

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 2016/2017*

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.*

Ossidazione e Riduzione

Potenziale di ossidazione e potenziale di ionizzazione

- Il potenziale di ionizzazione del litio è il più alto di quello degli altri metalli alcalini (Li: $I = 5,4$ eV; Cs: $I = 3,9$ eV).
- Dalla serie dei potenziali normali risulta che il potenziale redox del litio in soluzione acquosa ($E^0 = -3$ V) è più negativo di quello del cesio ($E^0 = -2,9$ V).
- Ciò significa che la trasformazione degli atomi isolati di litio a ioni Li^+ richiede più energia della trasformazione degli atomi isolati di cesio a ioni Cs^{2+} , mentre per la trasformazione dei metalli solidi nei rispettivi ioni idrati accade il contrario.

Ossidazione e Riduzione

Potenziale di ossidazione e potenziale di ionizzazione

- Ciò dipende dal fatto che la ionizzazione consiste nella semplice estrazione di elettroni da atomi isolati, mentre l'ossidazione di un metallo in soluzione acquosa comprende almeno 3 passaggi:
 1. *sublimazione*: si rompe la struttura cristallina del metallo e si formano atomi liberi;
 2. *ionizzazione*: ogni atomo libero perde il suo elettrone per formare uno ione;
 3. *idratazione*: lo ione semplice viene idratato.

Ossidazione e Riduzione

Potenziale di ossidazione e potenziale di ionizzazione

- L'energia del processo globale di ossidazione è la risultante degli effetti energetici di tutti e 3 i passaggi e, come si evince, il potenziale di ionizzazione ne costituisce solo una parte, cioè corrisponde solo al secondo passaggio.
- In verità, oltre che dai 3 suddetti effetti, i valori di E^0 che si trovano nelle tabelle dipendono anche da un altro fattore e cioè dalla *variazione di entropia*.

Ossidazione e Riduzione

Potenziale di ossidazione e potenziale di ionizzazione

- Quando si scioglie in acqua una certa quantità di ioni Li^+ , che sono piccoli e con elevata densità di carica, le molecole di acqua tendono ad addensarsi intorno ai singoli ioni, dimodochè la libertà di movimento ne risulta diminuita.
- Questo effetto è meno intenso per quegli ioni (es., Cs^{2+}) che hanno maggiori dimensioni, cioè un minor rapporto carica/raggio.

Ossidazione e Riduzione

Elettropositività ed elettronegatività

- La serie elettrochimica dei metalli, che deriva dalla serie dei potenziali redox, si può considerare anche come scala delle elettropositività.
- I metalli più elettropositivi (sodio, potassio, ecc.) sono quelli che hanno potenziali redox più negativi.
- In particolare, dai valori di E^0 risulta che *il litio è più elettropositivo del cesio* ($E_0\text{Li}^+/\text{Li} = -3 \text{ V}$; $E_0\text{Cs}^+/\text{Cs} = -2,9 \text{ V}$).
- Dai valori di elettronegatività si ha che *il litio è più elettronegativo del cesio* ($X\text{Li} = 1$; $X\text{Cs} = 0,7$).

Ossidazione e Riduzione

Elettropositività ed elettronegatività

- Ciò potrebbe sembrare una contraddizione ma non lo è: infatti, l'elettropositività e l'elettronegatività non sono l'una il contrario dell'altra, ma sono 2 proprietà completamente diverse.
- L'elettropositività indica se un dato metallo è più o meno riducente; l'elettronegatività indica se quell'elemento forma legami più o meno ionici.
- E' da notare, inoltre, che il cosiddetto *carattere metallico* di un determinato elemento può assumere parecchi significati più o meno diversi tra loro.

Ossidazione e Riduzione

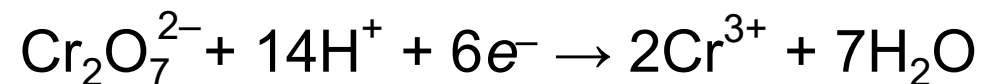
Elettropositività ed elettronegatività

- Ciò dipende dal fatto che, per avere una misura quantitativa del carattere metallico, vengono usate, a seconda dei casi, diverse grandezze: il potenziale di ionizzazione, la conducibilità elettrica, la conducibilità termica, l'elettropositività, l'elettronegatività, la forza della base ossia la costante di dissociazione dell'idrossido.
- Tali grandezze, tuttavia, non sempre sono concordanti tra loro.

Ossidoriduzione e Acidità

Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione

- Il potenziale di ossidazione di un ossidante può variare notevolmente al variare del pH.
- Ciò accade se l'ossidante reagisce secondo una reazione in cui intervengono ioni H^+ .
- Ad esempio, il bicromato di potassio reagisce secondo la reazione:



Ossidoriduzione e Acidità

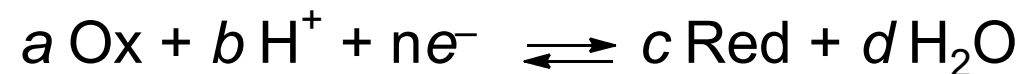
Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione

- In questo caso il pH ha molta importanza in quanto gli ioni H^+ compaiono nell'equazione con un coefficiente molto elevato, cioè, durante la reazione si consumano molti ioni H^+ .
- Di conseguenza, al diminuire dell'acidità della soluzione, diminuisce anche il potenziale.
- Il potenziale del sistema Cr^{IV}/Cr^{III} , che a $pH = 0$ ha un valore di 1,3 V, a $pH = 14$ ha il valore di 0,1 V.

Ossidoriduzione e Acidità

Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione

- Di conseguenza, mentre in soluzione acida il bicromato agisce da forte ossidante, riducendosi a sale di Cr^{3+} , in soluzione alcalina, invece, è il cromo(III) che si ossida facilmente a cromato.
- In termini più generali si può dire che se una coppia redox reagisce secondo una reazione del tipo:



cioè secondo una reazione che richiede l'intervento di protoni, il potenziale redox della coppia varia al variare del pH secondo la relazione:

Ossidoriduzione e Acidità

Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a [\text{H}^+]^b}{[\text{Red}]^c [\text{H}_2\text{O}]^d}$$

- Poiché la reazione avviene in soluzione diluita si può trascurare la variazione di concentrazione dell'acqua e si può scrivere:

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^c} - \frac{0,06 \cdot b}{n} \text{ pH}$$

- Questa relazione, per $\text{pH} = 0$, coincide con la formula di Nernst; ciò significa che, per avere il potenziale normale di tali coppie deve essere $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$ e $\text{pH} = 1$.

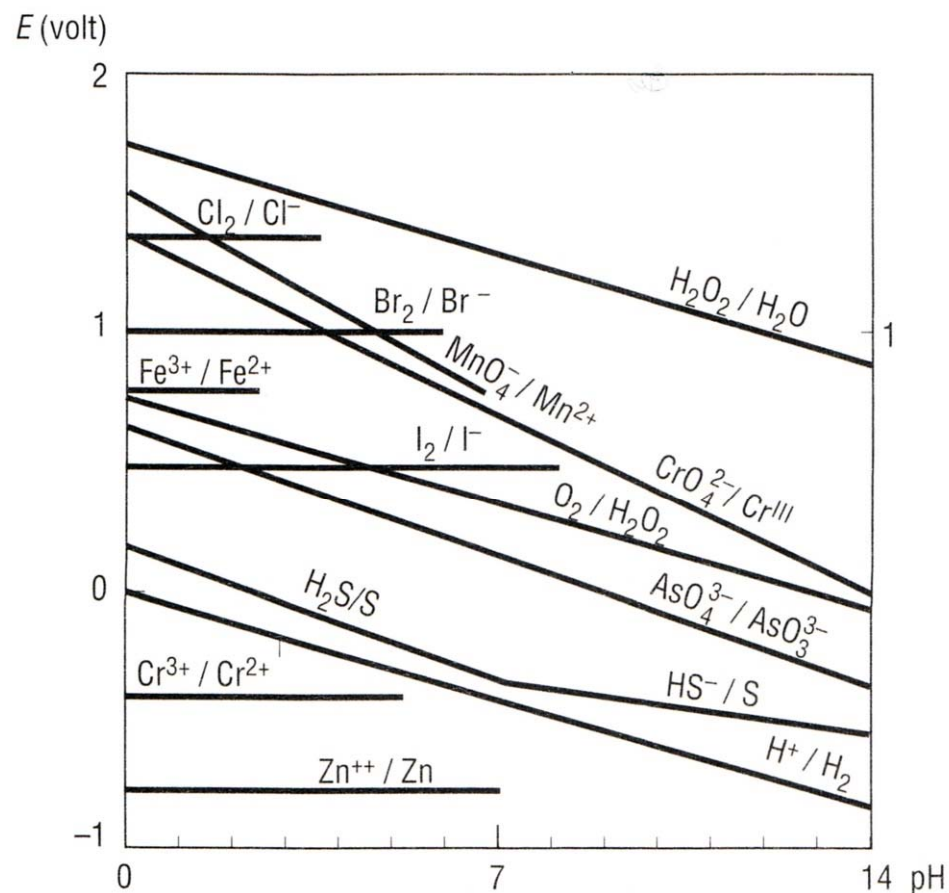
Ossidoriduzione e Acidità

Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione

- L'equazione precedente è quella di una retta con tangente negativa, cioè di una retta inclinata da sinistra a destra.
- Riportando in un grafico il potenziale di ossido-riduzione in funzione del pH per diverse coppie redox, è possibile prevedere le reazioni di ossido-riduzione dei vari sistemi redox nelle più diverse condizioni di acidità.

Ossidoriduzione e Acidità

Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione

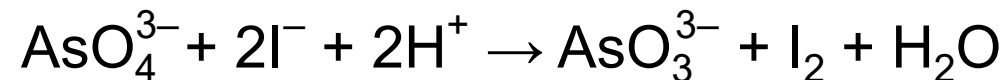


Potenziali redox in funzione del pH

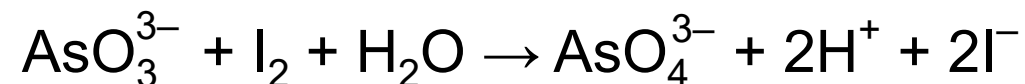
Ossidoriduzione e Acidità

Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione

- Considerando le curve relative ai sistemi $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$ e $\text{I}_2/2\text{I}^-$, risulta che in ambiente molto acido l'acido arsenico ossida gli ioduri a iodio:



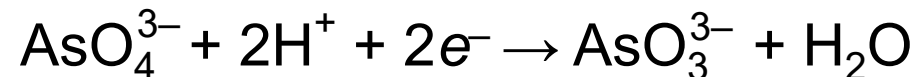
- Al contrario, in ambiente debolmente acido o neutro o debolmente alcalino è lo iodio che ossida l'arsenito, secondo la reazione:



Ossidoriduzione e Acidità

Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione

- Infatti, per l'equazione:



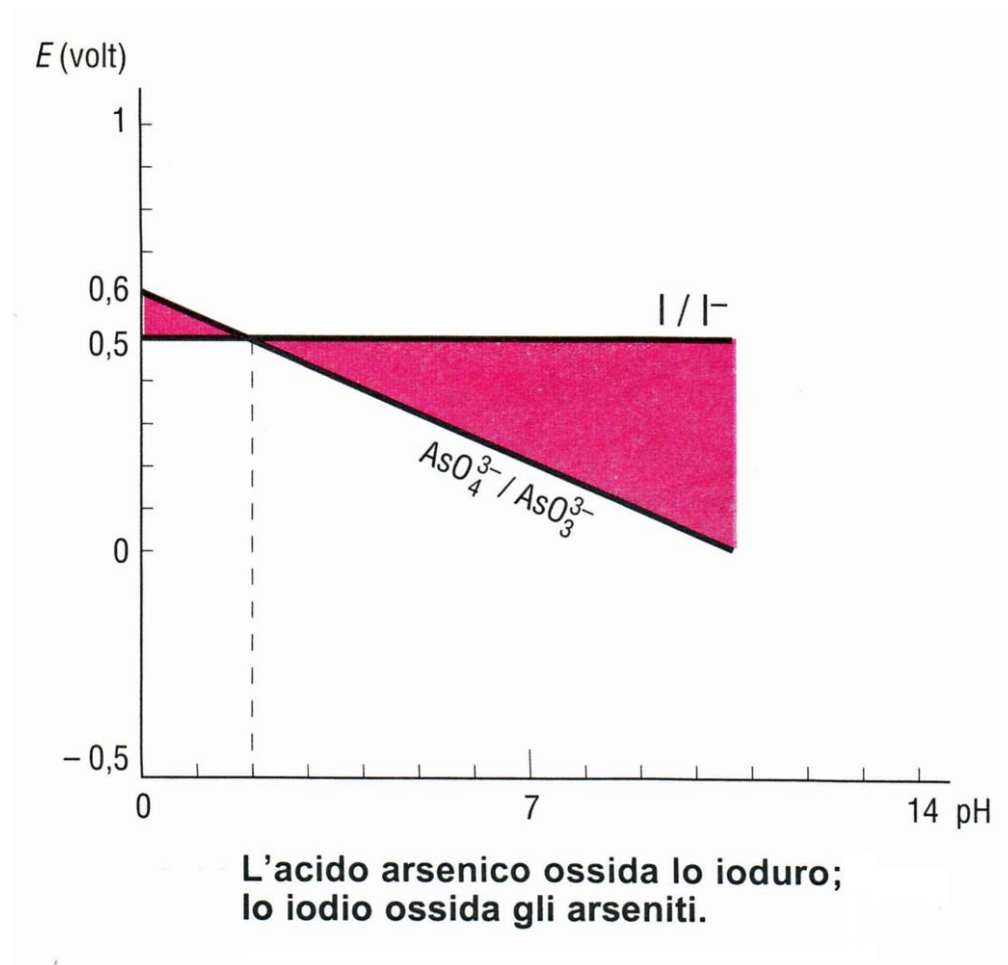
- A pH = 8, si calcola:

$$E = 0,6 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{AsO}_4^{3-}][\text{H}^+]^2}{[\text{AsO}_3^{3-}]} = \sim 0,1$$

- Dall'esempio si vede, inoltre, che, se in una reazione si consumano ioni H^+ , la reazione deve essere eseguita in soluzione acida; viceversa, se si formano ioni H^+ , la reazione deve essere eseguita in ambiente basico.

Ossidoriduzione e Acidità

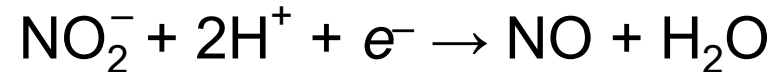
Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione



Ossidoriduzione e Acidità

Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione

- I nitriti possono agire come ossidanti:



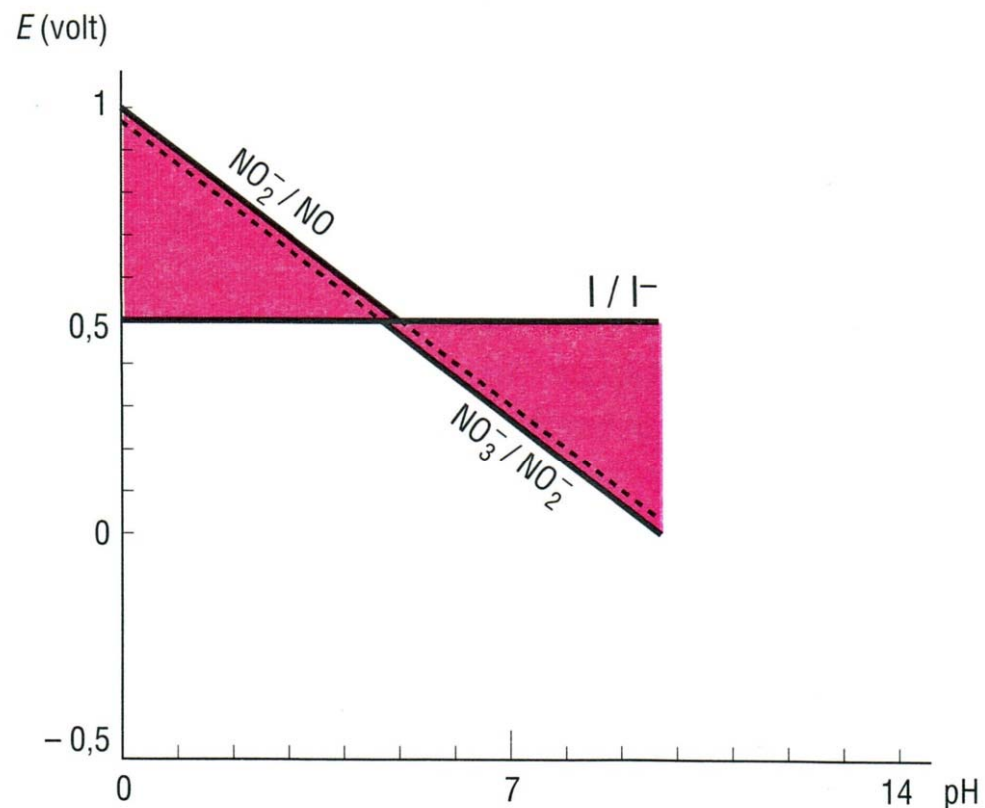
oppure come riducenti:



- Considerando le curve redox, risulta che in ambiente acido i nitriti ossidano gli ioduri, mentre in ambiente neutro è lo iodio che ossida i nitriti.

Ossidoriduzione e Acidità

Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione



L'acido nitroso ossida lo ioduro; lo iodio ossida i nitriti.

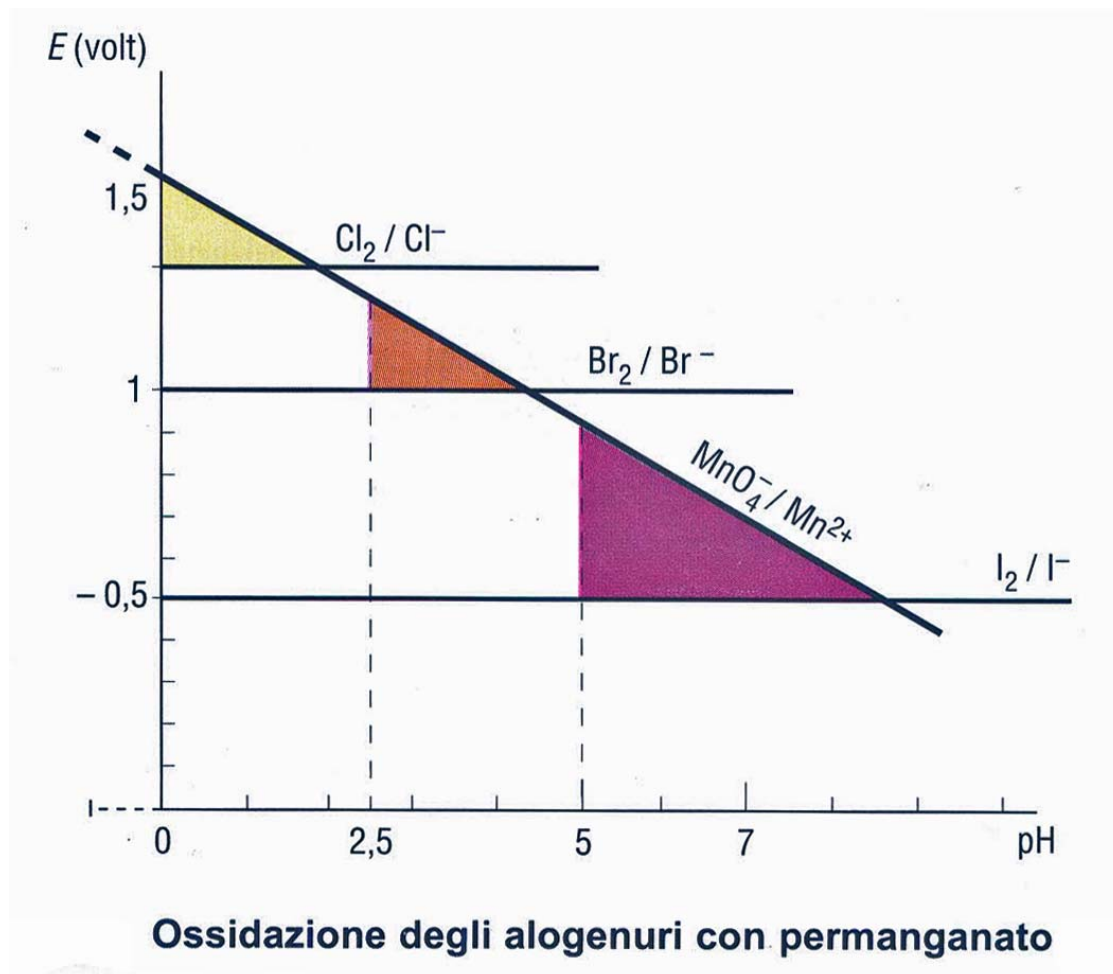
Ossidoriduzione e Acidità

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



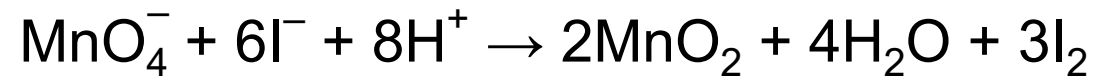
Ossidoriduzione e Acidità

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 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

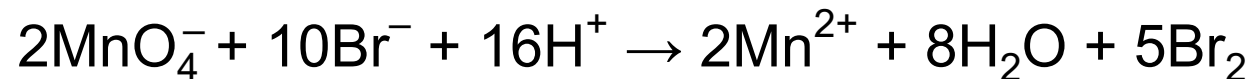


- Si filtra su filtro bagnato per eliminare il cloroformio ed il biossido di manganese precipitato.
- Il filtrato viene trattato nuovamente con 1-2 ml di cloroformio e si ripete l'operazione finché tutto lo iodio sia stato estratto, filtrando ogni volta su un filtro bagnato.
- Alla soluzione filtrata si aggiungono ancora 2 ml di cloroformio e si acidifica sino a pH = 2,5 con acido acetico in largo eccesso o con H₂SO₄ 2 N e si aggiunge 1 ml di KMnO₄ 1%.

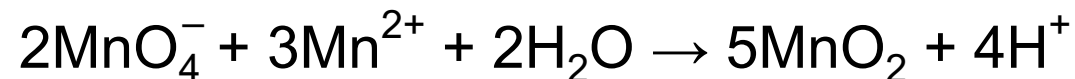
Ossidoriduzione e Acidità

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 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

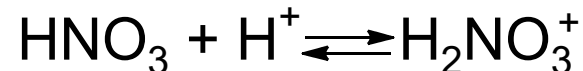
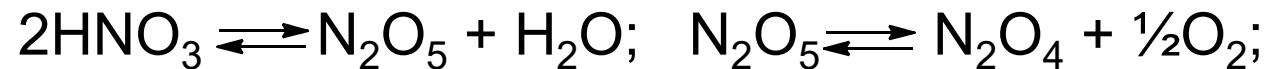
e se la soluzione è ancora colorata dall'eccesso di KMnO_4 , si decolora con alcune gocce di acido solforoso.

- Si aggiunge HNO_3 diluito e AgNO_3 : in presenza di cloruri si forma 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 N_2O_5 che è molto instabile e si decompone facilmente in N_2O_4 e O_2 .

Ossidoriduzione e Acidità

Ossidazione di ioduri e bromuri con acido nitrico

- Per la coppia NO_3^-/NO (HNO_3 1N) si ha $E^0 = 0,96$ 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 (HNO_3 4-5N) si può attribuire un potenziale di $\sim 1,1$ 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 Cl^- in presenza degli ioni Br^- e I^- si può operare nel seguente modo:

Ossidoriduzione e Acidità

Ossidazione di ioduri e bromuri con acido nitrico

- si ossidano ioduri e bromuri con HNO_3 al 50%;
- si scalda per eliminare lo iodio ed il bromo formatisi;
- si tratta con 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 MnO_4^- violetto;
 2. per ossidazione in soluzione alcalina ($\text{PbO}_2 + \text{NaOH}$) passano rispettivamente a CrO_4^{2-} giallo e MnO_2 bruno, insolubile;
 3. per ossidazione in fusione alcalina ($\text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$) passano rispettivamente a CrO_4^{2-} giallo e a 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 Cr^{III} in presenza di Mn^{II} si può eseguire l'ossidazione con PbO_2 in soluzione alcalina (2); il biossido che si forma precipita come polvere scura e non interferisce.