

# 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**



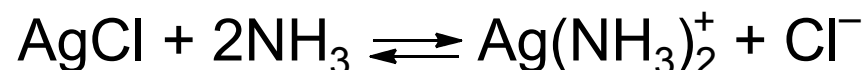
**SAPIENZA**  
UNIVERSITÀ DI ROMA

*“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.*

# Complessi e Precipitazione

## *Dissoluzione di un precipitato e formazione di complessi*

- Il cloruro di argento è solubile in ammoniaca secondo la reazione:



- Se supponiamo che, a ridissoluzione completa, si abbia una concentrazione di  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 1 \cdot 10^{-2}$ , deve essere che  $[\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-2}$ .
- Pertanto, essendo  $P_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-10}$ , è possibile calcolare che  $[\text{Ag}^+] = 1 \cdot 10^{-8}$ .

# Complessi e Precipitazione

## *Dissoluzione di un precipitato e formazione di complessi*

- Dalla costante di instabilità del complesso:

$$K_i = \frac{[Ag^+] [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 1 \cdot 10^{-7}$$

sostituendo a  $[Ag^+]$  e a  $[Ag(NH_3)_2^+]$  i rispettivi valori, si calcola che  $[NH_3] = 0,3N$ .

- Pertanto, la ridissoluzione del cloruro d'argento ( $1 \cdot 10^{-2}$  mol/l) è completa in ammoniaca 0,3N (1 litro).

# Complessi e Precipitazione

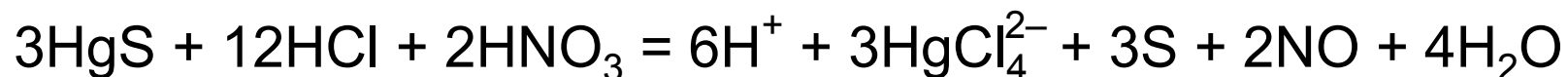
## *Dissoluzione di un precipitato e formazione di complessi*

- Quanto meno solubile è il composto precipitato, tanto più difficilmente esso forma complessi, cioè tanto più difficilmente si ridiscioglie.
- AgCl ( $P_s = 1 \cdot 10^{-10}$ ) si scioglie completamente in ammoniaca 0,3N; AgBr ( $P_s = 1 \cdot 10^{-13}$ ) si scioglie completamente solo in ammoniaca 3N; AgI ( $P_s = 1 \cdot 10^{-16}$ ) non si scioglie apprezzabilmente neanche in ammoniaca concentrata.

# Complessi e Precipitazione

## *Applicazioni: solfuro di mercurio*

- Alcuni solfuri, come quello di cadmio, sono solubili in acido cloridrico; altri, come il solfuro di arsenico, si sciolgono in acido nitrico.
- Il solfuro di mercurio(II), HgS, non è solubile né in acido cloridrico né tanto meno in acido nitrico, ma è solubile in acqua regia secondo la reazione:

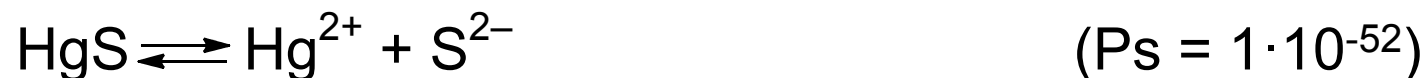


in quanto è necessaria l'azione complessante dello ione  $\text{Cl}^-$  e ossidante di  $\text{HNO}_3$ .

# Complessi e Precipitazione

## *Applicazioni: solfuro di mercurio*

- Si prendano in considerazione gli equilibri:



- Gli ioni  $\text{S}^{2-}$  provenienti dal primo equilibrio vengono ossidati dall'acido nitrico formando zolfo (o solfato).
- Gli ioni  $\text{Hg}^{2+}$  che contemporaneamente si liberano vengono impegnati nel secondo equilibrio formando il complesso  $\text{HgCl}_4^{2-}$ .

# Complessi e Precipitazione

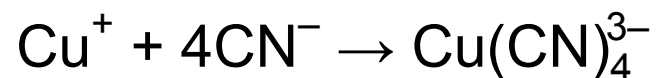
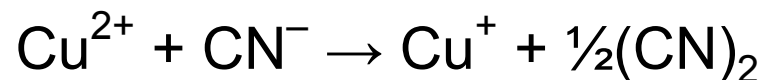
## *Applicazioni: solfuro di mercurio*

- In assenza di  $\text{HNO}_3$ , entrambi gli equilibri sono spostati a sinistra; in assenza di  $\text{HCl}$ , l'ossidazione degli ioni solfuro risulta estremamente lenta.

# Complessi e Precipitazione

## *Applicazioni: separazione del rame dal cadmio*

- Nelle soluzioni contenenti rame(II) e cadmio(II) si può riconoscere il cadmio precipitandolo come solfuro, dopo aver mascherato il rame(II) mediante cianuro.
- Infatti, il rame(II) reagisce con il cianuro riducendosi a rame(I) e formando un complesso cianocuprato(I), secondo la reazione:





# Complessi e Precipitazione

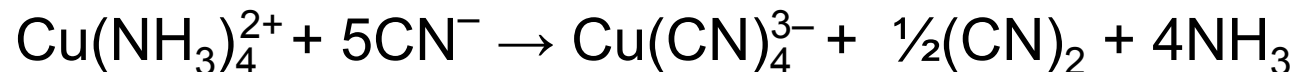
## *Applicazioni: separazione del rame dal cadmio*

- Per la grande stabilità del complesso ( $pK_i \approx 28$ ), la concentrazione degli ioni  $\text{Cu}^+$  liberi diventa tanto piccola che la precipitazione del rame come solfuro di rame(I) risulta impossibile.
- Nelle medesime condizioni, il cadmio, che forma con il cianuro complessi analoghi ma meno stabili ( $pK_i \approx 17$ ), precipita con  $\text{H}_2\text{S}$  come  $\text{CdS}$ .
- Pertanto, in presenza di un eccesso di  $\text{KCN}$ , risulta possibile separare il cadmio dal rame precipitando il cadmio come solfuro.

# Complessi e Precipitazione

## *Applicazioni: separazione del rame dal cadmio*

- In pratica, si parte da una soluzione ammoniacale, nella quale il rame(II) ed il cadmio(II) sono presenti in forma di aminocationi.
- Si aggiunge una soluzione di KCN fino a far scomparire la colorazione blu dovuta al complesso ammoniacale del rame(II):



- Infine, si tratta con  $\text{H}_2\text{S}$ , che, in queste condizioni, fa precipitare solo il solfuro di cadmio.

# Complessi e Precipitazione

## *Reazioni del mercurio (I) e (II) con l'ammoniaca*

- Gli elementi che formano con l'ammoniaca complessi stabili e utilizzabili nell'analisi, si trovano nella zona centrale del sistema periodico:

(Cr)	(Mn)	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
		(Ru)	Rh	Pd	Ag	Cd
		(Os)	Ir	Pt	Au	Hg

- I complessi costituiti da un catione circondato da molecole di  $\text{NH}_3$  prendono il nome di *aminocationi*.

# Complessi e Precipitazione

## *Reazioni del mercurio (I) e (II) con l'ammoniaca*

- Il cromo forma complessi amminocromici, di formula  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , abbastanza stabili a freddo ma instabili a caldo.
- Gli amminocomplessi del manganese(II) sono instabili anche a freddo, e comunque non si formano se non in ambiente anidro.
- Il ferro è un caso limite: in presenza di ammoniaca il ferro(II) forma complessi, di formula  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , abbastanza stabili, o almeno tanto stabili da impedire la completa precipitazione dell'idrossido  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

# Complessi e Precipitazione

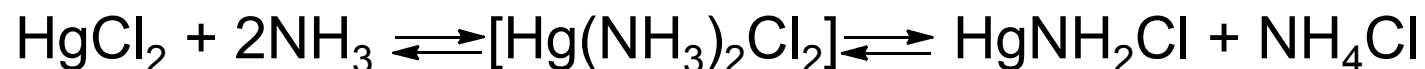
## *Reazioni del mercurio (I) e (II) con l'ammoniaca*

- Il ferro(II), invece, non forma amminocomplessi stabili: raggiunto un certo pH, si forma l'idrossido  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  che precipita.
- Gli elementi più elettronegativi del gruppo, avendo una più elevata affinità per l'azoto, possono addirittura sostituire l'idrogeno dell'ammoniaca per formare *ammidi*, cioè composti che contengono lo ione  $\text{NH}_2^-$ , o finanche *nitruri*, che contengono lo ione  $\text{N}^{3-}$ .

# Complessi e Precipitazione

## *Reazioni del mercurio (I) e (II) con l'ammoniaca*

- Il mercurio forma ammidi molto facilmente; in particolare, il mercurio(II) reagisce istantaneamente secondo la reazione:



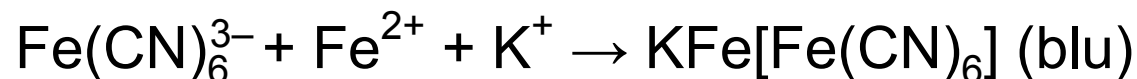
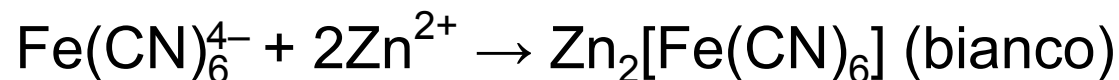
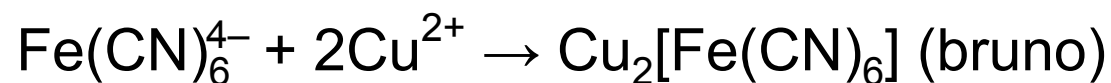
- Il mercurio(I) reagisce anch'esso rapidamente, ma disproporZIONA formando clorammine di mercurio(II) e mercurio metallico:



# Complessi e Precipitazione

## *Complessi poco solubili*

- Anche gli ioni complessi possono formare composti poco solubili; ad esempio:

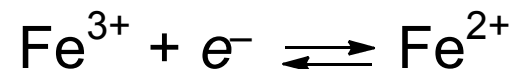


- La formazione di tali composti, poco solubili e di colore caratteristico, viene utilizzata per la ricerca analitica del ferro, del rame, ecc.

# 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:

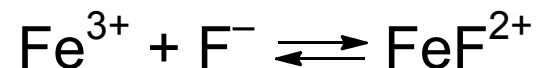
$$E = E^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$



# 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  $\text{F}^-$ , poiché il complesso  $\text{FeF}^{2+}$  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  $\text{Fe}^{3+}$  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  $\text{CN}^-$  in quantità sufficiente, gli ioni  $\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  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  $\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  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:

$$E = 1,8 + 0,06 \log \frac{[K_1\text{Co(III)}]}{[K_1\text{Co(II)}]} + 0,06 \log \frac{[\text{Co(CN)}_6^{3-}]}{[\text{Co(CN)}_6^{4-}]}$$



# 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  $\text{Mn}^{2+}$  si ferma a  $\text{Mn}^{3+}$  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  $\text{Mn}^{\text{II}}$  e  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ .

# 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  $\text{Mn}^{\text{II}}$  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  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  diventa più ossidante, cioè più riducibile.

# Complessi e Ossidoriduzione

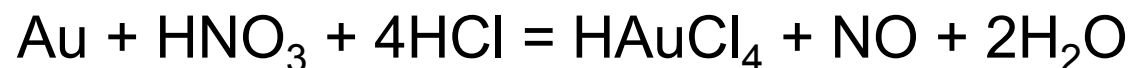
## *Stabilizzazione di uno stato di ossidazione*

- 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  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , 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:

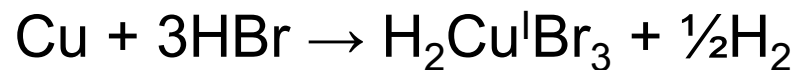


- Questa reazione non è in contraddizione col fatto che il mercurio ha un potenziale più elevato dell'idrogeno.

# Complessi e Ossidoriduzione

## *Attacco del mercurio con acido iodidrico*

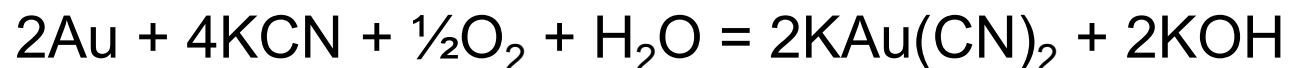
- Infatti, poiché il complesso  $\text{HgI}_4^{2-}$  è scarsamente dissociato, la concentrazione dello ione  $\text{Hg}^{2+}$  nella soluzione risulta estremamente bassa.
- Il potenziale del mercurio è dato dall'espressione  $E = E^0 + 0,06 \log [\text{Hg}^{2+}]$ ; quando il termine logaritmico assume, 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  $\text{CN}^-$  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 cinauro 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  $\text{HNO}_3$ ), 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.