

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.*

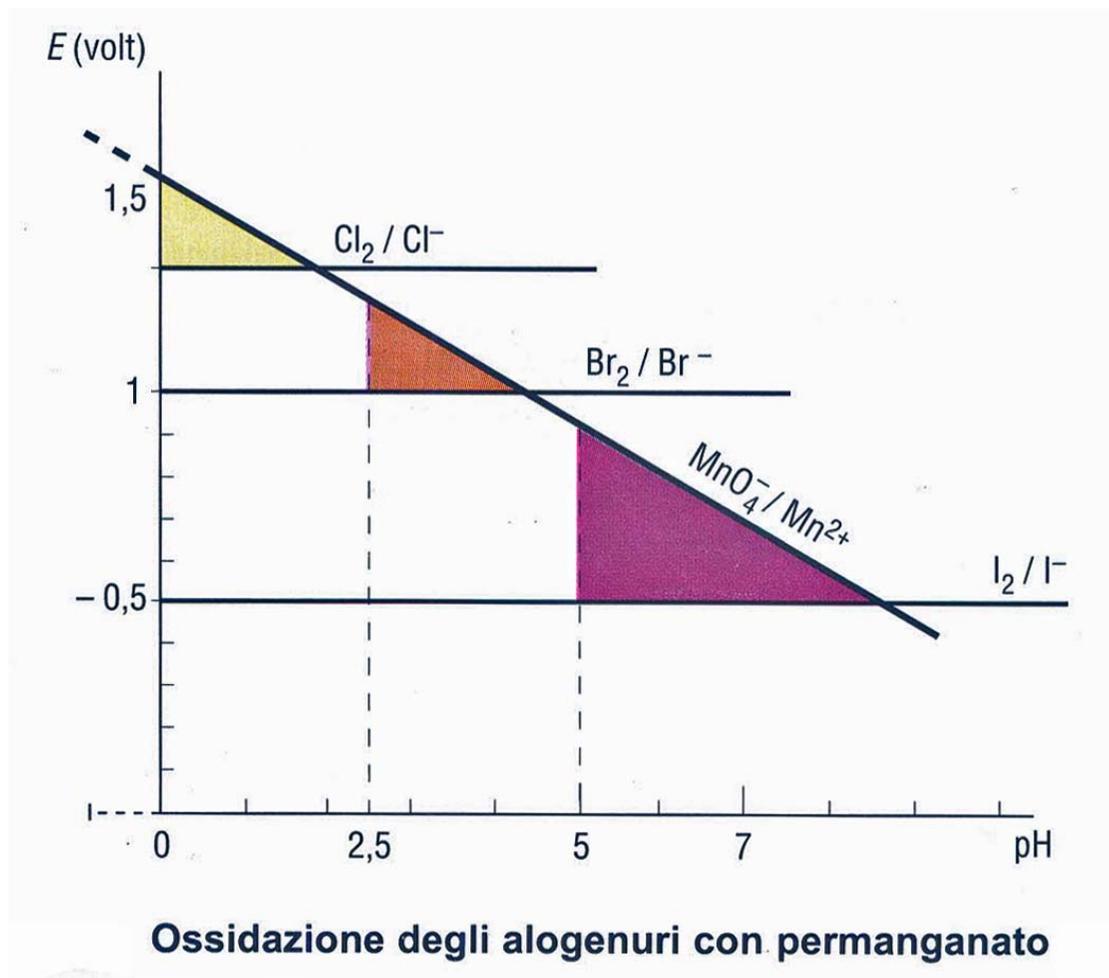
Ossidoriduzione e Acidità

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



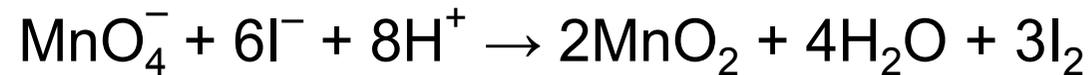
Ossidoriduzione e Acidità

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

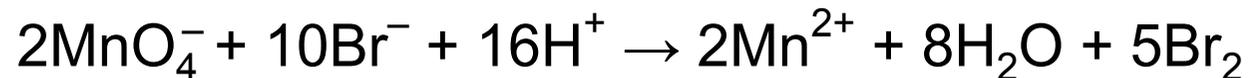


- Si filtra su filtro bagnato per eliminare il cloroformio ed il biossido di manganese precipitato.
- Il filtrato viene trattato nuovamente con 1-2 ml di cloroformio e si ripete l'operazione finché tutto lo iodio sia stato estratto, filtrando ogni volta su un filtro bagnato.
- Alla soluzione filtrata 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%.

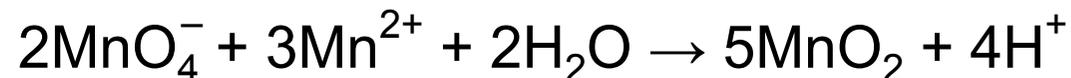
Ossidoriduzione e Acidità

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

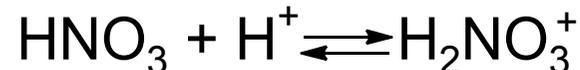
e se la soluzione è ancora colorata dall'eccesso di KMnO_4 , si decolora con alcune gocce di acido solforoso.

- 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

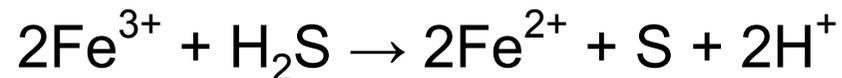
- Per riconoscere il Cr^{III} in presenza di Mn^{II} si può eseguire l'ossidazione con PbO_2 in soluzione alcalina (2); il biossido che si forma precipita come polvere scura e non interferisce.

Ossidoriduzione e Acidità

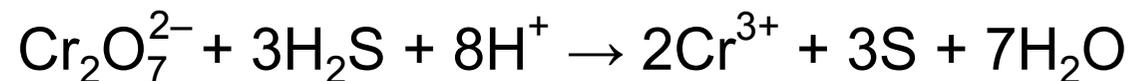
Variazioni del pH durante le reazioni di ossidoriduzione

- Un esempio di variazione del pH in conseguenza di reazioni redox si ha nella precipitazione dei solfuri con H₂S in soluzione acida.

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



- In presenza di bicromati si ha la reazione:



Ossidoriduzione e Acidità

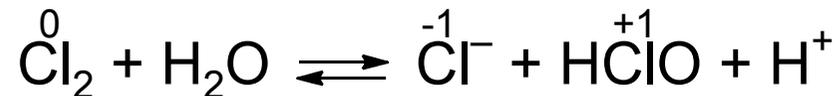
Disproporzionamento e pH

- 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.

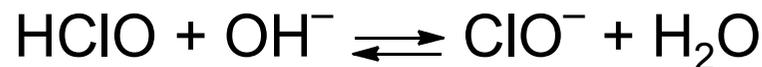
Ossidoriduzione e Acidità

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 HClO/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

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

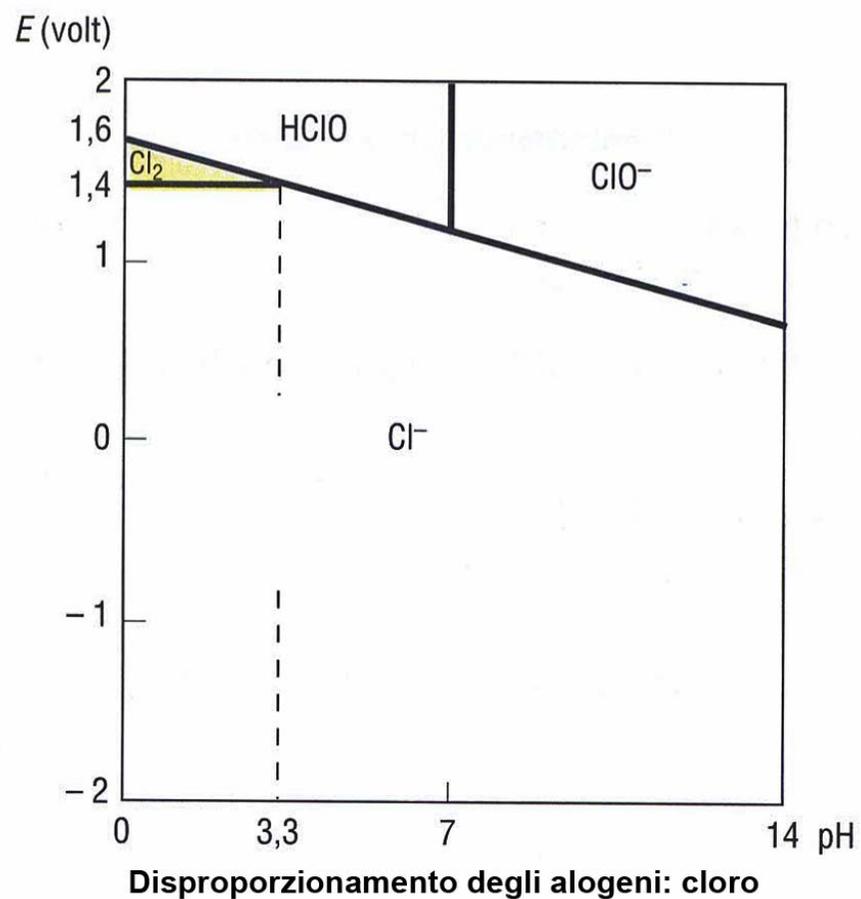
- E' da aggiungere che l'acido ipocloroso si dissocia secondo l'equilibrio $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$, per il quale vale la relazione:

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

- 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 Cl_2 , HClO , ClO^- e 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 Cl_2 e 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 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 Cl₂, 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 pH = 0 si ha:
 - per $E < 1,4$ V prevale Cl^- , in concentrazione pari a $1 \cdot 10^{-2}\text{M}$;
 - per $E = 1,4$ V si ha $[\text{Cl}_2] = [\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-2}\text{M}$;
 - per $1,4 < E < 1,6$ V prevale Cl_2 , in concentrazione pari a $1 \cdot 10^{-2}\text{M}$;
 - per $E = 1,6$ V si ha $[\text{HClO}] = [\text{Cl}_2] = 1 \cdot 10^{-2}\text{M}$;
 - per $E > 1,6$ V prevale 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 Cl₂ si restringe; in particolare si ha:
 - per pH < 3,3 HClO reagisce con Cl⁻ per dare Cl₂ fino a preponderanza più o meno forte del cloro;
 - per pH = 3,3, Cl₂, HClO e Cl⁻ sono in equilibrio in concentrazione pari a 1·10⁻²M;
 - per pH > 3,3 Cl₂ non è più stabile in concentrazione pari a 1·10⁻²M, ma disproporziona secondo la reazione:

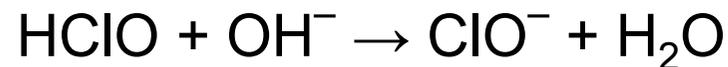


Ossidoriduzione e Acidità

Disproporzionamento e pH: alogeni

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

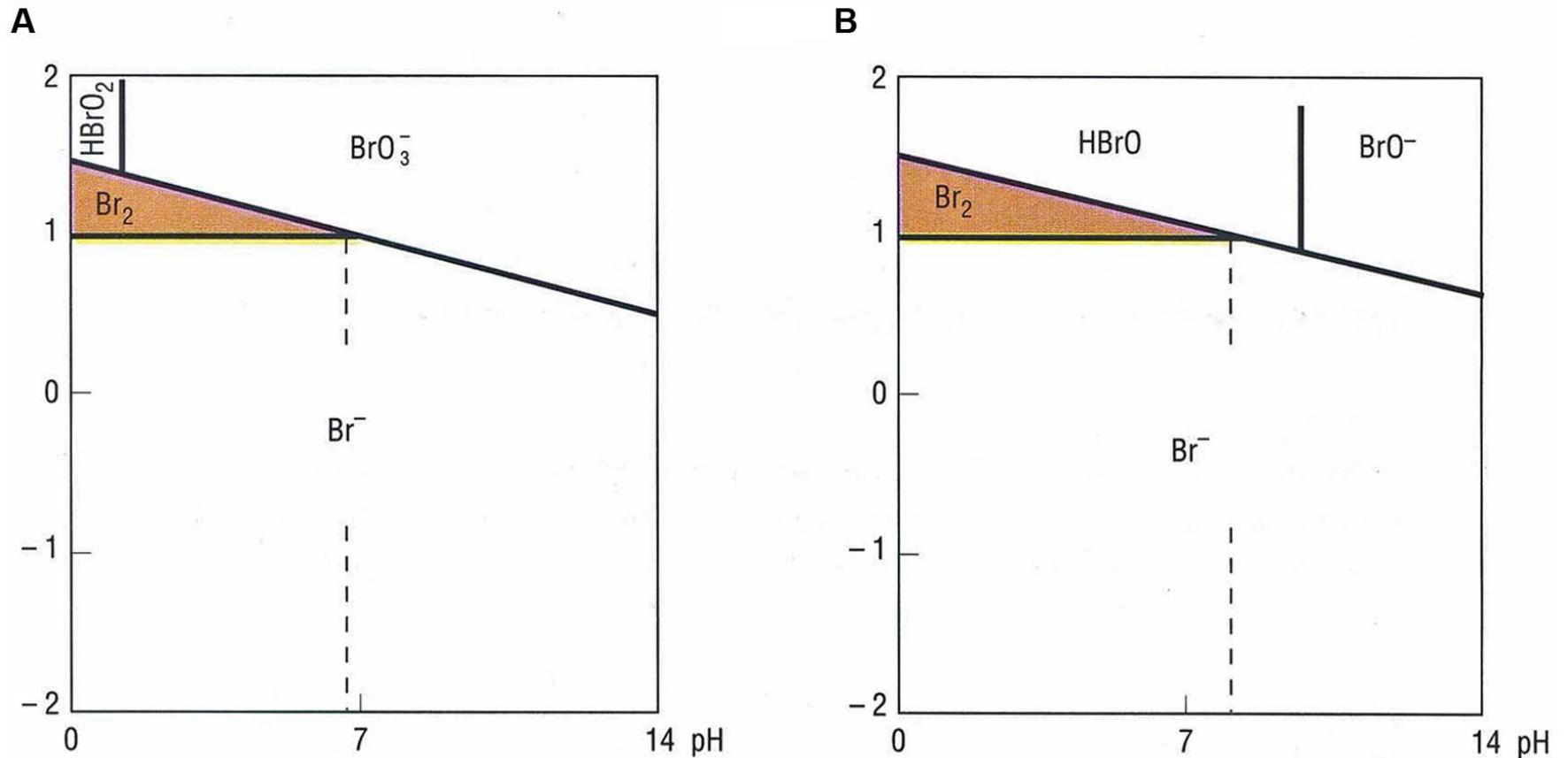
- Ovviamente, in ambiente alcalino si ha:



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

Ossidoriduzione e Acidità

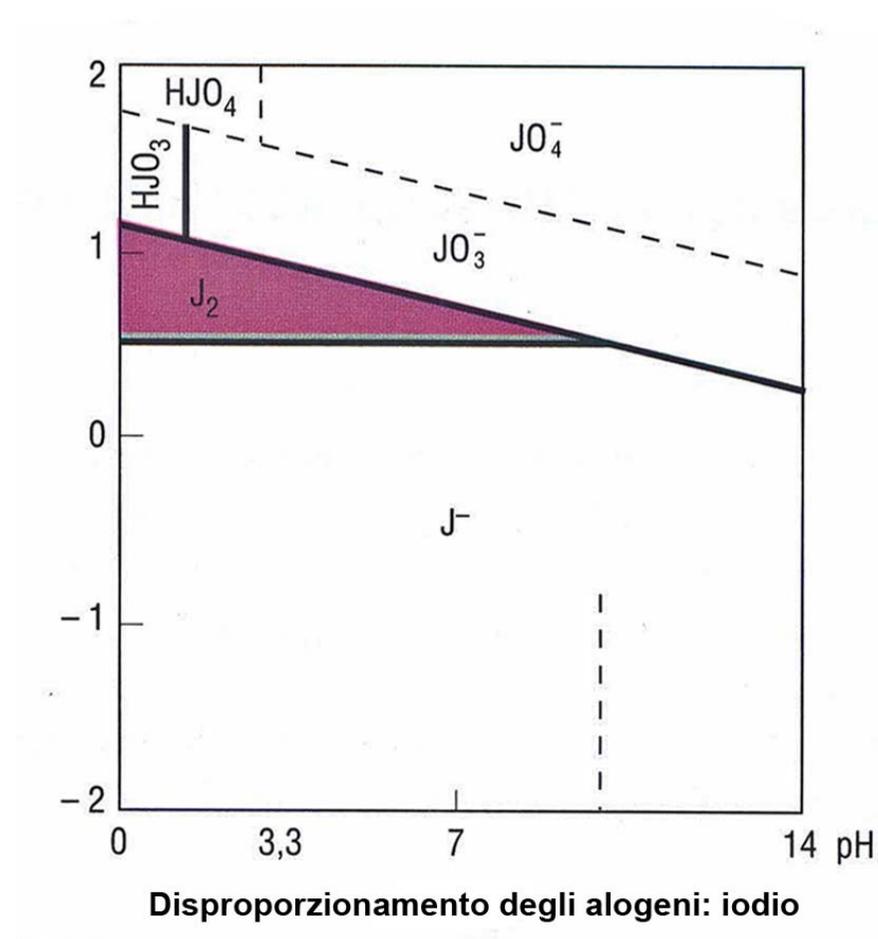
Disproporzionamento e pH: alogeni



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

Ossidoriduzione e Acidità

Disproporzionamento e pH: alogeni



Ossidoriduzione e Acidità

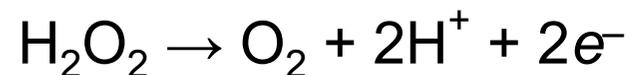
Disproporzionamento e pH: perossido di idrogeno

- Il perossido di idrogeno o acqua ossigenata, H_2O_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 MnO_4^- a Mn^{2+}); e solo eccezionalmente agisce da ossidante (es., ossida gli ioduri a iodio).

Ossidoriduzione e Acidità

Disproporzionamento e pH: perossido di idrogeno

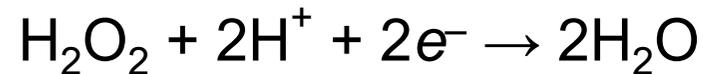
- In soluzione alcalina, essa si comporta da energico ossidante (es., ossida i cromiti a cromato, l'idrossido di manganese(II) a biossido di manganese(IV)); e solo eccezionalmente, si comporta da riducente (riduce MnO_4^- a Mn^{2+}).
- Quando agisce da riducente, l'acqua ossigenata si ossida ad ossigeno molecolare:



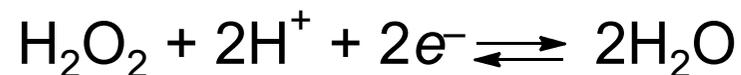
Ossidoriduzione e Acidità

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 H_2O_2 reagisce da ossidante, si ha la coppia $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, cui corrisponde l'equilibrio:



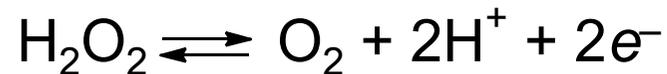
Ossidoriduzione e Acidità

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 H_2O_2 può agire come ossidante su H_2O_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 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \cdot 10^{-17}$ 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 solo in contenitori di plastica e non di vetro.
- La lunga conservazione può essere favorita aggiungendo piccole quantità di sostanze come H_3PO_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

