

# 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 2012/2013*

**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.*

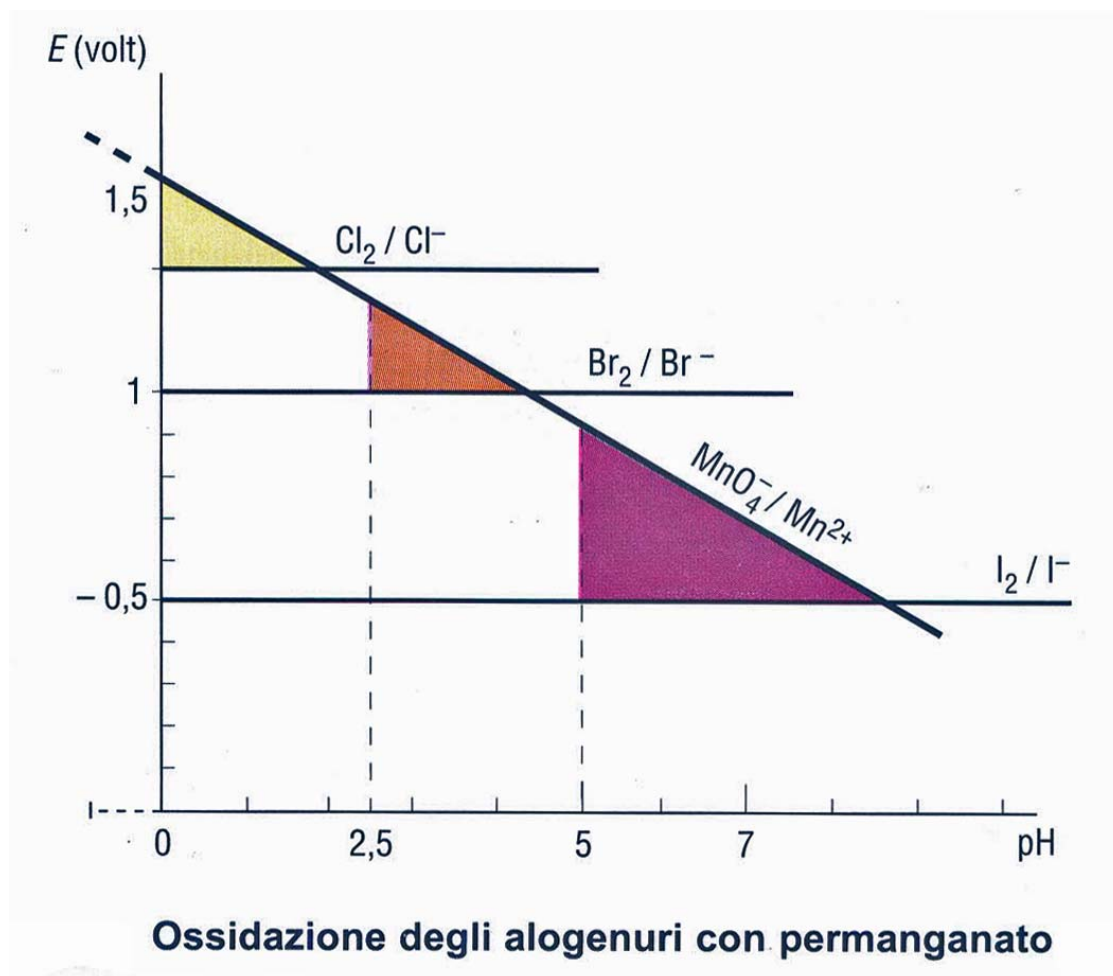
# Ossidoriduzione e Acidità

## *Ossidazione degli alogenuri con permanganato*

- I potenziali dei sistemi  $I_2/2I^-$ ,  $Br_2/2Br^-$ ,  $Cl_2/2Cl^-$  sono rispettivamente 0,5 V, 1 V, 1,36 V e sono indipendenti dal pH.
- Il sistema  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  ha un potenziale che varia con il pH secondo la relazione  $E = 1,5 - 0,09pH$ .
- A  $pH \approx 5$ , il permanganato ossida solo lo ioduro; a  $pH \approx 2,5$  ossida anche il bromuro; a  $pH \approx 0$  ossida anche il cloruro.
- Se si devono ricercare  $I^-$ ,  $Br^-$  e  $Cl^-$  si può ossidare prima soltanto lo ioduro in tampone acetico e si mette in evidenza lo iodio formatosi.

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Ossidazione degli alogenuri con permanganato*



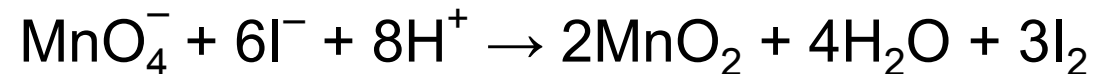
# Ossidoriduzione e Acidità

## *Ossidazione degli alogenuri con permanganato*

- Successivamente, si ossida il bromuro in acido acetico concentrato (o anche in acido solforico diluito) e si elimina il bromo formatosi; infine si ossida il cloruro.
- Praticamente, alla soluzione tamponata a  $\text{pH} = 5$  con  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$  si aggiunge un po' di cloroformio e, goccia a goccia e agitando vigorosamente di volta in volta, una soluzione di  $\text{KMnO}_4$  all'1% finché la soluzione rimane colorata in rosa.
- Se è presente lo ioduro, il cloroformio si colora in violetto:

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Ossidazione degli alogenuri con permanganato*

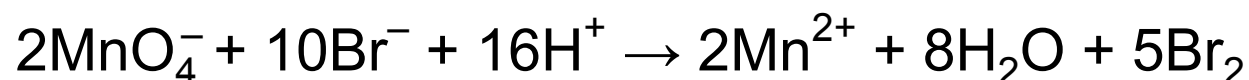


- Si filtra su filtro bagnato per eliminare il cloroformio ed il biossido di manganese precipitato.
- Il filtrato viene trattato nuovamente con 1-2 ml di cloroformio e si ripete l'operazione finché tutto lo iodio sia stato estratto, filtrando ogni volta su un filtro bagnato.
- Alla soluzione filtrata si aggiungono ancora 2 ml di cloroformio e si acidifica sino a pH = 2,5 con acido acetico in largo eccesso o con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 N e si aggiunge 1 ml di KMnO<sub>4</sub> 1%.

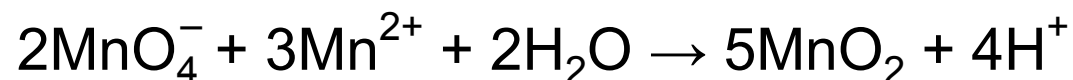
# Ossidoriduzione e Acidità

## *Ossidazione degli alogenuri con permanganato*

- Si agita fortemente e si lascia decantare; in presenza di bromuri il cloroformio si colora in giallo:



- Si scalda la soluzione in una capsula di porcellana per eliminare il cloroformio; si aggiungono 5-10 ml di  $\text{KMnO}_4$  1% e si fa bollire per alcuni minuti sino a completa eliminazione del bromo.
- Si filtra per eliminare il biossido di manganese formatosi per la reazione:



## Ossidoriduzione e Acidità

### *Ossidazione degli alogenuri con permanganato*

e se la soluzione è ancora colorata dall'eccesso di  $\text{KMnO}_4$ , si decolora con alcune gocce di acido solforoso.

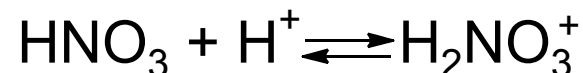
- Si aggiunge  $\text{HNO}_3$  diluito e  $\text{AgNO}_3$ : in presenza di cloruri si forma  $\text{AgCl}$ .

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Ossidazione di ioduri e bromuri con acido nitrico*

- L'acido nitrico ha un potere ossidante che aumenta fortemente all'aumentare della concentrazione.

- Nell'acido nitrico concentrato sono presenti diversi equilibri:



- Il forte potere ossidante dell'acido nitrico concentrato è dovuto alla presenza dell'ossido  $\text{N}_2\text{O}_5$  che è molto instabile e si decompone facilmente in  $\text{N}_2\text{O}_4$  e  $\text{O}_2$ .



# Ossidoriduzione e Acidità

## *Ossidazione di ioduri e bromuri con acido nitrico*

- Per la coppia  $\text{NO}_3^-/\text{NO}$  ( $\text{HNO}_3$  1N) si ha  $E^0 = 0,96 \text{ V}$ ; all'acido nitrico concentrato ( $\text{HNO}_3 \sim 15\text{N}$ ) si attribuisce un potenziale di 1,4 V; all'acido nitrico di media concentrazione ( $\text{HNO}_3$  4-5N) si può attribuire un potenziale di  $\sim 1,1 \text{ V}$ .
- Pertanto, l'acido nitrico di media concentrazione ossida gli ioduri ed i bromuri, ma non i cloruri.
- Di conseguenza, quando si cerca lo ione  $\text{Cl}^-$  in presenza degli ioni  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$  si può operare nel seguente modo:

## Ossidoriduzione e Acidità

### *Ossidazione di ioduri e bromuri con acido nitrico*

- si ossidano ioduri e bromuri con  $\text{HNO}_3$  al 50%;
- si scalda per eliminare lo iodio ed il bromo formatisi;
- si tratta con  $\text{AgNO}_3$  per precipitare il cloruro.

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Separazione cromo-manganese*

- Il cromo(III) ed il manganese(II) si possono ossidare in vari modi:
  1. per ossidazione in soluzione acida ( $\text{PbO}_2 + \text{HNO}_3$ ) passano rispettivamente a  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  arancione e  $\text{MnO}_4^-$  violetto;
  2. per ossidazione in soluzione alcalina ( $\text{PbO}_2 + \text{NaOH}$ ) passano rispettivamente a  $\text{CrO}_4^{2-}$  giallo e  $\text{MnO}_2$  bruno, insolubile;
  3. per ossidazione in fusione alcalina ( $\text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) passano rispettivamente a  $\text{CrO}_4^{2-}$  giallo e a  $\text{MnO}_4^{2-}$  verde.
- La colorazione violetta del permanganato (1) e quella verde del manganato (3) mascherano il giallo o l'arancione del cromo(VI).

## Ossidoriduzione e Acidità

### *Separazione cromo-manganese*

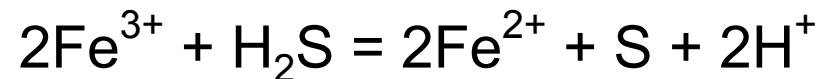
- Per riconoscere il  $\text{Cr}^{\text{III}}$  in presenza di  $\text{Mn}^{\text{II}}$  si può eseguire l'ossidazione con  $\text{PbO}_2$  in soluzione alcalina (2); il biossido che si forma precipita come polvere scura e non interferisce.

# Ossidoriduzione e Acidità

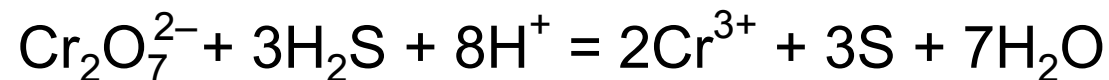
## *Variazioni del pH durante le reazioni di ossidoriduzione*

- Un esempio di variazione del pH in conseguenza di reazioni redox si ha nella precipitazione dei solfuri con  $\text{H}_2\text{S}$  in soluzione acida.

- Infatti, in presenza di ferro(III) si ha la reazione:



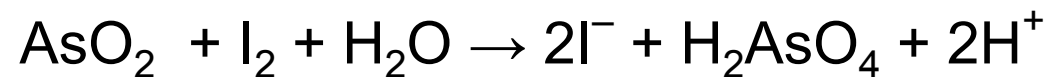
- In presenza di bicromati si ha la reazione:



# Ossidoriduzione e Acidità

## *Variazioni del pH durante le reazioni di ossidoriduzione*

- L'acido arsenioso è ossidabile mediante iodio in ambiente debolmente basico:



# Ossidoriduzione e Acidità

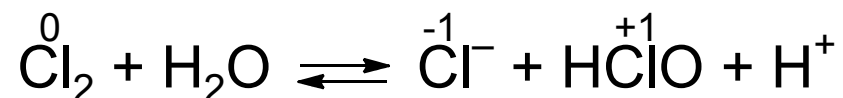
## *Disproporzionamento e pH*

- Le reazioni di disproporzionamento sono reazioni in cui un elemento in parte si ossida ed in parte si riduce.
- In altri termini, l'elemento che disproporziona passa a 2 nuovi stati di ossidazione, uno maggiore e l'altro minore di quello iniziale.
- Nelle reazioni di disproporzionamento l'influenza del pH assume particolare importanza.

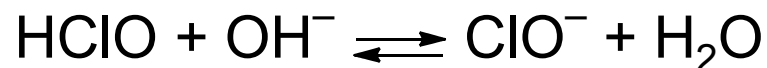
## Ossidoriduzione e Acidità

### *Disproporzionamento e pH: alogeni*

- Nel caso del cloro in soluzione acquosa, se il pH della soluzione supera un certo valore, il cloro dà luogo alla seguente reazione:



- In ambiente basico si ha:



- La coppia  $\text{HClO}/\text{Cl}_2$  ( $E^0 = 1,6 \text{ V}$ ), cui corrisponde l'equilibrio  $2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , ha un potenziale che varia al variare di  $[\text{H}^+]$  secondo la relazione:



## Ossidoriduzione e Acidità

### *Disproporzionamento e pH: alogeni*

$$E = 1,6 + 0,03 \log \frac{[\text{HClO}]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}_2]}$$

per cui  $E$  diminuisce all'aumentare del pH secondo la relazione  $E = 1,6 - 0,06 \text{ pH}$  (linea inclinata).

- Il potenziale della coppia  $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$  ( $E^0 = 1,4 \text{ V}$ ) è, invece, indipendente dal pH (linea orizzontale).
- Il valore del pH a cui si ha che  $E = E_{\text{HClO}/\text{Cl}_2} = E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}$  è dato da:

## Ossidoriduzione e Acidità

### *Disproporzionamento e pH: alogeni*

$$E = 1,6 - 0,06 \text{ pH} = 1,4 \text{ da cui pH} = 3,3$$

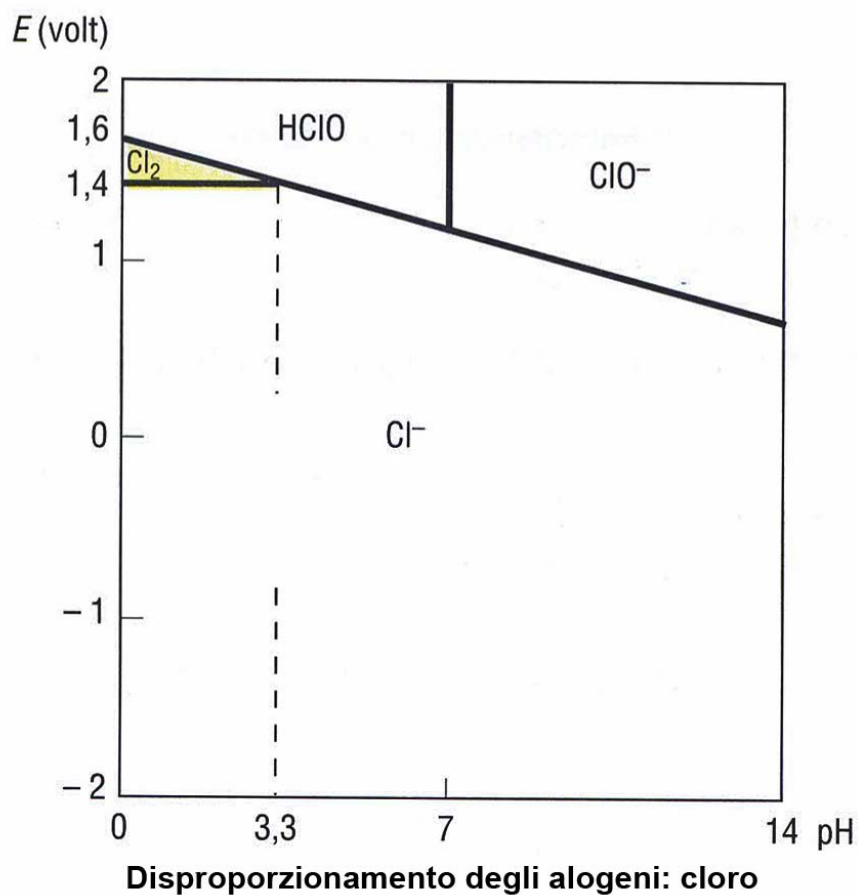
- E' da aggiungere che l'acido ipocloroso si dissocia secondo l'equilibrio  $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$ , per il quale vale la relazione:

$$\frac{[\text{ClO}^-] [\text{H}^+]}{[\text{HClO}]} = K_A = 1 \cdot 10^{-7,5}$$

- Il valore di pH al quale si ha  $[\text{HClO}] = [\text{ClO}^-]$  si ricava facilmente dalla relazione precedente ed è pari a 7,5; tale valore non varia al variare delle condizioni redox (linea verticale).

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*



# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*

- Il diagramma risulta così suddiviso in 4 zone, corrispondenti ai campi di stabilità di  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$  e  $\text{Cl}^-$ ; in ciascuna zona, la specie indicata è in concentrazione pari a  $1 \cdot 10^{-2}$  M.
- Le linee di separazione corrispondono alle condizioni di coesistenza di 2 specie coniugate, ciascuna in concentrazione pari a  $1 \cdot 10^{-2}$  M.
- I punti di intersezione, a loro volta, indicano la coesistenza di 3 componenti, ciascuno in concentrazione pari a  $1 \cdot 10^{-2}$  M.

## Ossidoriduzione e Acidità

### *Disproporzionamento e pH: alogeni*

- Le linee di separazione orizzontali dividono i campi di stabilità di 2 specie, le quali, trasformandosi l'una nell'altra, implicano un trasferimento di elettroni e non di protoni.
- E' questo nel caso della linea di separazione tra le zone  $\text{Cl}_2$  e  $\text{Cl}^-$ , corrispondente all'equilibrio  $\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ .
- Le linee di separazione verticali dividono i campi di stabilità di 2 specie, le quali, trasformandosi l'una nell'altra, implicano un trasferimento di protoni e non di elettroni.

## Ossidoriduzione e Acidità

### *Disproporzionamento e pH: alogeni*

- E' questo il caso della linea di separazione tra le zone HClO e  $\text{ClO}^-$ , corrispondente all'equilibrio  $\text{ClO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HClO}$ , cui partecipa un protone e nessun elettrone.
- Le linee di separazione inclinate dividono i campi di stabilità di 2 componenti, i quali, trasformandosi l'uno nell'altro, implicano contemporaneamente trasferimento di protoni e di elettroni.
- E' questo il caso della linea di separazione tra le zone HClO e  $\text{Cl}_2$ , corrispondente all'equilibrio  $\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ , a cui partecipano 2 elettroni e 2 protoni.

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*

- Come risulta dal diagramma, a  $\text{pH} = 0$  si ha:
  - per  $E < 1,4 \text{ V}$  prevale  $\text{Cl}^-$ , in concentrazione pari a  $1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ;
  - per  $E = 1,4 \text{ V}$  si ha  $[\text{Cl}_2] = [\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ;
  - per  $1,4 < E < 1,6 \text{ V}$  prevale  $\text{Cl}_2$ , in concentrazione pari a  $1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ;
  - per  $E = 1,6 \text{ V}$  si ha  $[\text{HClO}] = [\text{Cl}_2] = 1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ;
  - per  $E > 1,6 \text{ V}$  prevale  $\text{HClO}$  in concentrazione pari a  $1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ .

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*

- All'aumentare del pH, il campo di stabilità di  $\text{Cl}_2$  si restringe; in particolare si ha:
  - per  $\text{pH} < 3,3$   $\text{HClO}$  reagisce con  $\text{Cl}^-$  per dare  $\text{Cl}_2$  fino a preponderanza più o meno forte del cloro;
  - per  $\text{pH} = 3,3$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$  e  $\text{Cl}^-$  sono in equilibrio in concentrazione pari a  $1 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ;
  - per  $\text{pH} > 3,3$   $\text{Cl}_2$  non è più stabile in concentrazione pari a  $1 \cdot 10^{-2}\text{M}$ , ma disproporziona secondo la reazione:



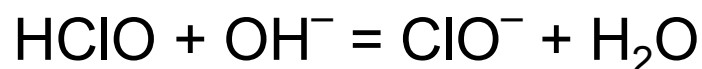


## Ossidoriduzione e Acidità

### *Disproporzionamento e pH: alogeni*

- Come si può osservare dall'ultima equazione, durante la reazione di disproporzionamento si formano ioni  $\text{H}^+$ , quindi il pH diminuisce, e ad un certo punto il disproporzionamento può cessare.

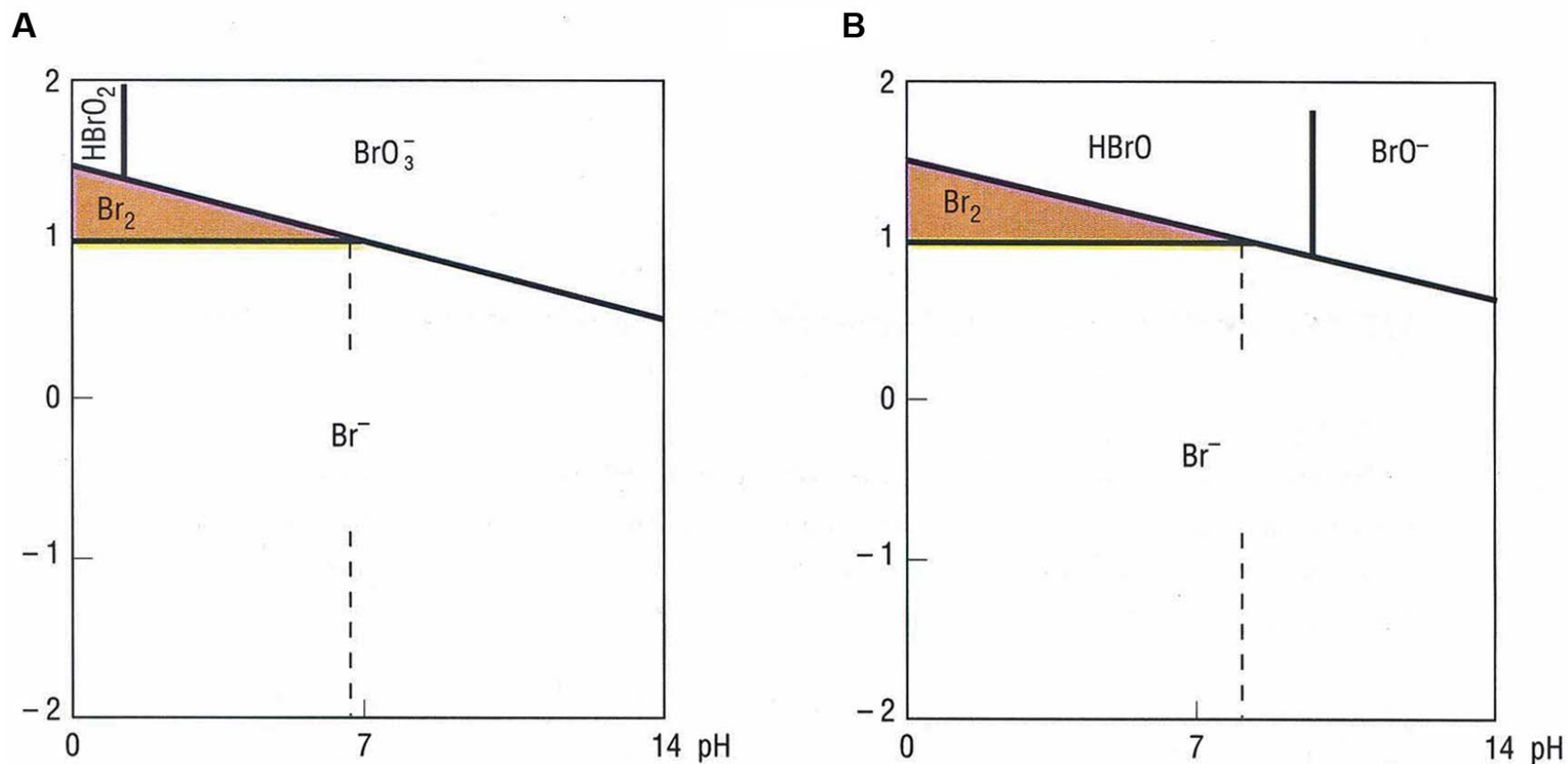
- Ovviamente, in ambiente alcalino si ha:



- A  $\text{pH} > 3,3$ , per riduzione di  $\text{HClO}$  o di  $\text{ClO}^-$  non si può ottenere cloro, ma si ottiene direttamente  $\text{Cl}^-$ ; reciprocamente, per ossidazione di  $\text{Cl}^-$  si ottiene  $\text{HClO}$  oppure  $\text{ClO}^-$ .

# Ossidoriduzione e Acidità

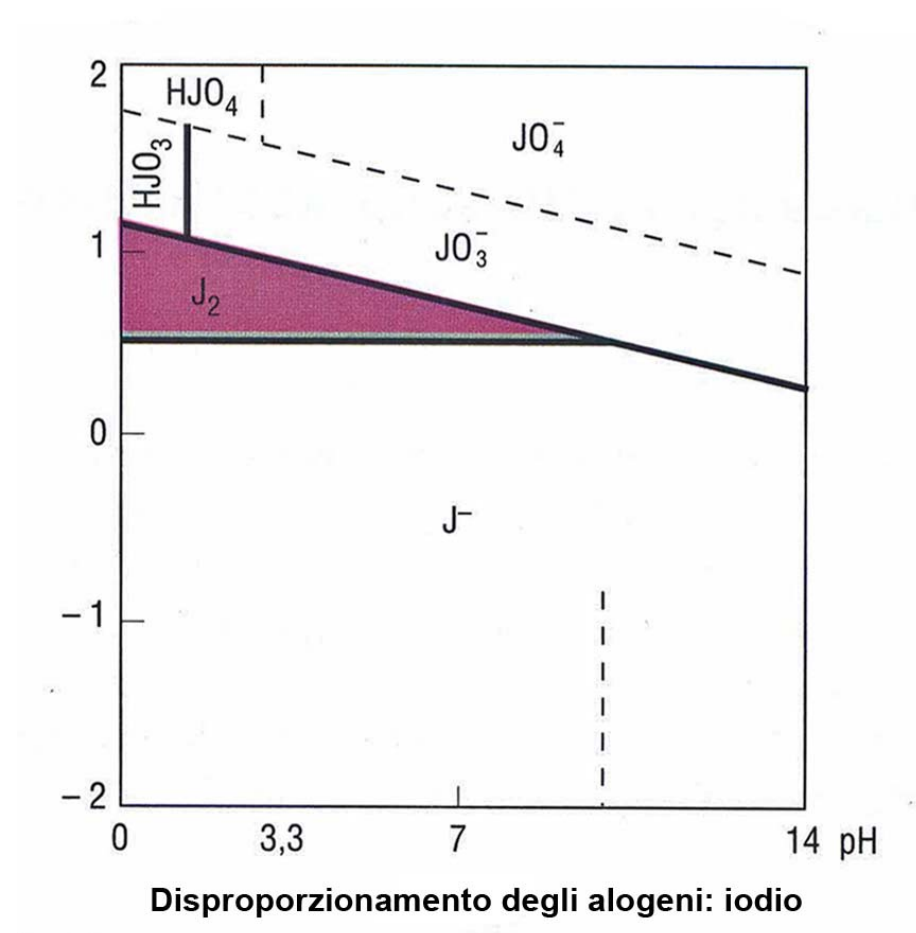
## Disproporzionamento e pH: alogeni



Disproporzionamento degli alogeni: bromo a caldo (A) e a freddo (B)

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: alogeni*



# Ossidoriduzione e Acidità

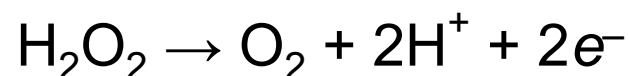
## *Disproporzionamento e pH: perossido di idrogeno*

- Il perossido di idrogeno o acqua ossigenata,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ha un comportamento molto interessante, in quanto può agire sia come ossidante che come riducente.
- In soluzione acida, con forti ossidanti essa si comporta da riducente (es., riduce  $\text{MnO}_4^-$  a  $\text{Mn}^{2+}$ ); e solo eccezionalmente agisce da ossidante (es., ossida gli ioduri a iodio).

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: perossido di idrogeno*

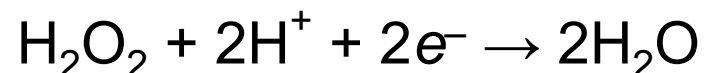
- In soluzione alcalina, essa si comporta da energico ossidante (es., ossida i cromiti a cromato, l'idrossido di manganese(II) a biossido di manganese(IV)); e solo eccezionalmente, si comporta da riducente (riduce  $\text{MnO}_4^-$  a  $\text{Mn}^{2+}$ ).
- Quando agisce da riducente, l'acqua ossigenata si ossida ad ossigeno elementare:



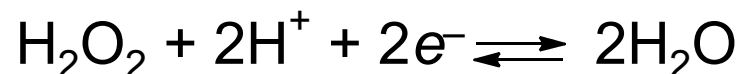
# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: perossido di idrogeno*

- Quando agisce da ossidante, essa si riduce ad acqua:



- E' possibile dimostrare che l'acqua ossigenata è in equilibrio instabile.
- Infatti, quando  $\text{H}_2\text{O}_2$  reagisce da ossidante, si ha la coppia  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ , cui corrisponde l'equilibrio:



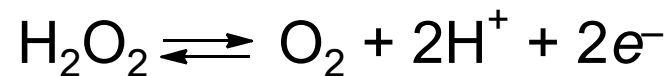
# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: perossido di idrogeno*

- Dalla formula di Nernst, essendo  $E^0 = 1,7 \text{ V}$ , e ponendo  $[\text{H}_2\text{O}] = 1$ , si ha:

$$E = 1,7 + 0,03 \cdot \log[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^2 \quad (\text{a pH} = 14 \text{ si ha } E \approx 0,9 \text{ V})$$

- Quando, invece, agisce da riducente, si ha la coppia  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ , cui corrisponde l'equilibrio:



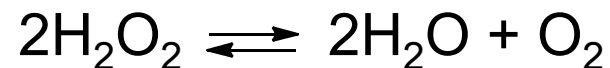
- Essendo  $E^0 = 0,7 \text{ V}$ , e ponendo  $[\text{O}_2] = 1$ , si ha:

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: perossido di idrogeno*

$$E = 0,7 + 0,03 \log \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (\text{a pH} = 14 \text{ si ha } E = -0,07 \text{ V})$$

- Ovviamente  $\text{H}_2\text{O}_2$  può agire come ossidante su  $\text{H}_2\text{O}_2$  riducente, secondo la reazione:



che è una reazione di disproporzionamento.

- All'equilibrio i potenziali dei 2 sistemi devono essere uguali, cioè si deve avere:



## Ossidoriduzione e Acidità

### *Disproporzionamento e pH: perossido di idrogeno*

$$E = 1,7 + 0,03 \cdot \log[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^2 = 0,7 + 0,03 \log \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$$

da cui è possibile ricavare che  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \cdot 10^{-17} \text{ mol/l}$ .

- Ciò significa che all'equilibrio l'acqua ossigenata dovrebbe avere una concentrazione praticamente nulla, perché tende a disproporzionarsi.

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: perossido di idrogeno*

- Tuttavia, essendo la reazione di ossido-riduzione molto lenta, la decomposizione avviene con tanta lentezza che le soluzioni di acqua ossigenata possono essere conservate anche per lungo tempo.
- La lunga conservazione può essere favorita aggiungendo piccole quantità di sostanze come  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ecc., che agiscono da stabilizzanti.
- Piccole quantità di polvere o di certi cationi favoriscono, invece, la decomposizione, talvolta in modo violento.

# Ossidoriduzione e Acidità

## *Disproporzionamento e pH: perossido di idrogeno*

