

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 Precipitazione

Potenziali redox in funzione del pH

- Le proprietà ossido-riduttive di una coppia redox dipendono dalle concentrazioni della specie ossidata [Ox] e della specie ridotta [Red].
- Quando una delle 2 specie precipita, la sua concentrazione diminuisce, e di conseguenza, il potere riducente od ossidante della specie coniugata aumenta.
- Ad esempio, si consideri la coppia $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, per la quale si ha:

Ossidoriduzione e Precipitazione

Potenziali redox in funzione del pH

$$E = 0,77 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

- Questo potenziale è indipendente dal pH fino a quando non inizia la precipitazione di $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
- Dal prodotto di solubilità $P_s\text{Fe}(\text{OH})_3 = 1 \cdot 10^{-35}$, si calcola che $\text{Fe}(\text{OH})_3$ comincia a precipitare a $\text{pH} = 3$.
- Quindi, a $\text{pH} \geq 3$ gli ioni Fe^{3+} scompaiono gradualmente dalla soluzione, sicchè, col diminuire di $[\text{Fe}^{3+}]$, diminuisce anche il potenziale.

Ossidoriduzione e Precipitazione

Potenziali redox in funzione del pH

- Ciò significa che lo ione Fe^{2+} è più ossidabile; esso, infatti, si ossida anche all'aria, lentamente se la soluzione è acida, rapidamente a $\text{pH} \geq 3$, quando precipita $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
- I sali di ferro(II) sono, pertanto, tanto più riducenti quanto più è elevato il pH.
- Analoghe considerazioni possono essere fatte nel caso della coppia $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$, per la quale si ha:

$$E = -0,44 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Fe}^{2+}]$$

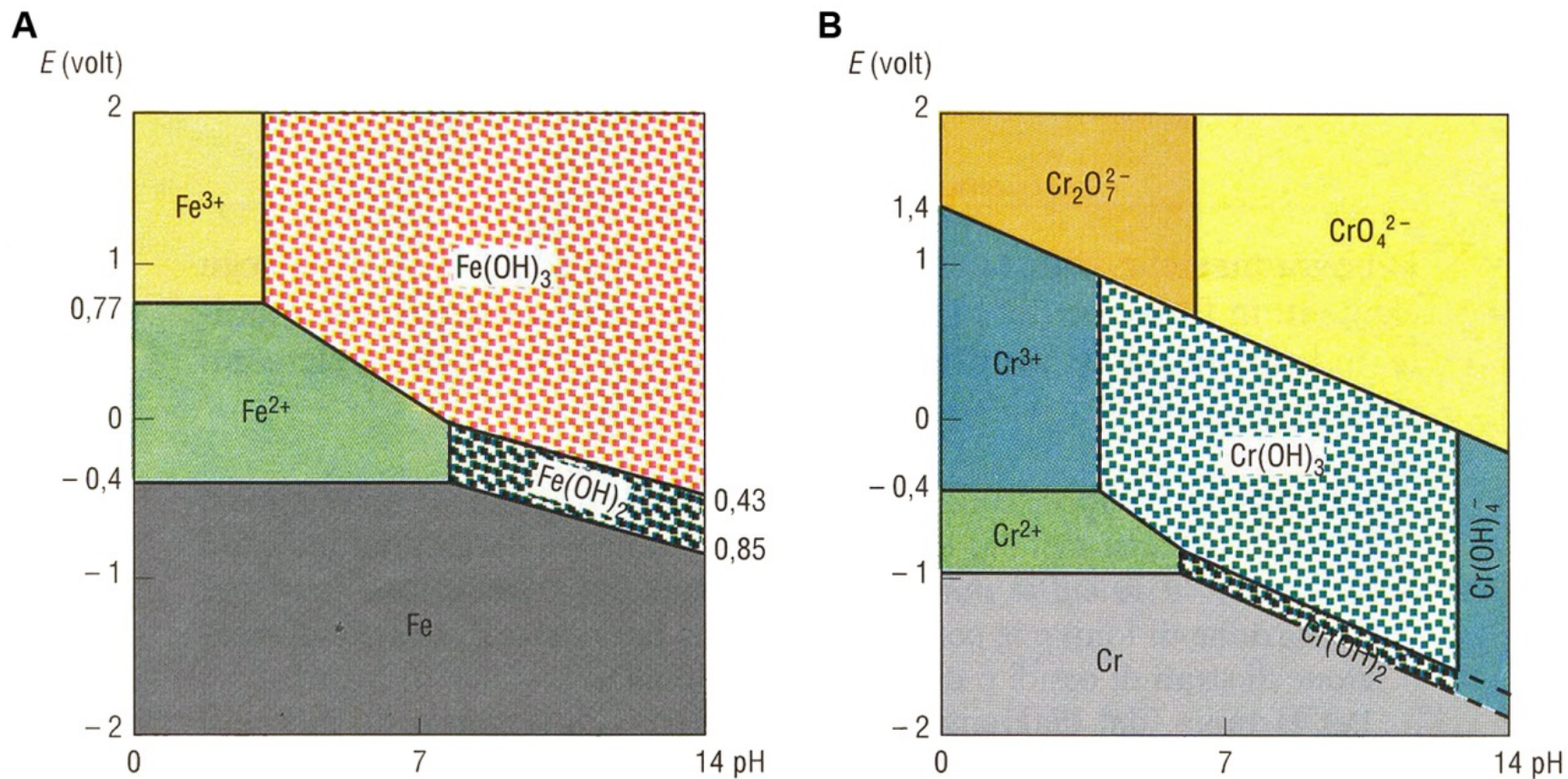
Ossidoriduzione e Precipitazione

Potenziali redox in funzione del pH

- Il potenziale di questa coppia diminuisce notevolmente a $\text{pH} \geq 8$, quando precipita $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ($\text{PsFe}(\text{OH})_2 = 1 \cdot 10^{-15}$); ad esempio, a $\text{pH} = 14$ $E = -0,85$ V.

Ossidoriduzione e Precipitazione

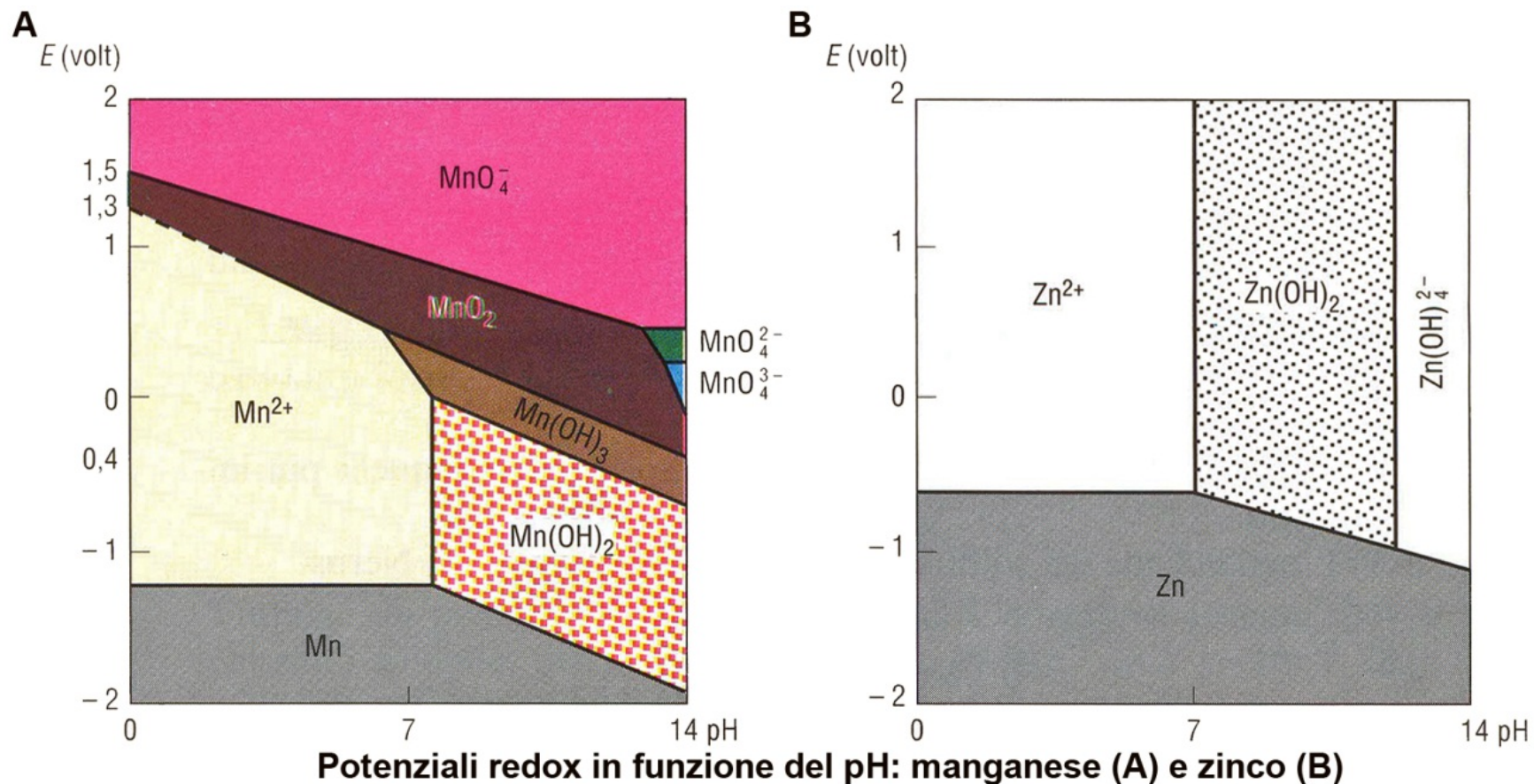
Potenziali redox in funzione del pH



Potenziali redox in funzione del pH: ferro (A) e cromo (B)

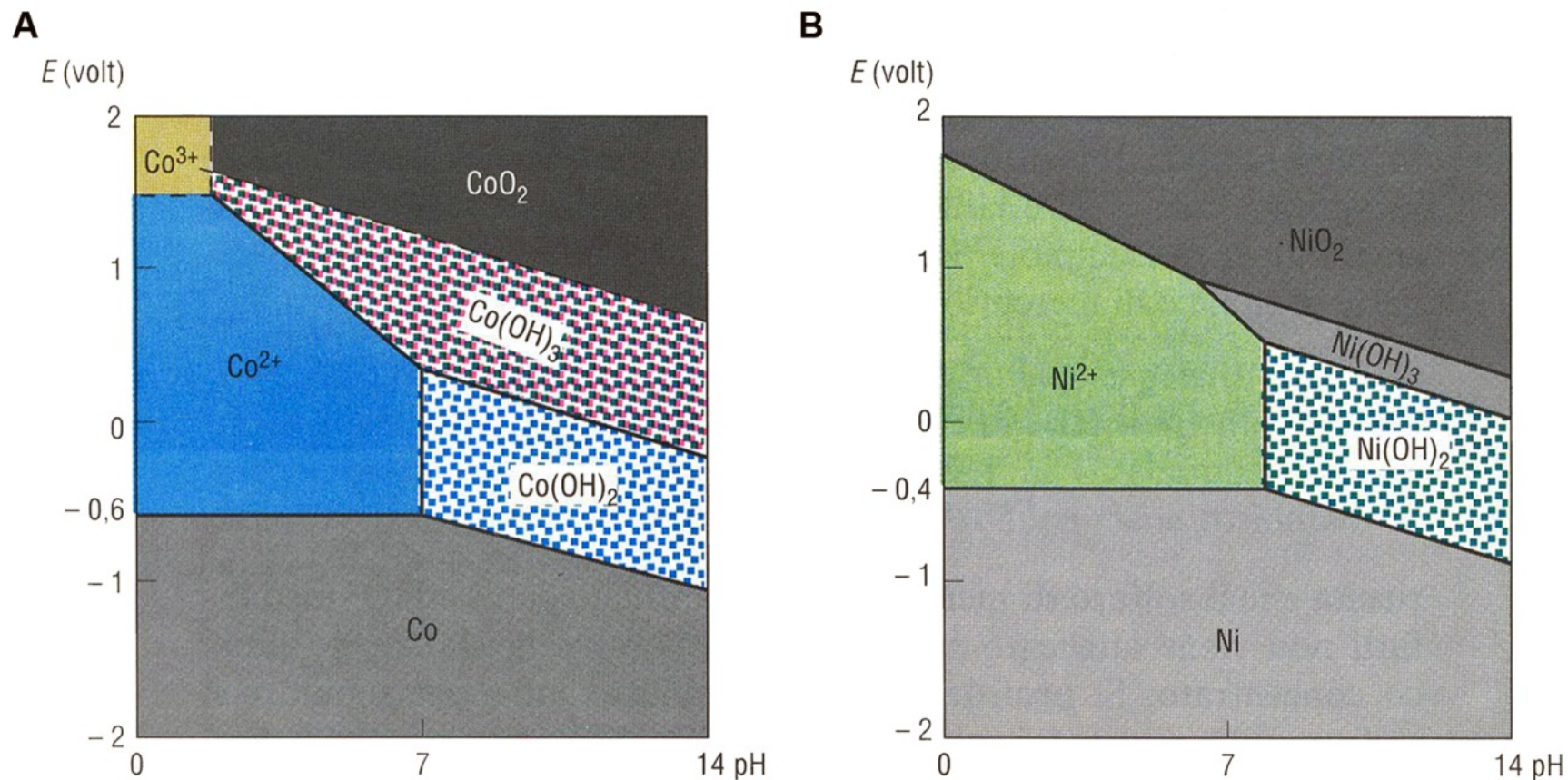
Ossidoriduzione e Precipitazione

Potenziali redox in funzione del pH



Ossidoriduzione e Precipitazione

Potenziali redox in funzione del pH



Potenziali redox in funzione del pH: cobalto (A) e nickel (B)

Ossidoriduzione e Precipitazione

Proprietà ossido-riduttive e precipitazione di sali

- *Esempio 1.* L'ossidazione dei solfuri è regolata dalla relazione di Nernst:

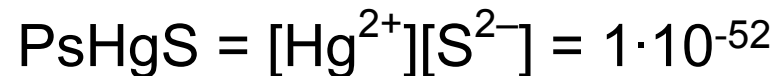
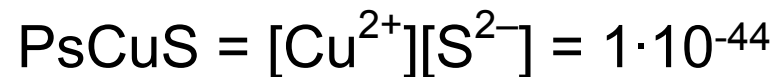
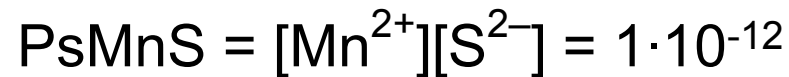
$$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[S]}{[S^{2-}]} = 0,2 - 0,03 \log [S^{2-}]$$

- Per un solfuro poco solubile, il valore di $[S^{2-}]$ è limitato dal prodotto di solubilità del solfuro stesso; quanto più piccolo è $[S^{2-}]$ tanto più grande risulta E e tanto meno ossidabile risulta il solfuro.

Ossidoriduzione e Precipitazione

Proprietà ossido-riduttive e precipitazione di sali

- Considerando, ad esempio, i prodotti di solubilità dei solfuri di manganese, rame e mercurio:



risulta che HgS è il più difficile da ossidare: esso, infatti, non viene attaccato apprezzabilmente nemmeno dall'acido nitrico concentrato.

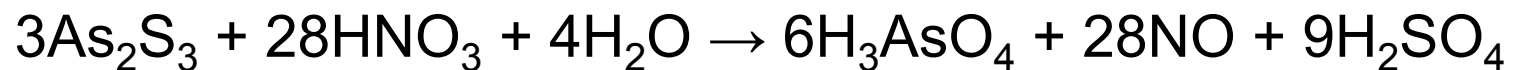
Ossidoriduzione e Precipitazione

Proprietà ossido-riduttive e precipitazione di sali

- Ciò viene sfruttato per separare HgS dai solfuri di Pb, Bi, Cu e Cd, i quali, poiché danno origine ad una concentrazione sufficientemente elevata, si sciolgono in HNO₃; ad esempio:



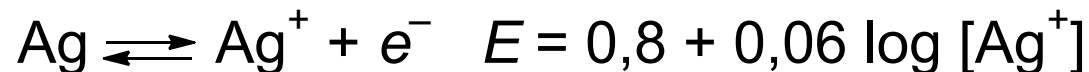
- Per sciogliere il solfuro di mercurio è necessaria l'acqua regia oppure una miscela di H₂O₂ al 30% + HCl concentrato.
- Il solfuro di arsenico si scioglie in HNO₃ concentrato secondo la reazione:



Ossidoriduzione e Precipitazione

Proprietà ossido-riduttive e precipitazione di sali

- I solfuri di Cd(II), Mn(II), ecc. quando sono umidi si ossidano anche per semplice azione dell'ossigeno atmosferico; i solfuri solubili, come Na₂S, all'aria si ossidano ancora più facilmente.
- *Esempio 2.* L'argento, essendo un metallo “nobile”, viene attaccato solo da ossidanti forti:



- Tuttavia, in presenza di ioni Cl⁻ si forma il cloruro di argento, poco solubile, per il quale si ha $P_s\text{AgCl} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-10}$.

Ossidoriduzione e Precipitazione

Proprietà ossido-riduttive e precipitazione di sali

- Di conseguenza, in HCl 1N si avrà al massimo $[Ag^+] = 1 \cdot 10^{-10}$; il potenziale allora risulta:

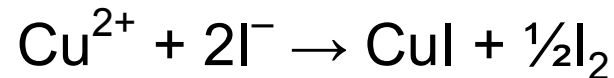
$$E = 0,8 + 0,06 \log 1 \cdot 10^{-10} = 0,2 \text{ V}$$

- Ciò significa che l'argento in HCl diventa abbastanza ossidabile; la sua ossidabilità aumenta in acido iodidrico.
- *Esempio 3.* Lo ione Cu^{2+} ha scarsa capacità ossidanti ($E^0Cu^{2+}/Cu^+ = 0,18 \text{ V}$; $E^0Cu^{2+}/Cu^0 = 0,34 \text{ V}$).
- Tuttavia, il potere ossidante di Cu^{2+} può aumentare notevolmente.

Ossidoriduzione e Precipitazione

Proprietà ossido-riduttive e precipitazione di sali

- Ad esempio, in presenza di ioni I^- , che precipitano il rame(I) in forma di CuI , una parte dello ioduro viene ossidato a iodio ($E^0_{I_2/2I^-} = 0,54 \text{ V}$), secondo la reazione:



- Infatti, il composto CuI_2 non esiste.
- *Esempio 4.* I cianoferrati(III) in ambiente acido non ossidano gli ioduri.
- Infatti, per la coppia $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ si ha:

Ossidoriduzione e Precipitazione

Proprietà ossido-riduttive e precipitazione di sali

$$E_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{CN}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{CN}} = 0,50 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}$$

mentre per la coppia $\text{I}_2/2\text{I}^-$ si ha:

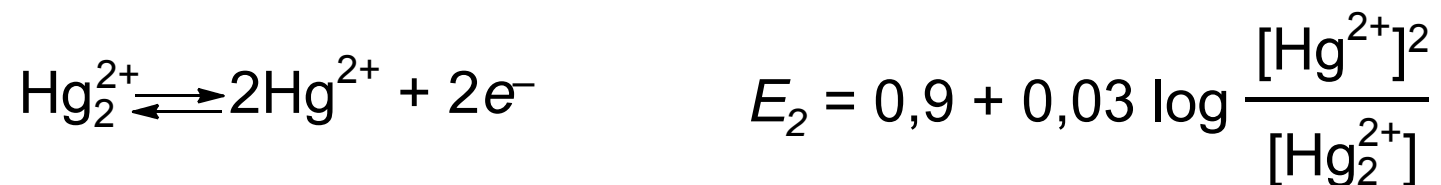
$$E_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,54 + 0,03 \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2}$$

- In presenza di un sale di zinco, tuttavia, gli ioni $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ precipitano come ferrocianuro di zinco; il potenziale $E_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{CN}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{CN}}$ allora aumenta, cioè il cianoferrato diventa più ossidante e riesce ad ossidare gli ioduri.

Ossidoriduzione e Precipitazione

Stabilizzazione mediante precipitazione

- La formazione di composti poco solubili può rendere stabili alcuni stati di ossidazione.
- Si considerino le coppie redox del mercurio:



Ossidoriduzione e Precipitazione

Stabilizzazione mediante precipitazione

- In presenza di HCl, lo ione Hg_2^{2+} precipita formando Hg_2Cl_2 e quindi $[\text{Hg}_2^{2+}]$ diminuisce; di conseguenza diminuisce anche il potenziale E_1 ed il mercurio metallico risulta più ossidabile.
- D'altra parte il potenziale E_2 aumenta e Hg^{2+} risulta più riducibile.
- Il rame(I), il piombo(IV), il manganese(IV), ecc., sostanzialmente non esistono sotto forma di ioni semplici in soluzione, ma sono presenti sotto forma di composti poco solubili, come Cu_2O , PbO_2 , MnO_2 , ecc.

Ossidoriduzione e Precipitazione

Stabilizzazione mediante precipitazione

- In generale, alcuni stati di ossidazione, che sono poco stabili in forma di ioni semplici, possono risultare stabili in forma di composti insolubili, oppure in forma di complessi.

Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: mercurio

- Un interessante esempio di disproporzionamento causato dalla formazione di un precipitato si ha con il mercurio, relativamente alle specie Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg e HgO .
- L'equilibrio fra Hg^{2+} e Hg_2^{2+} è retto dalla relazione:



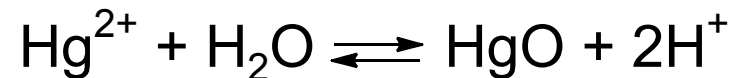
- L'equilibrio tra Hg_2^{2+} e Hg è retto dalla relazione:



Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: mercurio

- In entrambi i casi, vi è scambio di elettroni e non di protoni, perciò il potenziale non varia al variare del pH e le linee di separazione sono orizzontali.
- L'equilibrio tra Hg^{2+} e HgO (soluzione satura, essendo HgO poco solubile) è dato da:

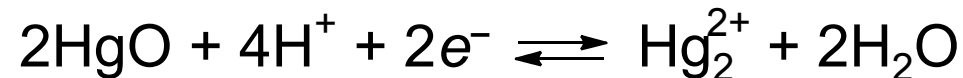


- In questo caso vi è trasferimento di protoni e non di elettroni, non vi è, pertanto, influenza del potenziale (linea verticale).

Ossidoriduzione e Precipitazione

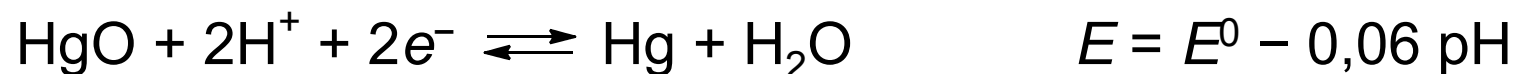
Disproporzionamento indotto da precipitato: mercurio

- L'equilibrio tra Hg_2^{2+} e HgO è dato da:



$$E = E^0 - 0,03 \log \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{H}^+]^4} = E^0 - 0,03 \log [\text{Hg}_2^{2+}] - 0,12 \text{ pH}$$

- Infine, l'equilibrio tra $\text{HgO} + \text{Hg}$ è dato da:

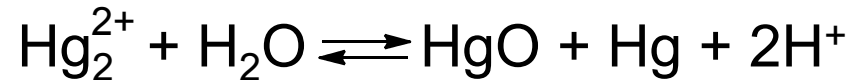


- In questi 2 ultimi casi vi è trasferimento di elettroni e protoni, vi è perciò influenza sia del potenziale sia del pH (linee inclinate).

Ossidoriduzione e Precipitazione

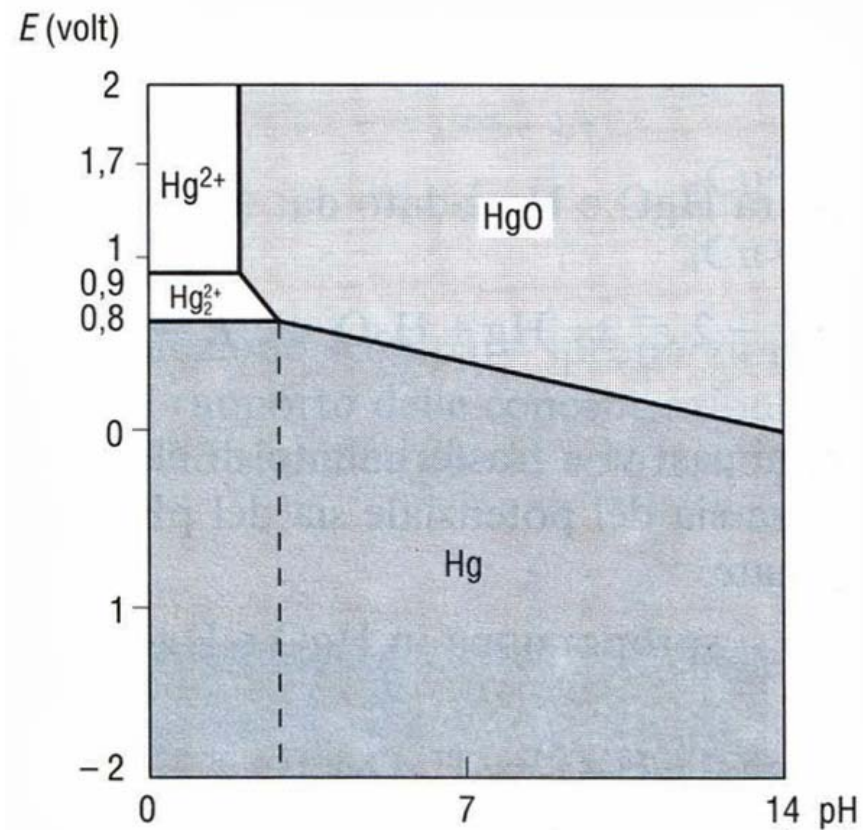
Disproporzionamento indotto da precipitato: mercurio

- A pH \approx 3, Hg_2^{2+} disproporziona in HgO e Hg secondo la reazione:



Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: mercurio



Sistemi redox del mercurio

Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: rame

- Si considerino i potenziali dei 2 sistemi redox:



- Da tali valori si deduce che il secondo sistema ossida il primo, cioè Cu^{+} reagisce con se stesso secondo la reazione:



- Con la precipitazione del metallo si raggiunge un equilibrio molto spostato verso destra, in cui l'uguaglianza dei potenziali dei 2 sistemi:

Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: rame

$$0,8 + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = 0,52 + 0,06 \log [\text{Cu}^+]$$

cioè

$$\log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = 6 \quad \text{ovvero} \quad \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = 1 \cdot 10^{-6}$$

- Pertanto Cu^+ in soluzione scompare disproporzionando in Cu^{2+} e Cu , fino a quando il rapporto delle concentrazioni ioniche non assume il valore di $1 \cdot 10^{-6}$.

Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: rame

- Ciò significa che in soluzione gli ioni Cu^+ praticamente non esistono e che il sistema di significato pratico è $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$, per il quale si ha:

$$E = 0,34 + 0,03 \log [\text{Cu}^{2+}]$$

- Al diminuire del pH, Cu_2O disproporziona secondo la reazione:



a cui corrisponde il potenziale:

$$E = E^0 + 0,03 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2}$$

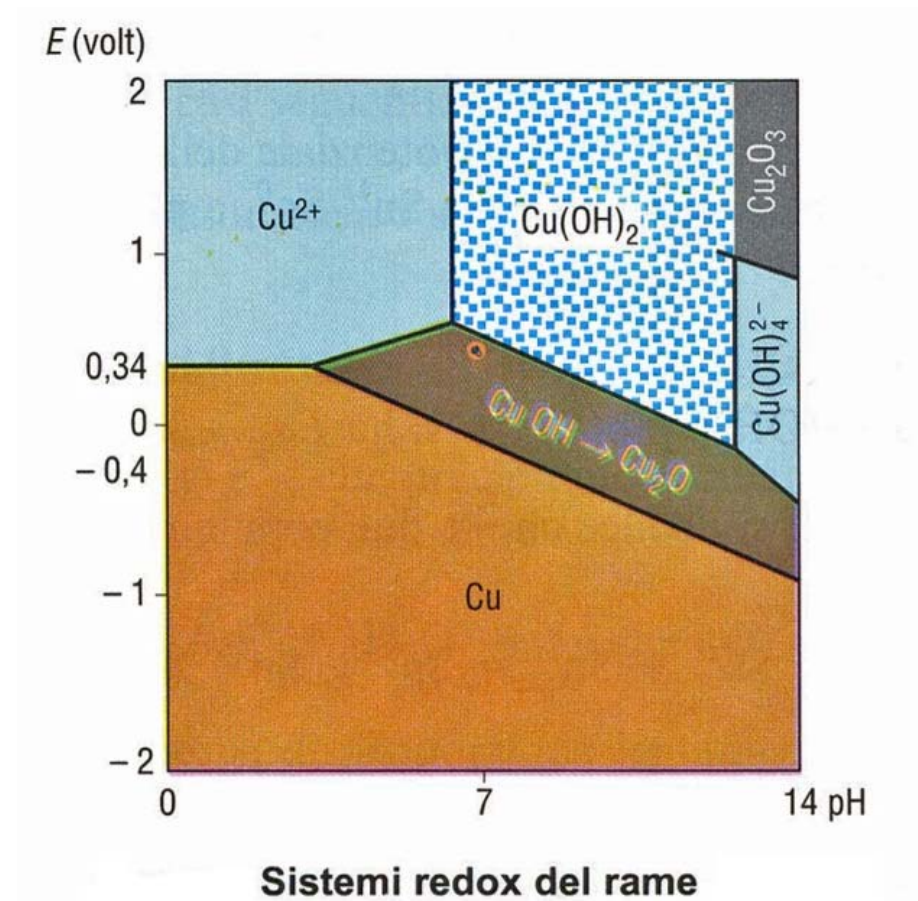
Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: rame

- Tale potenziale aumenta al diminuire di $[H^+]$, cioè aumenta all'aumentare del pH.

Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: rame



Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: stagno

- A $\text{pH} \geq 12$ lo stagno(IV) disproporziona dando luogo a stagno(0) e idrossistannato(IV), $\text{Sn}^{\text{IV}}(\text{OH})_6^{2-}$.
- Infatti, a $\text{pH} \approx 12$, l'idrossido $\text{Sn}(\text{OH})_2$ forma idrossistannato(II) (o stannito), secondo la reazione:

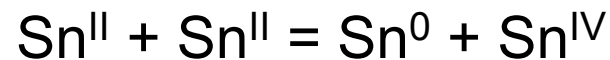


- Il potenziale della coppia $\text{Sn}^{\text{IV}}/\text{Sn}^{\text{II}}$, che a $\text{pH} < 12$ è superiore alla coppia $\text{Sn}^{\text{II}}/\text{Sn}^0$, a $\text{pH} > 12$ risulta inferiore.

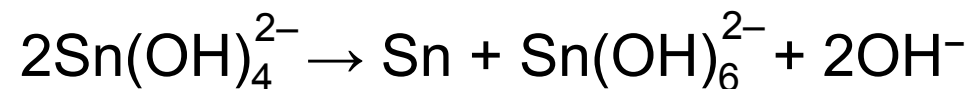
Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: stagno

- Infatti, a pH = 14:
 - per la coppia $\text{Sn(OH)}_4^{2-}/\text{Sn}^0$ si ha: $E_{\text{Sn}^{\text{II}}/\text{Sn}^0} = -0,8\text{V}$;
 - per la coppia $\text{Sn(OH)}_6^{2-}/\text{Sn(OH)}_4^{2-}$ si ha: $E_{\text{Sn}^{\text{IV}}/\text{Sn}^{\text{II}}} = -1\text{V}$;
- Da tali potenziali si deduce che le 2 coppie reagiscono secondo lo schema:



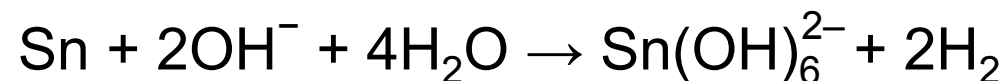
cioè avviene la dismutazione:



Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: stagno

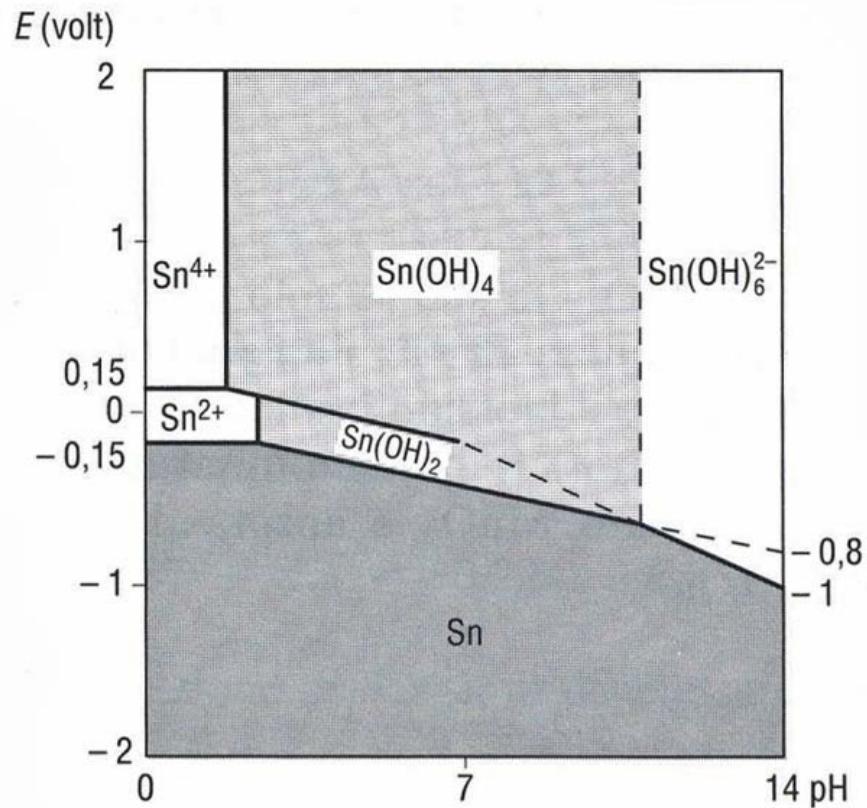
- A questa reazione segue lentamente l'altra:



- Infatti a pH = 14 il potenziale dell'idrogeno è pari a -0,82.

Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: stagno

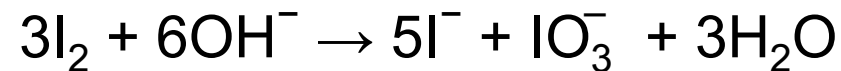


Sistemi redox dello stagno

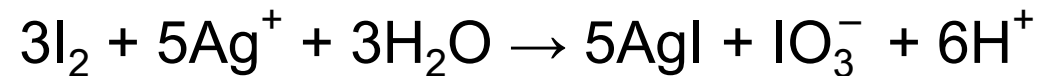
Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: altri esempi

- Lo iodio in ambiente basico disproporziona formando ioduro e iodato:



- In presenza di ioni Ag^+ , che precipitano formando AgI, lo iodio disproporziona finanche in ambiente acido:



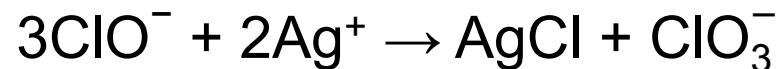
Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: altri esempi

- Lo ione ipoclorito disproporziona lentamente formando cloruro e clorato:



- In presenza di ioni Ag^+ che precipitano come AgCl , la dismutazione dell'ipoclorito avviene immediatamente:



Ossidoriduzione e Precipitazione

Disproporzionamento indotto da precipitato: altri esempi

- Il tetraossomanganato(V), MnO_4^{3-} , è stabile solo in ambiente fortemente alcalino; in soluzione acquosa diluita disproporziona formando il manganato(VI), MnO_4^{2-} ed il biossido insolubile, MnO_2 .
- A sua volta il tetraossomanganato(VI) in difetto di alcali disproporziona formando il permanganato MnO_4^- e ancora MnO_2 .

Ossidoriduzione e Precipitazione

Ossidazione dell'argento mediante solfuro d'argento

- L'argento, pur essendo un metallo nobile, diventa scuro quando resta esposto all'aria, perché reagisce con le tracce di H₂S nell'atmosfera, formando una patina superficiale di solfuro Ag₂S, nero e scarsamente solubile. Si ha:



- L'ossidazione potrebbe avvenire o per azione dell'ossigeno dell'aria, oppure per azione degli ioni H⁺ di H₂S.

Ossidoriduzione e Precipitazione

Ossidazione dell'argento mediante solfuro d'argento

- Nel primo caso si ha:



- Nel secondo caso si ha:



- L'acido solfidrico in soluzione acquosa comporta un pH non minore di 6, cioè si può porre $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-6}$, da cui risulta:

$$E_{\text{O}_2} = 0,87 \text{ V} \quad E_{\text{H}_2} = -0,36 \text{ V}$$

Ossidoriduzione e Precipitazione

Ossidazione dell'argento mediante solfuro d'argento

- Dalla relazione:

$$\frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1 \cdot 10^{-22}$$

Poiché in pratica si può ritenere che nell'aria si abbia $[\text{H}_2\text{S}] = 1 \cdot 10^{-5}$, e poiché $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-6}$, risulta che $[\text{S}^{2-}] = 1 \cdot 10^{-15}$.

- Dal prodotto di solubilità $P_s = [\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{2-}] = 1 \cdot 10^{-49}$ deriva, considerando $[\text{S}^{2-}] = 1 \cdot 10^{-15}$, che $[\text{Ag}^+] = 1 \cdot 10^{-17}$.

Ossidoriduzione e Precipitazione

Ossidazione dell'argento mediante solfuro d'argento

- Il potere riducente dell'argento risulta dunque $E_{\text{Ag}} = -0,22 \text{ V}$.
- Confrontando i 3 valori ottenuti:

$$E_{\text{O}_2} = +0,87 \text{ V} \quad E_{\text{Ag}} = -0,22 \text{ V} \quad E_{\text{H}_2} = -0,36 \text{ V}$$

si deduce che l'ossidazione dell'argento deve essere attribuita all'ossigeno atmosferico:

