

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



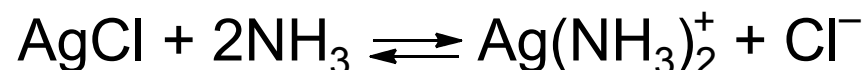
SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

*“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.*

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

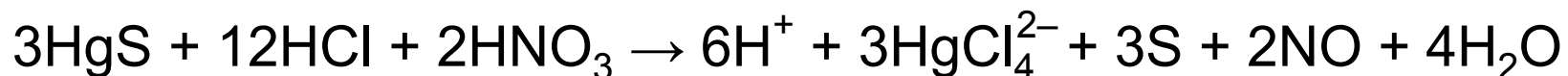
Dissoluzione di un precipitato e formazione di complessi

- 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 Cl^- e ossidante di HNO_3 .

Complessi e Precipitazione

Applicazioni: solfuro di mercurio

- Si prendano in considerazione gli equilibri:



- Gli ioni S^{2-} provenienti dal primo equilibrio vengono ossidati dall'acido nitrico formando zolfo (o solfato).
- Gli ioni Hg^{2+} che contemporaneamente si liberano vengono impegnati nel secondo equilibrio formando il complesso HgCl_4^{2-} .

Complessi e Precipitazione

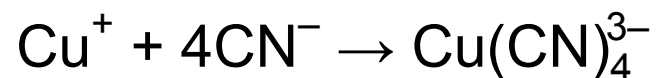
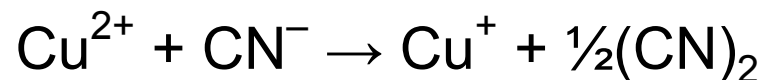
Applicazioni: solfuro di mercurio

- In assenza di HNO_3 , entrambi gli equilibri sono spostati a sinistra; in assenza di 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

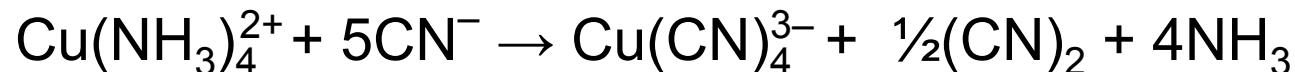
Applicazioni: separazione del rame dal cadmio

- Per la grande stabilità del complesso ($pK_i \approx 28$), la concentrazione degli ioni 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 H_2S come CdS .
- Pertanto, in presenza di un eccesso di 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 H_2S , 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 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

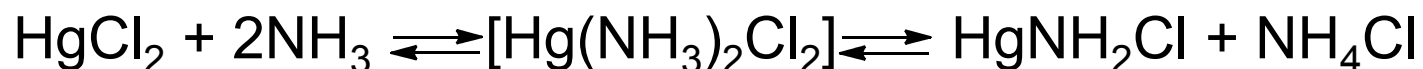
Reazioni del mercurio (I) e (II) con l'ammoniaca

- Il ferro(III), 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 NH_2^- , o finanche *nitruri*, che contengono lo ione 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:



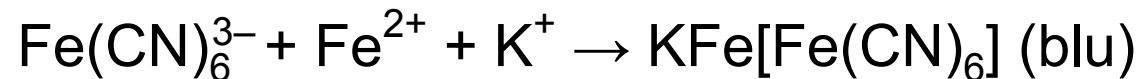
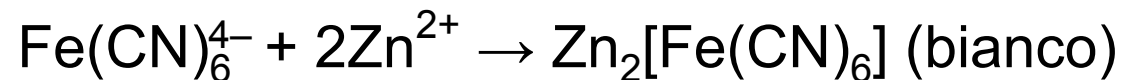
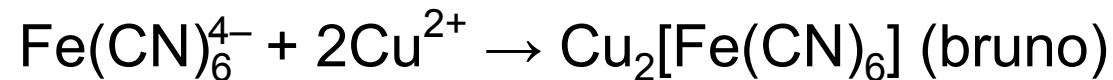
- Il mercurio(I) reagisce anch'esso rapidamente, ma disproporZIONA formando clorammine di mercurio(II) e mercurio metallico:



Complessi e Precipitazione

Complessi poco solubili

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

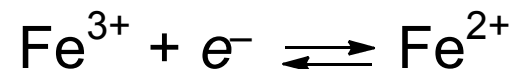


- La formazione di tali composti, poco solubili e di colore caratteristico, viene utilizzata per la ricerca analitica del ferro, del rame, ecc.

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:



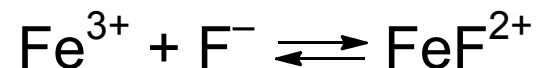
con un potenziale:

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

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 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:

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

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 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

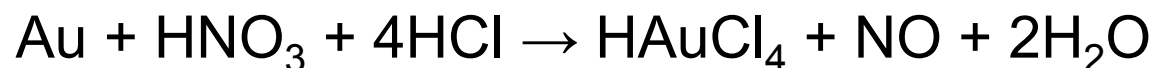
Stabilizzazione di uno stato di ossidazione

- 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:

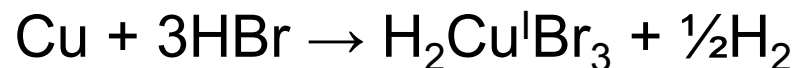


- Questa reazione non è in contraddizione col fatto che il mercurio ha un potenziale più elevato dell'idrogeno.

Complessi e Ossidoriduzione

Attacco del mercurio con acido iodidrico

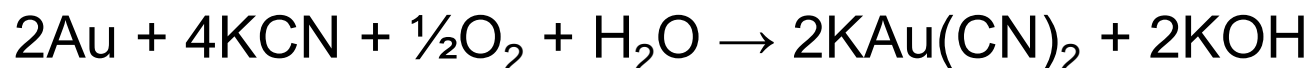
- Infatti, poiché il complesso HgI_4^{2-} è scarsamente dissociato, la concentrazione dello ione Hg^{2+} nella soluzione risulta estremamente bassa.
- Il potenziale del mercurio è dato dall'espressione $E = E^0 + 0,06 \log [\text{Hg}^{2+}]$; quando il termine logaritmico assume, come in questo caso, 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.