

# 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 2011/2012*

**Dott. Giuseppe La Regina**



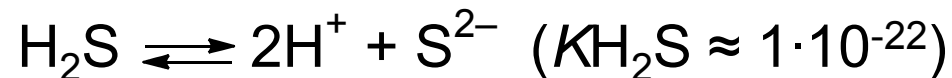
**SAPIENZA**  
UNIVERSITÀ DI ROMA

*“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.*

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri*

- Poiché molti elementi formano solfuri poco solubili, in analisi si profitta di ciò per precipitarli mediante ioni  $S^{2-}$  (o anche  $HS^-$ ).
- Gli ioni  $S^{2-}$  necessari per la precipitazione sono forniti dal solfuro di idrogeno,  $H_2S$ , che in soluzione acquosa è un acido molto debole, dissociandosi secondo l'equazione complessiva:



- Da questa relazione di equilibrio risulta che, diminuendo la concentrazione degli ioni  $H^+$ , l'equilibrio si sposta verso destra e quindi aumenta la concentrazione degli ioni  $S^{2-}$ .

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri*

- In altri termini, quanto meno acida è la soluzione, tanto maggiore è la concentrazione degli ioni  $S^{2-}$ .
- Il pH di precipitazione dei vari solfuri si può calcolare conoscendo la costante di dissociazione di  $H_2S$  ed il prodotto di solubilità dei solfuri.
- Per un generico solfuro  $MeS$  il prodotto di solubilità è dato dalla relazione:

$$Ps = [Me^{2+}][S^{2-}]$$

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri*

da cui si deduce:

$$[S^{2-}] = \frac{P_s}{[Me^{2+}]}$$

- Dalla costante dell'acido risulta che:

$$K_{H_2S} = \frac{[H^+]^2 [S^{2-}]}{[H_2S]} = 1 \cdot 10^{-22}$$

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri*

- Poiché una soluzione acquosa satura di  $\text{H}_2\text{S}$ , a temperatura ambiente, ha una concentrazione  $\sim 0,1 \text{ M}$ , si può scrivere:

$$[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}] = (1 \cdot 10^{-22})(0,1) = 1 \cdot 10^{-23}$$

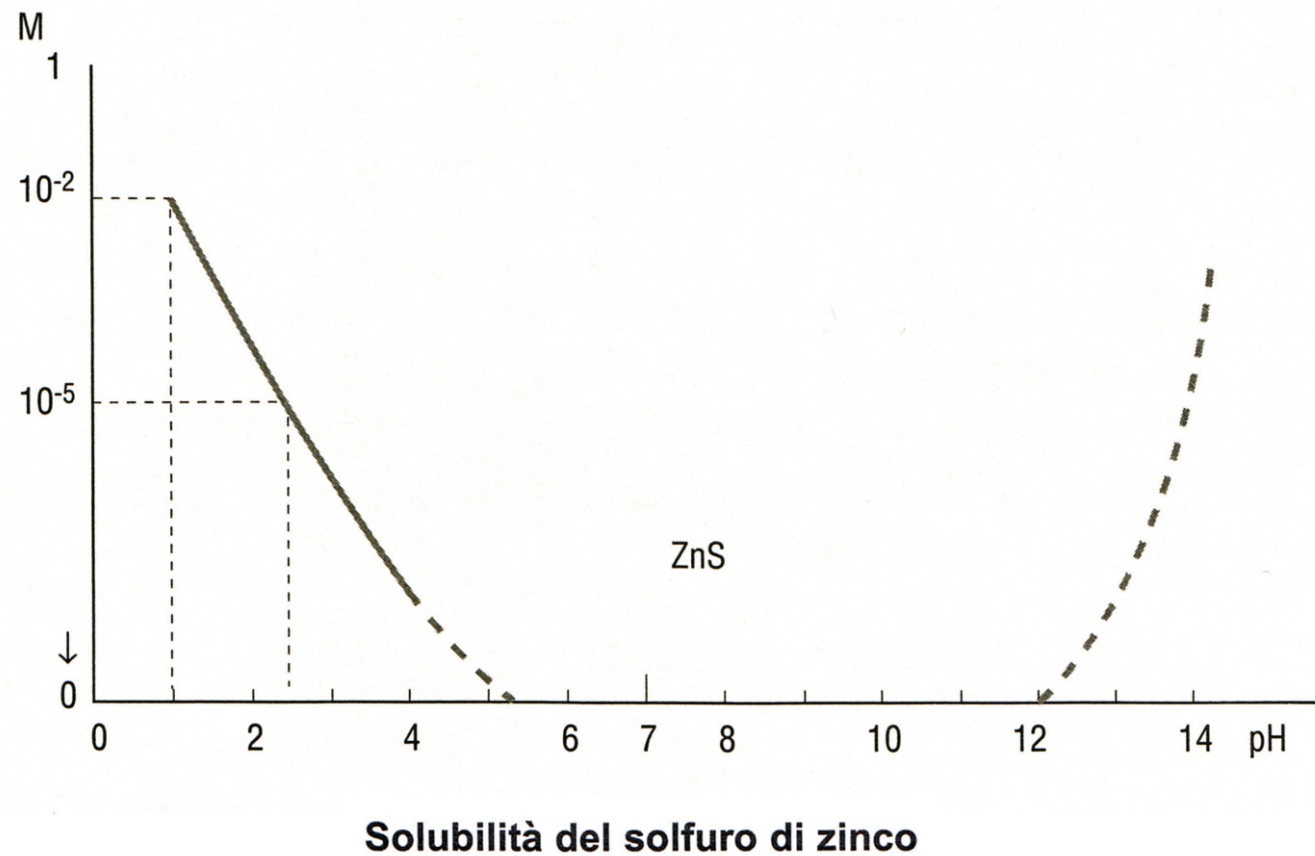
$$[\text{H}^+]^2 = \frac{1 \cdot 10^{-23}}{[\text{S}^{2-}]}$$

sostituendo in questa espressione il valore di  $[\text{S}^{2-}]$  ricavato sopra:

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{1 \cdot 10^{-23} [\text{Me}^{2+}]}{[\text{Ps}]}$$

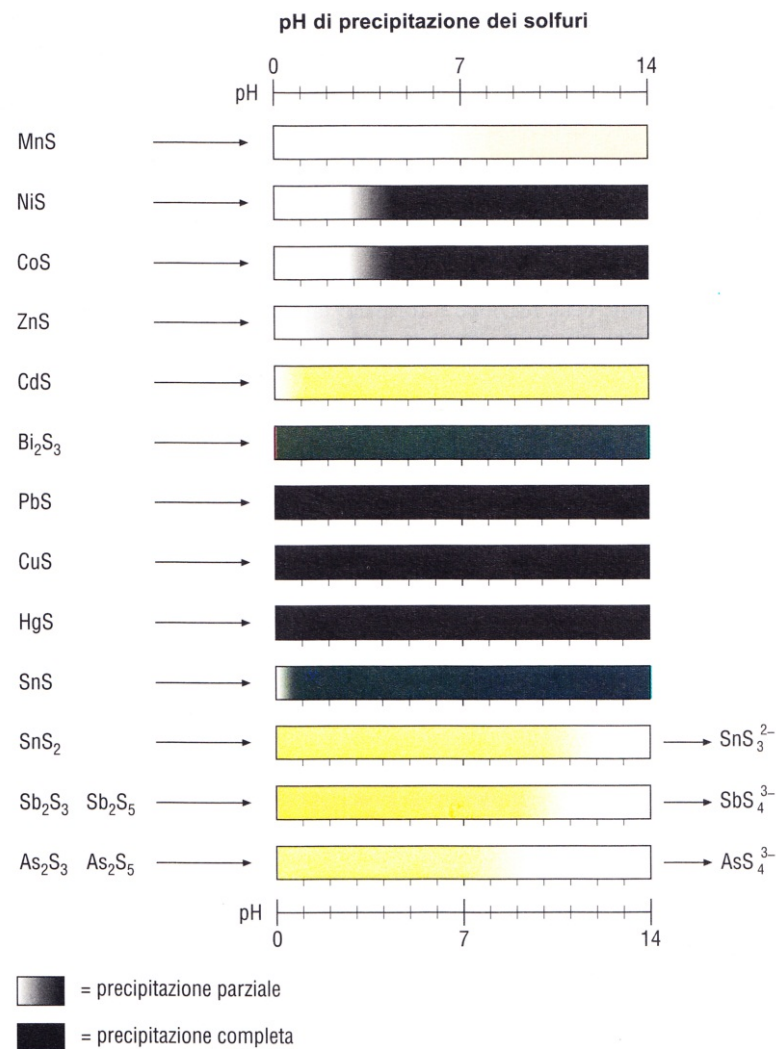
# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri*



# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri*



# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri*

- Aggiustando il pH della soluzione in maniera opportuna, cioè regolando la concentrazione degli ioni  $S^{2-}$ , si può fare in modo di precipitare solo i solfuri meno solubili.
- In questo modo, i solfuri vengono separati dai cationi che formano solfuri più solubili e che quindi restano in soluzione.
- Ad esempio, a  $pH = 0,5$  possono precipitare solo i solfuri di arsenico, antimonio, stagno, mercurio, rame, piombo, bismuto e cadmio, che hanno  $P_s < 1 \cdot 10^{-23}$ .



# Precipitazione e Acidità

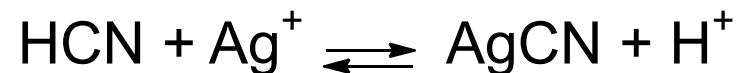
## *Precipitazione dei solfuri*

- A  $\text{pH} = 0,5$ , infatti, lo zinco, il cobalto, il nichel ed il manganese restano in soluzione e vengono precipitati solo a  $\text{pH}$  più elevato.
- Bisogna, tuttavia, tenere presente che, dato il margine di sicurezza non molto largo, e data la possibilità di fenomeni di co-precipitazione e post-precipitazione, talvolta nella pratica analitica, si può avere la precipitazione del solfuro di zinco.

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri: effetti sul pH*

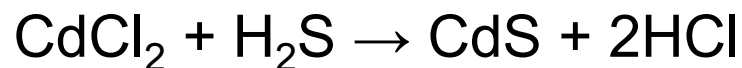
- Come una variazione del pH può portare alla formazione di precipitati, così la formazione di un precipitato può portare a variazioni del pH.
- Si consideri una soluzione di HCN 1 N; essendo  $pK_A = 9$ , si ha  $pH = 4,5$ .
- Per aggiunta di nitrato di argento precipita il cianuro di argento, praticamente insolubile, secondo l'equazione:



# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri: effetti sul pH*

- Se si aggiunge 1 equivalente di ioni  $\text{Ag}^+$  si può dire che si forma una concentrazione di  $[\text{H}^+] = 1$ , e cioè il pH della soluzione diminuisce da 4,5 a 0.
- La variazione di pH è particolarmente importante nel caso della precipitazione analitica dei solfuri.
- Infatti, durante la reazione di precipitazione l'acido debole scompare mentre si forma l'acido forte HCl.
- Ad esempio:



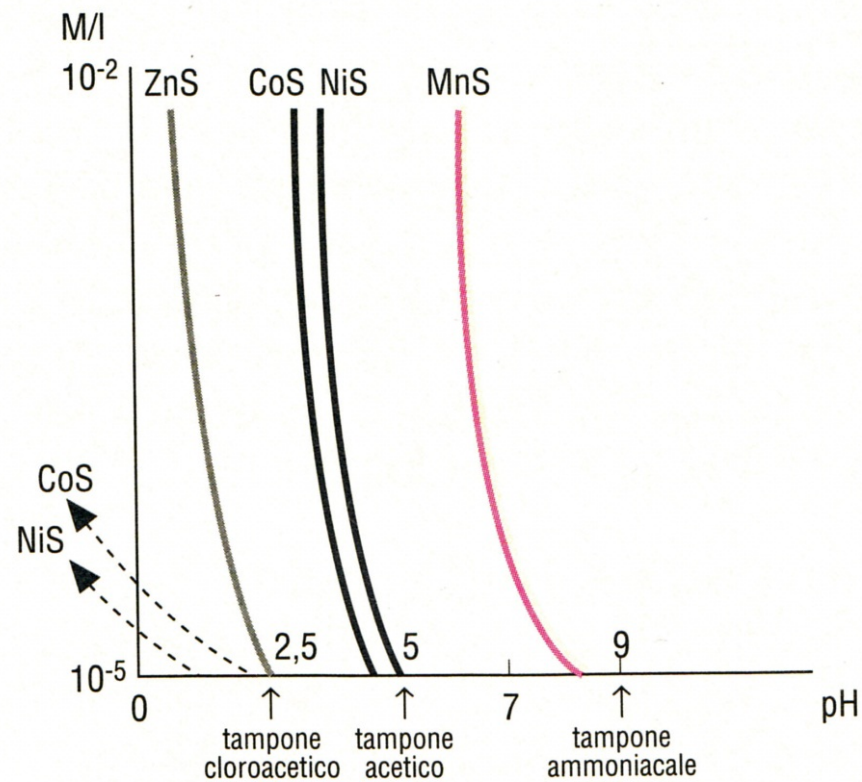
# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri: effetti sul pH*

- Ciò porta ad un sensibile aumento dell'acidità e quindi ad una variazione significativa del pH.
- Tale fenomeno può rendere incompleta la precipitazione di alcuni solfuri, specialmente quella del solfuro di cadmio.
- Di qui deriva la regola di controllare il pH della soluzione non solo prima della precipitazione con  $\text{H}_2\text{S}$ , ma anche dopo.
- Se il pH risulta diminuito, conviene ripristinarlo diluendo la soluzione e trattare ancora con  $\text{H}_2\text{S}$  per completare la precipitazione.

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri: Zn, Co, Ni, Mn*



**Solubilità di solfuri**

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri: Zn, Co, Ni, Mn*

- A pH = 2,5, cioè in una soluzione tamponata con acido cloroacetico/cloroacetato sodico precipita solo il solfuro di zinco.
- A pH = 5, cioè in una soluzione tamponata con acido acetico/acetato sodico precipitano i solfuri di zinco, cobalto e nichel, mentre il manganese rimane in soluzione.
- A pH = 9, cioè in una soluzione tamponata con ammonio idrossido/ammonio cloruro, precipitano tutti assieme i solfuri di zinco, cobalto, nichel e manganese.

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri: Zn, Co, Ni, Mn*

- Quindi, aggiustando il pH della soluzione con opportuni successivi tamponamenti, si può precipitare in un primo tempo esclusivamente lo zinco.
- Successivamente si precipitano insieme il cobalto e il nichel e, infine, si precipita il manganese.
- In pratica, tale separazione si esegue solo in casi particolari; in genere si preferisce precipitare i quattro solfuri insieme a  $\text{pH} \approx 9$  e successivamente si ricercano i singoli elementi.

# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri: ridissoluzione*

- La dissoluzione dei solfuri negli acidi avviene generalmente in condizioni molto diverse da quelle di precipitazione.
- Infatti, nella precipitazione si opera in eccesso di  $\text{H}_2\text{S}$ , mentre nella ridissoluzione, la concentrazione del catione è dello stesso ordine di quella dello ione  $\text{S}^{2-}$ .
- Pertanto, i calcoli sul pH di ridissoluzione dei solfuri richiedono tante approssimazioni, che i risultati non sempre concordano con i valori sperimentali.



# Precipitazione e Acidità

## *Precipitazione dei solfuri: ridissoluzione*

- Bisogna aggiungere che i solfuri subiscono in generale il fenomeno dell'invecchiamento, per cui essi si ridisciolgono ad un pH talvolta notevolmente inferiore a quello di precipitazione o a quello che si potrebbe calcolare.
- Particolarmente notevole è l'invecchiamento del solfuro di nichel e del solfuro di cobalto, i quali precipitano a  $\text{pH} \approx 5$ , ma una volta precipitati non si ridisciolgono facilmente nemmeno in HCl concentrato.

# Precipitazione e Acidità

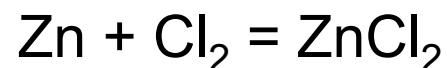
## *Precipitazione dei solfuri: ridissoluzione*

- Le curve di ridissoluzione di CoS e NiS seguono un andamento molto diverso da quelle di precipitazione.
- Nel procedimento analitico si profitta di ciò per separare i solfuri di cobalto e di nichel dai solfuri di zinco e di manganese, i quali si ridisciolgono facilmente in acido cloridrico concentrato.
- Per ridisciogliere i solfuri di cobalto e nichel si ricorre all'acido nitrico, che ossida gli ioni  $S^{2-}$  in modo da spostare l'equilibrio di dissociazione verso destra fino alla completa dissoluzione del solfuro stesso (es.,  $NiS \rightleftharpoons Ni^{2+} + S^{2-}$ ).

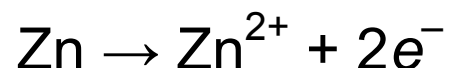
# Ossidazione e Riduzione

## *Ossidanti e riducenti*

- *Ossidazioni sono tutte le reazioni che avvengono con perdita di elettroni.*
- Ad esempio, la reazione tra zinco e cloro, che dà cloruro di zinco secondo l'equazione:



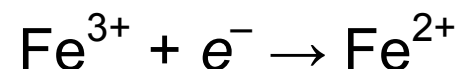
è una reazione di ossidazione in quanto lo zinco, passando da Zn a  $\text{Zn}^{2+}$  perde 2 elettroni:



# Ossidazione e Riduzione

## *Ossidanti e riducenti*

- Analogamente, *riduzioni sono tutte le reazioni che avvengono con guadagno di elettroni.*
- Ad esempio:



- Una sostanza per ossidarsi, cioè per cedere elettroni, richiede un reagente, detto ossidante, che acquisti quegli stessi elettroni, cioè che subisca una riduzione.

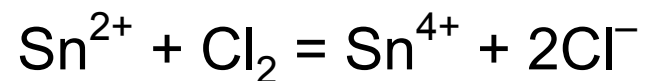
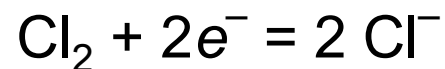
# Ossidazione e Riduzione

## *Ossidanti e riducenti*

- Pertanto, ogni reazione di ossidazione avviene contemporaneamente ad una reazione di riduzione; la reazione complessiva si chiama *reazione di ossido-riduzione*.
- Gli elettroni assorbiti dall'ossidante sono in numero eguale a quelli del riducente.
- Ciò appare chiaro se si scrive ogni reazione di ossido-riduzione separando le 2 equazioni parziali.
- Ad esempio, la reazione tra cloruro di stagno(II) e cloro si può schematizzare come segue:

# Ossidazione e Riduzione

## *Ossidanti e riducenti*

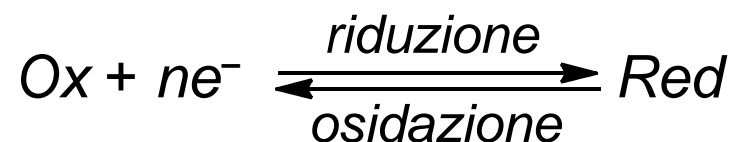


- Dall'esempio si evince che una perdita di elettroni equivale ad un aumento del numero di ossidazione e, analogamente, un acquisto di elettroni equivale ad una diminuzione del numero di ossidazione.

# Ossidazione e Riduzione

## *Ossidanti e riducenti*

- In generale chiamando *Ox* la forma ossidata e *Red* la forma ridotta, si ha:



- La forma ossidata e la forma ridotta che intervengono in ciascuno di tali equilibri, costituiscono una coppia di ossidoriduzione o sistema redox.
- Le varie coppie redox si indicano scrivendo prima la forma ossidata e poi quella ridotta:  $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , ecc.

# Ossidazione e Riduzione

## *Ossidanti e riducenti*

- Se la forma ossidata di una coppia ha molta tendenza a prendere elettroni, si dice che è un *ossidante forte*.
- In tal caso, l'equilibrio è molto spostato verso la forma ridotta, che risulta quindi la forma più stabile (es.,  $\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ ).
- Viceversa, se la forma ossidata ha poca tendenza a prendere elettroni, si tratta di un ossidante debole.
- In tal caso, l'equilibrio è spostato verso la forma ossidata e la forma ridotta è poco stabile (es.,  $\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ ).



# Ossidazione e Riduzione

## *Ossidanti e riducenti*

- Se la forma ridotta è molto poco stabile, cioè se ha molta tendenza ad ossidarsi, allora si parla di forte riducente.
- Ad esempio, la coppia  $\text{Na}^+/\text{Na}$  è costituita da una forma ossidata molto stabile ( $\text{Na}^+$ ) e da una forma ridotta facilmente ossidabile ( $\text{Na}$ ); quindi il sodio è un forte riducente.

# Ossidazione e Riduzione

## *Serie dei potenziali normali*

- Poiché l'ossidazione consiste in un trasferimento di elettroni, il potere ossidante o riducente viene espresso con una grandezza fisica, nota come potenziale redox ( $E$ ) espresso in volt (V).
- Il potenziale che ha una coppia quando la concentrazione della forma ossidata, [Ox], è uguale alla concentrazione della forma ridotta [Red], si chiama *potenziale normale* ( $E^0$ ).
- Per le sostanze gassose la pressione deve essere pari a 1 atm; le sostanze poco solubili devono essere presenti come corpo di fondo.

# Ossidazione e Riduzione

## *Serie dei potenziali normali*

Serie dei potenziali normali (T = 25 °C; pH = 0)

$F_2/2F^-$	2,85 volt	$Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$	0,50 volt
$S_2O_8^{2-}/2SO_4^{2-}$	2,00	$Cu^{2+}/Cu$	0,34
$H_2O_2/H_2O$	1,77	$As^{3+}/As$	0,25
$PbO_2/Pb^{2+}$	1,75	$Bi^{3+}/Bi$	0,23
$HBiO_3/Bi^{3+}$	1,70	$Sn^{4+}/Sn^{2+}$	0,15
$MnO_4^-/Mn^{2+}$	1,52	$Sb^{3+}/Sb$	0,10
$Au^{3+}/Au$	1,40	$2H^+/H_2$	0,00
$Cl_2/2Cl^-$	1,36	$Pb^{2+}/Pb$	-0,13
$Ce^{4+}/Ce^{3+}$	1,30	$Sn^{2+}/Sn$	-0,14
$Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$	1,30	$Cd^{2+}/Cd$	-0,40
$MnO_2/Mn^{2+}$	1,28	$Cr^{3+}/Cr^{2+}$	-0,40
$O_2/2H_2O$	1,23	$Fe^{2+}/Fe$	-0,44
$Br_2/2Br^-$	1,00	$CO_2/C_2O_4^{2-}$	-0,5
$NO_2^-/NO$	0,99	$S/S^{2-}$	-0,60
$NO_3^-/NO$	0,96	$Zn^{2+}/Zn$	-0,76
$Ag^+/Ag$	0,81	$Al^{3+}/Al$	-1,66
$Hg^+/Hg$	0,80	$Mg^{2+}/Mg$	-2,37
$Fe^{3+}/Fe^{2+}$	0,77	$Na^+/Na$	-2,70
$AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}$	0,60	$Cs^+/Cs$	-2,90
$I_2/2I^-$	0,54	$Li^+/Li$	-3,04

# Ossidazione e Riduzione

## *Serie dei potenziali normali*

<i>ossidanti</i>	↑ biossido di piombo permanganato bicromato acido nitrico concentrato cloro bromo acqua ossigenata iodio	<i>riducenti</i> ↓ ioduro solfato ferroso cloruro di stagno(II) stagno ione solfuro solfiti (SO <sub>2</sub> ) zinco magnesio
------------------	--	--

# Ossidazione e Riduzione

## *Serie dei potenziali normali*

- In chimica analitica, le reazioni di ossido-riduzione hanno una grande importanza.
- Inoltre, molte reazioni di ossido-riduzione avvengono con cambiamenti di colore caratteristici.
- Ad esempio, il manganese(II) che è di colore rosa, può ossidarsi a ione  $\text{MnO}_4^{2-}$ , che è verde, o anche a ione  $\text{MnO}_4^-$ , che è di colore violetto; lo ione  $\text{CrO}_4^{2-}$  che è giallo, può essere ridotto a ione  $\text{Cr}^{3+}$ , che è di colore verde, ecc.

# Ossidazione e Riduzione

## *Variazione del potenziale con la concentrazione*

- Il potenziale di ossido-riduzione varia con la concentrazione degli ioni secondo la *relazione di Nernst*:

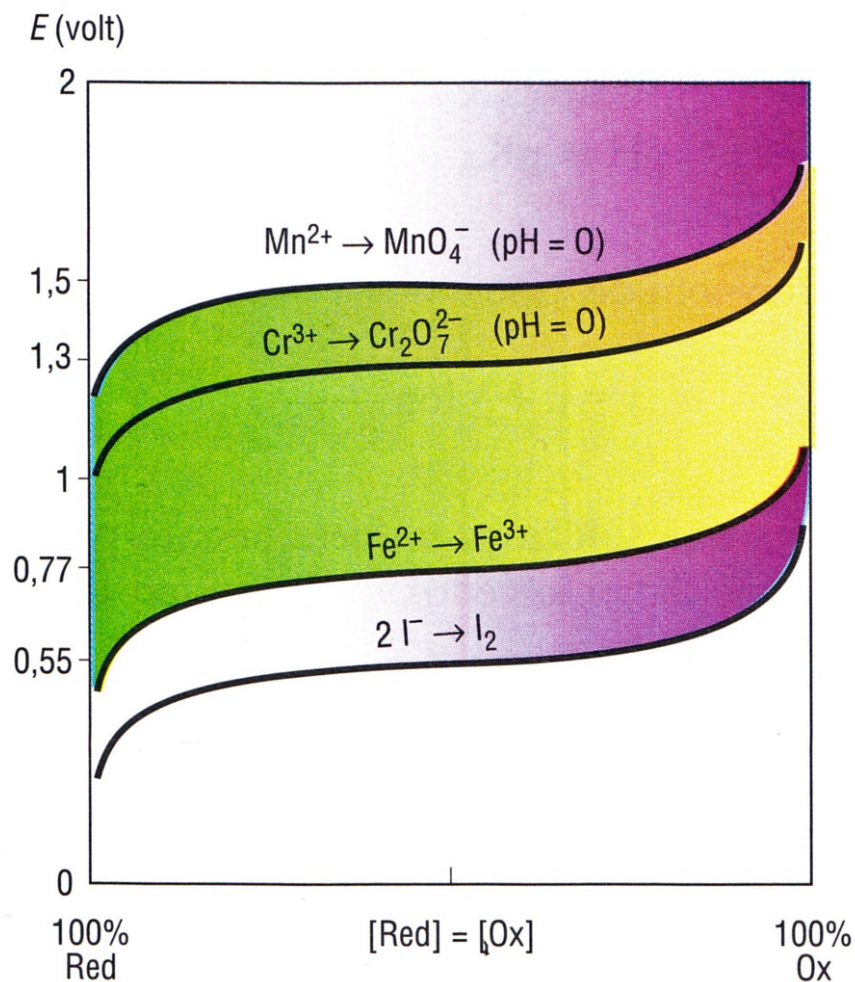
$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

dove  $n$  è il numero degli elettroni scambiati,  $E^0$  il potenziale normale di ossido-riduzione.

- Dalla formula di Nernst si vede che anche variando notevolmente il rapporto  $[\text{Ox}]/[\text{Red}]$  il potenziale non varia molto.

# Ossidazione e Riduzione

## *Variazione del potenziale con la concentrazione*



# Ossidazione e Riduzione

## *Tamponamento redox*

- Le soluzioni che contengono contemporaneamente un ossidante ed il riducente coniugato permettono di fissare praticamente il potenziale di ossidoriduzione ad un valore determinato.
- Esiste del resto una evidente analogia fra la formula di Nernst

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

e la formula delle soluzioni tampone:

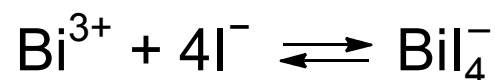
$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{A}} + \log \frac{C_{\text{S}}}{C_{\text{A}}}$$



# Ossidazione e Riduzione

## *Tamponamento redox*

- Ad esempio, il bismuto(III) reagisce con lo ioduro di potassio, formando un complesso arancione, secondo la reazione:



- Quando si ricerca il bismuto con questa reazione, tutti gli ossidanti degli ioduri interferiscono perché liberano iodio.
- Per evitare queste interferenze si esegue la reazione in ambiente riducente, cioè per esempio, in presenza di un eccesso di ipofosfito ( $E^0 \text{H}_3\text{PO}_3/\text{H}_3\text{PO}_2 = -0,6 \text{ V}$ ).

# Ossidazione e Riduzione

## *Reazioni di ossidoriduzione*

- Se il potenziale di un sistema 1) è superiore a quello di un sistema 2), si può costruire una pila in cui l'ossidante 1) ossida il riducente 2).
- Ad esempio, per le coppie  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  i potenziali sono:

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,30 + 0,06 \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \quad (1)$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 1,30 + 0,06 \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (2)$$

# Ossidazione e Riduzione

## *Reazioni di ossidoriduzione*

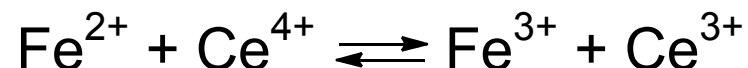
- Si può quindi allestire una pila costituita da un recipiente (*cella*) diviso in 2 scomparti da un setto poroso, il quale permette il passaggio dell'elettricità ma impedisce che le 2 soluzioni si possano mescolarsi.
- Nelle 2 soluzioni sono immersi 2 conduttori (*elettrodi*) di un metallo inerte (platino), collegati tra loro da un apparecchio di misura.
- Tale pila si indica:



# Ossidazione e Riduzione

## *Reazioni di ossidoriduzione*

- In essa avviene la reazione:



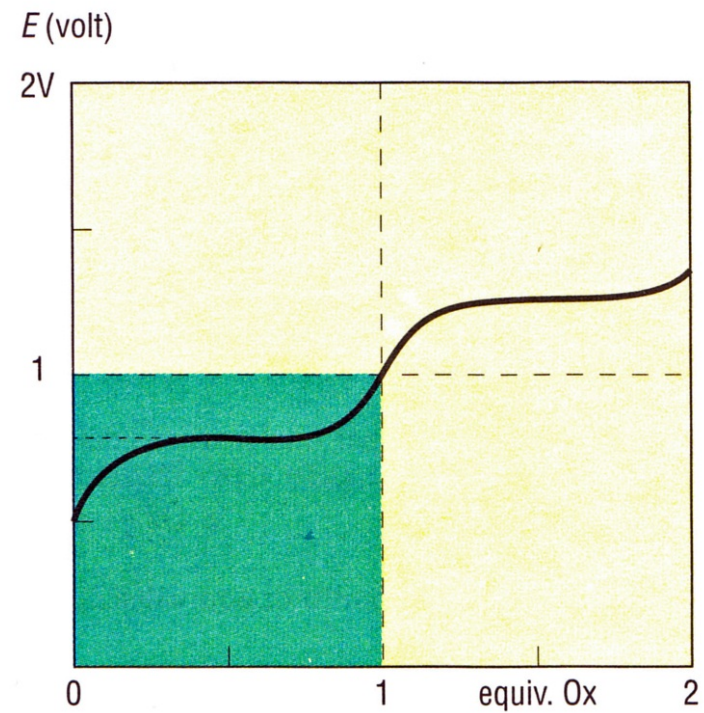
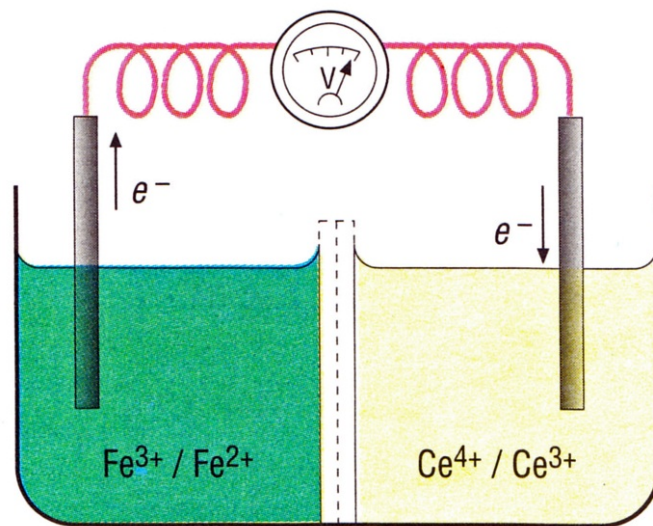
cioè si ha l'ossidazione del ferro (II) a ferro (III).

- Tale reazione procede sino a quando si ha:

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$$

# Ossidazione e Riduzione

## *Reazioni di ossidoriduzione*



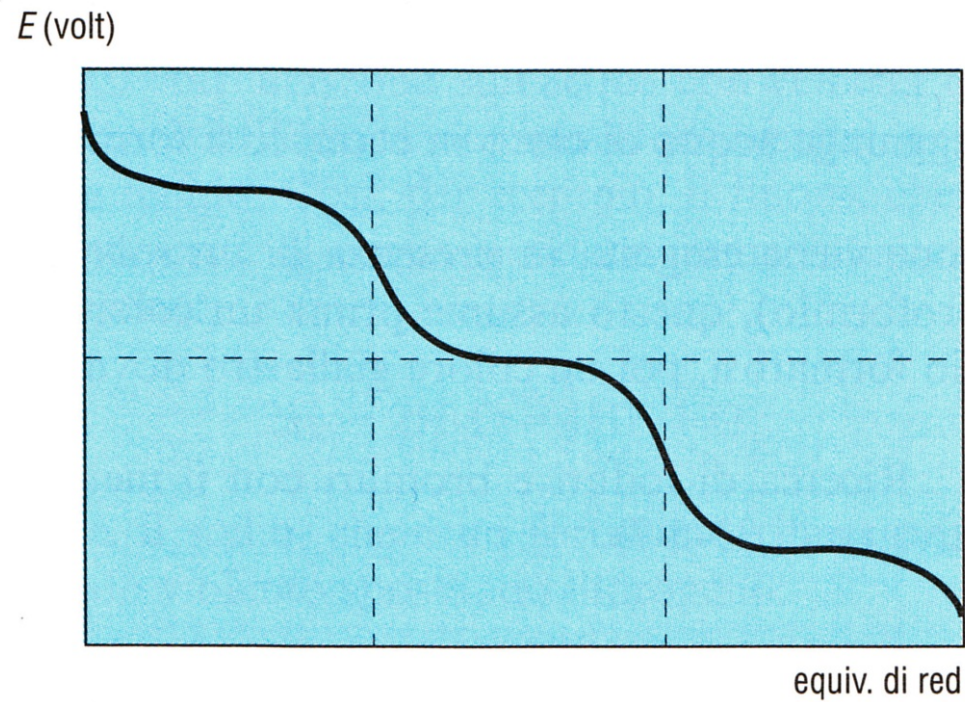
# Ossidazione e Riduzione

## *Reazioni di miscele redox*

- Quando una miscela di ossidanti viene trattata con un riducente, è l'ossidante più forte quello che viene ridotto per primo.
- Analogamente, quando una miscela di più riducenti viene trattata con un ossidante, è il riducente più forte quello che viene ossidato per primo.
- In altri termini, la reazione che avviene per prima è quella che corrisponde alla più grande differenza di potenziale.

# Ossidazione e Riduzione

## *Reazioni di miscele redox*



# Ossidazione e Riduzione

## *Reazioni di miscele redox*

- Si considerino le coppie redox degli alogeni:



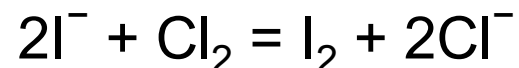
- Se una soluzione contenente ioduri e bromuri viene trattata lentamente con acqua di cloro, si ossida prima lo ioduro, che è il riducente più forte; poi si ossida il bromuro.



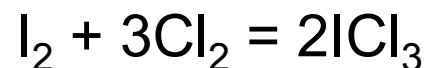
# Ossidazione e Riduzione

## *Reazioni di miscele redox*

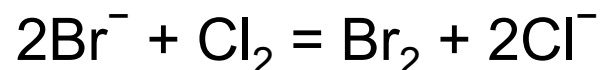
- Inizialmente lo ioduro si ossida a iodio secondo la reazione:



- In un secondo tempo lo iodio si ossida formando  $\text{ICl}_3$  e  $\text{HIO}_3$ :



- Continuando ad aggiungere acqua di cloro, il bromuro si ossida a bromo:



# Ossidazione e Riduzione

## *Reazioni di miscele redox*

- Infine, se si aggiunge acqua di cloro in eccesso, si forma il composto  $\text{BrCl}$ .
- Se la reazione viene eseguita in presenza di un solvente organico (benzene, cloroformio), questo assume prima un colore violetto dovuto allo iodio formatosi, poi un colore giallastro dovuto al bromo.