

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 2013/2014*

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

Cause dell'anfoterismo: elettronegatività del metallo

- Quando da un idrossido di un determinato elemento si stacca uno ione OH^- , un elettrone, originariamente condiviso tra l'ossigeno e quell'elemento, passa esclusivamente all'ossigeno.
- Ciò può accadere solo se il legame tra l'ossigeno e l'altro elemento è già abbastanza polare, ossia, se quell'elemento ha una bassa elettronegatività.
- Ne consegue che gli idrossidi più basici sono quelli dei metalli alcalini e alcalino-terrosi.

Precipitazione e Acidità

Cause dell'anfoterismo: elettronegatività del metallo

- Altri idrossidi sono non soltanto più deboli, cioè meno dissociati, ma anche meno solubili.
- Quando l'ossigeno di un gruppo OH^- ha una forte carica negativa, una parte di questa passa sull'idrogeno.
- Sicchè l'atomo di idrogeno perde quasi completamente la possibilità di dissociarsi come protone.
- Pertanto, una base forte non può avere anche proprietà acide.

Precipitazione e Acidità

Cause dell'anfoterismo: elettronegatività del metallo

- D'altra parte quando l'ossigeno di un gruppo OH^- ha solo una debole carica negativa, l'idrogeno è facilmente dissociabile come protone ed il composto risulta acido.
- Inoltre, poiché il legame fra l'ossigeno e l'altro elemento non è molto polare, la separazione di un gruppo OH^- risulta difficile.
- Pertanto, un acido forte non può agire come base.
- Infine, quando il legame tra l'ossigeno e l'altro elemento è solo moderatamente polare, l'idrossido risulta avere proprietà anfotere.

Precipitazione e Acidità

Cause dell'anfoterismo: elettronegatività del metallo

- Infatti, gli idrossidi anfoteri possono essere solo debolmente acidi e debolmente basici.
- Da questo punto di vista, pertanto, si può far rientrare l'anfoterismo nella questione più generale delle proprietà acido-base dei composti.
- Pertanto, se si considera la tavola periodica degli elementi da sinistra a destra, passando dagli elementi metallici a quelli non metallici, si nota una completa inversione delle proprietà degli ossidi.

Precipitazione e Acidità

Cause dell'anfoterismo: elettronegatività del metallo

- Si passa così da ossidi nettamente basici ad ossidi nettamente acidi.
- Più esattamente, si nota che i metalli che formano ossidi o idrossidi anfoteri si trovano in una zona compresa fra gli elementi significativamente metallici (a sinistra della tavola) e quelli significativamente non metallici (a destra della tavola).
- Negli idrossidi anfoteri, tra il metallo e l'ossigeno vi è una differenza di elettronegatività troppo piccola perché gli idrossidi siano basi forti, ma troppo grande perché siano acidi forti.

Precipitazione e Acidità

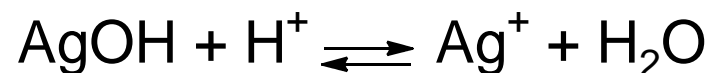
Cause dell'anfoterismo: elettronegatività del metallo

- Nell'idrossido di cesio CsOH , la differenza di elettronegatività tra il cesio e l'ossigeno è abbastanza grande ($3,5 - 0,7 = 2,8$) sicchè esso è una base forte.
- Nel composto ClOH , invece, la differenza di elettronegatività è molto piccola ($3,5 - 3 = 0,5$) ed il composto risulta acido.
- Nell'idrossido di argento Ag(OH) , la differenza di elettronegatività ha un valore intermedio ($3,5 - 1,8 = 1,7$).

Precipitazione e Acidità

Cause dell'anfoterismo: elettronegatività del metallo

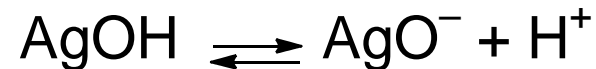
- L'atomo di argento attrae gli elettroni dell'ossigeno abbastanza da non perdere facilmente lo ione OH^- , ma non tanto da liberare facilmente lo ione H^+ .
- Dimodoché, se l'idrossido viene trattato con un acido forte, esso agisce da base, in quanto gli ioni H^+ attraggono gli ioni OH^- abbastanza fortemente per formare H_2O :



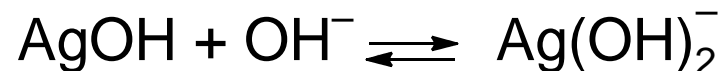
Precipitazione e Acidità

Cause dell'anfoterismo: elettronegatività del metallo

- Se, invece, l'idrossido di argento viene trattato con una base forte si comporta da acido, cioè cede ioni H^+ :



o meglio addiziona ioni OH^- :



- Interessante è il caso di alcuni elementi che danno luogo a diversi ossidi e idrossidi, corrispondenti a differenti stati di ossidazione.

Precipitazione e Acidità

Cause dell'anfoterismo: elettronegatività del metallo

- Poiché per un dato elemento l'elettronegatività aumenta all'aumentare del numero di ossidazione, risulta che:
 - gli ossidi e gli idrossidi corrispondenti agli stati di ossidazione più bassi sono basici;
 - gli ossidi e gli idrossidi corrispondenti agli stati di ossidazione più alti sono acidi;
 - gli ossidi e gli idrossidi corrispondenti agli stati di ossidazione intermedi sono anfoteri.

Precipitazione e Acidità

Cause dell'anfoterismo: elettronegatività del metallo

N. di ossidazione	Ossido	Idrossido	Carattere	Colore
+2	MnO	Mn(OH) ₂	base forte	bianco
+3	Mn ₂ O ₃	Mn(OH) ₃	base debole	bruno
+4	MnO ₂	Mn(OH) ₄	anfotero	nero
+5	Mn ₂ O ₅ (?)	MnO(OH) ₃ = H ₃ MnO ₄	acido debole	azzurro
+6	MnO ₃	MnO ₂ (OH) ₂ = H ₂ MnO ₄	acido forte	verde
+7	Mn ₂ O ₇	MnO ₃ OH = HMnO ₄	acido fortissimo	violetto

Precipitazione e Acidità

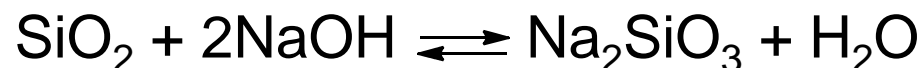
Cause dell'anfoterismo: solubilità dell'idrossido

- Gli equilibri di dissociazione acida o basica degli ossidi e degli idrossidi anfoteri dipendono direttamente dall'equilibrio di dissociazione ionica dell'idrossido, cioè dal suo prodotto di solubilità.
- Gli atomi di ossigeno o i gruppi OH^- possono formare dei legami tra i cationi, detti *ponti di ossigeno*, che essendo abbastanza forti, conferiscono a molti di questi ossidi o idrossidi una struttura polimerica e quindi contribuiscono notevolmente alla loro insolubilità.

Precipitazione e Acidità

Cause dell'anfoterismo: solubilità dell'idrossido

- In pratica, gli ossidi e gli idrossidi che non si sciolgono in acqua, sono solubili negli acidi forti se hanno proprietà basiche, oppure nelle basi forti se hanno proprietà acide.
- Dimodoché si può riconoscere se un determinato composto è di natura acida o basica.
- Ad esempio, il biossido di silicio, SiO_2 , non dà alcuna reazione con gli acidi, ma reagisce con gli alcali dando un silicato:



Precipitazione e Acidità

Cause dell'anfoterismo: solubilità dell'idrossido

- Se gli ossidi e gli idrossidi non si sciolgono facilmente negli acidi o nelle basi, si può ricorrere alla fusione con ossidi acidi o basici.
- In ogni caso, l'insolubilità limita notevolmente il campo di pH in cui si possono osservare le proprietà acide o basiche.
- Inoltre, essa fa sì che tali proprietà appaiano molto spesso indebolite.
- Se un ossido è assolutamente insolubile può essere difficile stabilire se esso è di natura acida o basica.

Precipitazione e Acidità

Cause dell'anfoterismo: solubilità dell'idrossido

- Molto spesso, numerosi idrossidi vengono considerati non anfoteri soltanto perché sono molto poco solubili.

Precipitazione e Acidità

Cause dell'anfoterismo: polarizzazione

- E' inoltre da tener presente che il catione polarizza lo ione OH^- negli idrossidi (oppure lo ione O^{2-} negli ossidi).
- Anche questa polarizzazione, tuttavia, non può essere considerata da sola come causa dell'anfoterismo.
- Infatti, se si considera, ad esempio, la sequenza Zn-Cd-Hg, si osserva che:
 - l'idrossido di zinco è anfotero;
 - l'idrossido di cadmio non è anfotero;
 - l'idrossido di mercurio è debolmente anfotero.

Precipitazione e Acidità

Cause dell'anfoterismo: polarizzazione

- Tale irregolarità dipende anche dalla stabilità del reticolo cristallino formato dall'ossido di mercurio.
- Bisogna, inoltre, aggiungere che, mentre l'idrossido di zinco è anfotero, l'idrossido di manganese $\text{Mn}(\text{OH})_2$ non lo è.
- Questa differenza di comportamento si spiega probabilmente con il fatto che il potere polarizzante dei cationi bivalenti dei sottogruppi B è più forte di quello di un catione come Mn^{2+} che deriva da un elemento situato al centro della I serie di transizione e che ha il livello *d* occupato solo a metà.

Precipitazione e Acidità

Cause dell'anfoterismo: polarizzazione

- In generale, si può dire che, per un determinato idrossido, i 2 equilibri di dissociazione acida e di dissociazione basica si possono avere contemporaneamente se la polarizzazione dello ione OH^- da parte del catione non è né troppo forte né troppo debole.
- Se tale polarizzazione è troppo forte si ha solo il comportamento acido, mentre se è troppo debole si ha solo il comportamento basico.

Precipitazione e Acidità

Cause dell'anfoterismo: polarizzazione

- Pertanto è possibile distinguere 3 tipi di ossidi:
 - 1) gli *ossidi ionici*, in cui l'ossigeno è scarsamente polarizzato e che risultano basici;
 - 2) gli *ossidi covalenti*, in cui l'ossigeno è molto polarizzato e che hanno un comportamento acido;
 - 3) *ossidi anfoteri*, in cui l'ossigeno è più o meno polarizzato, costituiti da reticoli molecolari covalenti indefinitamente estesi oppure da reticoli ionici a bassa coordinazione.

Precipitazione e Acidità

Cause dell'anfoterismo: polarizzazione

- Si può aggiungere che, quando la concentrazione degli ioni OH^- è estremamente elevata, anche alcune sostanze che normalmente non sono affatto acide possono formare complessi e passare in soluzione.
- Ad esempio, anche l'idrossido di bario, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, che è una base molto forte è alquanto più solubile nell'idrossido di sodio concentrato che non in quello diluito.

Precipitazione e Acidità

Cause dell'anfoterismo: costanti di dissociazione

- Un idrossido anfotero, di formula generica MOH, ha ovviamente 2 costanti di dissociazione: una costante acida K_A ed una costante basica K_B .
- Secondo che sia $K_A > K_B$ oppure $K_A < K_B$ l'idrossido ha prevalentemente proprietà acide o basiche.
- Ad esempio, l'idrossido di argento, AgOH, che ha $pK_A = 17$ e $pK_B = 8$, è prevalentemente basico.
- L'idrossido di vanadile, VO_2OH , che ha $pK_A = 8$ e $pK_B = 15$, è prevalentemente acido.

Precipitazione e Acidità

Cause dell'anfoterismo: costanti di dissociazione

- Esistono anche elettroliti anfoteri con proprietà acide e basiche di ugual forza.
- A parte l'acqua, che è un caso particolare, si può citare per esempio l'idrossido di gallio, $\text{Ga}(\text{OH})_3$, le cui costanti K_{A1} e K_{B1} sono quasi uguali: $2 \cdot 10^{-11}$ e $3 \cdot 10^{-11}$.

Precipitazione e Acidità

Effetti dell'anfoterismo

- Molte proprietà degli elementi variano parallelamente al carattere dei loro ossidi e, in particolare, sono collegate all'anfoterismo.
- Gli elementi che formano gli ossidi più basici, formano anche i sali meno idrolizzabili. E viceversa.
- Gli elementi che formano gli ossidi più acidi, formano anche solfuri anfoteri, noti come solfoanidridi.
- Gli elementi che formano gli ossidi più acidi, formano gli alogenuri più covalenti (più solubili nei solventi organici) e alogeno-complexi con gli alogeni più pesanti.

Precipitazione e Acidità

Solubilità degli idrossidi in funzione del pH

- Si consideri una soluzione acida, contenente un sale di formula generica MX, che è dissociato in M^+ e X^- .
- Per aggiunta di un idrossido, il pH aumenta, cioè aumenta la concentrazione degli ioni OH^- , finché si raggiunge il prodotto di solubilità dell'idrossido MOH:

$$P_s = [M^+][OH^-]$$

- A questo punto, l'idrossido comincia a precipitare.

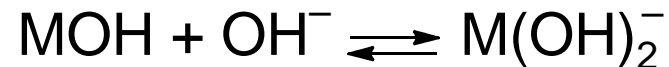
Precipitazione e Acidità

Solubilità degli idrossidi in funzione del pH

- Tenendo presente che $[H^+][OH^-] = K_w$, si può scrivere:

$$[M^+] = \frac{P_s}{[OH^-]} = \frac{P_s [H^+]}{K_w}$$

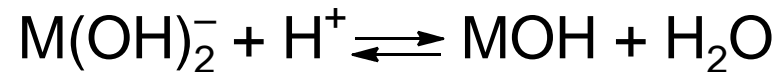
- Questa relazione ci permette di calcolare la concentrazione degli ioni M^+ ai diversi valori del pH in soluzione acida.
- Se l'idrossido è anfotero, in soluzione basica si ha l'equilibrio:



Precipitazione e Acidità

Solubilità degli idrossidi in funzione del pH

- Il valore di $[M(OH)_2^-]$ si può ricavare tenendo presente che l'equilibrio:



è caratterizzato da una costante K :

$$K = [M(OH)_2^-][H^+]$$

- La costante K è determinabile sperimentalmente ed in molti casi è conosciuta.

Precipitazione e Acidità

Solubilità degli idrossidi in funzione del pH

- Pertanto:

$$[M(OH)_2^-] = \frac{K}{[H^+]}$$

- Trascurando la concentrazione di MOH disciolto, la solubilità dell'idrossido è data dall'espressione:

$$S = [M^+] + [M(OH)_2^-]$$

- Cioè, per quanto detto, si ha:

$$S = \frac{P_s [H^+]}{K_w} + \frac{K}{[H^+]}$$

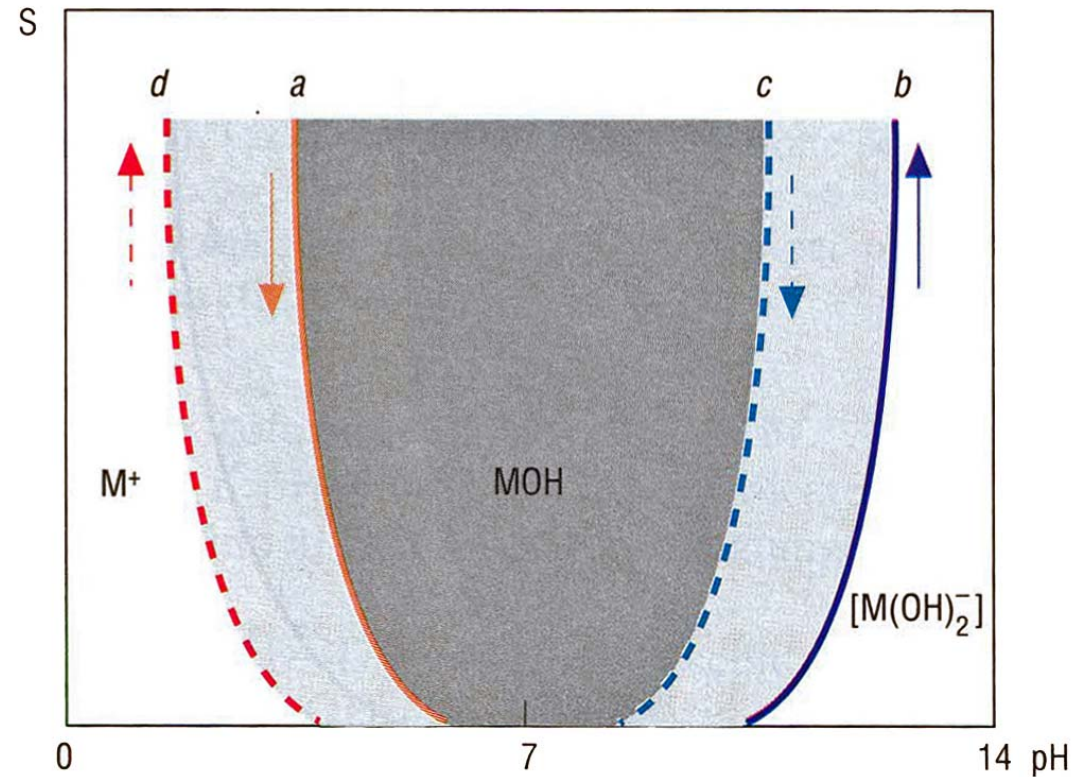
Precipitazione e Acidità

Solubilità degli idrossidi in funzione del pH

- Questa espressione è valida per la soluzione satura e si presta ad alcune approssimazioni.
- Per elevati valori di $[H^+]$, il termine $K/[H^+]$ diventa trascurabile rispetto a $Ps[H^+]/K_w$, mentre in ambiente basico accade il contrario.
- Se si riporta in un diagramma il valore di S in funzione del pH, si ottiene una curva formata da 2 parti, in cui la prima varia secondo l'espressione $(Ps/K_w)10^{-pH}$ e la seconda secondo l'espressione $K10^{pH}$.

Precipitazione e Acidità

Solubilità degli idrossidi in funzione del pH



Solubilità di un idrossido anfotero MOH in funzione del pH

Precipitazione e Acidità

Solubilità degli idrossidi in funzione del pH

- In teoria, i rami “c” e “d” dovrebbero coincidere rispettivamente con i rami “b” e “a”, ma in pratica ciò non avviene.
- Infatti, gli idrossidi spesso subiscono il fenomeno dell'*invecchiamento*, cioè si trasformano in forme addensate che richiedono per la dissoluzione un pH diverso da quello di precipitazione.
- Si potrebbero raccordare i fenomeni reali indicando vari prodotti di solubilità apparenti e quindi tracciando varie curve di solubilità a seconda del grado di invecchiamento dell'idrossido.

Precipitazione e Acidità

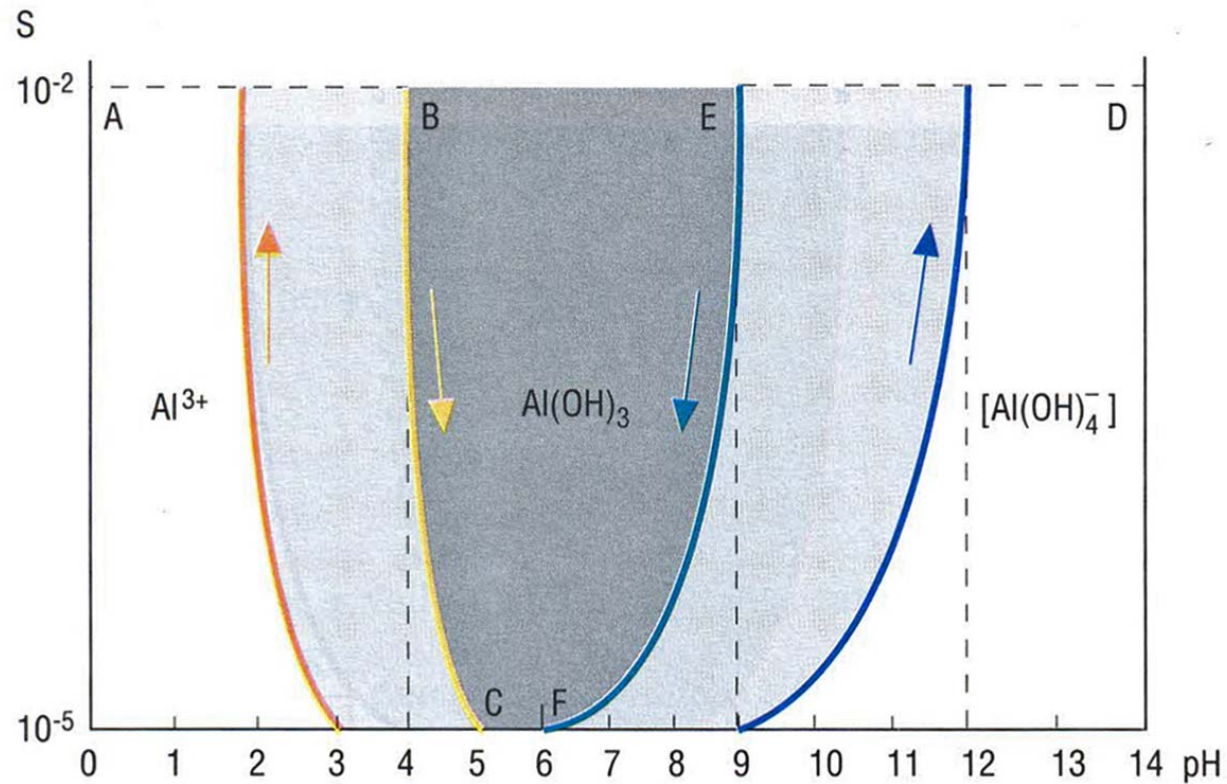
Solubilità degli idrossidi in funzione del pH

- La precipitazione dell'idrossido di un dato catione avviene in un intervallo di pH che dipende dalla carica del catione stesso.
- Approssimativamente si ha:

Reazione	Intervallo di precipitazione
$M^+ + OH^- \rightarrow MOH$	3 unità di pH
$M^{2+} + 2OH^- \rightarrow M(OH)_2$	1,5 unità di pH
$M^{3+} + 3OH^- \rightarrow M(OH)_3$	1 unità di pH
$M^{4+} + 4OH^- \rightarrow M(OH)_4$	0,75 unità di pH

Precipitazione e Acidità

Solubilità di $\text{Al}(\text{OH})_3$ in funzione del pH



**Solubilità dell'idrossido di alluminio in funzione del pH
(valori approssimati)**

Precipitazione e Acidità

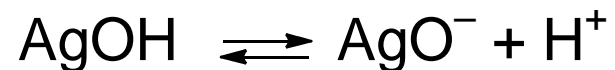
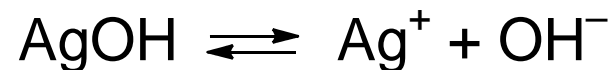
Disidratazione degli idrossidi

- Alcuni cationi di metalli pesanti, quando reagiscono con una soluzione basica, danno un precipitato costituito non da un idrossido, bensì da un ossido.
- Ad esempio, se una soluzione acida di nitrato mercurico $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ viene neutralizzata con alcali, precipita l'ossido HgO e non l'idrossido $\text{Hg}(\text{OH})_2$.
- In alcuni casi, in un primo tempo precipita l'idrossido, ma successivamente l'idrossido precipitato disidrata spontaneamente, fornendo l'ossido.

Precipitazione e Acidità

Disidratazione degli idrossidi

- Reazioni di questo tipo, in molti casi, dipendono dall'anfoterismo dell'idrossido.
- L'idrossido di argento si può dissociare secondo le equazioni:



- In soluzione, la concentrazione del composto AgOH indissociato non può superare un certo valore.

Precipitazione e Acidità

Disidratazione degli idrossidi

- Se gli ioni Ag^+ e AgO^- sono presenti in concentrazione tale che il prodotto $[\text{Ag}^+][\text{AgO}^-]$ superi tale valore, avviene la reazione:



- Analoghe considerazioni possono essere fatte per altri metalli, quali mercurio, rame, piombo, zinco, ecc.
- In vari casi, prima della precipitazione dell'idrossido, si può avere la precipitazione di idrossidosali.

Precipitazione e Acidità

Disidratazione degli idrossidi

- Ad esempio, il bismuto esiste come ione Bi^{3+} a $\text{pH} = 0$; in soluzione meno acida esso forma i composti $\text{Bi}(\text{OH})\text{Cl}_2$, $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$, BiOCl , aventi solubilità gradatamente decrescente e, infine, a $\text{pH} = 5$, esso dà luogo al composto $\text{Bi}(\text{OH})_3$ insolubile ($\text{pPs} = 30$).