

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



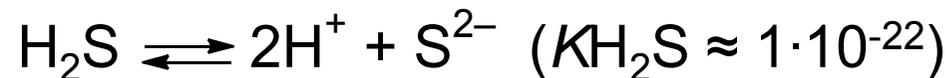
SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

*“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

Precipitazione dei solfuri

- Poiché molti elementi formano solfuri poco solubili, in analisi si profitta di ciò per precipitarli mediante ioni S^{2-} (o anche HS^-).
- Gli ioni S^{2-} necessari per la precipitazione sono forniti dal solfuro di idrogeno, H_2S , che in soluzione acquosa è un acido molto debole, dissociandosi secondo l'equazione complessiva:



- Da questa relazione di equilibrio risulta che, diminuendo la concentrazione degli ioni H^+ , l'equilibrio si sposta verso destra e quindi aumenta la concentrazione degli ioni S^{2-} .

Precipitazione e Acidità

Precipitazione dei solfuri

- In altri termini, quanto meno acida è la soluzione, tanto maggiore è la concentrazione degli ioni S^{2-} .
- Il pH di precipitazione dei vari solfuri si può calcolare conoscendo la costante di dissociazione di H_2S ed il prodotto di solubilità dei solfuri.
- Per un generico solfuro MeS il prodotto di solubilità è dato dalla relazione:

$$P_s = [Me^{2+}][S^{2-}]$$

Precipitazione e Acidità

Precipitazione dei solfuri

da cui si deduce:

$$[S^{2-}] = \frac{Ps}{[Me^{2+}]}$$

- Dalla costante dell'acido risulta che:

$$K_{H_2S} = \frac{[H^+]^2 [S^{2-}]}{[H_2S]} = 1 \cdot 10^{-22}$$

Precipitazione e Acidità

Precipitazione dei solfuri

- Poiché una soluzione acquosa satura di H₂S, a temperatura ambiente, ha una concentrazione ~0,1 M, si può scrivere:

$$[H^+]^2[S^{2-}] = (1 \cdot 10^{-22})(0,1) = 1 \cdot 10^{-23}$$

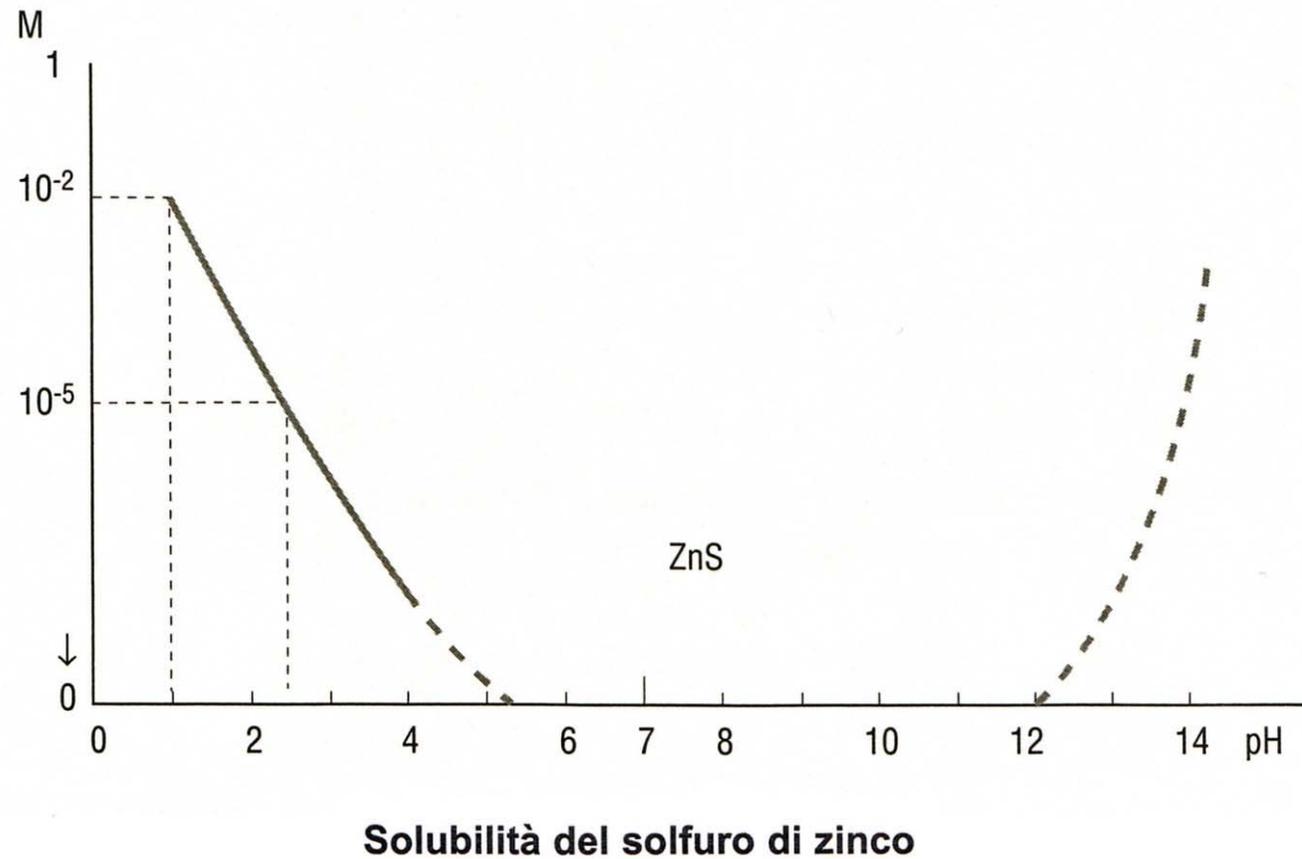
$$[H^+]^2 = \frac{1 \cdot 10^{-23}}{[S^{2-}]}$$

sostituendo in questa espressione il valore di [S²⁻] ricavato sopra:

$$[H^+]^2 = \frac{1 \cdot 10^{-23} [Me^{2+}]}{[Ps]}$$

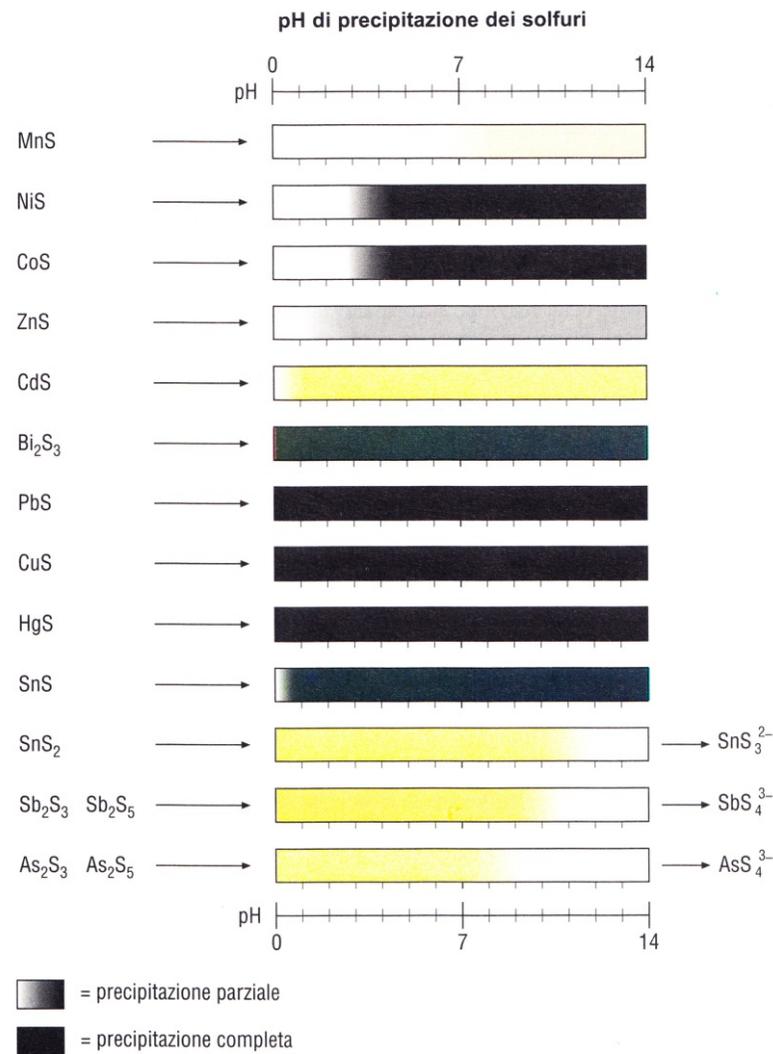
Precipitazione e Acidità

Precipitazione dei solfuri



Precipitazione e Acidità

Precipitazione dei solfuri



Precipitazione e Acidità

Precipitazione dei solfuri

- Aggiustando il pH della soluzione in maniera opportuna, cioè regolando la concentrazione degli ioni S^{2-} , si può fare in modo di precipitare solo i solfuri meno solubili.
- In questo modo, i solfuri vengono separati dai cationi che formano solfuri più solubili e che quindi restano in soluzione.
- Ad esempio, a $pH = 0,5$ possono precipitare solo i solfuri di arsenico, antimonio, stagno, mercurio, rame, piombo, bismuto e cadmio, che hanno $P_s < 1 \cdot 10^{-23}$.

Precipitazione e Acidità

Precipitazione dei solfuri

- A pH = 0,5, infatti, lo zinco, il cobalto, il nichel ed il manganese restano in soluzione e vengono precipitati solo a pH più elevato.
- Bisogna, tuttavia, tenere presente che, dato il margine di sicurezza non molto largo, e data la possibilità di fenomeni di co-precipitazione e post-precipitazione, talvolta nella pratica analitica, si può avere la precipitazione del solfuro di zinco.

Precipitazione e Acidità

Precipitazione dei solfuri: effetti sul pH

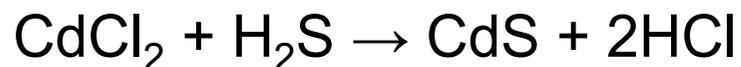
- Come una variazione del pH può portare alla formazione di precipitati, così la formazione di un precipitato può portare a variazioni del pH.
- Si consideri una soluzione di HCN 1N; essendo $pK_A = 9$, si ha che $pH = 4,5$.
- Per aggiunta di nitrato di argento precipita il cianuro di argento, praticamente insolubile, secondo l'equazione:



Precipitazione e Acidità

Precipitazione dei solfuri: effetti sul pH

- Se si aggiunge 1 equivalente di ioni Ag^+ si può dire che si forma una concentrazione di $[\text{H}^+] = 1$, e cioè il pH della soluzione diminuisce da 4,5 a 0.
- La variazione di pH è particolarmente importante nel caso della precipitazione analitica dei solfuri.
- Infatti, durante la reazione di precipitazione l'acido debole scompare mentre si forma l'acido forte HCl.
- Ad esempio:



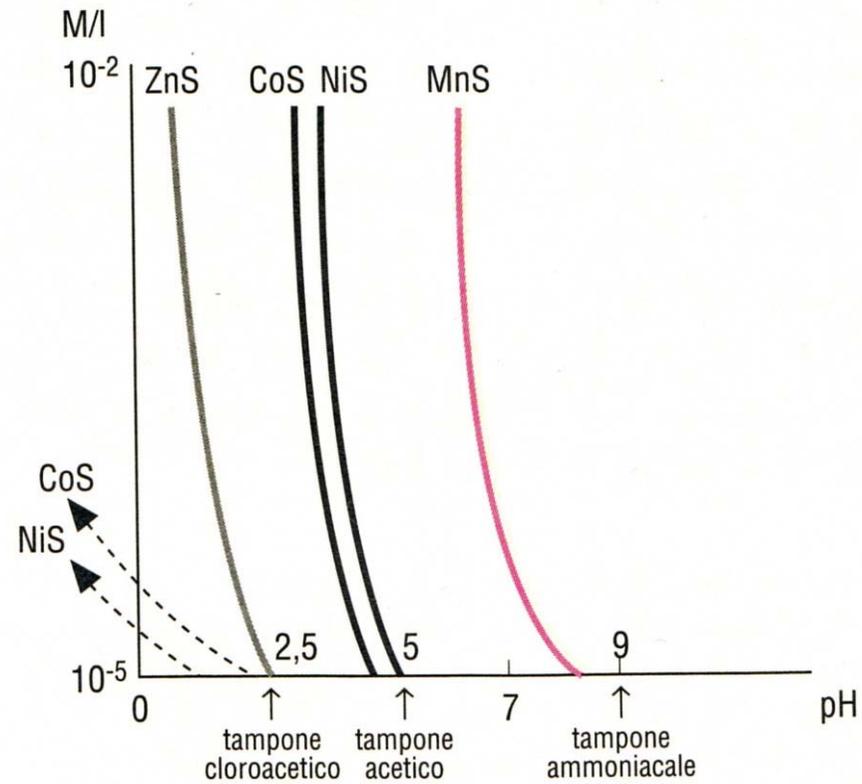
Precipitazione e Acidità

Precipitazione dei solfuri: effetti sul pH

- Ciò porta ad un sensibile aumento dell'acidità e quindi ad una variazione significativa del pH.
- Tale fenomeno può rendere incompleta la precipitazione di alcuni solfuri, specialmente quella del solfuro di cadmio.
- Di qui deriva la regola di controllare il pH della soluzione non solo prima della precipitazione con H_2S , ma anche dopo.
- Se il pH risulta diminuito, conviene ripristinarlo diluendo la soluzione e trattare ancora con H_2S per completare la precipitazione.

Precipitazione e Acidità

Precipitazione dei solfuri: Zn, Co, Ni, Mn



Solubilità di solfuri

Precipitazione e Acidità

Precipitazione dei solfuri: Zn, Co, Ni, Mn

- A pH = 2,5, cioè in una soluzione tamponata con acido cloroacetico/cloroacetato sodico precipita solo il solfuro di zinco.
- A pH = 5, cioè in una soluzione tamponata con acido acetico/acetato sodico precipitano i solfuri di zinco, cobalto e nichel, mentre il manganese rimane in soluzione.
- A pH = 9, cioè in una soluzione tamponata con ammonio idrossido/ammonio cloruro, precipitano tutti assieme i solfuri di zinco, cobalto, nichel e manganese.

Precipitazione e Acidità

Precipitazione dei solfuri: Zn, Co, Ni, Mn

- Quindi, aggiustando il pH della soluzione con opportuni successivi tamponamenti, si può precipitare in un primo tempo esclusivamente lo zinco.
- Successivamente si precipitano insieme il cobalto e il nichel e, infine, si precipita il manganese.
- In pratica, tale separazione si esegue solo in casi particolari; in genere si preferisce precipitare i quattro solfuri insieme a $\text{pH} \approx 9$ e successivamente si ricercano i singoli elementi.

Precipitazione e Acidità

Precipitazione dei solfuri: ridissoluzione

- La dissoluzione dei solfuri negli acidi avviene generalmente in condizioni molto diverse da quelle di precipitazione.
- Infatti, nella precipitazione si opera in eccesso di H_2S , mentre nella ridissoluzione, la concentrazione del catione è dello stesso ordine di quella dello ione S^{2-} .
- Pertanto, i calcoli sul pH di ridissoluzione dei solfuri richiedono tante approssimazioni, che i risultati non sempre concordano con i valori sperimentali.

Precipitazione e Acidità

Precipitazione dei solfuri: ridissoluzione

- Bisogna aggiungere che i solfuri subiscono in generale il fenomeno dell'*invecchiamento*, per cui essi si ridisciolgono ad un pH talvolta notevolmente inferiore a quello di precipitazione o a quello che si potrebbe calcolare.
- Particolarmente notevole è l'invecchiamento del solfuro di nichel e del solfuro di cobalto, i quali precipitano a $\text{pH} \approx 5$, ma una volta precipitati non si ridisciolgono facilmente nemmeno in HCl concentrato.

Precipitazione e Acidità

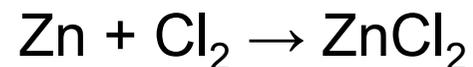
Precipitazione dei solfuri: ridissoluzione

- Le curve di ridissoluzione di CoS e NiS seguono un andamento molto diverso da quelle di precipitazione.
- Nel procedimento analitico si profitta di ciò per separare i solfuri di cobalto e di nichel dai solfuri di zinco e di manganese, i quali si ridisciolgono facilmente in acido cloridrico concentrato.
- Per ridisciogliere i solfuri di cobalto e nichel si ricorre all'acido nitrico, che ossida gli ioni S^{2-} in modo da spostare l'equilibrio di dissociazione verso destra fino alla completa dissoluzione del solfuro stesso (es., $NiS \rightleftharpoons Ni^{2+} + S^{2-}$).

Ossidazione e Riduzione

Ossidanti e riducenti

- *Ossidazioni sono tutte le reazioni che avvengono con perdita di elettroni.*
- Ad esempio, la reazione tra zinco e cloro, che dà cloruro di zinco secondo l'equazione:



è una reazione di ossidazione in quanto lo zinco, passando da Zn a Zn^{2+} perde 2 elettroni:



Ossidazione e Riduzione

Ossidanti e riducenti

- Analogamente, *riduzioni sono tutte le reazioni che avvengono con guadagno di elettroni.*
- Ad esempio:



- Una sostanza per ossidarsi, cioè per cedere elettroni, richiede un reagente, detto ossidante, che acquisti quegli stessi elettroni, cioè che subisca una riduzione.

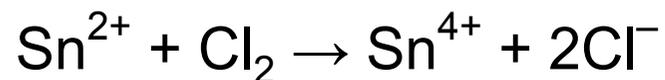
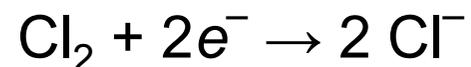
Ossidazione e Riduzione

Ossidanti e riducenti

- Pertanto, ogni reazione di ossidazione avviene contemporaneamente ad una reazione di riduzione; la reazione complessiva si chiama *reazione di ossido-riduzione*.
- Gli elettroni assorbiti dall'ossidante sono in numero eguale a quelli del riducente.
- Ciò appare chiaro se si scrive ogni reazione di ossido-riduzione separando le 2 equazioni parziali.
- Ad esempio, la reazione tra cloruro di stagno(II) e cloro si può schematizzare come segue:

Ossidazione e Riduzione

Ossidanti e riducenti



- Dall'esempio si evince che una perdita di elettroni equivale ad un aumento del numero di ossidazione e, analogamente, un acquisto di elettroni equivale ad una diminuzione del numero di ossidazione.

Ossidazione e Riduzione

Ossidanti e riducenti

- In generale chiamando *Ox* la forma ossidata e *Red* la forma ridotta, si ha:



- La forma ossidata e la forma ridotta che intervengono in ciascuno di tali equilibri costituiscono una coppia di ossidoriduzione o sistema redox.
- Le varie coppie redox si indicano scrivendo prima la forma ossidata e poi quella ridotta: $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, ecc.

Ossidazione e Riduzione

Ossidanti e riducenti

- Se la forma ossidata di una coppia ha molta tendenza a prendere elettroni, si dice che è un *ossidante forte*.
- In tal caso, l'equilibrio è molto spostato verso la forma ridotta, che risulta quindi la forma più stabile (es., $\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$).
- Viceversa, se la forma ossidata ha poca tendenza a prendere elettroni, si tratta di un ossidante debole.
- In tal caso, l'equilibrio è spostato verso la forma ossidata e la forma ridotta è poco stabile (es., $\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}^-$).

Ossidazione e Riduzione

Ossidanti e riducenti

- Se la forma ridotta è molto poco stabile, cioè se ha molta tendenza ad ossidarsi, allora si parla di forte riducente.
- Ad esempio, la coppia Na^+/Na è costituita da una forma ossidata molto stabile (Na^+) e da una forma ridotta facilmente ossidabile (Na); quindi il sodio è un forte riducente.

Ossidazione e Riduzione

Serie dei potenziali normali

- Poiché l'ossidazione consiste in un trasferimento di elettroni, il potere ossidante o riducente viene espresso con una grandezza fisica, nota come potenziale redox (E) espresso in volt (V).
- Il potenziale che ha una coppia quando la concentrazione della forma ossidata, [Ox], è uguale alla concentrazione della forma ridotta [Red], si chiama *potenziale normale* (E^0).
- Per le sostanze gassose la pressione deve essere pari a 1 atm; le sostanze poco solubili devono essere presenti come corpo di fondo.

Ossidazione e Riduzione

Serie dei potenziali normali

Serie dei potenziali normali (T = 25 °C; pH = 0)

$F_2/2F^-$	2,85 volt	$Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$	0,50 volt
$S_2O_8^{2-}/2SO_4^{2-}$	2,00	Cu^{2+}/Cu	0,34
H_2O_2/H_2O	1,77	As^{3+}/As	0,25
PbO_2/Pb^{2+}	1,75	Bi^{3+}/Bi	0,23
$HBiO_3/Bi^{3+}$	1,70	Sn^{4+}/Sn^{2+}	0,15
MnO_4^-/Mn^{2+}	1,52	Sb^{3+}/Sb	0,10
Au^{3+}/Au	1,40	$2H^+/H_2$	0,00
$Cl_2/2Cl^-$	1,36	Pb^{2+}/Pb	-0,13
Ce^{4+}/Ce^{3+}	1,30	Sn^{2+}/Sn	-0,14
$Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$	1,30	Cd^{2+}/Cd	-0,40
MnO_2/Mn^{2+}	1,28	Cr^{3+}/Cr^{2+}	-0,40
$O_2/2H_2O$	1,23	Fe^{2+}/Fe	-0,44
$Br_2/2Br^-$	1,00	$CO_2/C_2O_4^{2-}$	-0,5
NO_2^-/NO	0,99	S/S^{2-}	-0,60
NO_3^-/NO	0,96	Zn^{2+}/Zn	-0,76
Ag^+/Ag	0,81	Al^{3+}/Al	-1,66
Hg^+/Hg	0,80	Mg^{2+}/Mg	-2,37
Fe^{3+}/Fe^{2+}	0,77	Na^+/Na	-2,70
AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}	0,60	Cs^+/Cs	-2,90
$I_2/2I^-$	0,54	Li^+/Li	-3,04

Ossidazione e Riduzione

Serie dei potenziali normali

<i>ossidanti</i>	↑	biossido di piombo	ioduro	
		permanganato	solfo ferroso	
		bicromato	cloruro di stagno(II)	
		acido nitrico concentrato	stagno	
		cloro	ione solfuro	
		bromo	solfiti (SO ₂)	
		acqua ossigenata	zinco	
		iodio	↓	magnesio

Ossidazione e Riduzione

Serie dei potenziali normali

- In chimica analitica, le reazioni di ossido-riduzione hanno una grande importanza.
- Inoltre, molte reazioni di ossido-riduzione avvengono con cambiamenti di colore caratteristici.
- Ad esempio, il manganese(II) che è di colore rosa può ossidarsi a ione MnO_4^{2-} , che è verde, o anche a ione MnO_4^- , che è di colore violetto; lo ione CrO_4^{2-} che è giallo, può essere ridotto a ione Cr^{3+} , che è di colore verde, ecc.

Ossidazione e Riduzione

Variazione del potenziale con la concentrazione

- Il potenziale di ossido-riduzione varia con la concentrazione degli ioni secondo la *relazione di Nernst*:

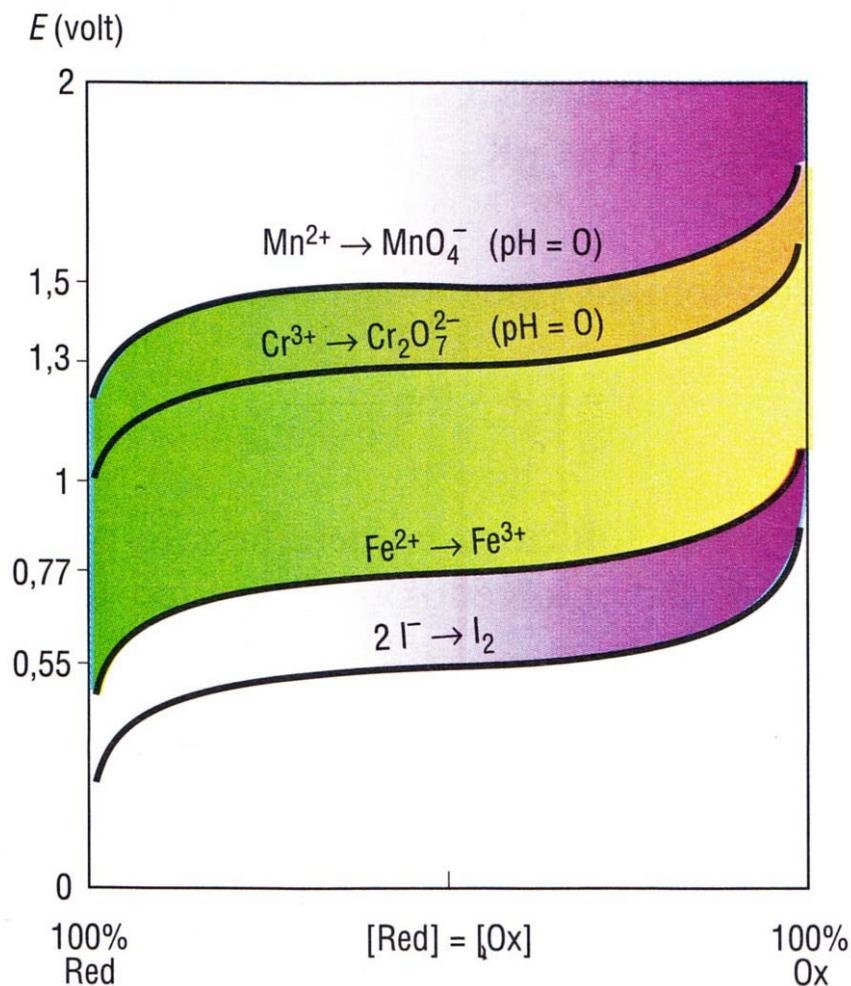
$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

dove n è il numero degli elettroni scambiati, E^0 il potenziale normale di ossido-riduzione.

- Dalla formula di Nernst si vede che anche variando notevolmente il rapporto $[\text{Ox}]/[\text{Red}]$ il potenziale non varia molto.

Ossidazione e Riduzione

Variation of potential with concentration



Ossidazione e Riduzione

Tamponamento redox

- Le soluzioni che contengono contemporaneamente un ossidante ed il riducente coniugato permettono di fissare praticamente il potenziale di ossidoriduzione ad un valore determinato.
- Esiste del resto una evidente analogia fra la formula di Nernst

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

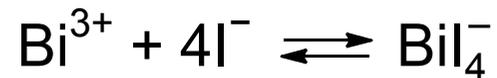
e la formula delle soluzioni tampone:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{A}} + \log \frac{C_{\text{S}}}{C_{\text{A}}}$$

Ossidazione e Riduzione

Tamponamento redox

- Ad esempio, il bismuto(III) reagisce con lo ioduro di potassio, formando un complesso arancione, secondo la reazione:



- Quando si ricerca il bismuto con questa reazione, tutti gli ossidanti degli ioduri interferiscono perché liberano iodio.
- Per evitare queste interferenze si esegue la reazione in ambiente riducente, cioè per esempio, in presenza di un eccesso di ipofosfito ($E^0 \text{H}_3\text{PO}_3/\text{H}_3\text{PO}_2 = -0,6 \text{ V}$).

Ossidazione e Riduzione

Reazioni di ossidoriduzione

- Se il potenziale di un sistema 1) è superiore a quello di un sistema 2), si può costruire una pila in cui l'ossidante 1) ossida il riducente 2).
- Ad esempio, per le coppie $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ e $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ i potenziali sono:

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,30 + 0,06 \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \quad (1)$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 1,30 + 0,06 \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (2)$$

Ossidazione e Riduzione

Reazioni di ossidoriduzione

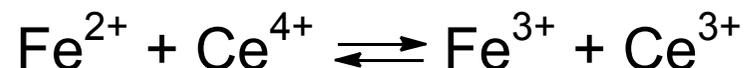
- Si può quindi allestire una pila costituita da un recipiente (*cella*) diviso in 2 scomparti da un setto poroso, il quale permette il passaggio dell'elettricità ma impedisce che le 2 soluzioni si possano mescolarsi.
- Nelle 2 soluzioni sono immersi 2 conduttori (*elettrodi*) di un metallo inerte (platino), collegati tra loro da un apparecchio di misura.
- Tale pila si indica:



Ossidazione e Riduzione

Reazioni di ossidoriduzione

- In essa avviene la reazione:



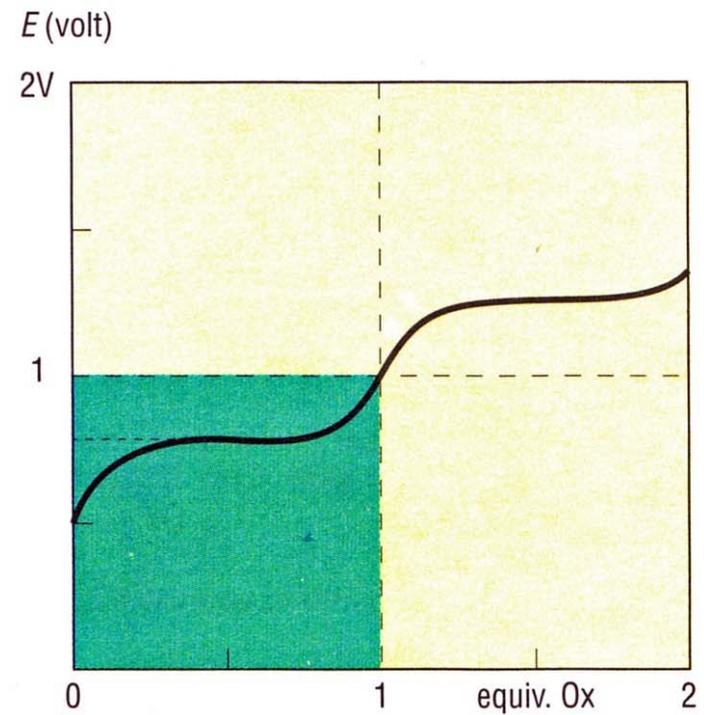
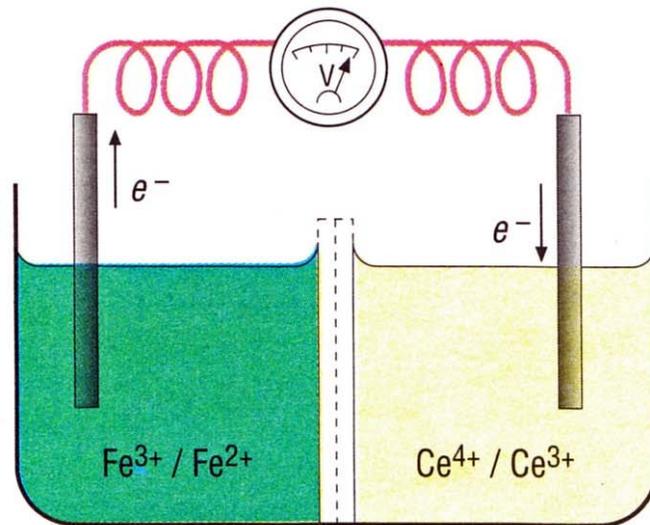
cioè si ha l'ossidazione del ferro (II) a ferro (III).

- Tale reazione procede sino a quando si ha:

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$$

Ossidazione e Riduzione

Reazioni di ossidoriduzione



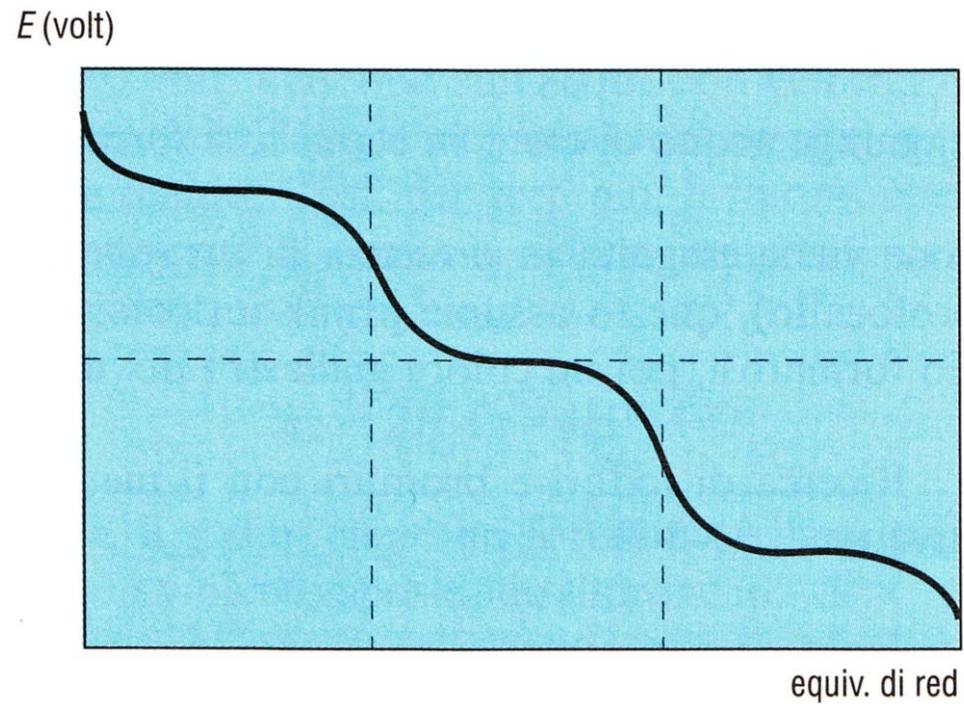
Ossidazione e Riduzione

Reazioni di miscele redox

- Quando una miscela di ossidanti viene trattata con un riducente, è l'ossidante più forte quello che viene ridotto per primo.
- Analogamente, quando una miscela di più riducenti viene trattata con un ossidante, è il riducente più forte quello che viene ossidato per primo.
- In altri termini, la reazione che avviene per prima è quella che corrisponde alla più grande differenza di potenziale.

Ossidazione e Riduzione

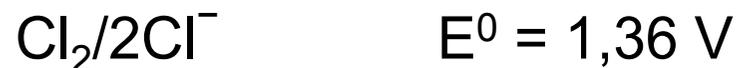
Reazioni di miscele redox



Ossidazione e Riduzione

Reazioni di miscele redox

- Si considerino le coppie redox degli alogeni:

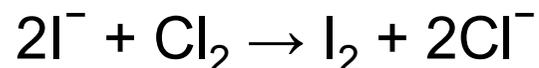


- Se una soluzione contenente ioduri e bromuri viene trattata lentamente con acqua di cloro, si ossida prima lo ioduro, che è il riducente più forte; poi si ossida il bromuro.

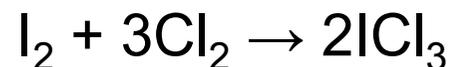
Ossidazione e Riduzione

Reazioni di miscele redox

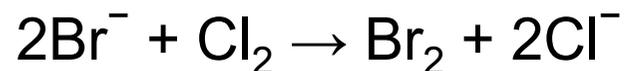
- Inizialmente lo ioduro si ossida a iodio secondo la reazione:



- In un secondo tempo lo iodio si ossida formando ICl_3 e HIO_3 :



- Continuando ad aggiungere acqua di cloro, il bromuro si ossida a bromo:



Ossidazione e Riduzione

Reazioni di miscele redox

- Infine, se si aggiunge acqua di cloro in eccesso, si forma il composto BrCl.
- Se la reazione viene eseguita in presenza di un solvente organico (benzene, cloroformio), questo assume prima un colore violetto dovuto allo iodio formatosi, poi un colore giallastro dovuto al bromo.