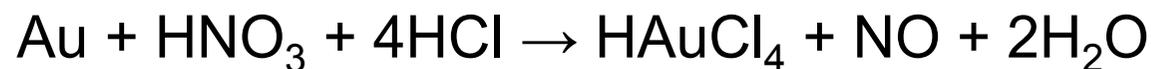
Stabilizzazione di uno stato di ossidazione

- Data la differenza fra E_2 e E_1 , per ossidazione del manganese(II) oppure per riduzione del manganese in stati di ossidazione elevati, si arriva facilmente a Mn^{III} , cioè ad uno stato di ossidazione che, in ambiente acido, non si potrebbe ottenere in nessun altro modo.

Complessi e Ossidoriduzione

Attacco di metalli nobili con acqua regia

- L'oro è un metallo nobile ($E^0\text{Au}^{3+}/\text{Au} = 1,4 \text{ V}$) e non viene attaccato né dall'acido cloridrico né dall'acido nitrico.
- L'acqua regia, che è una miscela di acido cloridrico (3 volumi) e di acido nitrico (1 volume), non può essere ovviamente più ossidante dell'acido nitrico concentrato; ciononostante, essa attacca l'oro perché forma complessi cloroaurati:



- Infatti, la coppia $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}$ ha un potenziale $E^0 = 1 \text{ V}$.

Complessi e Ossidoriduzione

Attacco del mercurio con acido iodidrico

- Il mercurio è un metallo nobile ($E^0\text{Hg}^{2+}/\text{Hg} = 0,8 \text{ V}$) e, pertanto, non viene attaccato dagli acidi non ossidanti.
- Tuttavia, la grande stabilità del complesso che esso forma con gli ioni ioduro fa sì che il mercurio sia solubile in acido iodidrico con svolgimento di idrogeno:



- Questa reazione non è in contraddizione col fatto che il mercurio ha un potenziale più elevato dell'idrogeno.

Complessi e Ossidoriduzione

Attacco del mercurio con acido iodidrico

- Infatti, poiché il complesso HgI_4^{2-} è scarsamente dissociato, la concentrazione dello ione Hg^{2+} nella soluzione risulta estremamente bassa.
- Il potenziale del mercurio è dato dall'espressione $E = E^0 + 0,06 \log [\text{Hg}^{2+}]$; quando il termine logaritmico assume, come in questo caso, un valore molto negativo, il potenziale E può diventare negativo, cioè minore del potenziale dell'idrogeno.
- Analogamente si comporta il rame con l'acido bromidrico:



Complessi e Ossidoriduzione

Attacco di metalli con cianuri

- L'oro in presenza di cianuri forma un complesso cianaurato $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ molto stabile; il potenziale di ossidoriduzione è $E = \text{Au}^+/\text{Au} = 1,7 + 0,06 \log [\text{Au}^+]$.
- Poiché la concentrazione di $[\text{Au}^+]$ risulta molto piccola, il potenziale $E_{\text{Au}^+/\text{Au}}$ diminuisce tanto che, in presenza di ossigeno atmosferico, l'oro si ossida facilmente:



- Analogamente l'argento in presenza di ioni CN^- forma un complesso $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, molto stabile.

Complessi e Ossidoriduzione

Attacco di metalli con cianuri

- In questo caso il potenziale, diminuendo, diventa negativo, sicchè l'argento si scioglie nelle soluzioni di cianuro con svolgimento di idrogeno:



- In modo del tutto analogo, si comporta anche il rame.

Complessi e Ossidoriduzione

Attacco di metalli con acido fluoridrico

- L'acido fluoridrico è un acido piuttosto debole; ciononostante alcuni metalli (wolframio, tantalio, ecc.) vengono attaccati facilmente dall'acido fluoridrico (puro o in miscela con HNO_3), a causa della formazione di complessi fluorometallati.

Complessi e Ossidoriduzione

Riconoscimento dei fosfati

- L'acido fosforico, l'acido arsenico e l'acido silicico possono essere precipitati da soluzioni acide in forma di eteromolibdati, cioè come sali degli acidi eteropolimolibdici: $\text{H}_3\text{PO}_4[(\text{MoO}_3)_{12}]$, $\text{H}_3[\text{AsO}_4(\text{MoO}_3)_{12}]$, $\text{H}_2[\text{SiO}_3(\text{MoO}_3)_{12}]$.
- In tali complessi il molibdeno(VI) acquista un potere ossidante che non si riscontra né nell'acido molibdico libero né nei molibdati semplici.
- Evidentemente il legame coordinativo innalza il potenziale di ossidazione del molibdeno.

Complessi e Ossidoriduzione

Riconoscimento dei fosfati

- Così, per esempio, gli ioduri non vengono ossidati dai molibdati in soluzione acida neanche a caldo, mentre l'acido molibdofosforico li ossida completamente anche a freddo.
- Analogamente, la benzidina non viene ossidata dai molibdati semplici o dall'acido molibdico libero, mentre dall'acido molibdofosforico o dal suo sale di ammonio insolubile viene, in soluzione acetica, ossidata immediatamente.

Complessi e Ossidoriduzione

Riconoscimento dei fosfati

- Questo comportamento degli eteropoliacidi rispetto alla benzidina consente di aumentare notevolmente la sensibilità della ricerca degli acidi fosforico, arsenico e silicico.
- La reazione di ossidazione della benzidamina è indipendente dalla formazione di un vero e proprio precipitato dell'eteropoliacido, essendone sufficiente la presenza in soluzione.

Complessi e Ossidoriduzione

Riconoscimento dei fosfati

- Inoltre, l'intensa colorazione blu, derivante sia dall'ossidazione della benzidina, sia dalla riduzione dell'acido molibdico a "blu di molibdeno", contribuisce a rendere ancora più sensibile il saggio di riconoscimento.
- Dato che la reazione con la benzidina è una caratteristica del legame coordinativo del molibdeno negli eteropoliacidi, essa è comune agli anioni fosfati, arseniati e silicati.
- Tuttavia, in particolari condizioni, è possibile riconoscere l'anione fosfato anche in presenza degli altri due.

Complessi e Ossidoriduzione

Riconoscimento dei fosfati

- Per la ricerca si versano sopra un pezzo di carta da filtro una goccia della soluzione acida in esame, una goccia della soluzione di molibdato ammonico e una goccia di benzidina.
- Successivamente, si espone la carta ai vapori di ammoniaca; quando l'acidità è quasi neutralizzata, si forma una macchia blu.
- L'acido arsenico non reagisce in queste condizioni, perché la formazione del complesso molibdoarseniato avviene a freddo molto lentamente.

Complessi e Ossidoriduzione

Riconoscimento dei fosfati

- Se al reattivo molibdico si aggiunge il 20% di acido tartarico, la reazione permette di riconoscere esclusivamente l'acido fosforico in presenza dell'acido arsenico e dell'acido silicico.
- L'acido tartarico, infatti, è in grado di formare complessi stabili con gli acidi silicico e arsenico, ma non con l'acido fosforico, il quale forma egualmente il complesso molibdofosforico.

Analisi degli Anioni

Procedimento semplificato

- Il procedimento semplificato prevede la solubilizzazione del campione in ambiente basico e la suddivisione della soluzione ottenuta, definita soluzione anionica, in tante porzioni per quanti sono gli anioni da ricercare, oltre da un'eventuale quota di riserva.

Analisi degli Anioni

Attacco alcalino

- Il metodo più comunemente utilizzato per ottenere, a partire dal campione solido, una soluzione su cui effettuare l'analisi sistematica è quello dell'attacco alcalino.
- Questo metodo consiste nel sottoporre il campione a prolungata ebollizione in una soluzione concentrata di carbonato alcalino, in modo da precipitare i cationi dei metalli pesanti e di portare in soluzione come sali alcalini gli anioni dei sali poco solubili.

Analisi degli Anioni

Attacco alcalino

- Questo processo di dissoluzione può non essere quantitativo, ma cionondimeno le concentrazioni delle varie specie anioniche nella soluzione ottenuta risultano generalmente sufficienti a consentire loro il riconoscimento.
- L'uso di un carbonato alcalino è da preferirsi a quello di un idrossido sia perché i carbonati di molti metalli pesanti sono più insolubili dei corrispondenti idrossidi sia per evitare un'eccessiva alcalinità dell'ambiente, che provocherebbe la ridissoluzione degli idrossidi anfoteri.

Analisi degli Anioni

Attacco alcalino

- In pratica, si pongono in una beuta da 25 ml circa 200-250 mg del campione in esame, 300-350 mg di Na_2CO_3 solido e 10 ml di acqua distillata.
- Si lascia bollire per circa 20-25 minuti, controllando l'ebollizione mediante l'impiego di una spatola disposta obliquamente nelle beuta o di palline ebullioscopiche.
- Se necessario, durante l'ebollizione si aggiunge qualche millilitro di acqua distillata con pipetta Pasteur per ripristinare il volume iniziale della soluzione.

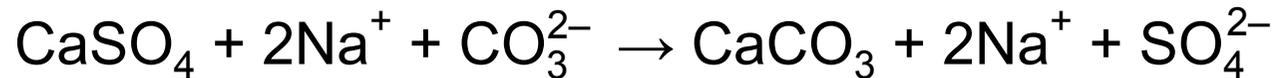
Analisi degli Anioni

Attacco alcalino

- Al termine dell'ebollizione si dovranno ottenere circa 5 ml di soluzione alcalina.
- Dopo raffreddamento, si filtra la sospensione su filtro di carta a pieghe e si lava delicatamente il precipitato con 1-2 ml di Na_2CO_3 2M.
- Il carbonato di sodio provoca la precipitazione della maggior parte degli ioni metallici come carbonati, o idrossidi, e porta in soluzione gli anioni di molti sali poco solubili mediante reazioni metatetiche; ad esempio:

Analisi degli Anioni

Attacco alcalino

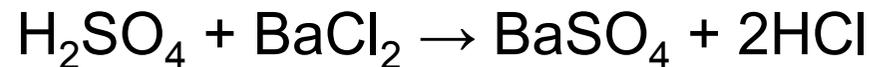


- La soluzione verrà utilizzata per l'analisi sistematica degli anioni, mentre il precipitato costituisce il residuo insolubile.
- Quest'ultimo può contenere alcuni anioni non solubilizzati dall'attacco alcalino e quindi non sempre va scartato.
- In particolare, potrà essere opportuno esaminare se nel corso dell'analisi dei cationi è stata rivelata la presenza dell'argento.

Analisi degli Anioni

Procedimento semplificato: ricerca dei solfati

- Si acidifica 1 ml della soluzione anionica con HCl concentrato e si aggiungono alcune gocce di BaCl₂; in presenza di solfati, si ottiene un precipitato bianco di solfato di bario:



- Se la soluzione non è stata acidificata a sufficienza, il precipitato bianco ottenuto può essere costituito da BaCO₃.
- Per verificare tale eventualità, si centrifuga la soluzione e si tratta il precipitato con alcune gocce di HCl 2N.

Analisi degli Anioni

Procedimento semplificato: ricerca dei solfati

- Se il precipitato è costituito solo da BaCO_3 si scioglie completamente, mettendo in evidenza la non corretta esecuzione del saggio.

Analisi degli Anioni

Procedimento semplificato: ricerca dei nitrati

- Si acidificano 0,5 ml della soluzione anionica con H_2SO_4 e si aggiunge 1 ml di una soluzione satura $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
- Si aggiunge alla soluzione risultante con molta cautela alcune gocce di H_2SO_4 concentrato, avendo cura che questo scorra lungo le pareti della provetta ed entri nella soluzione senza provocare rimescolamenti.
- In presenza di nitrati, nell'interfase tra H_2SO_4 depositatosi sul fondo della provetta e la soluzione si apprezza un anello bruno dovuto alla formazione di ferro nitrosile:

Analisi degli Anioni

Procedimento semplificato: ricerca dei nitrati



Analisi degli Anioni

Procedimento semplificato: ricerca di alogenuri

- Si acidifica con HNO_3 concentrato 1 ml della soluzione anionica e si porta all'ebollizione per qualche minuto.
- Si aggiungono 0,5 ml di una soluzione di AgNO_3 ; se presenti, precipitano gli alogenuri come sali di argento: AgCl (bianco), AgBr (giallo pallido), AgI (giallo).
- Si centrifuga la sospensione e si scarta il liquido sovrastante; si tratta il precipitato con 3-4 ml di una soluzione di $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ e si scalda a bagnomaria bollente per 3-5 minuti.

Analisi degli Anioni

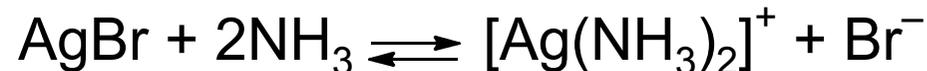
Procedimento semplificato: ricerca di alogenuri

- Dopo raffreddamento, si centrifuga e si conserva il precipitato, contenente bromuri e ioduri.
- Dopo averlo separato, si acidifica il liquido sovrastante contenente i cloruri con HNO_3 concentrato: in presenza di cloruri, si ottiene un precipitato bianco di AgCl .
- Si lava il precipitato contenente bromuri e ioduri con una soluzione di $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, si tratta con 2 ml di NH_4OH 6N, e si lascia bollire a bagnomaria per 2 minuti.

Analisi degli Anioni

Procedimento semplificato: ricerca di alogenuri

- Dopo raffreddamento, si centrifuga la sospensione e si conserva l'eventuale residuo, contenente gli ioduri.
- Il liquido sovrastante contiene i bromuri, passati in soluzione grazie alla formazione del complesso diamminoargento(I):



- Si acidifica il liquido con HNO_3 concentrato: in presenza di bromuri, si ottiene un precipitato giallo pallido di AgBr.

Analisi degli Anioni

Procedimento semplificato: ricerca di alogenuri

- Si trasferisce il precipitato contenente gli ioduri in un tubicino da saggio, si aggiunge 1 goccia di H_2SO_4 concentrato e si scalda al calor rosso: ha luogo la formazione di vapori violetti di iodio molecolare.

Analisi degli Anioni

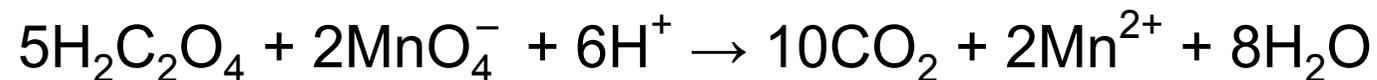
Procedimento semplificato: ricerca di ossalati

- Si acidifica con CH_3COOH 1 ml della soluzione anionica e si aggiunge 1 ml di una soluzione di $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.
- In presenza di ossalati si ottiene un precipitato bianco di CaC_2O_4 .
- Si centrifuga e si scarta il liquido; si tratta il precipitato con H_2SO_4 , si scalda la soluzione e si aggiunge lentamente una soluzione di KMnO_4 .

Analisi degli Anioni

Procedimento semplificato: ricerca di ossalati

- In presenza di ossalati il permanganato viene ridotto a Mn^{2+} e di conseguenza la colorazione violetta da esso impartita inizialmente alla soluzione scompare:



- L'anidride carbonica che si sviluppa dalla reazione può essere messa in evidenza mediante gorgogliamento in acqua di barite.